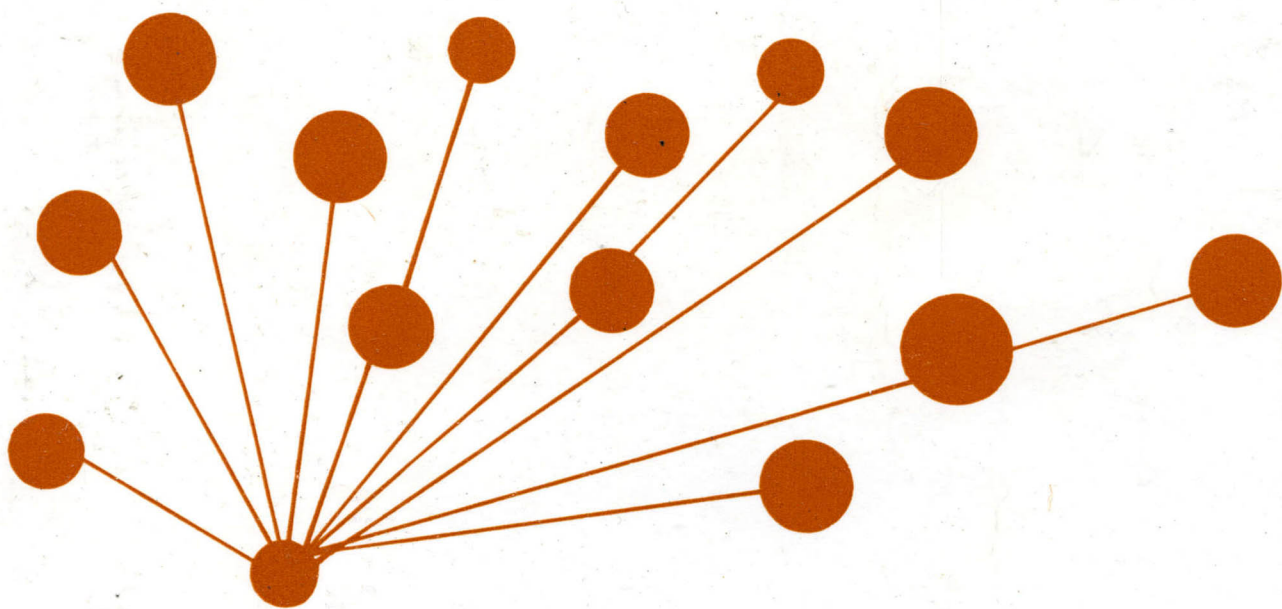




# គេរឺវិគេទាវក់ I Analytical Chemistry 1



**គគ. មុតិមា គរឺវិបុលម**

**CH 233**  
41162 \* 87-



**เคมีวิเคราะห์ 1**  
**Analytical Chemistry I**  
**CH 233**

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยรามคำแหง  
41162

**รศ.สุติมา ศรีวิบูลย์**

**สงวนลิขสิทธิ์**

**พิมพ์ที่**

**พิมพ์ครั้งที่**

**จำนวนหน้า**

**ISBN**

**ปีที่เคยพิมพ์**

**ผู้จัดจำหน่าย**

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยรามคำแหง

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง

12 พ.ศ. 2541 จำนวน 3,000 เล่ม

640 หน้า

**974-501-352-8**

พ.ศ. 2538

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง

## คำนำ

หนังสือเล่มนี้ผู้เขียนเรียบเรียงขึ้นเพื่อให้นักศึกษาใช้เป็นตำราเรียนสำหรับกระบวนวิชา เคมีวิเคราะห์ 1 (CH 233) ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี มหาวิทยาลัยรามคำแหง โดยได้เริ่มพิมพ์ตำราเล่มนี้เป็นครั้งแรกในปี พ.ศ. 2523 ด้วยเห็นว่าตำราภาษาไทย เคมีวิเคราะห์ระดับอุดมศึกษายังไม่มีให้นักศึกษาอ่านค้นคว้ารายละเอียดมากนัก และการค้นคว้าจากตำราภาษาอังกฤษอาจทำให้นักศึกษาเข้าใจได้ไม่ลึกซึ้งพอ อีกทั้งตำราภาษาอังกฤษในห้องสมุดมหาวิทยาลัยมีไม่เพียงพอสำหรับนักศึกษาจำนวนมาก กอปรกับมหาวิทยาลัยรามคำแหงได้สนับสนุนให้อาจารย์เขียนตำราสำหรับกระบวนวิชาต่าง ๆ ที่เปิดสอนในมหาวิทยาลัย เพื่อให้นักศึกษาได้ใช้ประกอบการเรียน ผู้เขียนจึงได้จัดทำตำราเล่มนี้ขึ้น

ในการเรียนระดับอุดมศึกษา การค้นคว้าจากตำราภาษาไทย อาจมีข้อเสียอยู่บ้าง กล่าวคือ อาจจะทำให้นักศึกษาไม่คุ้นเคยกับการอ่านตำราภาษาอังกฤษ และขาดความรู้ศัพท์เทคนิคต่าง ๆ ทางเคมี ซึ่งเป็นปัญหาสำหรับนักศึกษาที่ต้องเรียนต่อในชั้นสูงที่จำเป็นต้องใช้ตำราภาษาอังกฤษเพียงอย่างเดียว ดังนั้น ผู้เขียนจึงหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเมื่อนักศึกษาใช้ตำราเคมีวิเคราะห์ 1 เล่มนี้ประกอบการเรียนแล้ว นักศึกษาควรจะต้องฝึกหัดค้นคว้าและอ่านตำราภาษาอังกฤษเพิ่มเติมด้วย เพื่อประโยชน์ของนักศึกษาภาคหน้า นอกจากการทำความเข้าใจในภาคทฤษฎีแล้วนักศึกษาควรแบ่งเวลาสำหรับฝึกฝนทำโจทย์แบบฝึกหัดท้ายบทด้วยจึงจะทำให้นักศึกษาเข้าใจบทเรียนได้ดีขึ้น ผู้เขียนมีความต้องการให้นักศึกษาได้ทดลองทำแบบฝึกหัดของแต่ละบทเมื่อเรียนจบบทนั้น ๆ ด้วยตนเองทุกครั้ง ถ้านักศึกษาไม่สามารถแก้ปัญหาโจทย์บางข้อได้ นักศึกษาก็สามารถเปิดดูเฉลยแบบฝึกหัดในหนังสือคู่มือเคมีวิเคราะห์ 1 CH 233 (H) ซึ่งผู้เขียนได้เรียบเรียงขึ้นเป็นหนังสือคู่มือเฉลยแบบฝึกหัดของตำราเล่มนี้ ผู้เขียนปรารถนาให้นักศึกษาใช้คู่มือเฉลยแบบฝึกหัดของตำราเล่มนี้ก็ต่อเมื่อนักศึกษาได้ทดลองพยายามทำแบบฝึกหัดด้วยตนเองก่อนแล้วทำไม่ได้จึงค่อยเปิดดูวิธีการแก้ปัญหาโจทย์ ผู้เขียนไม่ปรารถนาให้นักศึกษาดูเฉลยแบบฝึกหัดโดยไม่ได้ทดลองทำด้วยตนเองแล้วท่องจำวิธีการแก้ปัญหาโจทย์เป็นข้อ ๆ ในลักษณะของการเก็งข้อสอบ

ผู้เขียนหวังว่าตำราเคมีวิเคราะห์ 1 เล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อนักศึกษาและผู้สนใจที่ได้นำไปใช้เป็นอย่างยิ่ง ถ้าผู้ใช้หนังสือเล่มนี้พบเห็นข้อผิดพลาดที่ควรแก้ไขหรือเพิ่มเติมอย่างไร กรุณาแจ้งให้ผู้เขียนทราบด้วยจักเป็นพระคุณยิ่งเพื่อที่ผู้เขียนจะได้ปรับปรุงและแก้ไขให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้นสำหรับการพิมพ์ครั้งต่อ ๆ ไป และหากหนังสือเล่มนี้มีคุณค่าและควมดีอยู่บ้าง ผู้เขียนขอมอบให้แก่บิดามารดาครู-อาจารย์ทุกท่าน

ชุตินา ศรีวิบูลย์ (เลิศชวนะกุล)

มิถุนายน 2541

# สารบัญ

<b>บทที่ 1</b>	<b>บทนำ</b>	1
	เคมีวิเคราะห์คืออะไร	1
	กระบวนการวิเคราะห์	3
	การแบ่งวิธีวิเคราะห์	5
<b>บทที่ 2</b>	<b>สมดุลทางเคมี</b>	9
	แนวคิดเกี่ยวกับแอคตีวิตี	9
	ค่าคงที่ของสมดุล	16
	สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา	18
	ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของสมดุล	27
	สมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณสมดุลทางเคมี	30
	หลักการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด	38
	แบบฝึกหัด	45
<b>บทที่ 3</b>	<b>หน่วยทางเคมี</b>	49
	หน่วยน้ำหนัก	49
	หน่วยปริมาตร	52
	หน่วยความเข้มข้น	52
	การใช้ลือกการทิมแสดงความเข้มข้น	69
	แบบฝึกหัด	72
<b>บทที่ 4</b>	<b>การวิเคราะห์ข้อมูล</b>	77
	เลขนัยสำคัญ	78
	การปัดตัวเลข	87
	ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	88
	ระดับความมั่นใจในข้อมูล	91
	การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง	98
	ความผิดพลาด	101
	ความถูกต้องและแน่นอน	111
	แบบฝึกหัด	114

<b>บทที่ 5</b>	<b>การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric Analysis)</b>	123
	วิธีการตกตะกอน	123
	กระบวนการตกตะกอน	126
	วอน ไวมาร์น เรโซ	129
	เงื่อนไขและสภาวะของการตกตะกอน	133
	การเกิดการปนเปื้อนของตะกอน	134
	การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน	145
	สารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน	147
	วิธีการทำให้ระเหย	153
	การคำนวณทางวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก	156
	แบบฝึกหัด	170
<b>บทที่ 6</b>	<b>สมมูลของการละลาย</b>	177
	การคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายเมื่อทราบค่าการละลาย	180
	การคำนวณหาค่าการละลายของตะกอนเมื่อทราบค่าผลคูณของการละลาย	183
	การคำนวณเพื่อพิจารณาว่าสารละลายจะตกตะกอนหรือไม่	186
	สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน	187
	การแยกไอออนโดยควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน	217
	แบบฝึกหัด	227
<b>บทที่ 7</b>	<b>ปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis)</b>	233
	สารละลายมาตรฐาน	234
	สารปฐมภูมิ	238
	ข้อกำหนดในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์	239
	การหาจุดยุติ	240
	หลักทั่ว ๆ ไปในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์	242
	การแบ่งชนิดของวิธีปริมาตรวิเคราะห์	244
	การคำนวณทางวิธีปริมาตรวิเคราะห์	245
	เปรียบเทียบการวิเคราะห์โดยน้ำหนักกับปริมาตรวิเคราะห์	262
	แบบฝึกหัด	264

<b>บทที่ 8</b>	<b>ทฤษฎีของปฏิกิริยา กรด-เบส</b>	271
	การแตกตัวของกรดและเบส	276
	การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่	282
	การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนหรือเบสอ่อน	286
	การคำนวณ pH ของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมาก ๆ หรือเบสอ่อนมาก ๆ	293
	การคำนวณ pH ของสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน	296
	การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนผสมกับเกลือของเบสอ่อน	302
	สารละลายบัฟเฟอร์	310
	สารแอมฟิโพรติก	329
	กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน	335
	องค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนจะขึ้นอยู่กับ pH	341
	อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดและเบส	349
	แบบฝึกหัด	357
<b>บทที่ 9</b>	<b>การไทเทรต กรด-เบส</b>	367
	เคอร์ฟการไทเทรตของปฏิกิริยาสะเทินอย่างง่าย	371
	เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน	396
	การไทเทรตสารละลายผสมของกรดหรือเบส	403
	การไทเทรตสารประกอบพวกแอมฟิโพรติก	406
	แบบฝึกหัด	407
<b>บทที่ 10</b>	<b>การไทเทรตกรด-เบสในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ</b>	413
	ปฏิกิริยาสะเทินในตัวทำละลายแอมฟิโพรติก	414
	ผลของความเป็นกรดหรือเบสของตัวทำละลายต่อตัวถูกละลาย	416
	อิทธิพลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายที่มีผลต่อตัวถูกละลาย	416
	วิธีการเลือกตัวทำละลายแอมฟิโพรติกสำหรับการไทเทรต	418
	การหาจุดยุติของการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ	421
	แบบฝึกหัด	423
<b>บทที่ 11</b>	<b>ทฤษฎีของการไทเทรตแบบตกตะกอน</b>	425
	เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน	426

องค์ประกอบที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต	433
เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสม	435
อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน	437
การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตแบบฝีกัด	446
แบบฝีกัด	452
<b>บทที่ 12 ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน</b>	457
การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	457
การเรียกชื่อสารประกอบเชิงซ้อน	459
ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	462
เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	464
การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์	466
การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์	470
ส่วนประกอบของสารละลาย EDTA ขึ้นอยู่กับ pH	476
การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยใช้ EDTA	478
อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตโดยใช้ EDTA	492
เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	495
ความสามารถในการเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	496
แบบฝีกัด	500
<b>บทที่ 13 ทฤษฎีของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน</b>	507
การทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล	508
เซลล์ไฟฟ้าเคมี	514
ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว	517
ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน	519
เซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์	520
สรุปข้อตกลงต่าง ๆ	525
สมการของเนินส์	528
ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วกับค่าคงที่ของสมดุล	537
การคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และค่าผลคูณของการละลายจากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์	541



การคำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา	543
การคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล	548
แบบฝึกหัด	554
<b>บทที่ 14 การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์</b>	563
การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต	565
การไทเทรตสารผสม	571
รีดอกซ์อินดิเคเตอร์	573
สูตรโครงสร้างของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางตัว	578
การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรต	579
แบบฝึกหัด	583
<b>หนังสืออ้างอิง</b>	587
<b>ภาคผนวก</b>	589
<b>คำที่ใช้เขียนภาษาไทยทับศัพท์</b>	601
<b>คำศัพท์ที่แปล</b>	605
<b>ดัชนี</b>	611

# 1 บทนำ

## INTRODUCTION

### เคมีวิเคราะห์คืออะไร (What is an Analytical Chemistry?)

เคมีวิเคราะห์เป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับการหาค่าประกอบของสารหรือสารประกอบว่า ประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง และมีปริมาณอยู่เท่าไร การศึกษาวิชาเคมีวิเคราะห์คือการศึกษาเกี่ยวกับทฤษฎีต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ วิธีการวิเคราะห์ เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ การใช้เครื่องมือและการคำนวณผล เคมีวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ

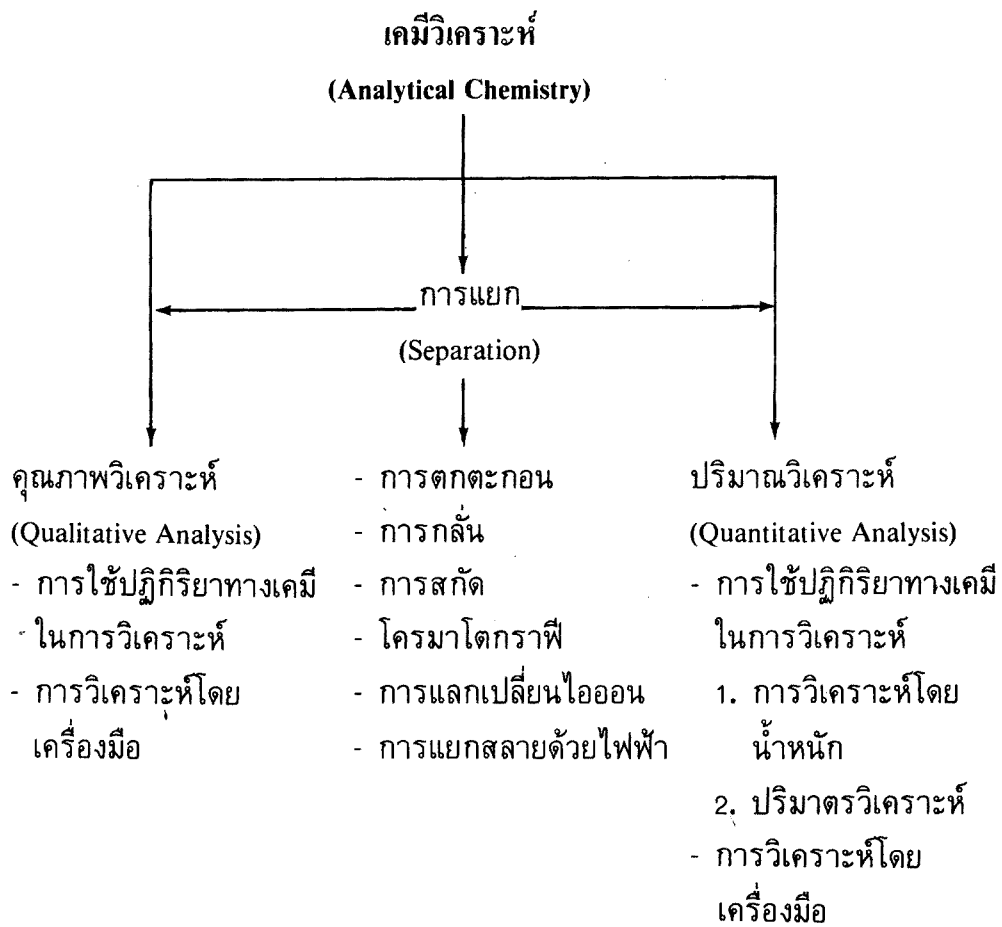
1) คุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis) เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ให้ทราบว่ามีสารประกอบที่สนใจประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง และเป็นสารประกอบชนิดใด

2) ปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) เป็นวิธีการหาปริมาณหรือความบริสุทธิ์ของสารตัวที่สนใจในสารตัวอย่าง การวิเคราะห์ทางปริมาณเกิดขึ้นหลังจากที่นักวิทยาศาสตร์รู้จักการวิเคราะห์ทางคุณภาพมาแล้วเป็นเวลานาน การวิเคราะห์เกิดขึ้นเมื่อนักวิทยาศาสตร์รู้จักใช้เครื่องชั่ง ตามบันทึกทางประวัติศาสตร์ของชาวอียิปต์มีการใช้เครื่องชั่งประมาณปี พ.ศ. 1500 ใช้ในการชั่งทองคำ แสดงว่าในสมัยนั้นได้เริ่มมีการรู้จักใช้น้ำหนักในการวัดปริมาณ การวิเคราะห์ทางปริมาณได้เริ่มมีขึ้นอย่างจริงจังในสมัยของอาคิมีดิส (Archimedes) อาคิมีดิสได้เป็นผู้ค้นพบวิธีการหาความบริสุทธิ์ของทองคำ โดยใช้การชั่งน้ำหนักหาความถ่วงจำเพาะ หลังจากนั้นนักเคมีวิเคราะห์ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณมาเรื่อย ๆ จนมีวิธีการและเทคนิคในการวิเคราะห์หาปริมาณได้หลายวิธี

ในการนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ สารตัวอย่างอาจเป็นสารที่บริสุทธิ์หรือไม่บริสุทธิ์ก็ได้ สารประกอบที่บริสุทธิ์และนำมาวิเคราะห์ในทางวิชาเคมีหมายถึงซบสแตนต์ (Substance) ส่วนสารประกอบที่ไม่บริสุทธิ์และนำมาวิเคราะห์ในทางวิชาเคมีหมายถึงแมเทอเรียล (Material) โดยปกติในการวิเคราะห์สารที่บริสุทธิ์จะทำได้ง่ายเพียงแต่เลือกวิธีการวิเคราะห์ที่เหมาะสมก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้เลย แต่ถ้าสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นสารประกอบที่ไม่บริสุทธิ์การวิเคราะห์จะยุ่งยากขึ้น ต้องศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับวิธีการ

แยก (Separation method) เอาเฉพาะสารตัวที่สนใจออกมาทำการวิเคราะห์ ดังนั้นวิชาเคมีวิเคราะห์จะรวมถึงการศึกษาวิธีการ และเทคนิคต่าง ๆ ในการแยกสารด้วย เช่น เทคนิคของการตกตะกอน (precipitation), โครมาโตกราฟี (chromatography), การกลั่น (distillation), การสกัด (extraction), การแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้เรซิน (ion exchange resin) และการควบคุมศักย์ไฟฟ้าในการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (controlled potential electrolysis) เป็นต้น

สรุปได้ว่าการศึกษาเคมีวิเคราะห์ หมายถึง การศึกษาทางคุณภาพวิเคราะห์ ปริมาณวิเคราะห์ และการแยกสารให้บริสุทธิ์ ซึ่งแสดงเป็นแผนภูมิได้ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แผนภูมิแสดงให้เห็นว่าเคมีวิเคราะห์คืออะไร

## กระบวนการวิเคราะห์ (Analytical Process)

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างมิใช่ว่าจะนำสารตัวอย่างมาแล้วทำการวัดหาคุณภาพหรือปริมาณได้เลย ในการปฏิบัติการทดลองจะต้องผ่านขั้นตอนในการวิเคราะห์อีกหลายขั้นตอน วิธีการวัดหาคุณภาพหรือปริมาณเป็นเพียงขั้นตอนหนึ่งของกระบวนการวิเคราะห์ทั้งหมด ขั้นตอนในการวิเคราะห์สามารถแบ่งได้ดังนี้

1. การเลือกวิธี (choice of method) ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างใด ๆ ก็ตามจะต้องเลือกวิธีวิเคราะห์ให้ได้ก่อนว่าจะใช้วิธีใดในการวิเคราะห์ โดยการเลือกวิธีวิเคราะห์ต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้

ก. ความถูกต้องของผลที่ได้ ถ้าการทดลองต้องการความถูกต้องและแน่นอนมาก ต้องเลือกวิธีที่ได้ผลดีกว่า เช่น การหาปริมาณของเหล็ก ถ้าใช้วิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตริก (spectrophotometric) จะได้ผลดีกว่าวิธีการของการหาปริมาณโดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) และวิธีการหาปริมาณโดยปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) เป็นต้น

ข. เศรษฐกิจ (economic) การวิเคราะห์ต้องคำนึงถึงว่าวิธีการที่เลือกใช้นั้นสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากน้อยแค่ไหน ถ้าไม่มีเครื่องมือที่จะวิเคราะห์ทางสเปกโทรโฟโตเมตริก ก็ไม่จำเป็นต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อเครื่องมือมาวิเคราะห์ในเมื่อการวิเคราะห์แบบการชั่งน้ำหนัก หรือ การวัดปริมาตร ให้ผลถูกต้องเป็นที่พอใจ นอกเสียจากว่ามีความจำเป็นที่ต้องให้ผลถูกต้องและแน่นอนมาก ๆ จึงควรมีการลงทุน

ค. สารเคมี ควรเลือกใช้สารเคมีที่มีในห้องปฏิบัติการ และมีความบริสุทธิ์สูงพอที่จะใช้ในการวิเคราะห์ สำหรับการเลือกใช้สารเคมีที่หายากและมีราคาแพงนั้นจะทำให้เสียเวลาและสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายโดยใช่เหตุ

ง. ระยะเวลาการทดลอง ควรเลือกวิธีที่ใช้เวลาในการทดลองไม่มากนัก

2. การเก็บสารตัวอย่าง (Obtaining the sample) เมื่อเลือกวิธีวิเคราะห์ได้แล้ว ขั้นตอนต่อไปก็คือการเก็บตัวอย่างสารที่จะนำมาวิเคราะห์ ถ้าตัวอย่างมีเป็นจำนวนมากก็ใช้วิธีสุ่มตัวอย่าง เพื่อให้ได้ตัวแทนของสารตัวอย่าง (representative) มาตามจำนวนที่ต้องใช้ในการวิเคราะห์ สารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีวิธีการเก็บสารตัวอย่างที่แตกต่างกันตามสถานะของสารนั้น ซึ่งวิธีการเก็บสารตัวอย่างและการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณมาก ๆ และเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์ (material) ที่ใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการของโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ สามารถศึกษาได้จากหนังสือต่อไปนี้

- The American Society for Testing Material (ASTM)
- The Association of Office Analytical Chemists (AOAC)
- The American Oil Chemists Society (AOCS)
- The Association of the Petroleum Industry (API)

**3. การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์** (Preparation of the laboratory sample for analysis)

ต้องเตรียมสารตัวอย่างที่สุ่มมาใช้เป็นตัวแทนสารตัวอย่างนั้นให้อยู่ในรูปที่จะนำไปวิเคราะห์ได้ โดยการเตรียมต้องเริ่มจากทำสารตัวอย่างให้แห้งเพื่อกำจัดความชื้น นำไปชั่ง บดให้ละเอียดแล้วทำให้ละลายโดยเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม นำสารละลายตัวอย่างไปผ่านขั้นตอนการแยกเอามลทิน (impurity) หรือสารตัวอื่นที่ไม่เกี่ยวข้อง (interference) และรบกวนการวิเคราะห์ออก

**4. การวัดสารตัวที่สนใจ** (Measuring the desired substance)

ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างตามวิธีการวิเคราะห์ที่ได้เลือกมาอย่างเหมาะสม และควรทำการทดลองหลาย ๆ ครั้งอย่างน้อย 3 ครั้ง

**5. การคำนวณผลที่ได้** (Calculation and evaluating the results)

เมื่อได้ผลการทดลองจากข้อ 4 แล้วให้นำผลที่ได้มาคำนวณ โดยเทียบกับน้ำหนักของสารที่ใช้เริ่มต้น หรือเทียบกับสารละลายมาตรฐาน เพื่อหาปริมาณของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง

ในการเรียนเคมีวิเคราะห์จะพบว่าวิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมืออยู่หลายวิธีที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งคุณภาพวิเคราะห์ ปริมาณวิเคราะห์และการแยก ส่วนวิธีวิเคราะห์โดยปฏิกิริยาทางเคมีจะเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่แบ่งแยกกันอย่างเห็นได้ชัดว่าวิธีใดเป็นการวิเคราะห์ทางคุณภาพวิเคราะห์หรือปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งการวิเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาทางเคมีจะมีชื่อเรียกวิธีวิเคราะห์ว่า วิธีเปียก (wet method) หรือวิธีคลาสสิกอล (classical method) เนื่องด้วยวิธีการวิเคราะห์บางวิธีสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นการแบ่งวิธีวิเคราะห์จึงจัดแบ่งตามคุณสมบัติที่ใช้วัดโดยมิได้แบ่งว่าเป็นการวิเคราะห์ทางคุณภาพหรือทางปริมาณ

## การแบ่งวิธีวิเคราะห์ (Classification of Analytical Method)

การแบ่งวิธีการวิเคราะห์สามารถแบ่งได้ 2 แบบ คือ การแบ่งตามขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 1.1 และการแบ่งตามวิธีการวัดคุณสมบัติทางกายภาพของสารขั้นสุดท้าย ดังแสดงในตารางที่ 1.2 วิธีการวัดมวล (mass) และวิธีการวัดปริมาตร (volume) เป็นวิธีการที่ค้นพบก่อนเรียกการวิเคราะห์นี้ว่าการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric method) และปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric method) จัดประเภทของการวิเคราะห์ทั้งสองนี้เป็นวิธีคลาสสิกอล (Classical method) ซึ่งการวิเคราะห์ใช้คุณสมบัติทางเคมีของสารสองชนิดที่สามารถทำปฏิกิริยากันแล้ววัดมวลของผลิตภัณฑ์ (product) ที่ได้หรือวัดปริมาตรของสารที่ทำปฏิกิริยากันพอดีสำหรับวิธีการอื่น ๆ นอกเหนือจาก 2 วิธีที่กล่าวว่าเป็นการวัดคุณสมบัติทางกายภาพขั้นสุดท้ายของสารที่ต้องการเครื่องมือพิเศษในการวัดเรียกวิธีเหล่านี้ว่า การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (Instrumental method) ซึ่งถ้าการวัดนั้นเกี่ยวข้องกับการวัดพลังงานแสงที่เรียกว่า รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) จะเรียกวิธีการนี้ว่า วิธีออปติคอล (Optical method) แต่ถ้าเป็นการวัดที่เกี่ยวข้องกับกระแสไฟฟ้าจะเรียกวิธีการนี้ว่าวิธีการเชิงไฟฟ้า (Electrical method) นอกจากนี้ยังมีวิธีอื่นอีกที่ไม่ได้จัดประเภทไว้เป็นวิธีออปติคอลหรือวิธีการเชิงไฟฟ้า คือ mass spectrometry, chromatography, thermal method และ kinetic method เป็นต้น

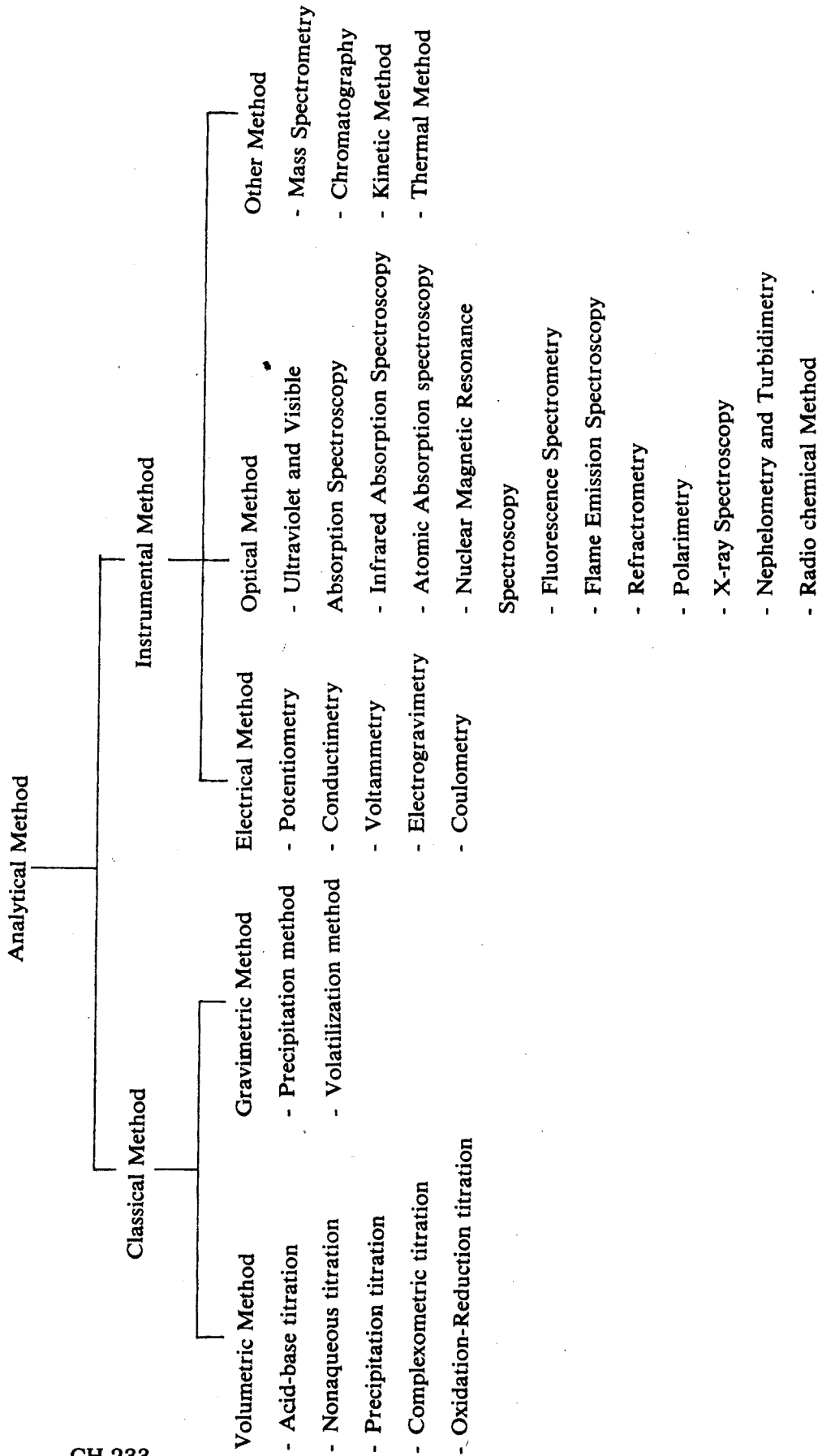
ตารางที่ 1.1 การแบ่งวิธีการวิเคราะห์ตามขนาดของสารตัวอย่าง

ชื่อวิธีวิเคราะห์	ขนาดสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์โดยประมาณ
1. Ordinary, or Macro methods	100 mg
2. Semi-micro methods	10 mg
3. Micro methods	1 mg
4. Ultramicro methods	0.001 mg or 1 $\mu$ g
5. Submicrogram methods	0.01 $\mu$ g

**ตารางที่ 1.2** การแบ่งวิธีวิเคราะห์ตามวิธีการวัดคุณสมบัติทางกายภาพในขั้นสุดท้าย

คุณสมบัติทางกายภาพที่ใช้วัดผล	วิธีวิเคราะห์ตามคุณสมบัติที่วัดนั้น
Mass	Gravimetric
Volume	Volumetric
Absorption of radiation	Spectrophotometry (X-ray, UV, Visible, IR) : colorimetry; atomic absorption, nuclear magnetic resonance, and electron spin resonance spectroscopy
Emission of radiation	Emission spectroscopy (X-ray, UV, visible), flame photometry, fluorescence (X-ray, UV, visible), radiochemical methods
Scattering of radiation	Turbidimetry, nephelometry, Raman Spectroscopy,
Refraction of radiation	Refractometry, interferometry
Diffraction of radiation	X-ray, electron diffraction methods
Rotation of radiation	Polarimetry, optical rotatory dispersion, and circular dichroism
Electrical potential	Potentiometry, chronopotentiometry
Electrical conductance	Conductimetry
Electrical current	Polarography, amperometric titrations
Quantity of electricity	Coulometry
Mass-to-charge ratio	Mass spectrometry
Thermal properties	Thermal conductivity and enthalpy methods

(Skoog D.A., and West, D.W. 1971)





## 2 สมดุลทางเคมี CHEMICAL EQUILIBRIUM

### แนวคิดเกี่ยวกับแอกติวิตี (The activity concept)

โมเลกุลของสารทุกชนิดเมื่ออยู่ในสภาวะที่บริสุทธิ์จะมีคุณสมบัติเป็นกลาง (neutral molecules) เมื่อนำสารนั้นมาละลายในตัวทำละลายจะมีการแตกตัวเกิดขึ้นได้อนุภาคที่เรียกว่าไอออน (Ions) สารประกอบเมื่อเกิดการละลายแล้วแตกตัวได้ดี เรียกว่า สารนั้นว่า อิเล็กโทรไลต์แก่ (Strong electrolytes) สารประกอบเมื่อเกิดการละลายแล้วแตกตัวได้เพียงเล็กน้อย เรียกว่า สารนั้นว่า อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolytes) สารประกอบที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ จะมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากสารประกอบที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน ดังนี้คือ

1. สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่ สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารละลายของอิเล็กโทรไลต์อ่อน

2. สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่ ในน้ำมีจุดเยือกแข็งต่ำกว่าสารละลายของอิเล็กโทรไลต์อ่อน เมื่อมีจำนวนความเข้มข้นเท่ากัน เช่น จุดเยือกแข็งของสารละลายโซเดียมคลอไรด์จะต่ำกว่าสารละลายของน้ำตาลถึง 2 เท่า เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากัน และสารละลายของ  $AlCl_3$  จะมีจุดเยือกแข็งต่ำกว่าสารละลายของน้ำตาล

-เราทราบกันโดยทั่วไปว่า อิเล็กโทรไลต์แก่ทุกชนิดคือ สารประกอบที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมดในสารละลาย แต่กลับปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนว่าในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์แก่ปานกลาง กลับมีผลหรือประสิทธิภาพของปฏิกิริยาทางกายภาพ และทางเคมีน้อยกว่าสารละลายที่เจือจาง ดังนั้นทฤษฎีของอาร์เรเนียสเกี่ยวกับการแตกตัวของสารประกอบจึงต้องมีการเปลี่ยนแปลงให้สอดคล้องกับความจริงที่ปรากฏขึ้น โดยใช้ความเข้มข้นที่มีความไว (active concentration) ที่เรียกว่าแอกติวิตี (activity) หรือมวลที่มีความไว (active mass) มาอธิบายความประพฤติและคุณสมบัติของสารละลายที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมด แต่ไอออนเหล่านั้นไม่ได้มีประสิทธิภาพดีทั้งหมด

ดังนั้นความเข้มข้นส่วนที่มีความไว (active concentration หรือ activity) จะน้อยกว่าความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลาย โดยที่ความเข้มข้นทั้งสองมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$a_i = [i] f_i \quad \dots \dots (2.1)$$

เมื่อ  $a_i$  = ความเข้มข้นของไอออนส่วนที่มีความไว (activity)

$f_i$  = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient)

$[i]$  = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration)

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1

$$f_i \longrightarrow 1 \text{ เมื่อ } [i] \longrightarrow 0 \text{ หรือ } \mu \longrightarrow 0$$

$\mu$  คือค่าความแรงของไอออน (ionic strength)

สามารถอธิบายให้เข้าใจได้ง่ายขึ้นว่าทำไมสารละลายที่มีความเข้มข้นมากจึงมีประสิทธิภาน้อยกว่าที่เจือจาง เมื่อไอออนตัวหนึ่งในสารละลายที่เข้มข้นต้องการเคลื่อนที่พบว่าเคลื่อนที่ได้ช้าและยากกว่าในสารละลายที่เจือจาง เพราะความแออัดที่มีไอออนหลาย ๆ ตัวอยู่ในสารละลาย และถ้าเคลื่อนที่ไปเจอไอออนที่มีประจุต่างกันก็จะดึงดูดกัน เมื่อเจอประจุเหมือนกันก็จะผลักรัน จึงทำให้การเคลื่อนที่ไม่ค่อยสะดวกหรือทำให้ประสิทธิภาพของมันลดลง เปรียบเทียบได้กับเมื่อมีนักเรียนในห้องจำนวนน้อย เมื่อทุกคนต้องการจะออกจากห้องทางประตู การเบียดเสียดกันและผลักรันที่ประตูก็ไม่มี เราอาจจะออกจากห้องได้อย่างสบาย แต่ถ้ามีนักเรียนอยู่ในห้องจำนวนมากจนแน่น เมื่อทุกคนต้องการออกจากห้องทางประตูพร้อมกันก็จะเกิดการเบียดเสียดกันผลักรันทำให้เราออกจากห้องได้ลำบาก เช่นเดียวกับไอออนในสารละลาย ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นของไอออนมาก ๆ ก็จะทำให้ประสิทธิภาพของไอออนลดลง

เดบาย และฮัคเกิลได้แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี มีความสัมพันธ์อย่างไรกับค่าความแรงของไอออน<sup>(1)</sup> ดังนี้คือ

$$\log f_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba'_i \sqrt{\mu}} \quad \dots \dots (2.2)$$

(1) Samuel H. Maron and Carl F. Prutton, *Principles of Physical Chemistry*, 4ed. Collier-Macmillan International Edition, 1969 หน้า 434-443

เมื่อ  $a_i$  คือค่าเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางของไอออน

A และ B คือค่าคงที่

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ค่า  $Ba_i \sqrt{\mu}$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1 ดังนั้นสมการที่ 2.2 จะได้

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (2.3)$$

ปกติ A เป็นค่าคงที่ที่มีค่าเท่ากับ 0.512 ถ้าสารละลายมีค่าความแรงของไอออนอยู่ในช่วง 0.1-0.25 สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\log f_i = \frac{-0.512Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots (2.4)$$

โดยที่ค่าความแรงของไอออนมีความสัมพันธ์กับจำนวนประจุของไอออนทั้งหมดในสารละลาย คือ

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma (C_i Z_i^2) \dots\dots\dots (2.5)$$

$C_i$  คือ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนที่มีประจุเป็น  $Z_i$

$\Sigma$  คือ ผลบวก หมายถึงว่าให้นำเอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวคูณด้วยกำลังสองของประจุของมันแล้วนำมาบวกกัน

ถ้าในสารละลายมีสารประกอบที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก้อยู่เพียงชนิดเดียวที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $A_x^m + B_y^n$  ค่าความแรงของไอออนคำนวณได้ดังนี้

$$\mu = \frac{C (Xm^2 + Yn^2)}{2} \dots\dots\dots (2.6)$$

จากสมการที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าค่า  $\mu$  ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบ บางชนิดมีค่าเท่ากับความเข้มข้น (molar concentration) ของสารประกอบนั้นบางชนิดมีค่าเป็น 2 เท่า หรือ 3 เท่าของความเข้มข้นของสารประกอบนั้น เช่น

สารประกอบชนิด	ตัวอย่าง	$\mu$ = จำนวนเท่าของความเข้มข้น
1 : 1	NaCl	1
2 : 1 หรือ 1 : 2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> หรือ Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
2 : 2	CaSO <sub>4</sub>	4
3 : 1 หรือ 1 : 3	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> หรือ FeCl <sub>3</sub>	6

ถ้าในสารละลายมีสารประกอบหลาย ๆ ชนิดปนกัน สามารถคำนวณหาค่าความแรงของไอออนได้ โดยเอาความเข้มข้นของแต่ละไอออนคูณกับกำลังสองของประจุ แล้วบวกกันทุก ๆ ตัว ตัวอย่างเช่น ในสารละลายผสมชนิดหนึ่งประกอบด้วย NaCl เข้มข้น 0.08 M, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เข้มข้น 0.04 M และกรดแอสติกเข้มข้น 0.10 M ให้คำนวณหาค่าความแรงของไอออนของสารละลายนี้

ในกรณีของกรดแอสติกจะไม่ให้ค่าความแรงของไอออน ทั้งนี้เป็นเพราะว่ากรดแอสติกเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนแตกตัวให้ไอออนได้น้อย ส่วนใหญ่ในสารละลายจะอยู่ในลักษณะของโมเลกุล จึงไม่คำนึงถึงค่าความแรงของไอออนที่ได้จากกรดแอสติก

สารประกอบ	การคำนวณ	$\mu$
NaCl	$\frac{0.08 (1 \times 1^2 + 1 \times 1^2)}{2}$	0.08 หรือ $M \times 1$
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{0.04(2 \times 1^2 + 1 \times 2^2)}{2}$	0.12 หรือ $M \times 3$
HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		ละลายได้
		รวม 0.20

ตัวอย่างที่ 2.1 โดยการผสมสารที่ 2.4 จงคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนโซเดียม, โพแทสเซียม, คลอไรด์ และซัลเฟต ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเพียงพอที่ทำให้สารละลายมีค่าความแรงของไอออน เท่ากับ 0.20

สำหรับ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \log f_i &= \frac{-0.512 \times 1^2 \times \sqrt{0.20}}{1 + \sqrt{0.20}} \\ &= -0.16 \\ f_i &= 10^{-0.16} = 10^{0.84} \times 10^{-1} \\ &= 6.9 \times 10^{-1} \\ &= 0.69 \end{aligned}$$

สำหรับ  $\text{SO}_4^{2-}$  คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \log f_i &= \frac{-0.512 \times 2^2 \sqrt{0.20}}{1 + \sqrt{0.20}} \\ &= -0.62 \\ f_i &= 10^{-0.62} = 10^{0.38} \times 10^{-1} = 2.4 \times 10^{-1} \\ &= 0.24 \end{aligned}$$

ตามสมการที่ 2.2, 2.3 และ 2.4 เป็นการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนแต่ละตัว เช่น  $\text{Na}^+$  หรือ  $\text{Cl}^-$  เพียงตัวใดตัวหนึ่ง ซึ่งในการทดลองเราไม่สามารถเตรียมสารละลายให้มีแต่  $\text{Na}^+$  เพียงอย่างเดียว ในสารละลายจะมีทั้ง  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ดังนั้นเมื่อต้องการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนในสารละลาย จะต้องมาจากไอออนทั้งสองตัว ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (mean activity coefficient,  $f_{\pm}$ ) ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน เช่น ถ้ามีสารประกอบ  $\text{A}_x^m \text{B}_y^n$  คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยได้ดังนี้

$$(f_{\pm})^{m+n} = (f_A)^m (f_B)^n \quad \dots \dots \dots (2.7)$$

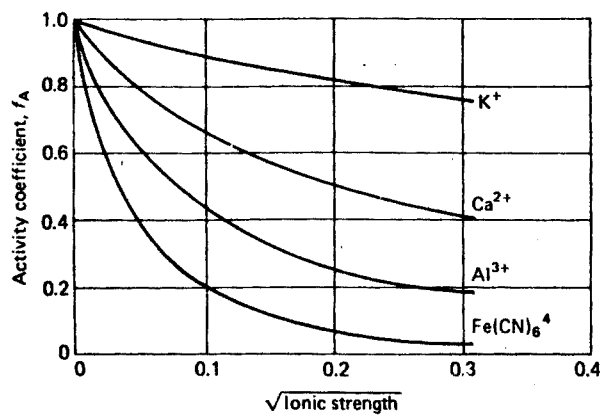
หรือคำนวณจากสมการ

$$\log f_{\pm} = \frac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \dots \dots \dots (2.8)$$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ สามารถใช้สมการ

$$\log f_{\pm} = -0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu} \dots \dots (2.9)$$

เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ เข้าใกล้ศูนย์ และค่าความแรงของไอออนมีค่าน้อยที่สุด ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้นค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์จะมีความเข้มข้นเท่ากับแอกติวิตี และถ้าสารละลายมีความเข้มข้นไม่มากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะไม่ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมัน แต่จะขึ้นอยู่กับค่าความแรงของไอออน ถ้าค่าความแรงของไอออนมีค่าสูงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าลดลง ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ผลของความแรงของไอออนที่มีต่อสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

ตารางที่ 2.1 ตารางที่แสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนบางตัวที่คำนวณได้จากสมการของเดบาย-ฮักเกิล

Ion	Ion Size a, Å	Ionic Strength				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.10
H <sup>+</sup>	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li <sup>+</sup>	6	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Na <sup>+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	8	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	6	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	9	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	4	0.725	0.505	0.395	0.16	0.095
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	11	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	5	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

\* Taken from the paper by J. Kielland: J. Amer. Chem. Soc., 59: 1675, 1937.

ตารางที่ 2.2 ตารางค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารประกอบบางตัวที่ 25°ซ.

Molality m	HCl	KCl	NaOH	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>
0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.001	0.966	0.965	—	0.888	0.830	0.734
0.005	0.929	0.927	—	0.789	0.639	0.477
0.01	0.905	0.902	0.899	0.732	0.544	0.387
0.02	0.876	0.869	0.860	0.669	0.453	0.298
0.05	0.830	0.817	0.818	0.584	0.340	0.202
0.10	0.796	0.769	0.766	0.531	0.265	0.148
0.20	0.767	0.719	0.719	0.482	0.209	0.104
0.50	0.757	0.651	0.693	0.457	0.154	0.063
1.00	0.809	0.606	0.679	0.509	0.131	0.044
1.50	0.896	0.585	0.683	0.628	0.124	0.037
2.00	1.009	0.576	0.698	0.807	0.124	0.035
3.00	1.316	0.571	0.774	—	0.141	0.041
4.00	1.762	0.579	0.888	—	0.171	—

## ค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium Constants)

เมื่อมีสาร A และสาร B ทำปฏิกิริยากัน แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็น C และ D ถ้า C และ D ผสมกันในสภาวะที่เหมาะสมก็สามารถเกิดปฏิกิริยากันได้ผลเป็น A และ B ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) โดยปกติปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดสามารถผันกลับได้ แต่บางปฏิกิริยาอัตราเร็วในการผันกลับจะช้ามาก จนทำให้เราสามารถวัดปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้มาในทางตรงก่อนที่จะมีการผันกลับ ทำให้ดูเหมือนว่าปฏิกิริยาไม่เกิดการผันกลับ หรือในบางกรณีความสามารถในการที่จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับมีค่าน้อยมาก

ในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จะมีสมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ถ้าให้ปฏิกิริยานั้นอยู่ในสภาวะที่คงที่ไม่เปลี่ยนแปลง และอยู่ในระบบปิดเป็นเวลานานเพียงพอ ความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากัน หรือสารตั้งต้น (reactants) และสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ (products) ที่สมดุลจะเป็นเครื่องชี้ถึงความสามารถและขอบเขตในการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อปฏิกิริยาถึงสมดุลนั้นมีความหมายว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไปทางขวามือเท่ากับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยากลับมาทางซ้ายมือ เช่น



หมายถึงว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง A กับ B แล้วให้ C กับ D จะเท่ากับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง C กับ D แล้วให้ A กับ B

ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) สามารถแสดงในรูปของอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ต่อสารตั้งต้น คือ

$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad \dots \dots (2.11)$$

$K_{eq}$  คือ ค่าคงที่ที่เรียกว่าค่าคงที่ของสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic equilibrium constant) ต้องใช้ความเข้มข้นส่วนที่มีความไว (active concentration หรือ activity) ของสารผลิตภัณฑ์หารด้วยของสารตั้งต้น  $K_{eq}$  เป็นค่าคงที่เฉพาะอุณหภูมิที่คงที่ค่าหนึ่ง ๆ ถ้ามีการเปลี่ยนอุณหภูมิค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนไป จากสมการที่ 2.11 สามารถเปลี่ยนค่าแอกติวิตีให้เป็นความเข้มข้นโมลาร์ ได้ดังนี้



$$K_{eq} = \frac{f_C [C] x f_D [D]}{f_A [A] x f_B [B]} = \frac{f_C f_D x [C][D]}{f_A f_B [A][B]} \dots\dots (2.12)$$

หรือ

$$\frac{f_A f_B x K_{eq}}{f_C f_D} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots\dots (2.13)$$

ให้

$$\frac{f_A f_B x K_{eq}}{f_C f_D} = K_{prac} = K \dots\dots (2.14)$$

นั่นคือ

$$K_{prac} = K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots\dots (2.15)$$

ผลคูณระหว่างเทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าคงที่ของสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ จะเป็นค่าคงที่ตัวใหม่ที่เรียกว่า practical หรือค่าคงที่ของสมดุลเป็นโมลาร์ (molar equilibrium constant) เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแปรผันตามค่าความแรงของไอออนซึ่งเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น ดังนั้นที่ความเข้มข้นใด ๆ ก็ตามสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ตามสมการที่ 2.4 และ 2.5 โดยการตกลงกันในกลุ่มนักเคมี กำหนดให้ของเหลวที่บริสุทธิ์ (pure liquid) ของแข็งที่บริสุทธิ์ (pure solid) และแก๊สอุดมคติ (ideal gas) มีค่าแอกติวิตีเป็น 1 (unity) ซึ่งไม่จำเป็นต้องแสดงในค่าคงที่ของสมดุล

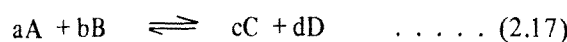
ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ซึ่งปกติจะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ทำให้ค่า  $\frac{f_A f_B}{f_D f_C}$  มีค่าประมาณ 1 ดังนั้นค่าคงที่ของสมดุลจึง

สามารถแสดงได้ในเทอมของความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ดังนี้

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots\dots (2.16)$$

สมการที่ 2.16 จะทำให้การคำนวณง่ายขึ้น และสามารถใช้ได้กับการวิเคราะห์เบื้องต้น สำหรับข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการตัดเทอมสัมประสิทธิ์แอกติวิตีออกไป จะเกิดขึ้นน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้

ในกรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมิได้เกิดในอัตราส่วน 1 : 1 ค่าคงที่ของสมดุลต้องยกกำลังตามตัวเลขที่ใช้ในการทำให้สมการสมดุล ตัวอย่างเช่น



$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots \dots (2.18)$$

**สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (Factors Which Influence Chemical Equilibrium)**

เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถึงสมดุลแล้ว เราสามารถทำให้สมดุลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ สิ่งที่มีอิทธิพลที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงสมดุลได้มีดังนี้

**1. ผลของความเข้มข้น (Effect of concentration)**

เมื่อเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น เพื่อให้เข้าไปอยู่ในสมดุลใหม่ตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Châtelier) ทั้งนี้เพื่อรักษาให้ค่าคงที่ของสมดุลมีค่าเท่าเดิม เช่นในปฏิกิริยา  $A + B \rightleftharpoons C + D$  ถ้ามีการเพิ่มความเข้มข้นของ A เข้าไปอีกจะพบว่าปฏิกิริยาระหว่าง A กับ B จะดำเนินต่อไปได้ C และ D มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าผลคูณและหารระหว่าง [A],[B],[C] และ [D]ซึ่งเป็นค่า  $K_{eq}$  จะยังคงมีค่าเท่าเดิมเมื่อถึงสมดุลอันใหม่ แต่ถ้ามีการเพิ่มความเข้มข้นของ C ปฏิกิริยาก็จะดำเนินย้อนกลับไปได้ A และ B มากขึ้น แต่เมื่อถึงสมดุลค่า  $K_{eq}$  ยังคงมีค่าเท่าเดิม อิทธิพลแบบนี้มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ผลของคอมมอนไอออน (common ion effect)

สมมุติว่าค่า  $K_{eq}$  ของ  $A + B \rightleftharpoons C + D$  มีค่าเท่ากับ 1 และความเข้มข้นของ [A],[B],[C] และ [D] ต่างมีค่าเท่ากับ 0.5 M ที่สมดุล ดังนั้น

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{0.5 \times 0.5}{0.5 \times 0.5} = 1$$

ถ้าเติม C ลงในปฏิกิริยาจนกระทั่งมีความเข้มข้นเป็น 1 M พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่าง C กับ D จะเพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดการย้อนกลับได้ A กับ B จนถึงสมดุลอันใหม่ สมมุติว่าส่วนของ C ที่เกิดปฏิกิริยากับ D แล้วให้ A กับ B เท่ากับ X แสดงว่าที่สมดุลอันใหม่จะมีความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ดังนี้

$$\begin{aligned} [C] &= 1 - x \\ [D] &= 0.5 - x \\ [A] &= 0.5 + x \\ [B] &= 0.5 + x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{(1-x)(0.5-x)}{(0.5+x)(0.5+x)} &= 1 \\ (1-x)(0.5-x) &= (0.5+x)(0.5+x) \\ 0.5 - 1.5x + x^2 &= 0.25 + x + x^2 \\ -2.5x &= -0.25 \\ x &= 0.1 \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารแต่ละตัวที่สมดุลอันใหม่ คือ

$$\begin{aligned} A &= 0.5 + 0.1 = 0.6 \\ B &= 0.5 + 0.1 = 0.6 \\ C &= 1.0 - 0.1 = 0.9 \\ D &= 0.5 - 0.1 = 0.4 \end{aligned}$$

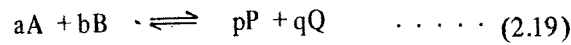
ลองแทนค่าลงใน  $K_{eq}$

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \frac{(0.9) \cdot x \cdot (0.4)}{(0.6) \cdot x \cdot (0.6)} = \frac{0.36}{0.36} \\ &= 1 \end{aligned}$$

## 2. ผลขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารละลาย (Effect of composition of solution)

ในการคำนวณค่าคงที่ของสมดุลตามสมการที่ 2.18 คำนวณโดยใช้สมมุติฐานว่าเมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 แต่ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหรือมีความแรงของไอออนมากขึ้นเนื่องจากมีไอออนอื่นผสมอยู่ จะมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีลดลงซึ่งเป็นเหตุให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนไปด้วยนั่นเอง

จากสมการที่ 2.11 และ 2.15 แสดงว่า  $K_{eq}$  คือค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากแอกติวิตี และ  $K$  คือค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากความเข้มข้น เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$K_{eq} = K \cdot \frac{f_P^p f_Q^q}{f_A^a f_B^b} \quad \dots \dots (2.20)$$

หรือ

$$K = K_{eq} \frac{f_A^a f_B^b}{f_P^p f_Q^q} \quad \dots \dots (2.21)$$

เมื่อพิจารณาใส่ค่าลบออกการิทึมลงในสมการที่ 2.21 ทั้งสองข้าง จะได้

$$-\log K = -\log K_{eq} - a \log f_A - b \log f_B + p \log f_P + q \log f_Q$$

หรือ

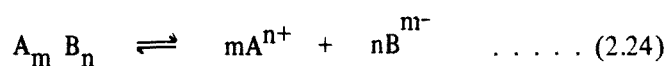
$$pK = pK^0 - a \log f_A - b \log f_B + p \log f_P + q \log f_Q \quad \dots \dots (2.22)$$

แทนค่าสมการ 2.4 ( $\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ ) ลงในสมการ 2.22 แล้วนำตัวร่วม

$\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$  ออกนอกวงเล็บ จะได้

$$pK = pK_{eq} + 0.512 ( a Z_A^2 + b Z_B^2 - p Z_P^2 - q Z_Q^2 ) \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \dots \dots (2.23)$$

จากสมการที่ 2.23 จะเห็นได้ชัดเจนว่าค่าคงที่ของสมดุล ( $K$ ) จะขึ้นอยู่กับความแรงของไอออน ( $\mu$ ) หรือขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารละลายว่ามีไอออนต่าง ๆ อย่งไรนั่นเอง เทอม  $0.512 (aZ_A^2 + bZ_B^2 - pZ_P^2 - qZ_Q^2)$  จะเป็นตัวเลขลงตัวน้อย ๆ (สามารถแทนได้ในเทอมของค่า  $N$ ) ซึ่งจะมีค่าเท่ากับเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่จะพิจารณาสมดุลนั้น ๆ เช่น พิจารณาการละลายของตะกอน  $A_m B_n$



จากการคำนวณตามสมการที่ 2.20 ถึง 2.23 เมื่อพิจารณาเทอม N ของตะกอน  $A_mB_n$  จะได้ว่า

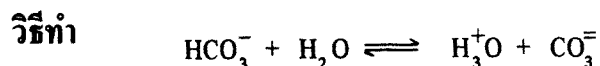
$$N = 0.521 ( - m Z_A^2 - n Z_B^2 )$$

แสดงว่าค่า N จะมีค่าเป็นลบของตัวเลขลงตัวน้อย ๆ ถ้าให้เท่ากับ  $-M$

$$\text{นั่นคือ } pK = pK_{eq} - \frac{M \sqrt{\mu}}{1 + \mu} \dots \dots (2.25)$$

เมื่อ M คือตัวเลขที่ขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของสารในปฏิกิริยา จากสมการที่ 2.25 แสดงให้เห็นได้ว่าค่า pK จะลดลงเมื่อความแรงของไอออนเพิ่มขึ้น ซึ่งข้อความนี้จะเป็นจริงเมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นชนิดของการแตกตัวของตะกอนที่ละลายน้ำยาก

ตัวอย่างที่ 2.2 จงคำนวณหาค่า  $pK_2$  ของกรดคาร์บอนิกในสารละลายที่มีความแรงของไอออนเท่ากับ 0.050 ที่  $25^\circ\text{C}$  ( $pK_{eq_2} = 10.33$ )



จากสมการที่ 2.23

$$\begin{aligned} pK_2 &= pK_{eq_2} + 0.512 ( 1 \times Z_{\text{HCO}_3^-}^2 - 1 \times Z_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 - 1 \times Z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 ) \times \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \\ &= 10.33 + 0.512 ( 1 \times 1^2 - 1 \times 1^2 - 1 \times 2^2 ) \times \frac{\sqrt{0.050}}{1 + \sqrt{0.050}} \\ &= 10.33 - 2 ( 0.183 ) \\ &= 9.96 \end{aligned}$$

3. ผลของอุณหภูมิ (Effect of Temperature)

เนื่องจากในปฏิกิริยาเคมีมีการดูดความร้อน หรือคายความร้อนด้วยเสมอ จึงทำให้ อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ ซึ่งจะทำให้ระบบเกิดการได้รับหรือสูญเสียพลังงาน ความร้อน (Thermal energy) อันเป็นเหตุให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนแปลง โดยปกติปริมาณความร้อนที่ถูกดูดเข้าไปหรือให้ออกมาในปฏิกิริยาเคมีแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (enthalpy change) มีสัญลักษณ์เป็น  $\Delta H$  ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงที่สภาวะมาตรฐาน (standard state) การเปลี่ยนแปลงนั้นเรียกว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (standard enthalpy change) มีสัญลักษณ์เป็น  $\Delta H^\circ$  เลอชาเตอลิเยร์ได้ตั้งกฎไว้ว่า ถ้าปฏิกิริยาที่สนใจเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อ ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามือแสดงว่าถ้าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาทางซ้ายมือ จะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนในปฏิกิริยาแบบนี้พบว่า ค่าคงที่ของสมดุลจะน้อยลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ปฏิกิริยา แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าพยายามทำให้อุณหภูมิของปฏิกิริยา ลดลง พบว่าค่าคงที่ของสมดุลจะเพิ่มขึ้น ในอีกกรณีหนึ่งคือถ้าปฏิกิริยาที่สนใจเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเมื่อปฏิกิริยาไปทางขวามือ แสดงว่าถ้าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาทางซ้ายมือ จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในปฏิกิริยาดังนี้พบว่าค่าคงที่ของสมดุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ปฏิกิริยา และลดลงเมื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยา

ถ้าค่า  $K_1$  และ  $K_2$  คือค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์  $T_1$  และ  $T_2$  สมการที่สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของสมดุลคือ

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots\dots(2.26)$$

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) สำหรับสมการที่ 2.26 นี้ได้จากหลักของวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งไม่ขอนำรายละเอียดในการพิสูจน์มาแสดงไว้ในที่นี้ จากสมการจะเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K$  กับ  $T$  เป็นลักษณะของสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟโดยการพลอตระหว่าง  $\ln K$  กับ  $\frac{1}{T}$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มี  $\text{Slope} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$

ตัวอย่างที่ 2.3 จากปฏิกิริยา  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$   
 ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 1073°C มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน ( $\Delta H^\circ$ )

เท่ากับ 40.9 kcal/mole และค่าคงที่ของสมดุลเท่ากับ 5.61 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ 1173

วิธีทำ

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (R = 0.001987 \text{ KCal} / ^\circ\text{K.mole})$$

$$\log \frac{K_2}{5.61} = \frac{-40.9}{2.303 \times 0.001987} \left( \frac{1}{1173} - \frac{1}{1073} \right)$$

$$\log K_2 - 0.749 = -8.94 \times 10^3 (8.52 \times 10^{-4} - 9.32 \times 10^{-4})$$

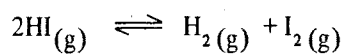
$$= -8.94 \times 10^3 (-0.80 \times 10^{-4})$$

$$= 1.464$$

$$K_2 = 29.1$$

ในตัวอย่างนี้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นค่า  $K_2$  จึงมากกว่า  $K_1$  เพราะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบ

ตัวอย่างที่ 2.4 ให้การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (standard enthalpy change,  $\Delta H^\circ$ ) ของปฏิกิริยา



มีค่าเท่ากับ + 3.03 กิโลแคลอรี และมีค่าคงที่ของสมดุลเป็น 0.0162 ที่ 667°K, จงหาค่าคงที่ของสมดุล ที่อุณหภูมิ 760°K

วิธีทำ

$$T_1 = 667^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 760^\circ\text{K}$$

$$K_1 = 0.0162$$

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (2.26)

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{-\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \ln \frac{K_2}{(0.0162)} &= \frac{-(3.03)}{(0.001987)} \left( \frac{1}{760} - \frac{1}{667} \right) \\ &= 0.276 \\ \ln \frac{K_2}{(0.0162)} &= 2.303 \log \frac{K_2}{(0.0162)} = 0.276 \\ \log \frac{K_2}{(0.0162)} &= \frac{0.276}{2.303} \\ \frac{K_2}{(0.0162)} &= 1.32 \\ K_2 &= 0.0214 \end{aligned}$$

#### 4. ผลของตัวทำละลาย (Effect of solvent)

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่นำมาพิจารณาค่าคงที่ของสมดุลนั้นพิจารณาจากการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย น้ำจะเป็นตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงถึง 78 ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อเทียบกับตัวทำละลายอื่น ๆ เช่น เฮกซิลแอลกอฮอล์มีค่าเท่ากับ 24.3 และไดเอทิลอีเทอร์ มีค่าเท่ากับ 4.2 เท่านั้น ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจะมีผลทำให้ตัวถูกละลายแตกตัวได้ดีในตัวทำละลายนั้น นั่นคือการแตกตัวของสารต่าง ๆ จะแตกตัวในตัวทำละลายน้ำได้ง่ายกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ตัวอย่างเช่น กรดแอสซิติคเมื่อละลายในตัวทำละลายน้ำจะมีค่าคงที่ของการแตกตัวสูงกว่าที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 อีกตัวอย่างหนึ่งที่แสดงให้เห็นว่าการลดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีผลทำให้ค่าคงที่ของการแตกตัวลดลงคือ เมื่อเติมไดออกเซน (dioxane) ลงในน้ำพบว่าค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.4



ตารางที่ 2.3 ผลของตัวทำละลายที่มีต่อค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดแอซีติก ที่อุณหภูมิ 25°C

ตัวทำละลาย (Solvent)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก Dielectric Constant	ค่าคงที่ของการแตกตัว Dissociation Constant
น้ำ	78.5	$2 \times 10^{-5}$
เมธิลแอลกอฮอล์	32.6	$5 \times 10^{-10}$
เอธิลแอลกอฮอล์	24.3	$5 \times 10^{-11}$

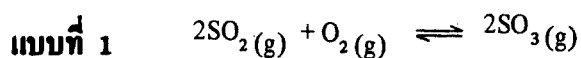
ตารางที่ 2.4 ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำในตัวทำละลายผสมระหว่างไดออกเซน-น้ำ ที่ 25°C

เปอร์เซ็นต์ไดออกเซน โดยน้ำหนัก	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำ
0	78.5	$1 \times 10^{-14}$
20	60.8	$2.4 \times 10^{-15}$
45	38.5	$1.81 \times 10^{-16}$
70	17.7	$1.40 \times 10^{-12}$

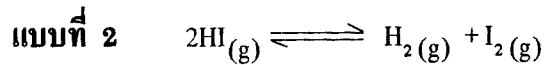
จากตารางที่ 2.3 และ 2.4 เป็นตัวอย่างที่แสดงว่าถ้าต้องการให้สารประกอบแตกตัวเป็นไอออนได้ดีในตัวทำละลาย ตัวทำละลายนั้นต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง แต่ในทางกลับกันถ้าต้องการทำให้ไอออนที่มีอยู่ในสารละลายรวมตัวกันเป็นสารประกอบ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง

#### 5. ผลของความดัน (Effect of pressure)

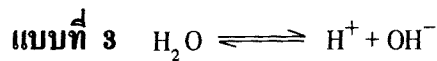
การเปลี่ยนแปลงความดันสามารถทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในสภาวะของแก๊ส (gas-phase equilibrium) เปลี่ยนแปลงได้แต่ไม่ทุกกรณีบางปฏิกิริยาความดันไม่มีผลต่อสมดุล ผลของความดันจะขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงของสมดุลก็ยังเป็นไปตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์



ปฏิกิริยาแบบนี้เริ่มต้นด้วย 3 โมเลกุลของสารตั้งต้นคือ 2 โมเลกุลของ  $\text{SO}_2$  และ 1 โมเลกุลของ  $\text{O}_2$  เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ 2 โมเลกุลคือ 2 โมเลกุลของ  $\text{SO}_3$  แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยานี้มีผลทำให้ความดันของปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นถ้าเพิ่มความดันให้แก่ปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ได้  $\text{SO}_3$  มากขึ้น คือทำให้ปฏิกิริยาดำเนินมาทางขวามือได้มากขึ้น



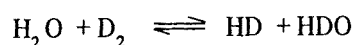
ปฏิกิริยาแบบนี้เริ่มต้นด้วย 2 โมเลกุลของ HI ได้  $\text{H}_2$  1 โมเลกุลและ  $\text{I}_2$  1 โมเลกุล รวมเป็น 2 โมเลกุลเช่นเดิม ดังนั้นการเพิ่มหรือลดความดันให้แก่ปฏิกิริยาจะไม่มีผลทำให้สมดุลของปฏิกิริยาชนิดนี้เปลี่ยนแปลง



สมดุลที่เกิดในสภาวะที่ไม่ใช่แก๊สเช่น สภาวะของของเหลวนั้น อิทธิพลของความดันจะมีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาน้อยกว่าสภาวะที่เป็นแก๊ส แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงยังคงเป็นไปตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์ ในปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำพบว่า โมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบไอออน  $\text{H}^+$  และ  $\text{OH}^-$  จะจัดตัวเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบและแน่นหนา ดังนั้นถ้าเพิ่มความดันให้แก่ระบบมาก ๆ จะมีผลให้ปริมาตรของน้ำลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และทำให้ค่า ออโตโปรโตไลซิส (autoprotolysis) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เช่น ถ้าเพิ่มความดันจาก 1 บรรยากาศเป็น 1,000 บรรยากาศที่  $25^\circ\text{C}$  ค่าออโตโปรโตไลซิสจะเพิ่มขึ้นเพียง 1.5 เท่า

#### 6. ผลของตัวเร่ง (Effect of Catalyst)

ปฏิกิริยาทางเคมีบางชนิดเกิดขึ้นช้ามาก เราสามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วได้ โดยเติมสารตัวอื่นที่เรียกว่าตัวเร่งลงไป การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลเพียงทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมดุลเร็วขึ้น แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา ตัวอย่างที่ตัวเร่งทำให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้นคือ ปฏิกิริยาของการเปลี่ยนไอโซโทประหว่างอะตอมของไฮโดรเจนในน้ำ กับอะตอมของดิวเทอเรียม

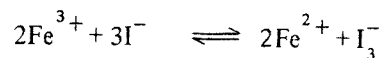


ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นช้ามากใช้เวลาเป็นชั่วโมง แต่ถ้ามีแพลทินัมออกไซด์ ปฏิกิริยานี้สามารถถึงสมดุลได้ภายในเวลาเพียง 2-3 นาที โดยที่ค่าความเข้มข้นของแต่ละสารไม่เปลี่ยนแปลง

### ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของสมดุล (Calculation of Equilibrium Constant)

ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาระหว่าง Fe(III) กับไอโอดีน  
เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe(III) มีค่าเท่ากับ 0.200 M และไอโอดีนเท่ากับ 0.300 M  
เมื่อถึงสมดุลความเข้มข้นของไตรไอโอดีน ( $I_3^-$ ) มีค่าเท่ากับ 0.0866 M (การคำนวณไม่ต้อง  
คำนึงถึงสัมประสิทธิ์แอคติวิตี)

วิธีทำ



$$\text{ค่าคงที่ของสมดุล } K_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3}$$

จากปฏิกิริยาแสดงว่าถ้าเกิด  $I_3^-$  จำนวน 1 โมลจะต้องเกิด  $Fe^{2+}$  จำนวน 2 โมล

$$[I_3^-] = 0.0866 \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}] = 0.173 \text{ M}$$

ก่อนเกิดปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ  $[Fe^{3+}] = 0.200 \text{ M}$

$$\text{เมื่อถึงสมดุลแสดงว่า } [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 0.200 \text{ M}$$

$$[Fe^{3+}] = 0.200 - 0.173$$

$$= 0.027 \text{ M}$$

ก่อนเกิดปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ  $[I^-] = 0.300 \text{ M}$

$$\text{เมื่อถึงสมดุลแสดงว่า } [I^-] + 3[I_3^-] = 0.300$$

$$[I^-] = 0.300 - 3(0.0866)$$

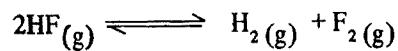
$$= 0.040 \text{ M}$$

$$K_{eq} = \frac{(0.173)^2 (0.0866)}{(0.027)^2 (0.040)^3}$$

$$= 5.55 \times 10^4$$

ตัวอย่างที่ 2.6 ในการแตกตัวของกรด HF ในสภาวะที่เป็นแก๊สให้แก๊ส H<sub>2</sub> และ F<sub>2</sub> ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) มีค่าเท่ากับ 1.00×10<sup>-13</sup> ที่ 1000°C. ถ้า 1.00 โมลของกรด HF ถูกบรรจุในภาชนะ 2.00 ลูกบาศก์เดซิเมตร และปล่อยให้ถึงสมดุล จงคำนวณหาความเข้มข้นของแก๊ส F<sub>2</sub>

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_2(\text{g})][\text{F}_2(\text{g})]}{[\text{HF}(\text{g})]^2} = 1.00 \times 10^{-13} \quad \dots \dots (1)$$

เมื่อเกิดแก๊ส H<sub>2</sub> จำนวน 1 โมลก็เกิดแก๊ส F<sub>2</sub> 1 โมล

$$[\text{HF}(\text{g})] + [\text{H}_2(\text{g})] + [\text{F}_2(\text{g})] = \frac{1.00 \text{ โมล}}{2.00 \text{ ลบ.ดม.}} = 0.500 \text{ M} \quad \dots \dots (2)$$

$$[\text{HF}(\text{g})] + 2[\text{F}_2(\text{g})] = 0.500 \text{ M} \quad \dots \dots (3)$$

$$[\text{HF}(\text{g})] = 0.500 - 2[\text{F}_2(\text{g})] \quad \dots \dots (4)$$

แทนค่า (4) ลงใน (1)

$$K = \frac{[\text{F}_2(\text{g})]^2}{(0.500 - 2[\text{F}_2(\text{g})])^2} = 1.00 \times 10^{-13}$$

ใช้สมมุติฐานว่า 2[F<sub>2(g)</sub>] น้อยกว่าค่า 0.500 อยู่มาก ตัดทิ้งได้

$$\frac{[\text{F}_2(\text{g})]^2}{(0.500)^2} = 1.00 \times 10^{-13}$$

$$[\text{F}_2(\text{g})]^2 = (1.00 \times 10^{-13})(0.2500)$$

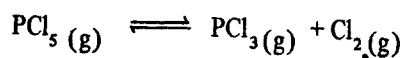
$$= 2.50 \times 10^{-14}$$

$$[\text{F}_2(\text{g})] = 1.58 \times 10^{-7} \text{ M}$$

เมื่อได้คำตอบแล้วควรนำค่า  $2[F_{2(g)}]$  เปรียบเทียบกับค่า  $0.500 \text{ M}$  จะเห็นได้ว่า  $2 [ F_{2(g)} ] = 2 \times 1.58 \times 10^{-7}$  มีค่าน้อยกว่าค่า  $0.500 \text{ M}$  อยู่มาก แสดงว่าสมมุติฐานที่ใช้เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นนั้นถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 2.7 ถ้าค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  มีค่าเท่ากับ 33.3 ที่  $760 \text{ K}$  จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารแต่ละตัวที่สมดุล เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $PCl_5$  เท่ากับ  $0.050 \text{ M}$  และ  $PCl_3$  เท่ากับ  $5.00 \text{ M}$

วิธีทำ



สมมุติว่ามี

$$[ Cl_2(g) ] \text{ เกิดขึ้น} = x$$

$$[ PCl_5(g) ] = 0.050 - x$$

$$[ PCl_3(g) ] = 5.00 + x$$

$$K_{eq} = \frac{[ PCl_3 ] [ Cl_2 ]}{[ PCl_5 ]} = \frac{(5.00 + x) (x)}{(0.050 - x)} = 33.3$$

$$x \ll 5.00$$

$$\frac{(5.00) x}{(0.050 - x)} = 33.3$$

$$5.00 x = 1.67 - 33.3 x$$

$$38.3 x = 1.67$$

$$x = [ Cl_2 ] = 0.0435 \text{ M}$$

$$[ PCl_5 ] = 0.050 - x = 0.050 - 0.0435 = 0.0065 \text{ M}$$

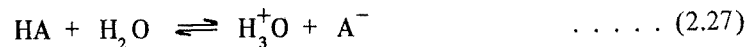
$$[ PCl_3 ] = 5.00 + x = 5.00 + 0.0435 = 5.04 \text{ M}$$

## สมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณสมดุลทางเคมี

เมื่อปฏิกิริยาทางเคมีดำเนินไปจนถึงสมดุลแล้วสิ่งที่เราสนใจคือความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ที่มีอยู่ที่สมดุล การคำนวณสามารถทำได้โดยสร้างสมการขั้นพื้นฐานก่อน สมการขั้นพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณได้แก่

### 1. สมการมวลสมดุล (Mass balance equation, MBE)

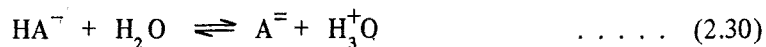
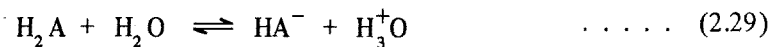
สมการมวลสมดุลสามารถสร้างได้โดยพิจารณามวลทั้งหมดของสปีชีส์ที่สนใจที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะให้ผลิตภัณฑ์อะไรบ้าง เมื่อนำมวลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นรวมกับมวลที่เหลือก็จะเท่ากับมวลที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น ตัวอย่างเช่นเริ่มต้นมีมวลของกรดโมโนโปรติก HA เท่ากับ 0.20 โมล ถูกนำมาเตรียมเป็นสารละลายเอควิวสจำนวน 1 ลบ.ดม. แสดงว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด ( $C_{HA}$ ) จะมีค่าเท่ากับ 0.20 โมลต่อลบ.ดม. เมื่อกรด HA ถูกเตรียมเป็นสารละลายเอควิวสพบว่ากรดจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวให้  $A^-$  ดังนี้



นั่นคือปริมาณความเข้มข้นของ  $A^-$  ที่เกิดขึ้นรวมกับปริมาณความเข้มข้นของ HA ที่เหลือจะเท่ากับความเข้มข้นของกรด HA ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น ดังนั้นจะได้สมการมวลสมดุล คือ

$$C_{HA} = 0.02 = [HA] + [A^-] \quad \dots \dots (2.28)$$

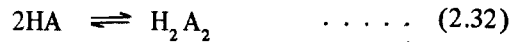
ถ้ากรดที่นำมาละลายน้ำเป็นกรดชนิดไดโปรติกเช่น  $H_2A$  เมื่อละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้  $HA^-$  และ  $A^{2-}$



จะได้สมการมวลสมดุลดังนี้คือ

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \dots \dots (2.31)$$

ถ้าปฏิกิริยาของกรดที่มีอยู่ไม่เกิดการแตกตัวแต่เกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมอร์ (dimer)



จะได้สมการมวลสมดุลดังนี้คือ

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] \quad \dots \dots (2.33)$$

ต้องมีเลข 2 คูณความเข้มข้นของ ( $\text{H}_2\text{A}_2$ ) ด้วยในสมการมวลสมดุลเพราะว่า 2 โมลของ HA จะให้  $\text{H}_2\text{A}_2$  1 โมล สมมุติว่าเริ่มต้นมีความเข้มข้นของ HA เท่ากับ 0.20 โมลต่อ ลบ.ตม. และหลังจากเกิดปฏิกิริยาไดเมอร์แล้วมี (HA) เหลืออยู่ 0.04 โมลต่อ ลบ.ตม. แสดงว่าจะมี HA ที่เกิดไดเมอร์ 0.16 โมลต่อ ลบ.ตม. ให้ไดเมอร์  $\text{H}_2\text{A}_2$  จำนวน 0.08 โมลต่อ ลบ.ตม. นั่นคือเมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการมวลสมดุลที่ 2.33 จะได้

$$0.20 = 0.40 + (2 \times 0.08)$$

ตัวอย่างที่ 2.8 จงเขียนสมการมวลสมดุลของสารละลายที่เกิดจากการนำ 0.20 โมลของกรด โมนोโปรติก HA ผสมกับ 0.30 โมลของคู่เบส ( $\text{A}^-$ ) ในรูปของเกลือ Na ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 1 ลบ.ตม. แล้วทำให้มีปริมาตรพอดีด้วยน้ำกลั่น

วิธีทำ เมื่อไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างอื่น ๆ เกิดขึ้น แสดงว่าผลรวมของความเข้มข้นของ HA และ  $\text{A}^-$  จะต้องมีค่าเท่ากับ  $0.20 + 0.30 = 0.50$  โมลต่อ ลบ.ตม. ดังนั้นสมการมวลสมดุล คือ

$$0.50 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

ไม่ได้หมายความว่า  $[\text{HA}] = 0.20$  โมล/ลบ.ตม. และ  $[\text{A}^-] = 0.30$  โมล/ลบ.ตม. ทั้งนี้เพราะว่าสปีชีส์ HA สามารถเกิดเพิ่มขึ้นได้จากการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ของ  $\text{A}^-$  และ  $\text{A}^-$  สามารถเกิดเพิ่มขึ้นได้จากการแตกตัวของกรด HA ดังนั้นปริมาณที่แท้จริงของ  $[\text{HA}]$  และ  $[\text{A}^-]$  จะเป็นเท่าไรไม่ทราบ ทราบแต่เพียงว่าผลรวมของความเข้มข้นของทั้งสองสปีชีส์มีค่าเท่ากับ 0.50 โมลต่อ ลบ.ตม.

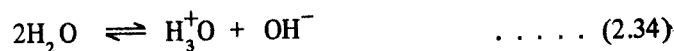
สมการมวลสมดุลสามารถเขียนได้อีกสมการหนึ่งคือ

$$[\text{Na}^+] = 0.30$$

เพราะว่าเกลือ NaA เมื่อเติมลงไป 0.30 โมล จะแตกตัวได้หมด และ  $\text{Na}^+$  ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาเคมีต่อไปอีก

2. สมการประจุสมดุล (Charge balance equation, CBE)

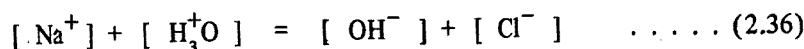
ในสารละลายที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์จำนวน 1 ชนิดหรือมากกว่า พบว่าจำนวนไอออนที่เป็นประจุบวกต้องเท่ากับจำนวนไอออนที่เป็นประจุลบในสารละลายทุกชนิดเป็นไปไม่ได้ว่าจะมีไอออนบวกหรือลบตัวใดตัวหนึ่งมากกว่ากัน ดังนั้นในการสร้างสมการประจุสมดุลสามารถทำได้โดยพิจารณาไอออนบวกที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดแล้วเขียนรวมกันไว้ทางซ้ายมือของสมการ และพิจารณาไอออนลบที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดแล้วเขียนรวมกันไว้ทางขวามือของสมการ ตัวอย่างเช่น ในน้ำบริสุทธิ์จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเอง (Self dissociation) ดังนี้



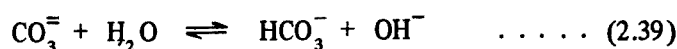
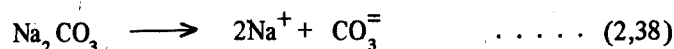
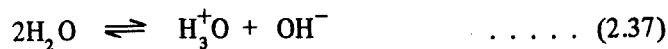
นั่นคือสมการประจุสมดุลสามารถเขียนได้เป็น



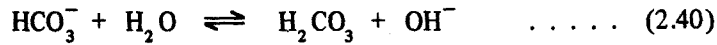
ถ้ามีการเติมโซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) ลงในน้ำบริสุทธิ์เป็นสารละลายของโซเดียมคลอไรด์ เมื่อพิจารณาไอออนต่าง ๆ ในสารละลายจะได้สมการประจุสมดุลคือ



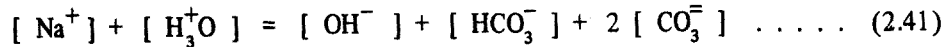
แต่ถ้ามีการเติมโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ลงไปในน้ำบริสุทธิ์ เมื่อเกลือโซเดียมคาร์บอเนตละลายน้ำแล้วแตกตัวให้โซเดียมไอออนและคาร์บอเนตไอออน พบว่าคาร์บอเนตไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ได้อีก ดังนั้นปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ







เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดพบว่าไอออนบวกจะมีอยู่ 2 ตัวคือ  $[\text{Na}^+]$  และ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ส่วนไอออนลบจะมีอยู่ 3 ตัวคือ  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  และ  $[\text{HCO}_3^-]$  นั่นคือสมการประจุสมดุลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตสามารถเขียนได้ดังนี้



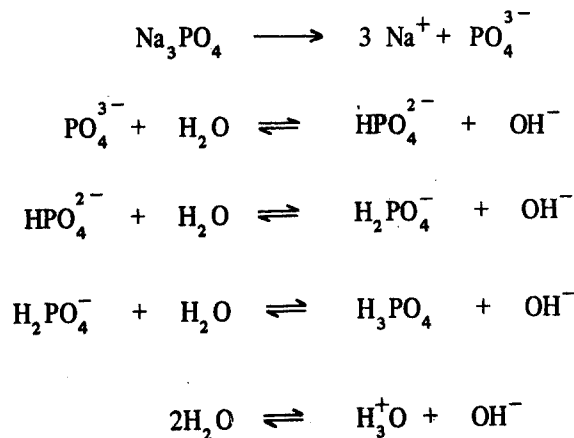
ถ้าไอออนใดมีประจุมากกว่า 1 (ไม่ว่าจะเป็นไอออนบวกหรือไอออนลบก็ตาม) จะต้องคูณความเข้มข้นของไอออนนั้นด้วยตัวเลขที่เท่ากับประจุของไอออนนั้น ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต  $\text{CO}_3^{2-}$  มีประจุลบ 2 ดังนั้น ความเข้มข้นของ  $[\text{CO}_3^{2-}]$  จึงต้องคูณด้วย 2 จึงจะทำให้สมการสมดุล

ตัวอย่างที่ 2.9 จงเขียนสมการประจุสมดุลของสารละลายต่อไปนี้

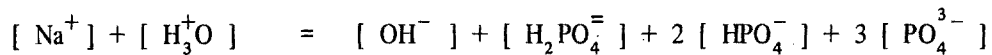
- 1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
- 2) สารละลายอิ่มตัวของ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$
- 3)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

**วิธีทำ**

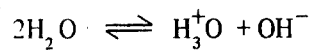
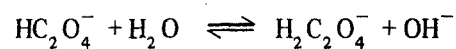
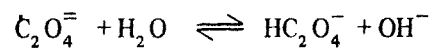
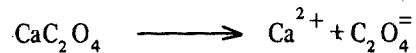
1) ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



∴ CBE คือ



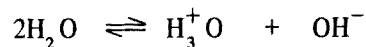
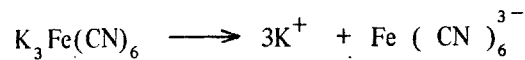
2) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



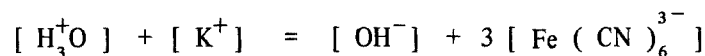
∴ CBE คือ



3) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



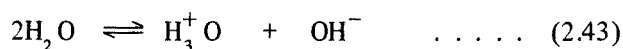
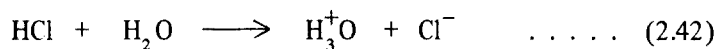
∴ CBE คือ



### 3. สมการโปรตอนสมดุล (Proton balance equation, PBE)

การใช้สมการโปรตอนสมดุลคำนวณในปฏิกิริยากรด-เบส สามารถทำให้การคำนวณง่ายและสะดวกขึ้นกว่าการใช้สมการมวลสมดุลและประจุสมดุล และยังประหยัดเวลาในการคำนวณได้มากอีกด้วย การสร้างสมการโปรตอนสมดุลทำได้โดยรวมความเข้มข้นของทุกเทอมที่ได้จากการรับโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) เข้าด้วยกันแล้วเขียนไว้ทางซ้ายมือของสมการ ซึ่งจะเท่ากับผลรวมของความเข้มข้นของทุกเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนแล้วเขียนไว้ทางขวามือของสมการ ตัวอย่างเช่น น้ำกรดเกลือ ( $\text{HCl}$ ) มาละลายน้ำ หลังจากที่เกิดเกลือแตกตัวจะ

มี  $\text{Cl}^-$  เกิดขึ้น 1 โมล ทุก ๆ 1 โมลของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่เกิดขึ้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของกรดเกลือคือ

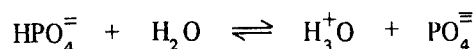
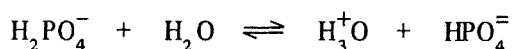
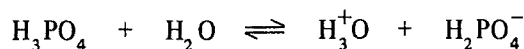
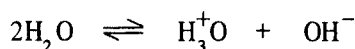


จากสมการที่ 2.42 และ 2.43 พิจารณาได้ว่าความเข้มข้นของเทอมที่รับโปรตอนคือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ซึ่งได้จาก  $\text{H}_2\text{O}$  รับ  $\text{H}^+$  ดังนั้นผลรวมของความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ทั้งหมดคือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่เกิดขึ้นจากสมการ 2.42 รวมกับ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่เกิดขึ้นจากสมการ 2.43 และเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนคือ  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{OH}^-$  ซึ่ง  $\text{Cl}^-$  ได้จาก  $\text{HCl}$  สูญเสีย  $\text{H}^+$  และ  $\text{OH}^-$  ได้จาก  $\text{H}_2\text{O}$  สูญเสีย  $\text{H}^+$  นั่นคือสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายกรดเกลือคือ

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (2.44)$$

ตัวอย่างที่ 2.10 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$

วิธีทำ ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



ในสารละลายจะเห็นได้ว่าทุก ๆ ครั้งที่มี  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  เกิดขึ้น 1 โมล จะมี  $\text{H}_3\text{O}^+$  เกิดขึ้น 1, 2 และ 3 โมลตามลำดับ ดังนั้นสมการโปรตอนสมดุลสามารถเขียนได้ดังนี้คือ

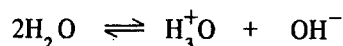
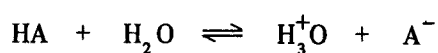
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

ตัวอย่างที่ 2.11 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายต่อไปนี้

- 1) HA คือกรดอ่อนชนิดโมโนโปรติก
- 2)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
- 3)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- 4)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

วิธีทำ

- 1) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



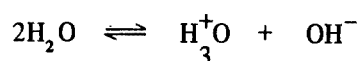
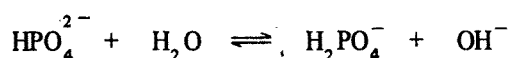
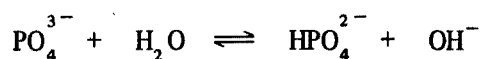
เทอมที่รับโปรตอนคือ  $\text{H}_3\text{O}^+$  เทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนคือ  $\text{A}^-$  และ  $\text{OH}^-$

∴ PBE คือ

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

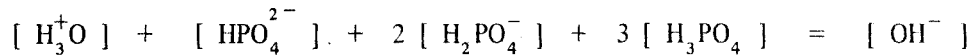
สมการ PBE สำหรับสารละลายชนิดนี้ถ้าพิจารณาเปรียบเทียบกับสมการ CBE จะพบว่า มีสมการเหมือนกัน

- 2) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ

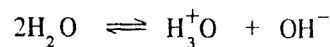
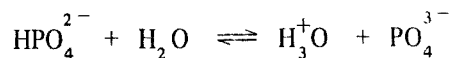
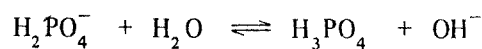


จากสมการทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายพิจารณาได้ว่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  และ  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  คือเทอมที่ได้จากการรับโปรตอน ซึ่ง  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  เกิดจากการรับโปรตอนเพียงตัวเดียว  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  เกิดจากการรับโปรตอน 2 ตัว และ  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  เกิดจากการรับโปรตอน

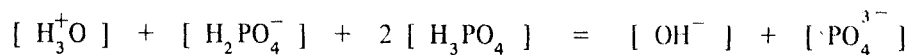
3 ตัว และเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนคือ  $[\text{OH}^-]$  เพียงเทอมเดียว ดังนั้นสมการโปรตอนสมดุลคือ



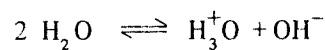
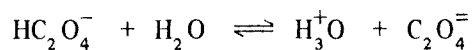
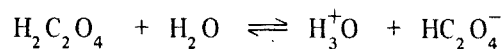
3) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



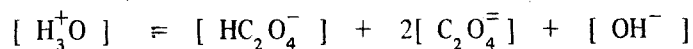
∴ PBE คือ



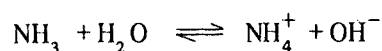
4) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดในสารละลายคือ

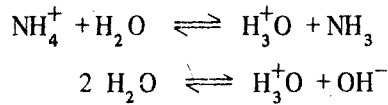


∴ PBE คือ



ถ้าพิจารณาสมการ PBE ของสารละลาย  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  นี้พบว่าจะเหมือนกับสมการ CBE ตัวอย่างที่ 2.12 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายผสมของ  $\text{NH}_3$  กับ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายทั้งหมดคือ





∴ PBE คือ

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

### หลักการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด

ในการคำนวณเกี่ยวกับสมดุลทางเคมีต่าง ๆ เช่น ผลคูณการละลาย (Solubility product), ค่าคงที่ของสมดุลกรด-เบส (acid-base equilibrium constant), ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (formation constant) หรือสมการทางเคมีทั่ว ๆ ไป เมื่อคำนวณถึงขั้นสุดท้ายจะได้สมการทางพีชคณิตในรูปต่าง ๆ บางสมการถ้าคำนวณหาคำตอบโดยวิธีตรง จะทำให้การคำนวณยุ่งยากและเสียเวลาโดยไม่จำเป็น จะมีวิธีลัดที่ทำให้การคำนวณง่ายขึ้น และคำตอบไม่ผิดพลาดไปจากความเป็นจริงมากนัก 3 วิธีคือ

#### 1. วิธีการตัดค่าที่น้อยทิ้ง (Method of neglecting small quantity)

วิธีการนี้เป็นการตัดเทอมที่มีค่าน้อยมาก ๆ ทิ้งไปเพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นดังตัวอย่าง ถ้าสมการที่ต้องการแก้ อยู่ในรูป

$$x^2 (x + a) = K \quad \dots \dots (2.54)$$

หรือ

$$x(x + a)^2 = K \quad \dots \dots (2.46)$$

เมื่อพิจารณาได้แล้วว่าเทอมไหนมีค่าน้อยมากให้ตัดเทอมนั้นทิ้ง แล้วค่อยดำเนินการคำนวณหาผล

กรณีที่ 1 ถ้า  $a \gg x$  ในสมการ(2.45) ให้ตัดค่า  $x$  ในวงเล็บทิ้งได้

$$\begin{aligned} x^2 (x + a) &= K \\ x^2 (a) &= K \\ x &= \sqrt{\frac{K}{a}} \end{aligned}$$

ในสมการที่ (2.46) จะได้

$$\begin{aligned} x(x+a)^2 &= -K \\ x(a)^2 &= K \\ x &= K/a^2 \end{aligned}$$

กรณีที่ 2 ถ้า  $x \gg a$  ในสมการ (2.45) ให้ตัดค่า  $a$  ในวงเล็บออกได้

$$\begin{aligned} x^2(x+a) &= K \\ x^3 &= K \\ x &= \sqrt[3]{K} \end{aligned}$$

ในสมการที่ (2.46) จะได้

$$\begin{aligned} x(x+a)^2 &= K \\ x(x)^2 &= K \\ x &= \sqrt[3]{K} \end{aligned}$$

ในการคำนวณเมื่อได้คำตอบแล้ว ควรนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกัน ในกรณีที่ 1  $x$  ที่หาได้เมื่อเทียบกับ  $a$  แล้วต้องน้อยกว่ากันมากจริง และในกรณีที่ 2  $x$  ที่หาได้เมื่อเทียบกับ  $a$  แล้วต้องมากกว่ากันมากจริง ผลที่ได้ไม่ควรขัดแย้งกับสมมุติฐานที่ใช้ ตัวอย่างที่ 2.13 จงแก้สมการหาค่า  $x$

$$\frac{x(0.0100 + x)}{(0.0100 - x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ ถ้าใช้สมมุติฐานกรณีที่ 1  $a \gg x$  ดังนั้น  $x$  ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned} x \cdot \frac{0.0100}{0.0100} &= 1.8 \times 10^{-5} \\ x &= 1.8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบค่า  $x$  กับ 0.0100 จะเห็นว่าค่า  $x$  น้อยกว่ามากจริง ดังนั้นคำตอบที่ได้ถือว่าใช้ได้

ถ้าลองใช้สมมติฐานกรณีที่ 2  
 $a \ll x$  ดังนั้น  $a$  ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$x \left[ \frac{+x}{-x} \right] = 1.8 \times 10^{-5}$$

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

จะเห็นได้ว่าค่า  $x$  ไม่ได้มากกว่าค่า  $a$  เพราะฉะนั้นการใช้สมมติฐานนี้ไม่ถูกต้อง ต้องใช้ในกรณีที่ 1

## 2. วิธีการประมาณอย่างต่อเนื่อง (Method of Successive Approximation)

ในกรณีที่ใช้วิธีที่ 1 (วิธีการตัดค่าที่น้อยทิ้ง) แล้วปรากฏว่าคำตอบที่ได้  $x$  ไม่ได้ต่างจาก  $a$  มากนัก คำตอบที่ได้ก็จะเป็นค่าประมาณไม่ถูกต้องเราสามารถหาคำตอบให้ถูกต้องได้ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 2.14 จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของ  $x$  ซึ่งไม่เป็นค่าลบจากสมการ

$$\frac{x(0.0100 + x)}{(0.0100 - x)} = 0.00050$$

วิธีทำ

การประมาณครั้งที่ 1 (first approximation)  $0.0100 \gg x_1$   $x_1$  ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$x_1 \frac{(0.0100)}{(0.0100)} = 0.00050$$

$$x_1 = 0.00050$$

จะเห็นว่า  $0.0100 > x_1 (= 0.00050)$  จริงแต่ไม่ได้มากกว่ามาก ๆ ดังนั้นคำตอบ  $x_1$  จึงเป็นค่าประมาณ ต้องหาคำตอบที่ถูกต้องต่อไปอีก

การประมาณครั้งที่ 2 (Second approximation) แทนค่า  $x_1$  ลงในสมการ

$$\frac{(0.0100 + 0.00050)}{(0.0100 - 0.00050)} = 0.00050$$

$$x_2 = 0.00045$$



**การประมาณครั้งที่ 3 (Third approximation)**

$$x_3 \frac{(0.0100 + 0.00045)}{(0.0100 - 0.00045)} = 0.00050$$

$$x_3 = 0.00046$$

**การประมาณครั้งที่ 4 (Fourth approximation)**

$$x_4 \frac{(0.0100 + 0.00046)}{(0.0100 - 0.00046)} = 0.0005$$

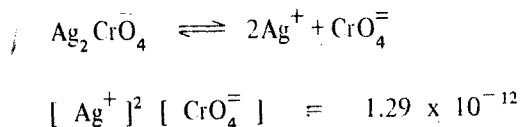
$$x_4 = 0.00046$$

จะได้  $x_3 = x_4$  แสดงว่าคำตอบที่ถูกต้องของ  $x$  คือ

$$x = 0.00046$$

**ตัวอย่างที่ 2.14** จงคำนวณหาการละลายของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ในสารละลาย  $0.00030 \text{ M K}_2\text{CrO}_4$  ที่  $25^\circ\text{C}$ .

**วิธีทำ**



ให้  $S$  = การละลายเป็นโมลาร์ของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ใน  $0.00030 \text{ M K}_2\text{CrO}_4$

$$[\text{Ag}^+] = 2S$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S + 0.00030$$

$$(2S)^2 (S + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

**การประมาณครั้งที่ 1**  $0.00030 \gg S$

$$(2S_1)^2 (0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_1 = 0.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

จะเห็นว่า  $0.00030 > S_1$  ไม่มากนัก

การประมาณครั้งที่ 2 แทนค่า  $S = 0.33 \times 10^{-4}$

$$(2S_2)^2 (0.33 \times 10^{-4} + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_2 = 0.31 \times 10^{-4}$$

การประมาณครั้งที่ 3

$$(2S_3)^2 (0.31 \times 10^{-4} + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_3 = 0.31 \times 10^{-4}$$

$$S_2 = S_3$$

∴ การละลายเป็นโมลาร์ของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 0.31 \times 10^{-4} \text{ M}$

### 3. วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด (Trial and error method)

บางกรณีการใช้วิธีของการประมาณอย่างต่อเนื่องอาจไม่สะดวก สามารถใช้วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาดแทนได้ ทำได้โดยทำให้สมการมีค่าเท่ากับศูนย์

$$f(x) = 0$$

แล้วทดลองแทนค่า  $x$  ต่าง ๆ ลงในสมการ จนได้สมการมีค่าเท่ากับ 0 ค่า  $x$  นั้นคือคำตอบ

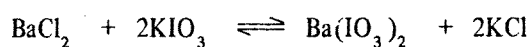
ตัวอย่างที่ 2.16 จงคำนวณหาการละลายของ  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  ในสารละลายที่เกิดจากการผสมกันของ 100 ลบ.ซม. 0.014 F  $\text{BaCl}_2$  กับ 100 ลบ.ซม. 0.030 F  $\text{KIO}_3$

วิธีทำ

$$\text{no.m-mole BaCl}_2 = 100 \times 0.014 = 1.4 \text{ มิลลิโมล}$$

$$\text{no.m-mole KIO}_3 = 100 \times 0.03 = 3 \text{ มิลลิโมล}$$

เมื่อนำ  $\text{BaCl}_2$  ผสมกับ  $\text{KIO}_3$  จะเกิด  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

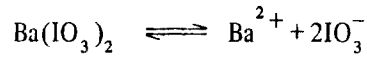


แสดงว่าในสารละลายผสมจะมี  $\text{KIO}_3$  อยู่มากเกินไป

$$\begin{aligned} \text{KIO}_3 \text{ ที่เหลืออยู่} &= 3.00 - (2 \times 1.4) \\ &= 0.2 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

เมื่อนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะมีปริมาตรรวม = 200 ลบ.ซม.

$$[ \text{KIO}_3 ] = \frac{0.2}{200} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ F}$$



สมมติให้  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  แยกตัวได้ = x F

$$[ \text{Ba}^{2+} ] = x$$

$$[ \text{IO}_3^- ] = 2x$$

แต่มี  $\text{KIO}_3$  เหลืออยู่อีก =  $1.0 \times 10^{-3}$

$$\therefore [ \text{IO}_3^- ] \text{ ทั้งหมด} = 2x + 1.0 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = [ \text{Ba}^{2+} ] [ \text{IO}_3^- ]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$x(2x + 1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ถ้าคำนวณโดยใช้วิธีที่ 1 ให้  $x \lll 1.0 \times 10^{-3}$

ดังนั้นค่า x ตัดทิ้งได้

$$x(1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$x = 1.57 \times 10^{-3}$$

เมื่อเปรียบเทียบค่า x กับค่า  $1.0 \times 10^{-3}$  จะพบว่าไม่ได้น้อยกว่ากันมากจริง ดังนั้น จะใช้วิธีนี้ในการแก้สมการไม่ได้ เราสามารถใช้วิธีการพยายามแก้ข้อผิดพลาดได้ดังนี้ จากสมการ

$$x(2x + 1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$\therefore x(2x + 1.0 \times 10^{-3})^2 - 1.57 \times 10^{-9} = 0$$

$$\text{สมมติให้ } x = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$9 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = 7.4 \times 10^{-9}$$

ซึ่งไม่เท่ากับ 0 แสดงว่า  $x \neq 1.0 \times 10^{-3}$

$$\text{สมมติให้ } x = 0.5 \times 10^{-3}$$

$$2 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = 0.4 \times 10^{-9}$$

$$\text{แสดงว่า } x \neq 0.5 \times 10^{-3}$$

$$\text{สมมติให้ } x = 0.4 \times 10^{-3}$$

$$1.3 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = -0.3 \times 10^{-9}$$

ค่า  $x$  ที่ได้น้อยกว่า 0 แสดงว่าค่า  $x$  จะอยู่ระหว่าง  $0.4 \times 10^{-3} - 0.5 \times 10^{-3}$   
ให้ลองพยายามแทนค่า  $x$  ระหว่าง 2 ค่านี้จะพบว่า

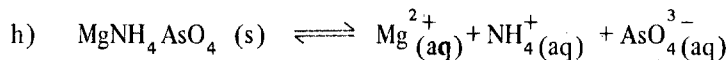
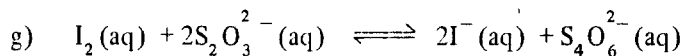
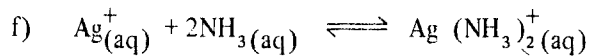
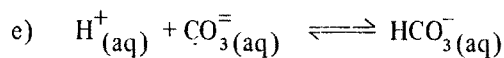
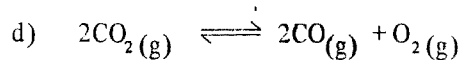
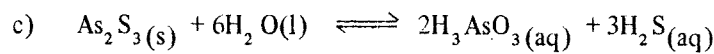
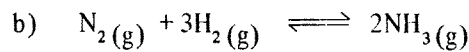
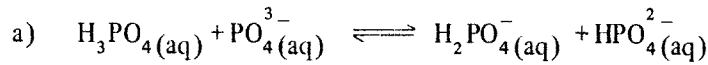
$$x = 0.44 \times 10^{-3}$$

---

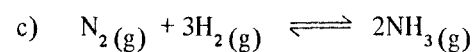
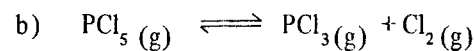
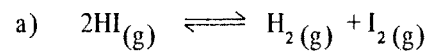
\*จากตัวอย่าง 2.15 และ 2.16 ต้องทำความเข้าใจเกี่ยวกับเรื่องการละลายของตะกอนใน  
บทที่ 6 ด้วยจึงจะทำให้เข้าใจโจทย์และการคำนวณของตัวอย่างได้ดี

## แบบฝึกหัดบทที่ 2

1) จงเขียนค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



2) ปฏิกิริยาต่อไปนี้ เป็นปฏิกิริยาของแก๊ส



จงอธิบายว่าสมดุลของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางใดเมื่อ

I) ปริมาตรของระบบลดลง และ II) ความดันทั้งหมดของระบบลดลง

3) ถ้าปฏิกิริยา  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ถึงสมดุล

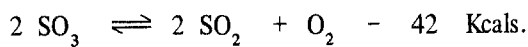
จงทำนายว่าจะมีผลเกิดขึ้นอย่างไรต่อความเข้มข้นของ  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$  เมื่อ

a) เติมน้ำของแข็ง  $\text{AgNO}_3$  ลงไปในสารละลาย

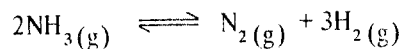
b) เติมน้ำ  $\text{NH}_3$  ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  กับเงินไอออน

c) เติมน้ำของแข็ง  $\text{NaI}$  ลงไปในสารละลาย ซึ่งจะทำให้เกิดตะกอน  $\text{AgI}$

- 4) จงพิจารณาระบบต่อไปนี้เมื่ออยู่ในสมดุล

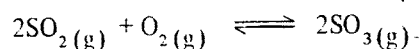


- จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม  $\text{O}_2$  ให้แก่ระบบ
  - จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม  $\text{SO}_3$  ให้แก่ระบบ
  - จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม  $\text{SO}_2$  ให้แก่ระบบ
  - จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่มความดันให้แก่ระบบ
  - จะเกิดผลอย่างไรถ้าลดอุณหภูมิของระบบ
- 5) ที่อุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$   $\text{ZnSO}_4$  ละลายได้ 4.2 กรัม ในน้ำ 100 กรัม และที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$   $\text{ZnSO}_4$  ละลายได้ 81 กรัม ในน้ำ 100 กรัม แสดงว่าการละลายของ  $\text{ZnSO}_4$  ในน้ำจะคายความร้อนหรือดูดความร้อน
- 6) การละลายของ  $\text{CdSO}_4$  ในน้ำที่  $0^\circ\text{C}$  มีค่ามากกว่าการละลายที่  $100^\circ\text{C}$  แสดงว่าการละลายของ  $\text{CdSO}_4$  ในน้ำเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนหรือดูดความร้อน
- 7) สารละลายชนิดหนึ่งเตรียมโดยใช้ 0.01 โมล ของ  $\text{NaHSO}_4$  ที่เป็นของแข็งและ 0.01 โมล ของ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ที่เป็นของแข็งทำเป็นสารละลายด้วย  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M HCl}$  จำนวน 1 ลบ.ตม. ที่สมดุลความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนจะมากกว่าหรือน้อยกว่า  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  สำหรับปฏิกิริยา  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  มีค่า  $K = 1.20 \times 10^{-2}$
- 8) ที่สมดุลของสารผสมที่  $377^\circ\text{C}$  สำหรับปฏิกิริยา



พบว่าในปริมาตร 1 ลบ.ตม. ประกอบด้วย 0.0100 โมลของ  $\text{NH}_3$  0.100 โมลของ  $\text{N}_2$  และ 0.162 โมลของ  $\text{H}_2$  จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลโดยใช้ความเข้มข้นโมลาร์ของปฏิกิริยานี้ (ตอบ 4.25)

- 9) ในปฏิกิริยาของแก๊สที่เกิดขึ้นดังนี้



ค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์มีค่าเท่ากับ 5,800 ที่ 600°C ถ้านำ 0.150 โมลของ  $\text{SO}_2$  และ 6.00 โมลของ  $\text{O}_2$  มาผสมกันในภาชนะที่มีปริมาตร 6 ลบ.ตม. จงหาความเข้มข้นของ  $\text{SO}_3$  ที่สมดุล (ตอบ 0.0247 M)

10) ถ้าความเข้มข้นที่สมดุลของ  $\text{SO}_3$  และ  $\text{SO}_2$  มีค่าเท่ากันในปฏิกิริยาของข้อ 9 ดังนั้น จะมีความเข้มข้นของ  $\text{O}_2$  เท่าไร (ตอบ  $1.72 \times 10^{-4}$  M)

11) ถ้าปฏิกิริยา  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  มีค่าคงที่ของสมดุลเป็น 0.0510 ที่ 320°K. จงคำนวณหาว่าจะมี  $\text{NO}_2$  กี่กรัมในสมดุลที่มี 10.0 กรัมของ  $\text{N}_2\text{O}_4$  ในปริมาตร 5.00 ลบ.ตม. (ตอบ 7.65 กรัม)

12) สมดุลของปฏิกิริยา  $2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$  มีค่าเท่ากับ  $1.00 \times 10^{-13}$  ที่ 1000°C. จงหาว่าในภาชนะที่มีปริมาตร 2 ลบ.ตม. และมี  $\text{H}_2$  1.00 โมล,  $\text{F}_2$  1.00 โมล ที่สมดุลจะมี HF อยู่กี่โมล (ตอบ  $3.16 \times 10^{-7}$ )

13) จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (mean activity coefficient) ของสารละลายของเกลือต่อไปนี้

- |                             |                                     |     |       |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----|-------|
| a) 0.0500 F                 | $\text{LiCl}$                       | ตอบ | 0.825 |
| b) 0.001667 F               | $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$         | ตอบ | 0.747 |
| c) 0.005000 F               | $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | ตอบ | 0.462 |
| d) 0.03333 F                | $\text{K}_2\text{HPO}_4$            | ตอบ | 0.587 |
| e) $6.677 \times 10^{-3}$ F | $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$        | ตอบ | 0.813 |

14) จงคำนวณหาค่าความแรงของไอออน ของสารละลายต่อไปนี้

- 0.05 M  $\text{KNO}_3$
- สารละลายผสมของ 0.05 M  $\text{KMnO}_4$  และ 0.01 M  $\text{NaNO}_3$
- สารละลายผสมของ 0.02 M  $\text{MgCl}_2$  0.01 M  $\text{NaCl}$  และ 0.03 M  $\text{ZnSO}_4$
- 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 0.01 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 0.01 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

- 15) จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของโซเดียมไอออนในสารละลายต่อไปนี้
- 0.01 M NaCl
  - สารผสมของ 0.02 M NaCl และ 0.03 M NaNO<sub>3</sub>
  - สารละลายผสมของ 0.05 M NaClO<sub>4</sub> และ 0.03 M HCl
- 16) จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย ( $f_{\pm}$ ) ของ 0.200 F CaCl<sub>2</sub> (ตอบ 0.161)
- 17) โดยการใช้สมการที่ 2.4, 2.5, 2.7 และตารางที่ 2.1 จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เฉลี่ย ( $f_{\pm}$ ) ของเกลือที่ละลายในสารละลายต่อไปนี้
- 0.0250 F CaI<sub>2</sub> ในน้ำ ตอบ 0.630
  - 0.00100 F BaCl<sub>2</sub> ในสารละลาย 0.0300 F KNO<sub>3</sub> ตอบ 0.708
  - 0.0050 F AlCl<sub>3</sub> ในสารละลาย 0.0100 F NaNO<sub>3</sub> ตอบ 0.603
  - 0.0150 F NaHCO<sub>3</sub> ในน้ำ ตอบ 0.884
  - 0.0300 F K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ในสารละลายผสมของ 0.100 F NaOH และ 0.200 F LiClO<sub>3</sub> ตอบ 0.242
- 18) จงสร้างสมการประจุสมดุล และมวลสมดุลของสารละลายต่อไปนี้
- |                                     |                        |                                                 |
|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| a) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | d) Ag <sub>2</sub> S   | g) H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| b) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | e) Mg(OH) <sub>2</sub> | h) NaHCO <sub>3</sub>                           |
| c) H <sub>2</sub> S                 | f) NH <sub>4</sub> Cl  | i) K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>              |
- 19) จงสร้างสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายต่อไปนี้
- |                                     |                                       |                                   |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| a) H <sub>2</sub> S                 | d) NH <sub>3</sub>                    | g) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | e) NH <sub>4</sub> Cl                 | h) HCOOH                          |
| c) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | f) CH <sub>3</sub> COONH <sub>3</sub> | i) KCN                            |



### 3 หน่วยทางเคมี CHEMICAL UNITS

#### หน่วยน้ำหนัก

โดยทั่วไปหน่วยน้ำหนักที่ใช้วัดมวลของสารในห้องปฏิบัติการ คือ หน่วยเมตริกซึ่งสามารถวัดน้ำหนักของสารเป็น กิโลกรัม (kg), กรัม (g), มิลลิกรัม (mg), ไมโครกรัม ( $\mu\text{g}$ ), นาโนกรัม (ng) หรือ พิโคกรัม (pg) ในการคำนวณทางเคมีสามารถทำให้การคำนวณง่ายขึ้น และสะดวกขึ้นถ้าใช้หน่วยน้ำหนักที่ได้จากอัตราส่วนของน้ำหนักของสารต่อน้ำหนักอะตอม หรือน้ำหนักโมเลกุลซึ่งเป็นหน่วยที่เรียกว่า กรัมอะตอม (a gram atomic weight, gaw), กรัมโมเลกุล (a gram molecular weight, mole), กรัมน้ำหนักสูตร (a gram formula weight, gfw) หรือ กรัมสมมูล (a gram equivalent weight, gmE) การที่เราสามารถทำการคำนวณทางเคมีได้ต้องมีความเข้าใจในความหมายของคำต่อไปนี้เป็นอย่างดี

1. น้ำหนักอะตอม (atomic weight) หมายถึงน้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่มีจำนวนอะตอมเท่ากับ  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว คือ ถ้าเราสามารถนับอะตอมได้จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัวแล้วนำมาชั่งน้ำหนักจะได้น้ำหนักที่เรียกว่า น้ำหนักอะตอมเช่น

Na จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว มีน้ำหนัก = 23 กรัม

O จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว มีน้ำหนัก = 16 กรัม

Cl จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว มีน้ำหนัก = 35.5 กรัม

ตัวเลข  $6.02 \times 10^{23}$  คือ ค่าอวอกราโด (Avogadro's Number)

2. กรัมอะตอม (a gram atomic weight, gaw)

หมายถึง หน่วยน้ำหนักของธาตุ ที่ 1 กรัมอะตอมของธาตุ จะมีค่าเท่ากับน้ำหนักอะตอมของธาตุนั้น เช่น 1 กรัมอะตอม (gaw) ของธาตุ O มีค่าเท่ากับ 16 กรัม ถ้า Oหนัก 32 กรัม จะมีน้ำหนักเท่ากับ  $\frac{32}{16} = 2$  กรัมอะตอม (gaw)

แสดงว่า  $\text{no.gaw} = \frac{\text{น.น.สาร (g)}}{\text{น้ำหนักอะตอม}}$

น้ำหนักอะตอม

๕. น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) หมายถึง น้ำหนักของสารต่าง ๆ ที่มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว คือ ถ้าเราสามารถนับโมเลกุลของสารได้จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว แล้วนำไปชั่งน้ำหนักจะได้น้ำหนักที่เรียกว่า น้ำหนักโมเลกุล เช่น

$H_2$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัวมีน้ำหนัก = 2 กรัม

$O_2$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัวมีน้ำหนัก = 32 กรัม

$Cl_2$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัวมีน้ำหนัก = 71 กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของสารสามารถคิดได้จากการนำน้ำหนักอะตอมของแต่ละธาตุในโมเลกุลมารวมกัน

#### 4. กรัมโมเลกุล (A gram molecular weight, gmw or mole)

หมายถึงหน่วยน้ำหนักของสาร ซึ่ง 1 โมล (mole) ของสารมีค่าเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของสารนั้น เช่น ออกซิเจน 1 โมล (mole) จะมีค่า = 32 กรัม หรือ คลอรีน ( $Cl_2$ ) หนัก 71 กรัม จะมีค่าเท่ากับ  $\frac{71}{71} = 1$  โมล

$$\text{no. moles} = \frac{\text{น.น.สาร (g)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล}}$$

$$\text{no. millimoles} = \frac{\text{น.น.สาร (mg)}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล}}$$

๕. น้ำหนักสูตร (Formula weight) หมายถึงน้ำหนักของสารประกอบต่าง ๆ ที่มีจำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว คือถ้าเราสามารถนับสารประกอบได้จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว แล้วนำมาชั่งจะได้น้ำหนักที่เรียกว่าน้ำหนักสูตร ซึ่งสามารถคิดได้จากการนำน้ำหนักอะตอมของธาตุต่าง ๆ ในสูตรเคมีของสารประกอบนั้นมารวมกัน เช่น

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว มีน้ำหนัก = 562.0 กรัม

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัว มีน้ำหนัก = 244 กรัม

$NaCl$  จำนวน  $6.02 \times 10^{23}$  ตัวมีน้ำหนัก = 58.5 กรัม

#### ๖. กรัมน้ำหนักสูตร (A gram formula weight, gfw)

หมายถึง หน่วยน้ำหนักของสารประกอบที่ 1 กรัม น้ำหนักสูตรจะมีค่าเท่ากับ น้ำหนักสูตรของสารประกอบนั้น เช่น  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  มีน้ำหนักสูตรเท่ากับ 562.0 กรัม แสดงว่า

1 กรัม น้ำหนักสูตร (gram-formula weight, gfw) ของ  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = 562.0 กรัม นั่นคือ

$$\text{no. gfw} = \frac{\text{น.น.สาร (g)}}{\text{น้ำหนักสูตร}} \quad \text{no. mgfw} = \frac{\text{น.น.สาร (mg)}}{\text{น้ำหนักสูตร}}$$

7. **น้ำหนักสมมูล** (equivalent weight) หมายถึง น้ำหนักของสารใด ๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไฮโดรเจน 1 กรัมอะตอม หรือน้ำหนักของสารใด ๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา (reacting cation) ชนิด ยูนิวาเลนต์ (univalent) 1 กรัมอะตอม หรือน้ำหนักสูตรหารด้วยออกซิเดชันสเตต (oxidation state) ที่เปลี่ยนไปในปฏิกิริยา รีดอกซ์<sup>(1)</sup> น้ำหนักสมมูลจะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา

8. **กรัมสมมูล** (a gram equivalent weight, gmE) หมายถึงหน่วยน้ำหนักของสารที่ 1 กรัมสมมูล มีค่าเท่ากับน้ำหนักสมมูลของสารนั้น เช่นออกซิเจน 1 กรัมสมมูลหนักเท่ากับ 8 กรัม, NaCl 1 กรัมสมมูลหนัก 58.5 กรัมหรือออกซิเจนหนัก 16 กรัมมีค่าเท่ากับ 2 กรัมสมมูล (gmE) นั่นคือ

$$\text{no. gmE} = \frac{\text{น.น.สาร (g)}}{\text{น้ำหนักสมมูล (eq. wt)}}$$

$$\text{no. mgmE} = \frac{\text{น.น.สาร (mg)}}{\text{น้ำหนักสมมูล (eq. wt)}}$$

**ตัวอย่างที่ 3.1** สารไฮโดรเจนหนัก 25.0 กรัมมีค่าอย่างไร  
วิธีทำ

$$\text{H}_2 \text{ 25.0 กรัม} = \frac{25.0}{2.016} = 12.4 \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ 25.0 กรัม} &= 12.4 \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= 7.47 \times 10^{24} \text{ โมเลกุล} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 3.2** สารตัวอย่าง NaCl หนัก 25.0 กรัมมีค่าที่เท่าของน้ำหนักสูตร  
วิธีทำ

$$\text{NaCl 25.0 กรัม} = \frac{25.0}{58.44} = 0.428 \text{ gfw.}$$

(1) ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 7 เรื่องการคำนวณของวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Calculation) หน้า 245

## หน่วยปริมาตร

หน่วยปริมาตรที่ใช้ในการคำนวณทางเคมีวิเคราะห์คือ

1. ลิตร (liter) หมายถึง ปริมาตรที่มีขนาดเท่ากับน้ำบริสุทธิ์หนัก 1 กิโลกรัมที่อุณหภูมิที่น้ำมีความหนาแน่นมากที่สุดคือ  $3.98^{\circ}\text{C}$  และมีความดัน 1 บรรยากาศ

2. มิลลิลิตร (milliliter) มีค่าเป็นหนึ่งส่วนพัน ( $\frac{1}{1000}$ ) เท่าของปริมาตร 1 ลิตร ใช้กันมากในการคำนวณทางเคมีในกรณีที่หน่วยลิตรมีขนาดใหญ่เกินไป

เนื่องจากหน่วยลิตรหรือมิลลิลิตร จะมีขนาดของปริมาตรแตกต่างกัน ถ้าวัดจากน้ำหนักที่วัดได้ที่อุณหภูมิและความดันที่ต่างกัน จึงมีหน่วยวัดปริมาตรอีกชนิดหนึ่งที่สามารถวัดปริมาตรได้เท่ากันตลอดไม่ว่าอุณหภูมิหรือความดันจะเปลี่ยนไปคือ หน่วยลูกบาศก์เซนติเมตร (cubic centimeter,  $\text{cm}^3$ ) หน่วย  $\text{cm}^3$  มีค่าใกล้เคียงกับหน่วย มิลลิลิตร ( $1 \text{ มล.} = 1.00028 \text{ cm}^3$ ) ดังนั้นในการคำนวณทางเคมีสามารถใช้ทั้งสองหน่วยแทนกันได้โดยไม่ทำให้ผลการคำนวณผิดพลาดมากนัก ในปัจจุบันได้ตกลงกันในกลุ่มนักเคมีให้ใช้หน่วยปริมาตรเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร ( $\text{cm}^3$ ) ทั้งหมดซึ่งเป็นหน่วยที่เรียกว่า SI unit (International System of Units) สำหรับปริมาตรเป็นลิตรให้ใช้ลูกบาศก์เดซิเมตร ( $\text{dm}^3$ )

## หน่วยความเข้มข้น

ความเข้มข้นของสารละลายสามารถรายงานได้หลายแบบ แล้วแต่ความต้องการของผู้ทดลอง หรือประเภทของงานวิเคราะห์ โดยปกติงานทางด้านการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะรายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง ถ้าเป็นการวิเคราะห์แบบปริมาตรวิเคราะห์จะรายงานผลในหน่วยความเข้มข้น โมลาริตี, ฟอร์มแมลิตี หรือ นอร์แมลิตี ถ้าเป็นงานวิเคราะห์โดยเครื่องมือส่วนใหญ่จะรายงานผลเป็น ppm ถ้าเป็นงานวิเคราะห์ภายในห้องปฏิบัติการตามโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ จะรายงานในรูปของไตเตอร์ของสารละลาย ดังจะได้กล่าวรายละเอียดของหน่วยความเข้มข้นชนิดต่าง ๆ ข้างล่างนี้

1. โมลาริตี (Molarity, M) คือหน่วยความเข้มข้นของสารที่หมายถึงจำนวนโมล ของสารประกอบที่มีอยู่ในสารละลาย ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เดซิเมตรหรือจำนวนมิลลิโมลของสารประกอบที่มีอยู่ในสารละลาย 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นโมลาริตี จะเรียกว่าสารละลายโมลาร์ (molar solution)

$$M = \frac{\text{no.mole}}{\text{dm}^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{\text{no.gmw}}{\text{dm}^3}$$

$$M = \frac{no. \text{ millimole}}{V_{soln} \text{ (dm}^3\text{)}}$$

$$M = \frac{n \text{ (จำนวนโมล)}}{V_{soln} \text{ (dm}^3\text{)}}$$

) หรือ

$$M = \frac{no. \text{ millimole}}{cm^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{no. \text{ mgmw}}{cm^3}$$

2. ฟอर्मลิตี (Formality, F) คือหน่วยความเข้มข้นของสารที่หมายถึงจำนวนกรัมน้ำหนักสูตร (gfw) ของสารที่มีอยู่ในสารละลายปริมาตร 1 ลบ.ดม. หรือจำนวน mgfw ของสารในสารละลาย 1 ลบ.ซม. สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นฟอर्मลิตีจะเรียกว่าสารละลายฟอर्मลิตี (formal solution)

$$F = \frac{no. \text{ gfw}}{dm^3} \quad \text{หรือ} \quad F = \frac{no. \text{ mgfw}}{cm^3}$$

จากความหมายของคำว่าโมล, gfw, โมลาริตี, ฟอर्मลิตี เมื่อพิจารณาแล้วจะเห็นได้ว่าโมลกับ gfw หรือโมลาริตี กับ ฟอर्मลิตี มีความคล้ายคลึงกันมาก โดยทั่วไปแล้ว ถ้าไม่คำนึงถึงการละลายของสารประกอบจะทำให้สารประกอบนั้นแตกตัวเป็นไอออน คือดูในลักษณะที่เป็นสารประกอบในรูปของของแข็ง จะเห็นว่า โมล กับ gfw และ โมลาริตี กับ ฟอर्मลิตี ก็คือความหมายเดียวกัน แต่ถ้าหากว่าสารประกอบเมื่อละลายน้ำแล้ว เกิดการแตกตัวก็จะทำให้โมลาริตี มีความหมายแตกต่างไปจากฟอर्मลิตี เช่น

$$1) \text{ NaCl } \text{หนัก } 5.844 \text{ กรัม มีค่าเท่ากับ } \frac{5.844}{58.44} = 0.1 \text{ gfw} \quad \text{ในกรณีที่เราพิจารณาถึงว่า NaCl}$$

นี้อยู่ในรูปที่เป็นสารประกอบของแข็งแล้ว NaCl จำนวน 5.844 กรัมนี้จะมีค่าเท่ากับ 0.1 โมล แต่ถ้านำ NaCl นี้มาละลายเป็นสารละลายแล้วจะพบว่า NaCl สามารถแตกตัวได้  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ทั้งหมด ซึ่งอาจกล่าวได้ว่ามีจำนวน NaCl เท่ากับ 0.1 gfw แต่จะกล่าวว่ามี NaCl เท่ากับ 0.1 โมลไม่ได้ ถ้าจะกล่าวให้ถูกต้องแล้ว ควรกล่าวว่าในสารละลายมี  $\text{Na}^+ = 0.1$  โมล,  $\text{Cl}^- = 0.1$  โมล และ  $\text{NaCl} = 0$  โมล กล่าวคือ ในสารละลาย NaCl จะไม่มีจำนวนโมลของ NaCl อยู่เลย

2) สารละลายที่ประกอบด้วย 1 กรัมหนักสูตร (gfw) ของกรดออกซาลิก ( $90.04 \text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) เมื่อละลายน้ำแล้วทำเป็นสารละลายที่มีปริมาตร 1,000 ลบ.ซม. สารละลายนี้

จะมีความเข้มข้นเท่ากับ 1.00 F ของ  $H_2C_2O_4$  แต่เนื่องจาก กรดออกซาลิก สามารถแตกตัวได้ 22% ดังนั้นสปีชีส์ของ  $H_2C_2O_4$  จะมีความเข้มข้นเท่ากับ 0.78 M เท่านั้น

สัญลักษณ์ที่ใช้แทนความเข้มข้นโมลาร์ หรือ ฟอว์แมล คือ  $C_x$  หรือ ใช้เครื่องหมายวงเล็บใหญ่ [ x ]

เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่ในทางเคมีวิเคราะห์เป็นสารที่เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวได้หมด 100% จึงทำให้ไม่เกิดปัญหาที่ต้องคำนึงถึงการแตกตัว ดังนั้นการใช้หน่วยของความเข้มข้น โมลาริตี และ ฟอว์แมลิตี บางครั้งคล้ายคลึงกันถึงแม้ว่าจะสับสนกันบ้างก็ไม่เกิดปัญหาในการคำนวณ

จากความหมาย หรือนิยามที่กล่าวข้างต้นทำให้สรุปสูตรเพื่อสะดวกในการคำนวณได้ดังนี้

	$(dm^3) (M)$	= no. moles
หรือ	$(dm^3) (F)$	= no. gfw
	$(cm^3) (M)$	= no. m moles
หรือ	$(cm^3) (F)$	= no. mgfw
	(no. moles) (M.W.)	= g
	(no. mmoles) (M.W.)	= mg
	(no. gfw) (fw.)	= g
	(no. mgfw) (fw.)	= mg
นั่นคือ	$(dm^3) (M) (M.W.)$	= g
	$(cm^3) (M) (M.W.)$	= mg
	$(dm^3) (F) (fw)$	= g
	$(cm^3) (F) (fw)$	= mg

**ตัวอย่างที่ 3.3** จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์และฟอว์แมลของสารละลาย

ก) สารละลายที่มี 2.30 กรัมของ เอทานอล (ethanol, gfw 46.1) ใน 3.50 ลบ.ดม. โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

ข) สารละลายที่ประกอบด้วย 285 มิลลิกรัมของกรดไตรคลอโรแอซิดิก,  $Cl_3CCOOH$  (gfw = 163) ในสารละลายของน้ำ 10.0 ลบ.ซม. (สมมุติว่ากรดนี้สามารถแตกตัวได้ 73% ในสารละลายของน้ำ)

**วิธีทำ**

$$n) F = \frac{2.30}{46.1} \times \frac{1}{3.50} = 0.0143 \text{ gfw/dm}^3$$

สารละลายของเอทานอลในน้ำไม่แตกตัวเมื่อละลายแล้วยังคงอยู่ในรูปของ  $C_2H_5OH$

นั่นคือ

$$M = \frac{2.30}{46.1} \times \frac{1}{3.50} = 0.0143 \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

ข) เนื่องจากกรด  $Cl_3CCOOH$  แตกตัวได้ 73% แสดงว่าในสารละลายจะมีปริมาณของ  $Cl_3CCOOH$  ลดลงเหลือเท่ากับ  $285 \times 0.27$  มิลลิกรัม

$$M_{Cl_3CCOOH} = \frac{(285 \times 0.27) \times 1}{163 \times 10.0} = 0.0472 \text{ มิลลิโมลต่อ ลบ.ตม. หรือ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$F = \frac{285}{163} \times \frac{1}{10}$$

$$= 0.175 \text{ mgfw/cm}^3 \text{ หรือ gfw/dm}^3$$

สำหรับความเข้มข้นโมลาร์ของ  $[H_3O^+]$  และ  $[Cl_3CCOO^-]$  ที่ได้จากการแตกตัว จะมีค่าเท่ากัน และมีค่าเท่ากับ  $0.175 - 0.0472 = 0.128$  มิลลิโมลต่อ ลบ.ตม.

ตัวอย่างที่ 3.4 จงอธิบายการเตรียม 0.100 F  $Na_2CO_3$  จำนวน 2 ลูกบาศก์เดซิเมตรจากของแข็ง  $Na_2CO_3$  ที่บริสุทธิ์

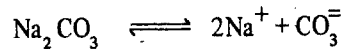
**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \text{no. gfw } Na_2CO_3 \text{ ที่ต้องใช้} &= 0.100 \times 2 \\ &= 0.200 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของ } Na_2CO_3 = 0.200 \times 106 = 21.2 \text{ กรัม}$$

วิธีการเตรียมให้น้ำของแข็ง  $Na_2CO_3$ หนัก 21.2 กรัม ละลายด้วยน้ำจนได้ปริมาตรเป็น 2 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ตัวอย่างที่ 3.5 จงอธิบายการเตรียม 2.00 ลบ.คม.ของ 0.100 M Na<sup>+</sup> จาก Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ที่บริสุทธิ์  
วิธีทำ



แสดงว่า Na<sup>+</sup> จำนวน 2 โมลแตกตัวมาจาก Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> จำนวน 1 โมล

∴ ถ้าต้องการ Na<sup>+</sup> จำนวน 2.00 × 0.100 โมล ต้องใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> จำนวน

$$\frac{2.00 \times 0.100 \text{ โมล}}{2}$$

2

$$\text{จำนวนกรัม Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2.00 \times 0.100 \times 106}{2}$$

$$= 10.6 \text{ กรัม}$$

วิธีการเตรียมทำได้โดยละลาย Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10.6 กรัม ในน้ำให้มีปริมาตร 2.00 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ตัวอย่างที่ 3.6 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O หนัก 4.57 กรัม (gfw = 244) ละลายในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 250 ลบ.ซม. โดยใช้ขวดเตรียมสารละลายมาตรฐาน (Volumetric flask) จงหาความเข้มข้นเป็นฟอร์มแมล ของ BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O และ Cl<sup>-</sup>

วิธีทำ

$$\text{no. mgfw BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{4.57}{244} \times 10^3 = 18.73$$

$$F \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{18.73}{250} = 0.0749 \text{ มิลลิโมลต่อ ลบ.ซม.}$$

จากสูตรของ BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O แสดงว่า BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 1 gfw ให้ Cl<sup>-</sup> จำนวน 2gfw

$$\text{no. gfw Cl}^- = 2 \text{ no.gfw BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{หรือ } F \text{ Cl}^- = 2 F \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$= 2 \times 0.0749$$

$$= 0.1498 \text{ มิลลิโมลต่อ ลบ.ซม.}$$

3. โมแลลิตี (Molality, m) คือหน่วยความเข้มข้นที่แสดงในเทอมของจำนวนโมลของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลาย (solvent) หนึ่งกิโลกรัม (ไม่ใช่สารละลาย) สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นโมแลลิตี จะเรียกว่าสารละลายโมแลล (Molal solution)



$$m = \frac{n \text{ (จำนวนโมลของตัวถูกละลาย)}}{K \text{ (กิโลกรัมของตัวทำละลาย)}}$$

ไม่มีสัญลักษณ์ที่ใช้แทนความเข้มข้นโมแลลิตี ซึ่งต่างจากโมลาริตีที่สามารถใช้  $C_x$  หรือ  $[X]$  แทนได้

เพราะว่าความเข้มข้นโมแลลิตีมีความหมายขึ้นอยู่กับมวลของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นที่ต้องใช้เครื่องมือในการวัดปริมาตร เช่น บิวเรตปิเปต และขวดวัดปริมาตรหน่วยโมแลลิตีจะใช้กับงานที่ต้องการความถูกต้องสูง ๆ เพราะการใช้เครื่องชั่งสามารถชั่งได้ละเอียดถึง 0.01 มิลลิกรัม ซึ่งทำให้เกิดความไม่แน่นอนขึ้นเพียง 1 ส่วนใน 100,000 ส่วน ต่อการชั่งสารที่มีน้ำหนัก 1 กรัม ในขณะที่การใช้เครื่องแก้วในการวัดปริมาตรจะมีความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยกว่า 1 ส่วน ใน 1,000 ส่วน หรือความถูกต้องมากกว่า 99.9% ซึ่งเป็นความถูกต้องที่น้อยกว่าหน่วยโมแลลิตี คุณสมบัติที่ดีของหน่วยโมแลลิตีอีกข้อหนึ่งคือ ปริมาณของสารละลายไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความเข้มข้นจะคงที่ตลอดทุก ๆ ความเข้มข้น ในขณะที่ความเข้มข้นโมลาริตีจะลดลง 1 ส่วนใน 1,000 ส่วน สำหรับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุก ๆ 4°C เพราะปริมาตรของสารละลายขยายมากขึ้นตามอุณหภูมิ แต่สำหรับความสะดวกในการเตรียมสารละลายให้มีหน่วยความเข้มข้นเป็นโมลาริตีจะสะดวกกว่าหน่วยความเข้มข้นโมแลลิตี ดังนั้นงานเคมีวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปจึงเหมาะกับการใช้หน่วยโมลาริตีมากกว่า เราสามารถคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโมลาริตีกับโมแลลิตีได้ดังนี้ ถ้ามีสารละลายของตัวถูกละลาย  $x$  ถูกเตรียมเป็นความเข้มข้นโมลาริตี จะได้

$$C_x = \frac{n_x \text{ (moles)}}{V_{sol}^n \text{ (dm}^3\text{)}} \dots \dots (3.1)$$

ความหนาแน่นของสารละลาย คือ  $d$

$$d \text{ (kg/dm}^3\text{)} = \frac{\text{mass of solution}}{V_{sol}^n} \dots \dots (3.2)$$

$$V_{sol}^n = \frac{\text{mass of solution}}{d} \dots \dots (3.3)$$

แทนค่าสมการที่ 3.3 ลงใน 3.1 จะได้

$$C_x = \frac{n_x \cdot d}{\text{mass of solution}}$$

$$= \frac{n_x \cdot d}{\text{mass of solvent} + \text{mass of x}} \dots \dots (3.4)$$

$$C_x = \frac{n_x \cdot d}{\text{mass of solvent} + \text{mass of x}} \frac{\text{mass of solvent}}{\text{mass of solvent}}$$

$$= \frac{\frac{n_x \cdot d}{\text{mass of solvent}}}{\frac{\text{mass of solvent}}{\text{mass of solvent}} + \frac{\text{mass of x}}{\text{mass of solvent}}}$$

$$= \frac{m_x \cdot d}{1 + \frac{m_x \cdot \text{M.W.}_x}{1000}} \dots \dots (3.5)$$

ในเมื่อ mass of x ก็คือ  $\frac{n_x \cdot \text{M.W.}_x}{1000}$  กิโลกรัม

นั่นคือถ้ากำหนดค่าความหนาแน่นของสารละลายมาให้เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมแลลิตีจากความเข้มข้นโมลาริตีได้ จากสมการที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์อย่างเห็นได้ชัดว่าถ้าสารละลายเจือจางเข้าใกล้ศูนย์ (infinity dilution) เราจะได้  $C_x \rightarrow m_x \cdot d$  ในสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายความหนาแน่นของน้ำมีค่าเท่ากับ 0.997 กรัม/ลบ.ซม. ที่ 25 องศาเซลเซียส ดังนั้นในสารละลายของน้ำที่เจือจางมาก ๆ ค่าความเข้มข้นโมลาริตีจะมีค่าเท่ากับโมแลลิตี

**ตัวอย่างที่ 3.7** ความหนาแน่นของสารละลายแอมโมเนีย 28% มีค่าเท่ากับ 0.900 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายเป็นโมแลลิตีและโมลาริตี  
วิธีทำ

$$m_x = \frac{n_x \text{ (moles of NH}_3\text{)}}{K \text{ (kilograms of H}_2\text{O)}}$$

$$= \frac{\frac{28}{17}}{\frac{100 - 28}{1000}} = 22.9$$

ความเข้มข้นโมแลลิตีของสารละลายแอมโมเนีย 28% = 22.9 โมแลล

จากสมการที่ 3.5

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{m_x d}{1 + \frac{m_x M.W._x}{1000}} \\ &= \frac{22.9 \times 0.900}{1 + \frac{22.9 \times 17}{1000}} \\ &= \frac{20.61}{1.389} \\ &= 14.8 \text{ โมลาร์} \end{aligned}$$

4. นอร์แมลิตี (Normality, N) คือ หน่วยความเข้มข้นของสารที่หมายถึง จำนวนกรัมสมมูล (no. gmE) ของสารที่มีอยู่ในสารละลาย 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร หรือจำนวน มิลลิกรัมสมมูล (no. mgmE) ของสารในสารละลาย 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สารละลายที่มีหน่วย ความเข้มข้นเป็นนอร์แมลิตีจะเรียกว่าสารละลายนอร์แมล (normal solution)

$$N = \frac{\text{no. gmE}}{\text{dm}^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{\text{no. eq.wt}}{\text{dm}^3}$$

หรือ

$$N = \frac{\text{no. mgmE}}{\text{cm}^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{\text{no. meq}}{\text{cm}^3}$$

ตัวอย่างที่ 3.8 จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมสมมูล (no. meq) ของ คลอร์ไเดน  $C_{10}H_6Cl_8$  (gfw = 410) ในยาฆ่าแมลงที่บริสุทธิ์หนัก 0.500 กรัม โดย  $Cl^-$  ที่มีอยู่ใน คลอร์ไเดน 1

gfw นั้นสามารถถูกไทเทรตด้วย  $\text{Ag}^+$  1 gfw

วิธีทำ การที่คลอไรด์เงิน 1 gfw สามารถทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 gfw ของแคโทไอออนที่เกิดปฏิกิริยา  $\text{Ag}^+$  แสดงว่า

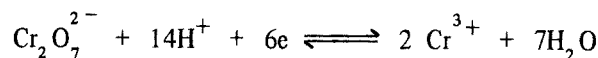
$$\begin{aligned} \text{eq.wt } \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8 &= \text{gfw. } \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8 = 410 \\ \text{no meq } \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8 &= \frac{\text{wt } \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8 \text{ (mg)}}{\text{eq.wt.}} \\ &= \frac{0.500 \times 10^3}{410} \\ &= 1.22 \text{ มิลลิกรัมสมมูล} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.9 จำนวนมิลลิกรัมสมมูลในการไทเทรตที่ต้องการ 27.3 ลบ.ซม.ของ 0.200 N  $\text{KMnO}_4$  มีค่าเท่าไร

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{no.meq } \text{KMnO}_4 &= 27.3 \times 0.200 \\ &= 5.46 \text{ มิลลิกรัมสมมูล} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.10 จงหาน้ำหนักของสารปฏิกิริยา  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (gfw = 294.2) ที่ต้องการใช้ในการเตรียม 0.1200 N จำนวน 2 ลูกบาศก์เดซิเมตร โดยที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการนำไปใช้ในการไทเทรต คือ



วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{no.meq } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 &= \text{cm}^3 \times \text{N} \\ &= 2000 \times 0.1200 \\ &= 240 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของ } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ที่ต้องใช้} = 240 \times \frac{294.2}{6} \times 10^{-3} = 11.77 \text{ กรัม}$$

ตารางที่แสดงต่อไปนี้เป็นตารางสรุปหน่วยน้ำหนักและหน่วยความเข้มข้นทางเคมีตามที่ได้อธิบายรายละเอียดมาแล้ว

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงหน่วยน้ำหนักทางเคมี

หน่วยเคมี	หน่วยกรัม น้ำหนักของ	วิธีการหาจำนวน หน่วยน้ำหนัก
Formula weight (fw)	gfw	$\text{no.gfw} = \frac{\text{gram of substance}}{\text{fw}}$
milliformula weight (mfw)	$\frac{\text{gfw}}{1000}$	$\text{no.mgfw} = \frac{\text{gram of substance}}{\text{fw}/1000}$
mole	gmw	$\text{no.mole} = \frac{\text{gram of species}}{\text{M.W.}}$
Millimole	$\frac{\text{gmw}}{1000}$	$\text{no.mmole} = \frac{\text{gram of species}}{\text{M.W.}/1000}$
Equivalent (eq)	eq.wt.	$\text{no.eq.wt.} = \frac{\text{gram of substance}}{\text{eq.wt.}}$
milliequivalent (meq)	$\frac{\text{eq.wt.}}{1000}$	$\text{no.meq} = \frac{\text{gram of substance}}{\text{eq.wt.} / 1000}$

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงหน่วยความเข้มข้นทางเคมี

หน่วยความเข้มข้น	คำนวณความเข้มข้น จากจำนวนหน่วยน้ำหนัก	คำนวณความเข้มข้น จากน้ำหนัก
Formality, <i>F</i>	$F = \frac{\text{no.gfw}}{\text{dm}^3}$ $= \frac{\text{no.mgfw}}{\text{cm}^3}$	$F = \frac{\text{gram solute}}{\text{dm}^3 \times \text{fw}}$ $= \frac{\text{gram solute}}{\text{cm}^3 \times \text{fw}/1000}$
Molarity, <i>M</i>	$M = \frac{\text{no.mole}}{\text{dm}^3}$ $= \frac{\text{no.mmole}}{\text{cm}^3}$	$M = \frac{\text{gram solute}}{\text{dm}^3 \times \text{M.W.}}$ $= \frac{\text{gram solute}}{\text{cm}^3 \times \text{M.W.}/1000}$
Normality, <i>N</i>	$N = \frac{\text{no.eq.wt}}{\text{dm}^3}$ $= \frac{\text{no.meq}}{\text{cm}^3}$	$N = \frac{\text{gram solute}}{\text{dm}^3 \times \text{eq.wt.}}$ $= \frac{\text{gram solute}}{\text{cm}^3 \times \text{eq. wt.}/1000}$

5. ไตเตอร์ (Titer, T) หมายถึงหน่วยความเข้มข้นของสารละลาย โดยที่หน่วยไตเตอร์ของสารละลายคือน้ำหนักของสารใด ๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายนั้น 1 หน่วยปริมาตร

$$\text{Titer} = \frac{\text{grams of substance}}{\text{Volume of sol}^n (\text{dm}^3)} = \frac{\text{milligrams of substance}}{\text{Volume of sol}^n (\text{cm}^3)}$$

$$T = \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$$

g หรือ mg ในที่นี้คือน้ำหนักของสารใด ๆ ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารละลาย  $\text{dm}^3$  หรือ  $\text{cm}^3$  ในที่นี้คือ ปริมาตรของสารละลายที่ต้องการทราบความเข้มข้น

หน่วยไตเตอร์เป็นหน่วยความเข้มข้นที่ไม่ต้องพิจารณาถึงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น เพียงแต่ทราบน้ำหนักของสารที่จะใช้ทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างที่ต้องการทราบความเข้มข้นเท่านั้น ซึ่งการใช้หน่วยความเข้มข้นชนิดนี้จะสะดวกและง่ายขึ้นสำหรับงานที่ใช้ทำเป็นประจำ (routine)

ตัวอย่างที่ 3.11 สารละลาย  $\text{ZnSO}_4$  จำนวน 250 ลบ.ซม. มี  $\text{ZnSO}_4$ หนัก 0.60 กรัม ปรากฏว่าสารละลายนี้ 25.0 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย EDTA จำนวน 20.0 ลบ.ซม. จงคำนวณหา  $\text{ZnSO}_4$  ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA

วิธีทำ จากคำถามนี้ให้หาว่าสารละลาย EDTA 1 หน่วยปริมาตรหรือ 1 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{ZnSO}_4$  กี่มิลลิกรัม

$$\text{ZnSO}_4 \text{ จำนวน } 25 \text{ ลบ.ซม. มีเนื้อสาร} = \frac{0.60 \times 25}{250} = 0.060 \text{ กรัม}$$

$$\text{แสดงว่า EDTA } 20.0 \text{ ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ } \text{ZnSO}_4 = 0.060 \text{ กรัม}$$

$$\therefore \text{EDTA } 1 \text{ ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ } \text{ZnSO}_4 = \frac{0.060}{20} \text{ กรัม}$$

$$= 0.003 \text{ กรัม}$$

$$\text{ZnSO}_4 \text{ ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA} = 3 \text{ มิลลิกรัมต่อ ลบ.ซม.}$$

ตัวอย่างที่ 3.12 สารปฐมภูมิ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จำนวน 0.1234 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 27.92 ลบ.ซม. ของ  $\text{HCl}$  ( $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) หลังจากนั้น  $\text{HCl}$  นี้ถูกนำมาไทเทรตกับสารตัวอย่างที่เป็นสารผสมระหว่าง  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$  ปรากฏว่าใช้  $\text{HCl}$  ไปจำนวน 48.76 ลบ.ซม. จงคำนวณหาน้ำหนักของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ไตเตอร์ของสารละลาย HCl} = \frac{0.1234 \times 1000}{27.92}$$

$$= 4.420 \text{ มิลลิกรัมต่อ ลบ.ซม.}$$

$$\text{เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างใช้ HCl} = 48.76 \text{ ลบ.ซม.}$$

$$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง} = 4.420 \times 48.76$$

$$= 215.5 \text{ มิลลิกรัม}$$

6. ความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ (Percentage concentration) ความเข้มข้นของสารละลายสามารถคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ และมีบ่อยครั้งเช่นกันที่มีการใช้หน่วยของความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ ซึ่งสามารถคิดได้ 3 แบบ ดังนี้คือ

$$1) \text{ weight percent (w/w)} = \frac{\text{wt. of solute} \times 100}{\text{wt. of solution}}$$

$$2) \text{ volume percent (v/v)} = \frac{\text{volume of solute} \times 100}{\text{volume of solution}}$$

$$3) \text{ weight-volume percent (w/v)} = \frac{\text{wt. of solute (g)} \times 100}{\text{Volume of solution (cm}^3\text{)}}$$

จะเห็นได้ว่าการคิดเปอร์เซ็นต์ทั้ง 3 แบบ คิดจากตัวถูกละลาย (solute) ต่อสารละลายทั้งหมด (solution) โดยจะไม่กล่าวถึงตัวทำละลาย (solvent) เลย การคิดเปอร์เซ็นต์ตามแบบที่ 1 และ 2 ไม่เฉพาะเจาะจงเรื่องหน่วย จะใช้หน่วยใดก็ได้ แต่หน่วยของตัวถูกละลายและหน่วยของสารละลายต้องเป็นหน่วยเดียวกัน สำหรับแบบที่ 3 จะต้องคิดหน่วยเป็นกรัมต่อ ลบ.ซม.เท่านั้น โดยปกติแล้วนิยมใช้หน่วยของ weight percent ทั้งนี้เพราะปริมาตรของสารละลายขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงด้วย

Weight percent โดยปกตินิยมใช้ออกความเข้มข้นของรีเอเจนต์ต่าง ๆ ที่เป็นของเหลว เช่น กรดไนตริก (nitric acid) ที่มีจำหน่ายทั่วไป เป็นสารละลายที่มีความเข้มข้น 70% ซึ่งแสดงว่ากรดไนตริกนั้นมีเนื้อกรดไนตริก = 70 กรัม ต่อสารละลาย 100 กรัม เปอร์เซ็นต์ของรีเอเจนต์บางตัวแสดงไว้ในภาคผนวกที่ 3

Weight-Volume percent โดยปกติใช้ออกความเข้มข้นของสารละลายที่เกิดจากการนำรีเอเจนต์ที่เป็นของแข็งมาเตรียมเป็นสารละลาย เช่น 5% ของสารละลายเงินไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) หมายถึงสารละลายที่เตรียมจากน้ำหนักของแข็งเงินไนเตรตมา 5 กรัม ละลายให้ได้สารละลายที่มีปริมาตร 100 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 3.13 จงอธิบายการเตรียม 250 ลบ.ซม. ของ 6.0 F  $\text{NH}_3$  จากแอมโมเนียเข้มข้นที่มีความถ่วงจำเพาะ (sp.gr.) = 0.90 และ ประกอบด้วย  $\text{NH}_3$  27%

**วิธีทำ**

$$250 \text{ ลบ.ซม. ของ } 6.0 \text{ F NH}_3 \text{ จะมีเนื้อสาร NH}_3 = 250 \times 6.0 \times \frac{17}{10^3}$$

$$= 25.5 \text{ กรัม}$$

จาก NH<sub>3</sub> เข้มข้น 27%

แสดงว่า NH<sub>3</sub> 27 กรัม จะมีอยู่ในสารละลาย = 100 กรัม

ถ้า NH<sub>3</sub> 25.5 กรัม " " =  $\frac{100 \times 25.5}{27}$  กรัม

จากค่าความถ่วงจำเพาะของ NH<sub>3</sub> = 0.90

$$\text{NH}_3 \frac{100 \times 25.5}{27} \text{ กรัมจะมีปริมาตร} = \frac{100 \times 25.5}{27 \times 0.90}$$

= 105 ลบ.ซม.

นั่นคือต้องนำ NH<sub>3</sub> เข้มข้นมา 150 ลบ.ซม. แล้วทำให้เป็นสารละลายที่มี ปริมาตรเท่ากับ 250 ลบ.ซม.

เราสามารถแปลงหน่วยเปอร์เซ็นต์ชนิด w/v เป็นความเข้มข้นโมลาริตีได้โดยนำ น้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลายไปหาร แล้วเทียบปริมาตรกลับมาเป็น 1,000 ลบ.ซม. คือคูณด้วย  $\frac{1,000}{100} = 10$  นั่นเอง

นั่นคือ 
$$M = \frac{10 P_{w/v}}{M.W.} \dots \dots (3.6)$$

ถ้าความเข้มข้นแสดงในหน่วยเปอร์เซ็นต์ชนิด w/w สามารถแปลงเป็นหน่วยความเข้มข้นโมลาริตีได้ถ้าทราบความหนาแน่นของสารละลายนั้น

$$M = \frac{10 P_{w/w} \cdot d}{M.W.} \dots \dots (3.7)$$

d คือความหนาแน่นของสารละลาย



ถ้าความเข้มข้นแสดงในหน่วยเปอร์เซ็นต์ชนิด v/v สามารถแปลงเป็นหน่วยโมลาริตีได้เมื่อทราบความหนาแน่นของของเหลวที่เป็นตัวถูกละลาย

$$M = \frac{10 P_{v/v} \cdot D}{M.W.} \dots \dots (3.8)$$

D คือความหนาแน่นของตัวถูกละลาย

ตัวอย่างที่ 3.14 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 20% (w/v) จงเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายเป็นโมลาริตี

วิธีทำ

$$\begin{aligned} M_{\text{NaOH}} &= \frac{10 P_{w/v}}{M.W.} \\ &= \frac{10 \times 20}{40} = 5 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.15 สารละลายแอมโมเนีย 28% (w/w) มีความเข้มข้นโมลาริตีเท่าไร ความหนาแน่นของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับ 0.90 กรัมต่อ ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$\begin{aligned} M_{\text{NH}_3} &= \frac{10 P_{w/w} \cdot d}{M.W.} \\ &= \frac{10 \times 28 \times 0.900}{17} \\ &= 14.8 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบคำตอบที่ได้นี้กับตัวอย่างที่ 3.7 ผลที่ได้มีค่าเท่ากัน

ตัวอย่างที่ 3.16 แอธานอลเข้มข้น 10% (v/v) มีความเข้มข้นโมลาริตีเท่าไร (ความหนาแน่นของแอธานอล = 0.79 กรัมต่อ ลบ.ซม.)

วิธีทำ

$$\begin{aligned} M &= \frac{10 P_{v/v} \cdot D}{M.W.} \\ &= \frac{10 \times 10 \times 0.79}{46} \\ &= 1.72 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

7. จำนวนส่วนในล้าน (Parts permillion) สำหรับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ เพื่อสะดวกในการบอกความเข้มข้น จะใช้หน่วยของความเข้มข้นเป็น จำนวนส่วนในล้าน (ppm)

$$\text{ppm} = \frac{\text{Weight of solute}}{\text{Weight of solution}} \times 10^6 \quad \dots \dots (3.9)$$

เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ แสดงว่าน้ำหนักของตัวถูกละลายจะมีค่าน้อย และน้ำหนักของสารละลายจะมีค่ามาก ซึ่งน้ำหนักของสารละลายจะมาจากน้ำหนักของตัวถูกละลายรวมกับน้ำหนักของตัวทำละลาย เมื่อตัวถูกละลายมีค่าน้อยแสดงว่าน้ำหนักของสารละลายจะใกล้เคียงกับน้ำหนักของตัวทำละลายมาก ดังนั้นจึงสามารถแสดงหน่วยของ ppm เป็น

$$\text{ppm} = \frac{\text{Weight of solute}}{\text{Weight of solvent}} \times 10^6 \quad \dots \dots (3.10)$$

✕ เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้คือน้ำบริสุทธิ์ ดังนั้น น.น.น้ำ 1 กรัม จะมีค่าเท่ากับ 1 ลบ.ซม.

นั่นคือ

$$\text{ppm} = \frac{\text{Weight of Solute(g)}}{\text{Volume of solvent (cm}^3)} \times 10^6 \quad \dots \dots (3.11)$$

$$= \frac{\mu\text{g}/10^6}{\text{cm}^3} \times 10^6 \quad \dots \dots (3.12)$$

$$= \mu\text{g}/\text{cm}^3 \quad \dots \dots (3.13)$$

$$= \text{mg} / \text{dm}^3 \quad \dots \dots (3.14)$$

เราสามารถเปลี่ยนหน่วยความเข้มข้น ppm เป็นโมลาริตีได้ดังนี้

$$M = \frac{\text{ppm}}{10^3 \times \text{M.W.}} \quad \dots \dots (3.15)$$

ตัวอย่างที่ 3.17 สารละลาย CdCl<sub>2</sub> เข้มข้น 100 ppm จะมีความเข้มข้นกี่โมลต่อ ลบ.ดม.

วิธีทำ

$$M = \frac{\text{ppm}}{10^3 \times \text{M. W.}}$$

$$= \frac{100}{10^3 \times 183.3}$$

$$= 5.46 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

ถ้าสารละลายเจือจางมากกว่านี้หน่วยของความเข้มข้นสามารถใช้เป็น ppb (parts per billion)

$$\text{ppb} = \frac{\text{Weight of Solute}}{\text{Weight of Solution}} \times 10^9$$

หรือ

$$= \mu\text{g}/\text{dm}^3 \quad \dots \dots \dots (3.16)$$

ตัวอย่างที่ 3.18 จงหาความเข้มข้นของ  $\text{K}^+$  เป็นโมลาริตี ของสารละลายที่มี 63.3 ppm ของ  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  โดยสมมุติว่าความหนาแน่นของสารละลายมีค่า = 1.00 กรัมต่อ ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$63.3 \text{ ppm } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 63.3 \text{ mg } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{dm}^3$$

$$\text{M.W. } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 368$$

$$63.3 \text{ mg}/\text{dm}^3 = \frac{63.3 \times 10^{-3}}{368} \text{ mole } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{dm}^3$$

เนื่องจาก  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 โมล ให้  $\text{K}^+$  = 4 โมล

$$\text{ความเข้มข้นของ } \text{K}^+ = \frac{4 \times 6.33 \times 10^{-3}}{368}$$

$$= 6.88 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 3.19 จงอธิบายวิธีการเตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 50 ppm จำนวน 1 ลบ.ดม. และจงคำนวณว่า มี  $\text{Na}^+$  เข้มข้นกี่ ppm?

วิธีทำ ความเข้มข้น 1 ppm หมายถึงมีเนื้อสาร  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  เท่ากับ 1 มิลลิกรัม ในสารละลาย 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ถ้าต้องการเตรียม 50 ppm คือต้องใช้  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  หนักเท่ากับ 50 มิลลิกรัม

∴ ในการเตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 50 ppm จำนวน 1 ลบ.ดม. เตรียมได้โดยชั่ง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  มา 50 มิลลิกรัม แล้วละลายเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม.

$$\begin{aligned}
 \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 142.04 กรัมมี } \text{Na}^+ &= 2 \times 23 && \text{กรัม} \\
 \text{" } 50 \times 10^{-3} \text{ กรัมมี } \text{"} &= \frac{2 \times 23 \times 50 \times 10^{-3}}{142.04} \\
 &= 16.19 \times 10^{-3} && \text{กรัม} \\
 &= 16.19 && \text{มิลลิกรัม}
 \end{aligned}$$

ในสารละลายที่เตรียมนี้มีความเข้มข้นของ  $\text{Na}^+ = 16.19 \text{ ppm}$ .

### 8. อัตราส่วนการเจือจาง (Dilution Ratio)

ความเข้มข้นของสารละลายกรดและเบสในน้ำพบอยู่เสมอ ๆ ที่รายงานเป็นอัตราส่วนการเจือจาง ซึ่งแสดงเป็นตัวเลข 2 ตัว และขึ้นกลางด้วยเครื่องหมายโคลอน (A:B) ตัวเลขตัวแรก (A) แทนปริมาตรของกรดหรือเบสเข้มข้น ตัวเลขตัวหลัง (B) แทนปริมาตรของน้ำที่เติมลงในกรดหรือเบสนั้น การเขียนอัตราส่วนนี้ปกติแสดงในวงเล็บก่อนหรือหลังชื่อกรดหรือเบส เช่น  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) และ (2:3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ในการเตรียมสารละลาย ถ้าต้องการเตรียมกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 1:4 เตรียมได้โดยนำ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้นมา 1 หน่วยปริมาตร เทลงในน้ำที่มีปริมาตรเป็น 4 เท่าของกรดเข้มข้น ความเข้มข้นแบบนี้ง่ายต่อการเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นชนิดเปอร์เซ็นต์ ในกรณีของกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  นี้จะมีความเข้มข้นเท่ากับ  $\frac{1}{1+4} \times 100 = 20\% \text{ (v/v)}$

ตัวอย่างที่ 3.20 ต้องใช้ปริมาตรของกรดน้ำส้มเข้มข้น และน้ำจำนวนเท่าไร เพื่อเตรียมเป็นสารละลายที่เข้มข้น 1:5 จำนวน 300 ลบ.ซม.

#### วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 1 + 5 &= 6 \text{ ส่วน (ปริมาตรรวมทั้งหมด)} \\
 \text{แสดงว่าปริมาตรรวม 6 ส่วนมีค่าเท่ากับ} & 300 \text{ ลบ.ซม.} \\
 \therefore \text{ ปริมาตร 1 ส่วนมีค่าเท่ากับ} & 300 \times \frac{1}{6} \\
 &= 50 \text{ ลบ.ซม.} \\
 \therefore \text{ ต้องใช้กรดน้ำส้มเข้มข้นจำนวน} & 50 \text{ ลบ.ซม.} \\
 \text{น้ำที่ต้องใช้} &= 300 - 50 = 250 \text{ ลบ.ซม.}
 \end{aligned}$$

**การใช้ล็อกการิทึมแสดงความเข้มข้น (Logarithm express of concentration)**

ในการคำนวณจะพบบ่อย ๆ ครั้งที่ใช้ความเข้มข้นและค่าคงที่ต่าง ๆ แสดงในเทอมของล็อกการิทึม เพราะให้ความสะดวกมากกว่าและบางครั้งทำให้การคำนวณง่ายขึ้น ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ การรายงานค่าความเข้มข้นโดยใส่เป็นเลขทศนิยม จะทำให้ยุ่งยากในการเขียน เช่น ความเข้มข้นที่มีค่าเป็น 0.0000000000380 M. การเขียนรายงานในลักษณะนี้ทำให้อ่านได้ยาก เพื่อให้การอ่านง่ายขึ้นและคำนึงถึงเลขนัยสำคัญด้วย ต้องเขียนรายงานเป็น  $3.80 \times 10^{-11}$  M เพื่อความสะดวกในการเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ ควรใช้เทอมของล็อกการิทึมในการรายงาน โดยให้สัญลักษณ์ในการเขียนเป็น p function ซึ่งมีความหมายถึง  $-\log [\text{concentration}]$

$$pM = -\log [ M ] \quad \dots \dots (3.17)$$

$$pH = -\log [ H_3O^+ ] \quad \dots \dots (3.18)$$

ดังนั้นการรายงานความเข้มข้น  $[M] = 3.80 \times 10^{-11}$  สามารถเขียนในเทอม pM ได้

$$pM = -\log [ 3.80 \times 10^{-11} ] = 10.42$$

การใช้เทอมล็อกการิทึมของความเข้มข้นไฮโดรเจนไอออน หรือ pH มีความสำคัญมากในการรายงานความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย ซึ่งทำให้สามารถอธิบายความเป็นกรด-เบสของสารละลายได้อย่างดีและทำให้เข้าใจง่ายขึ้นด้วย การรายงานความเข้มข้นในเทอมของล็อกการิทึม หรือ pM ให้รายงานตัวเลขหลังจุดทศนิยมเพียง 2 ตัวก็เพียงพอแล้ว สำหรับความถูกต้องของการวัดค่าที่ได้จากการทดลอง เช่นความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนมีค่าเท่ากับ  $2.30 \times 10^{-3}$  M แสดงว่ามี  $pH = 2.64$  ในการหาค่าล็อกการิทึมทั่ว ๆ ไปสามารถอ่านค่าได้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 และต้องเสียเวลาในการหาค่าจากตารางล็อกการิทึมเพื่อความสะดวกและรวดเร็วเมื่อเราต้องการค่าล็อกเพียงค่าหลังจุดทศนิยม 2 ตำแหน่งเท่านั้น ควรใช้วิธีคิดคำนวณโดยไม่ต้องเสียเวลาเปิดตาราง เรามีวิธีคิดคำนวณโดยจำค่าล็อกไว้เพียง 3 ค่า คือค่าล็อก 2, 3 และ 7

log 2.0	=	0.301
log 3.0	=	0.477
log 7.0	=	0.845

วิธีการหาค่าล็อกอื่น ๆ จากค่าล็อกทั้งสามทำได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \log 4 &= \log 2 \times 2 &= \log 2 + \log 2 \\ & &= 0.301 + 0.301 \\ & &= 0.602 && \text{ตอบ } 0.60 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 5.0 &= \log \frac{10}{2} &= \log 10 - \log 2 \\ & &= 1 - 0.301 \\ & &= 0.699 && \text{ตอบ } 0.70 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 6.0 &= \log 2 \times 3 &= \log 2 + \log 3 \\ & &= 0.301 + 0.477 \\ & &= 0.778 && \text{ตอบ } 0.78 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 8.0 &= \log 2^3 &= 3 \log 2 \\ & &= 3 \times 0.301 \\ & &= 0.903 && \text{ตอบ } 0.90 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 9.0 &= \log 3^2 &= 2 \times \log 3 \\ & &= 2 \times 0.477 \\ & &= 0.954 && \text{ตอบ } 0.95 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log 11 &= \log 1.1 \times 10 &= 1 + \log 1.1 \\ & &\cong 1 + \log \frac{9}{8} \\ & &= 1 + 2 \log 3 - 3 \log 2 \\ & &= 1 + 2 \times 0.477 - 3 \times 0.301 \\ & &= 1 + 0.954 - 0.903 \\ & &= 1.051 && \text{ตอบ } 1.05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \log 12 &= \log 4 \times 3 &= 2 \log 2 + \log 3 \\
 &&= 2 + 0.301 + 0.477 \\
 &&= 1.079 && \text{ตอบ 1.08}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \log 13 &= \log 1.3 \times 10 &= 1 + \log \frac{9}{7} \\
 &&= 1 + 2 \log 3 - \log 7 \\
 &&= 1 + 0.975 - 0.845 \\
 &&= 1.109 && \text{ตอบ 1.11}
 \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าเพียงแค่จำค่าล็อกการิทึมไว้ 3 ค่า คือ  $\log 2$ ,  $\log 3$  และ  $\log 7$  ก็จะทำให้สามารถหาค่าล็อกการิทึมอื่น ๆ ได้ทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามค่าที่คำนวณได้ก็ต้องมีข้อผิดพลาดอยู่บ้าง เพราะเป็นการคำนวณโดยประมาณ แต่โดยเฉลี่ยแล้วจะมีความผิดพลาดไม่เกิน 5%

## แบบฝึกหัดบทที่ 3

- 1) จงคำนวณหาจำนวนกรัมน้ำหนักสูตร (no. gfw) และจำนวนมิลลิกรัมน้ำหนักสูตร (mgfw) ของสารต่อไปนี้
- |                                                        |                               |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------|
| a) 27.3 กรัมของ $Mn_3O_4$                              | ตอบ 0.119 gfw                 |
| b) $163 \mu g$ ของ $BF_3$                              | ตอบ $2.40 \times 10^{-6}$ gfw |
| c) 6.92 ลบ.ตม.ของ 0.0400 F $Na_2B_4O_7$                | ตอบ 0.277 gfw                 |
| d) 10.0 ลบ.ตม.ของ $2.00 \times 10^{-3}$ F $HgCl_2$     | ตอบ $2.00 \times 10^{-5}$ gfw |
| e) 10.0 ลบ.ตม.ของสารละลาย $SO_2$ เข้มข้น 143 ppm       | ตอบ $2.23 \times 10^{-5}$ gfw |
| f) 23.4มก. ของ $Mg_2P_2O_7$                            |                               |
| g) 100 กรัมของน้ำแข็งแห้ง ( $CO_2$ )                   |                               |
| h) 1.00 ปอนด์ของ NaCl                                  |                               |
| i) 7.50 ลบ.ตม.ของ 0.0525 F กรดคาร์บอนิก                |                               |
| j) 0.500 ลบ.ตม.ของ 0.0300 F ของกรดแอสคอบิก (gfw = 176) |                               |
- 2) จงคำนวณหาจำนวนกรัมของสารต่อไปนี้
- |                                                |                |
|------------------------------------------------|----------------|
| a) 2.00 โมลของ $CO_2$                          | ตอบ 88.0 กรัม  |
| b) 1.84 mgfw ของเบนซีน (gfw = 78.1)            | ตอบ 0.144 กรัม |
| c) 40.0 gfw ของ NaOH                           | ตอบ 1600 กรัม  |
| d) 6.24 ลบ.ตม.ของ 0.121 F ซูโครส (gfw = 342.3) | ตอบ 0.258 กรัม |
| e) 33.3 ลบ.ตม.ของ 12.2 F HCl                   | ตอบ 1480 กรัม  |
| f) 0.842 โมลของ $Br^-$                         |                |
| g) 7.35 mgfw ของ $Na_2SO_4$                    |                |
| h) 135 ลบ.ตม.ของ 0.200 F $K_2Cr_2O_7$          |                |
| i) 2.50 ลบ.ตม.ของ 0.600 F อะซิโตน (gfw = 58.1) |                |
| j) 1.00 ลบ.ตม.ของ $2.00 \times 10^{-6}$ F KCl  |                |
- 3) สารละลายที่เตรียมจากการละลาย 2.42 กรัมของ  $MgCl_2$  ในน้ำแล้วเจือจางเป็น 2.00 ลบ.ตม. จงคำนวณ
- |                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| a) ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ เป็นฟอร์แมล | ตอบ 0.0127 |
| b) ความเข้มข้นของ $MgCl_2$ เป็นนอร์แมล | ตอบ 0.0254 |



c) ความเข้มข้นของ  $\text{MgCl}_2$  เป็น weight-volume percent ตอบ 0.121

d) ความเข้มข้นของ  $\text{MgCl}_2$  เป็น weight-weight percent ถ้าความหนาแน่นของสารละลายเท่ากับ 1.01 กรัมต่อลบ.ซม. ตอบ 0.120

4) ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ ในน้ำทะเลเป็นดังนี้

ธาตุ	ppm	ธาตุ	ppm
Cl	$1.90 \times 10^4$	Ca	$4.00 \times 10^2$
Na	$1.06 \times 10^4$	K	$3.80 \times 10^2$
Mg	$1.27 \times 10^3$	Br	$6.51 \times 10^1$
S	$8.84 \times 10^2$	C(inorganic)	$2.80 \times 10^1$
		Sr	$1.30 \times 10^1$

ให้คำนวณหาความเข้มข้นของธาตุแต่ละตัวเป็นฟอร์แมล ถ้าค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นของน้ำทะเลมีค่าเท่ากับ 1.024 กรัมต่อลบ.ซม.

ตอบ

ธาตุ	F	ธาตุ	F
Cl	$5.49 \times 10^{-1}$	Ca	$1.02 \times 10^{-2}$
Na	$4.72 \times 10^{-1}$	K	$9.95 \times 10^{-3}$
Mg	$5.35 \times 10^{-2}$	Br	$8.34 \times 10^{-4}$
S	$2.82 \times 10^{-2}$	C	$2.39 \times 10^{-3}$
		Sr	$1.52 \times 10^{-4}$

5) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25% (w/w)

$\text{H}_2\text{SO}_4$  มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.84 กรัมต่อลบ.ซม. ตอบ 4.69 F

6) ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 15 ppm จงหาความเข้มข้นเป็นฟอร์แมล ถ้าความหนาแน่นของน้ำมีค่าเท่ากับ 1.00 กรัมต่อลบ.ซม. ตอบ  $2.50 \times 10^{-4}$  F

7) จงอธิบายการเตรียม

- 200 ลบ.ซม.ของ 10% (w/v) ของสารละลายกลูโคส
- 200 กรัมของ 10% (w/w) ของสารละลายกลูโคส
- 200 ลบ.ซม.ของ 10% (v/v) ของสารละลายเอทานอล

8) จงอธิบายการเตรียม

- 750 ลบ.ซม.ของ 0.172 F  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จากของแข็ง  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 50.0 ลบ.ดม.ของสารละลาย 0.100 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  จากของแข็ง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- c) 2.00 ลบ.ตม.ของสารละลาย 0.0150 M  $\text{Na}^+$  จากของแข็ง  $\text{NaCl}$
- d) 20.0 ลบ.ตม.ของสารละลาย 0.202 M  $\text{Na}^+$  จาก 2.42 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- e) 2.00 ลบ.ตม.ของสารละลาย 0.150 M  $\text{Na}^+$  จากของแข็ง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 9) กรด  $\text{HNO}_3$  ชนิดเข้มข้นมีค่าความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 1.42 และมีเนื้อสาร  $\text{HNO}_3$  69% (w/w)
- a) จะมี  $\text{HNO}_3$  กี่กรัมในสารละลายกรดเข้มข้น 500 ลบ.ตม.      ตอบ 490 กรัม
- b) อธิบายการเตรียมสารละลาย  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น 0.20 F จำนวน 800 ลบ.ตม.จากกรดเข้มข้นนี้      ตอบ ใช้  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น 10.3 ลบ.ตม.
- 10) จงอธิบายการเตรียม  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เข้มข้น 6.0 F จำนวน 400 ลบ.ตม. จากกรดเข้มข้นที่มีความถ่วงจำเพาะ 1.69 และเนื้อสาร 85% (w/w)      ตอบ 164 ลบ.ตม.
- 11) (7.9) สารละลาย KCN ประกอบด้วย 2.60 กรัมของ KCN ในสารละลาย 1 ลบ.ตม. ให้หาความเข้มข้นของสารละลายเป็นไทเตอ์ในเทอมของ  $\text{mg.NiO/cm}^3$  ของปฏิกิริยา
- $$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \quad \text{ตอบ } 0.747$$
- 12) (7.12) จงคำนวณหา  $\text{NaBr}$  ไทเตอ์ของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ที่เข้มข้น 0.0856 N      ตอบ 8.81
- 13) (7.20) จงหาไทเตอ์ของสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.100 M ในเทอม  $\text{mg. BaO/cm}^3$       ตอบ 15.3
- 14) สารละลายของ  $\text{NaHCO}_3$  5.00% (w/w) มีความหนาแน่น 1.04 กรัมต่อลบ.ตม. จงคำนวณหา
- a) ความเข้มข้นเป็นโมลาร์
- b) ความเข้มข้นเป็นนอร์แมล
- c) ไทเตอ์ในเทอมของ 1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NaOH}$ , 3)  $\text{CO}_2$
- 15) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์และนอร์แมลของสารละลายต่อไปนี้
- a) 3.167% (w/v)  $\text{NaCl}$       ตอบ 0.5419 M, 0.5419N
- b) 5.326% (w/v)  $\text{BaCl}_2$
- c) 10.0% (v/v)  $\text{HCl}$
- d) 25.0% (v/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- e) 25.0% (w/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- f) 5.0% (w/v)  $\text{AgNO}_3$

- 16) สารละลายประกอบด้วยเมธิลแอลกอฮอล์ 12.50 กรัม เอธิลแอลกอฮอล์ 15.61 กรัม อะซิโตน 15.00 กรัม และน้ำ 125 กรัม จงคำนวณหาเศษส่วนโมล (mole fraction) ของสารแต่ละตัว
- 17) ในสารละลายของน้ำที่มีตัวถูกละลายเข้มข้น 1.50 โมลลิต จงคำนวณหาเศษส่วนโมลของตัวถูกละลายน้ำ
- 18) สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 70.4% มีความหนาแน่น  $1.42 \text{ g/cm}^3$  จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์และโมลลิต
- 19) จงคำนวณหาโมลลิตีของสารละลายที่ได้จากการผสมกันระหว่าง 100 กรัมของ 76.5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  กับ 100 กรัมของ 83.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 20) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายต่อไปนี้เป็น ppm
  - a)  $0.0010 \text{ M ZnSO}_4$
  - b)  $1.2 \times 10^{-4} \text{ M CaCl}_2$
  - c)  $1.8 \times 10^{-5} \text{ M BaCl}_2$
  - d)  $0.0025 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
- 21) จงอธิบายวิธีการเตรียมสารละลายต่อไปนี้ให้มีความเข้มข้น 100 ppm จำนวน 1 ลิบ.ดม.
  - a)  $\text{NaCl}$
  - b)  $\text{AgNO}_3$
  - c)  $\text{FeCl}_3$
  - d)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
  - e)  $\text{KNO}_3$
  - f)  $\text{CdCl}_2$
- 22) สารละลายกรดแอสติกเข้มข้น 99.5% มีความหนาแน่น  $1.057 \text{ g/cm}^3$  จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์
- 23) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50.5% มีความหนาแน่น  $1.54 \text{ g/cm}^3$  จงคำนวณหาโมลาร์ตีและโมลลิตีของสารละลายนี้
- 24) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารละลายเมื่อทำการผสมดังต่อไปนี้
  - a) 5.0 กรัม  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  เจือจางให้เป็น 100 ลิบ.ซม.
  - b) 25 ลิบ.ซม.ของกรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เข้มข้น เจือจางให้เป็น 1 ลิบ.ดม.

- c) 0.10 โมลของแก๊สแอมโมเนียละลายในน้ำ 350 ลบ.ซม.
- 25) จะต้องใช้ HCl จำนวนกี่ลบ.ซม.ในการเตรียมให้มีความเข้มข้น 0.160 M จำนวน 2.0 ลบ.ดม. (ความหนาแน่นของสารละลาย HCl = 1.19 g/cm<sup>3</sup> และประกอบด้วย HCl 38.0%)
- 26) ถ้าต้องการเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นของ Na<sup>+</sup> = 1000 ppm จำนวน 1 ลบ.ดม. จะต้องใช้สารต่อไปนี้กี่กรัม
- NaCl
  - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - NaNO<sub>3</sub>
  - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
  - NaOH
- 27) สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.50 โมลต่อลบ.ดม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เป็นไตเตอร์ของสารต่อไปนี้
- HCl
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - HNO<sub>3</sub>
  - HClO<sub>4</sub>
  - NH<sub>4</sub>Cl
- 28) CaCO<sub>3</sub> ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA มีค่าเท่ากับ 8 มิลลิกรัมต่อลบ.ซม.จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์
- 29) จงทำตารางข้างล่างให้สมบูรณ์

จำนวน	ค่าลือก	จำนวน	ค่าลือก
1.2	.....	4.0	.....
1.4	.....	5.0	.....
1.6	.....	6.0	.....
2.0	0.301	7.0	0.845
2.5	.....	8.0	.....
3.0	0.477	9.0	.....

ค่าลือกที่คำนวณได้ตามตารางนี้ควรมีค่าผิดพลาดประมาณ  $\pm 0.02$

## 4 การวิเคราะห์ข้อมูล TREATMENT OF ANALYTICAL DATA

ผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณคือ ค่าที่วัดได้ เช่น น้ำหนัก (weight), ปริมาตร (volume), ความเข้มข้น (concentration), ความหนาแน่น (density), ความนำไฟฟ้า (electric conductivity) หรือการดูดกลืนพลังงานแสง (absorption radiant energy) เป็นต้น เมื่อได้ข้อมูลต่าง ๆ เหล่านี้จากการทดลองแล้วต้องการรายงานข้อมูลเหล่านี้ ผู้วิเคราะห์ต้องมีความรู้เกี่ยวกับสิ่งต่อไปนี้คือ

1) **เลขนัยสำคัญ (Significant figure)** ข้อมูลที่เป็นผลของการวิเคราะห์ต้องเป็นเลขนัยสำคัญ ตัวเลขตัวสุดท้ายจะเป็นตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอนในการวัด การรายงานข้อมูลที่เกิดผิดพลาดไปโดยไม่ทราบกฎเกณฑ์ของเลขนัยสำคัญ จะทำให้ผู้อ่านรายงานเกิดการเข้าใจผิดเกี่ยวกับการวิเคราะห์ได้

2) **การปัดตัวเลข (Round off number)** ในการคำนวณหรือการรายงานข้อมูลบางครั้งต้องมีการปัดตัวเลข เพื่อให้ข้อมูลนั้นเป็นไปตามกฎของเลขนัยสำคัญ ดังนั้นจึงต้องมีหลักเกณฑ์และวิธีการปัดตัวเลข

3) **ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Mean and Standard deviation)** เนื่องจากการวิเคราะห์ทุกครั้ง ต้องทำการทดลองมากกว่า 1 ครั้ง (ปกติจะทำการทดลองระหว่าง 2-5 ครั้ง) การรายงานผลการทดลองจะใช้ค่าเฉลี่ยตัวกลางเลขคณิต (Arithmetic mean) และควรรายงานค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานด้วย เพื่อให้ทราบว่าข้อมูลที่นำมาหาค่าเฉลี่ยมีการเบี่ยงเบนอย่างไร

4) **ระดับความมั่นใจในข้อมูล (Confidence limit)** ข้อมูลที่ได้จากการทดลองน้อยครั้งจะทำให้ผลของค่าเฉลี่ยที่ได้ไม่ใช่ค่าจริง เราสามารถใช้หลักทางสถิติในการแสดงให้เห็นว่า ถ้าจะหาค่าตอบที่แท้จริงที่ระดับความมั่นใจต่าง ๆ ที่คำตอบที่แท้จริงจะเป็นไปได้นั้นมีช่วงของคำตอบอย่างไร

5) การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง (Rejection of data) ในการทดลองเมื่อทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง อาจจะมีข้อมูลบางค่าผิดปกติ บางทีมากผิดปกติ หรือน้อยผิดปกติ ดังนั้นต้องเรียนรู้ถึงวิธีทดสอบว่าค่าที่ผิดปกตินั้น ควรนำมาใช้ในการหาค่าเฉลี่ยหรือไม่

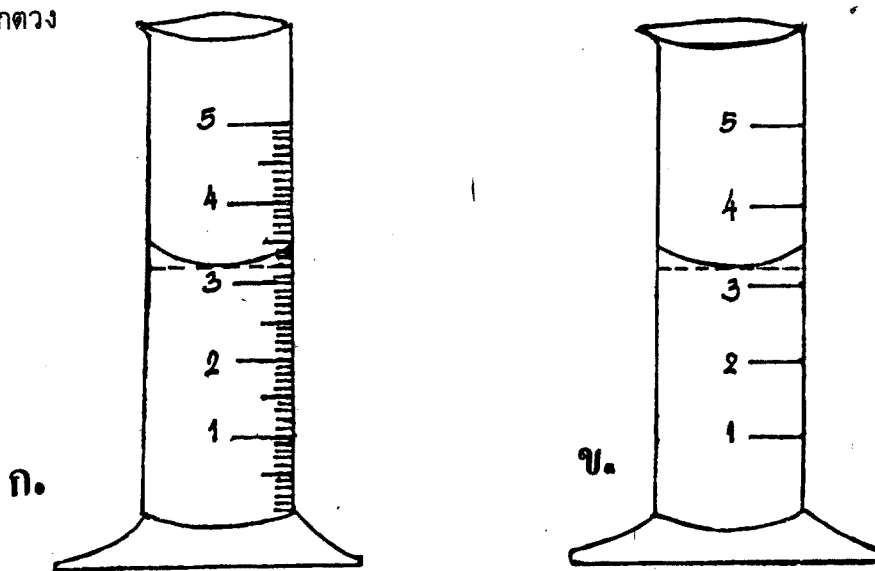
6) ความผิดพลาด (Error) การทดลองทุกครั้งจะมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นด้วยเสมอไม่มากก็น้อย บางครั้งข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนั้น เกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ บางครั้งก็เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุ

7) ความถูกต้องและแน่นอน (Accuracy and Precision) การรายงานข้อมูลควรแสดงให้เห็นว่าวิธีการทดลองนั้นได้ผลถูกต้องแค่ไหน และถ้าทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง ควรแสดงความแน่นอนหรือแม่นยำของการทดลองด้วย

ในบทนี้จะขอกล่าวรายละเอียดในหัวข้อต่าง ๆ ทั้ง 7 ข้อเพื่อให้เกิดความเข้าใจในความหมายของสิ่งนั้น ๆ และสามารถนำไปใช้ได้อย่างถูกต้องในการรายงานข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์

**เลขนัยสำคัญ (Significant figure)**

ทุกครั้งที่ได้ผลการทดลองจากการชั่ง ตวง วัด ถ้าจะนำผลที่ได้มานำรายงาน ผู้ทดลองต้องตระหนักอยู่เสมอว่า ผลที่ได้นั้นถูกต้องและใกล้เคียงความเป็นจริงเพียงใด ตัวเลขทุกตัวที่รายงานไปนั้น จะบ่งบอกถึงความแม่นยำในการวัดของเครื่องมือ การรายงานตัวเลขมากไปหรือน้อยไปหนึ่งตำแหน่ง จะทำให้เกิดการเข้าใจผิดเกี่ยวกับความแม่นยำของเครื่องมือได้ ตัวอย่าง เช่น ในการวัดปริมาตรของสารละลายชนิดหนึ่งโดยใช้กระบอทดวง



รูปที่ 4.1 การวัดปริมาตรสารละลายด้วยกระบอทดวงที่มีความละเอียดต่างกัน

ถ้าใช้กระบอกลงชนิดที่แบ่งขีด ๆ ละ 1 ลบ.ซม. และในแต่ละ 1 ลบ.ซม. ยังแบ่งเป็นขีดย่อย ๆ อีก 10 ขีด (ขีดละ 0.1 ลบ.ซม.) ดังรูปที่ 4.1 ก. การอ่านปริมาตรของสารละลายในกระบอกลงควรอ่านเป็น 3.20 แต่ถ้าใช้กระบอกลงชนิดแบ่งขีด ๆ ละ 1 ลบ.ซม. เพียงอย่างเดียวดังรูปที่ 4.1 ข. การอ่านปริมาตรของสารละลายในกระบอกลงควรอ่านเป็น 3.2 ตำแหน่งสุดท้ายของการอ่าน (3.20, 3.2) เป็นการกะประมาณด้วยสายตา ปริมาตรที่แท้จริงเป็นเท่าไรไม่สามารถทราบได้ ไม่ว่าจะใช้เครื่องมือวัดชนิดใดก็ตาม จะปรากฏว่าค่าที่วัดได้นั้น จะรวมเอาค่าประมาณไว้ด้วยเสมอ ตัวเลขทุกตัวที่รายงานโดยรวมถึงตำแหน่งของตัวเลขที่อ่านได้โดยประมาณนี้เรียกว่า ตัวเลขนัยสำคัญ (significant figure) ซึ่งตัวเลขตัวสุดท้ายเป็นตัวเลขที่ไม่แน่นอน (uncertainty) จากตัวอย่างที่ยกมาจะเห็นได้ว่าผลที่ได้เมื่อนำมารายงานสามารถบอกได้ทันทีว่าเครื่องมือที่ใช้มีความแม่นยำขนาดไหน ถ้ารายงานผลเป็น 3.20 ลบ.ซม. แสดงว่าเครื่องมือที่ใช้จะเป็นกระบอกลงชนิด ก แต่ถ้ารายงานผลเป็น 3.2 ลบ.ซม. แสดงว่าเครื่องมือที่ใช้จะเป็นกระบอกลงชนิด ข.

ในการทดลองหาปริมาณได้ผลเป็น 61.60, 61.46, 61.55 และ 61.61 ซึ่งมีค่าเฉลี่ย = 61.555 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของข้อมูลชุดนี้คือ  $\pm 0.069$  ค่าที่ได้จากการหาปริมาณมีตัวเลขหลังจุดเพียง 2 ตัว ดังนั้นค่าเฉลี่ยควรตอบเป็น 61.56 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานควรตอบเป็น 0.07 คือคำตอบที่รายงานต้องมีความหมายเดียวกับค่าที่วัดได้ ถ้าเรายังมีความสงสัยในค่า 0.07 ว่าในการทดลองมีความไม่แน่นอนมากกว่านี้ การรายงานผลควรตอบเป็น  $61.6 \pm 0.1$  ซึ่งแสดงว่าเราแน่ใจในตัวเลข 61 ว่าถูกต้อง แต่ .6 เป็นค่าที่ไม่แน่ใจ

ดังที่กล่าวมาแล้วว่าตัวเลขทุกตัวที่ได้จากการวัด และนำมารายงานโดยรวมตำแหน่งที่ไม่แน่นอนของการวัดด้วยเรียกว่าตัวเลขที่มีนัยสำคัญ (significant figure) และจำนวนของตัวเลขที่เป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญจะเรียกว่า (significant number) แต่อย่างไรก็ตามตัวเลขชุดหนึ่ง ๆ ที่มีเลขศูนย์ (0) เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยนั้น เลขศูนย์ไม่จำเป็นต้องเป็นเลขนัยสำคัญเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งและหน้าที่ของเลขศูนย์นั้น ตัวอย่าง เช่น ในการอ่านปริมาตรของบิวเรตอ่านได้ 20.05 ลบ.ซม. เลข 0 ที่ปรากฏจะเป็นเลขนัยสำคัญด้วย แต่ถ้าต้องการรายงานผลเป็นหน่วย ลบ.ดม. จะได้ค่า 0.02005 ลบ.ซม. เลข 0 สองตัวข้างหน้า เลข 2 ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ดังนั้น เพื่อความไม่สับสนในการเขียนรายงาน และยังคงให้ตัวเลขชุดนี้มีจำนวนตัวเลขนัยสำคัญ = 4 ควรรายงานผลเป็น  $20.05 \times 10^{-3}$  ลบ.ดม. ในกรณีที่มีเลขศูนย์ (0) อยู่ข้างท้ายของตัวเลขชุดหนึ่ง ๆ นั้น ถ้าเลขศูนย์ได้จากการวัดโดยตรง

เลขศูนย์นั้นจะเป็นเลขนัยสำคัญด้วย แต่ถ้าเลขศูนย์ได้จากการเปลี่ยนแปลงหน่วยใหญ่ให้เป็นหน่วยเล็ก เลขศูนย์จะไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ตัวอย่างเช่น ในการชั่งสาร ชั่งได้หนัก 4.2 กรัม การที่รายงาน 4.2 กรัม แสดงว่าความไม่แน่นอนของการวัดอยู่ที่ .2 น้ำหนักที่แท้จริงอาจเป็นได้ตั้งแต่ 4.1-4.3 กรัม หรือความไม่แน่นอน (uncertainty) =  $\pm 0.1$  กรัม ถ้าต้องการเปลี่ยนหน่วยกรัมเป็นมิลลิกรัม จะได้สารนั้นหนัก 4200 มิลลิกรัม ถ้าเรารายงานผลเป็น 4200 มิลลิกรัม จะพบว่าความหมายผิดไป เพราะการรายงาน 4200 มิลลิกรัม แสดงว่าความไม่แน่นอน (uncertainty) ของการวัดมีค่าเท่ากับ  $\pm 1$  มิลลิกรัม เท่านั้น ดังนั้นการรายงานที่ถูกต้องควรรายงานเป็น  $4.2 \times 10^3$  มิลลิกรัม

ตัวอย่างตัวเลขข้างล่างนี้มีจำนวนเลขนัยสำคัญ (significant number) แสดงไว้ในวง

เล็บ

- |                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| 1. 12.270 (5)    | 6. 43,062 cm <sup>3</sup> (5) |
| 2. 12.3 g (3)    | 7. 43,100 cm <sup>3</sup> (3) |
| 3. 10 g (1)      | 8. 40,000 cm <sup>3</sup> (1) |
| 4. 0.00524 M (3) | 9. 100.00 (5)                 |
| 5. 0.005 M (1)   | 10. 1.00 (3)                  |
|                  | 11. 0.010 (2)                 |

จำนวนเลขนัยสำคัญ โดยปกติจะเท่ากับ หรือมากกว่าตัวเลขที่ปรากฏที่ไม่ใช่ 0 เมื่อเลขศูนย์เป็นตัวเลขที่ชี้ตำแหน่งของจุดทศนิยม เลข 0 นั้นไม่นับเป็นเลขนัยสำคัญ เช่น ตัวอย่างที่ 4 และ 5 ถ้าเลข 0 แสดงการวัด เช่น ตัวอย่างที่ 1, 6, 9 และ 10 เลขศูนย์จะเป็นเลขนัยสำคัญด้วย ในตัวอย่างที่ 3, 7, 8 เลขศูนย์เหล่านั้น อาจเป็นหรือไม่เป็นเลขนัยสำคัญก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าการวัดหรือการทดลองนั้น ๆ เป็นอย่างไร ถ้า 43,100 ลบ.ซม. ได้มาจากการแปลงหน่วยลบ.ดม.เป็นลบ.ซม. เลขศูนย์ 2 ตัวนี้ก็ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ในการวัดถ้าได้ค่าของการวัดเป็น 400 และต้องการแสดงว่าเลขศูนย์คือเลขนัยสำคัญอย่างชัดเจน ควรรายงานเป็น  $4.00 \times 10^2$  แต่ถ้าเลขศูนย์ไม่ใช่เลขนัยสำคัญ ควรรายงานเป็น  $4 \times 10^2$

### การบวกลบคูณหารตัวเลขนัยสำคัญ

ผลที่ได้จากการทดลองทุกครั้งจะต้องมีการนำมาคำนวณอีกครั้งหนึ่ง เมื่อผลที่ได้จากการทดลองเป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญ ถ้านำมาคำนวณแล้วผลที่ได้จากการคำนวณจะต้อง



เป็นตัวเลขที่มีนัยสำคัญด้วย โดยต้องรายงานให้ตำแหน่งสุดท้ายของตัวเลขชุดนั้นเป็นตำแหน่งที่แสดงความไม่แน่นอนที่มีความสัมพันธ์กับตัวเลขที่นำมาคำนวณ

ความไม่แน่นอนของการวัดที่แสดงที่ตำแหน่งสุดท้าย สามารถรายงานได้ 2 แบบคือ

1. ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (Absolute uncertainty) เช่น ในการวัดปริมาตร ได้ 20.05 ลบ.ซม. แสดงว่ามี

$$\text{ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (A.U.)} = \pm 0.01 \text{ ลบ.ซม.}$$

2. ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (Relative uncertainty) ในตัวอย่างเดียวกับข้อ 1

$$\text{ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (R.U.)} = \pm \frac{0.01}{20.05}$$

$$\text{หรือ} = \pm \frac{0.01}{20.05} \times 100$$

$$= 0.05 \%$$

$$\text{หรือ} = \pm \frac{0.01}{20.05} \times 1000$$

$$= 0.5 \text{ ppt}$$

ในการคำนวณบวกคูณหารต้องนำความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ หรือความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ ของตัวเลขชุดนั้นมาพิจารณาคำตอบที่ได้จากการคำนวณว่าควรตอบอย่างไร

### ก. การคำนวณบวกเลขนัยสำคัญ

หลักในการบวกคือ คำตอบที่ได้ในการบวก จะต้องมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) เท่ากับจำนวนที่มีมากที่สุดในตัวเลขที่นำมาบวกกันนั้น วิธีการบวกอาจทำได้โดยบวกตัวเลขชุดนั้นก่อน แล้วค่อยตอบให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับตัวเลขที่มีมากที่สุด หรืออาจทำได้โดยตัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมของตัวเลขทุก ๆ ชุดให้เหลือเท่ากับตัวเลขชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุดแล้วจึงนำมาบวกกัน

ตัวอย่างที่ 4.1 จงคำนวณหาผลบวกของ  $4.523 + 102.87 + 54.4528 + 1543.2 + 236.8$

วิธีทำ จากตัวเลขทุกชุดพบว่า 1543.2 และ 236.8 มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์สูงที่สุดคือ  $\pm 0.1$  ดังนั้นให้ปัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมทุกตัวของตัวเลขทุกชุดให้เหลือเพียงตัวเดียว

(ดูหลักการปัดตัวเลขในหน้า 87 )

<u>1</u>	=	<u>2</u>
4.523	=	4.5
102.87	=	102.9
54.4528	=	54.5 +
1,543.2	=	1,543.2
<u>236.8</u>	=	<u>236.8</u>
<u>1,941.8458</u>		<u>1,941.9</u>

คำตอบถ้าตอบจากการบวกแบบที่ 1 จะตอบ 1,941.8 ถ้าตอบตามแบบที่ 2 จะตอบ 1,941.9 ซึ่งทั้ง 2 คำตอบนี้ไม่ถือว่าผิดกัน ทั้งนี้เพราะตำแหน่งสุดท้ายเป็นตำแหน่งที่ไม่แน่นอนอยู่แล้ว

ตัวอย่างที่ 4.2 จงหาผลบวกของ 104.75 กรัม, 0.2856 กรัม, 72.3 กรัม และ 10.215 กรัม

วิธีทำ ตัวเลขชุด 72.3 มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) มากที่สุดคือ  $\pm 0.1$

ตัวเลขทุกชุดที่จะนำมาบวกกันคือ

104.8	
0.3	
72.3	
<u>10.2</u>	
<u>187.6</u>	กรัม

ข) การคูณหารเลขนัยสำคัญ ผลที่ได้จากการคูณ และหารเลขนัยสำคัญต้องแสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (relative uncertainty) เท่ากับตัวเลขชุดที่แสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุดที่นำมาคูณหารกัน ในการคูณหารทำได้โดยตัดตัวเลขหลังจุดทศนิยมของตัวเลขทุกชุดให้เหลือเท่าชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด แล้วจึงค่อยนำมาคูณหารกัน หรือทำได้โดยการคูณหารก่อนแล้วค่อยพิจารณาคำตอบให้มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลขชุดที่มีมากที่สุด

ตัวอย่างที่ 4.3 จงคูณ 1.52 ซม. × 3.2 ซม. × 100.5 ซม.

วิธีทำ ความผิดพลาดสัมพัทธ์ของค่าต่าง ๆ เป็นดังนี้

$$\text{R.U. ของ } 1.52 = \frac{0.01 \times 100}{1.52} = 0.7 \%$$

$$\text{R.U. ของ } 3.2 = \frac{0.1 \times 100}{3.2} = 3 \%$$

$$\text{R.U. ของ } 100.5 = \frac{0.1 \times 100}{100.5} = 0.1 \%$$

แสดงว่าสามารถปัดตัวเลขชุดอื่น ๆ ให้มี R.U. เท่ากับค่า 3.2 แต่ต้องไม่มากกว่า

นั่นคือ 1.52 ไม่สามารถปัดตัวเลขทิ้งได้ เพราะถ้าปัดเลข 2 ทิ้ง จะทำให้มี R.U. = 7% ซึ่งมากกว่าค่า 3.2

ค่า 100.5 สามารถปัดเลข 5 ทิ้งได้เหลือ = 100

ผลคูณของ  $1.52 \times 3.2 \times 100 = 486.400$  ลบ.ซม.

ในการตอบถ้าตอบเท่ากับที่คำนวณได้จะเป็นคำตอบที่ไม่ได้รักษาเลขนัยสำคัญ การตอบควรตอบให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์อยู่ในช่วงไม่เกิน 3% ซึ่งจะต้องทดสอบก่อนว่าค่าใดควรเป็นค่าที่แสดงความไม่แน่นอน สมมุติว่าให้ปัดเลข 0 ข้างท้ายทิ้งไปทั้งสองตัว ดังนั้นคำตอบคือ 486.4 ซึ่งคำตอบนี้จะมี  $\text{R.U.} = \frac{0.1 \times 100}{486.4} = 0.02 \%$  ซึ่ง

น้อยกว่า 3% ดังนั้นควรปัดเลข 4 ทิ้งอีกถ้าตอบเป็น 486 คำตอบนี้จะมี R.U. = 0.2% แสดงว่าใช้ไม่ได้อีก ให้ปัดเลข 6 ทิ้งด้วย ดังนั้นควรตอบเป็น  $4.9 \times 10^2$  คำตอบนี้จะให้ R.U. = 2% ซึ่งยังคงน้อยกว่า 3% อยู่ แต่ถ้าปัดเลข 9 ทิ้งไปอีก R.U. จะเพิ่มเป็น 20% ซึ่งมากกว่า 3% อยู่มากจะใช้ไม่ได้ แสดงว่าคำตอบที่ถูกต้องคือ  $4.9 \times 10^2$

ตัวอย่างที่ 4.4 จงหาผลคูณของความยาว  $4.5 \times 25.827 \times 32.45$

วิธีทำ

$$\text{R.U. ของ } 4.5 = \frac{0.1 \times 100}{4.5} = 2.2 \%$$

$$\text{R.U. ของ } 25.827 = \frac{0.001 \times 100}{25.827} = 0.004 \%$$

$$\text{R.U. ของ } 32.45 = \frac{0.01 \times 100}{32.45} = 0.03 \%$$

แสดงให้เห็นว่าตัวเลขที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์สูงสุดคือ 4.5 ดังนั้นตัวเลขชุดอื่น ๆ สามารถปัดตัวเลขหลังจุดให้เหลือเท่ากับที่แสดงความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับตัวเลข 4.5

$$25.827 \text{ สามารถปัดตัวเลขให้เหลือ } 25.8 \text{ (R.U. = 0.4\%)}$$

$$32.45 \text{ สามารถปัดตัวเลขให้เหลือ } 32.4 \text{ (R.U. = 0.3\%)}$$

นั่นคือให้หาผลคูณของ

$$4.5 \times 25.8 \times 32.4 = 3761.64$$

ปัญหาอยู่ที่ว่าคำตอบที่ได้จากการคูณนี้ควรตอบอย่างไร

$$\text{ถ้าตอบ } 3761.64 \text{ จะมี R.U.} = \frac{0.01 \times 100}{3761.64} = 0.00026 \%$$

แสดงว่าคำตอบ 3761.64 นี้ใช้ตอบไม่ได้ ต้องทดสอบโดยการปัดตัวเลขทิ้งไปเรื่อย ๆ ในที่สุดจะพบว่าตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอนควรเป็นตัวเลขที่อยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตัว (6)

$$\text{คำตอบคือ } 3.76 \times 10^3$$

$$\text{ตัวเลข } 3.76 \text{ จะมี R.U.} = \frac{0.01 \times 100}{3.76} = 0.26\%$$

ซึ่งค่า R.U. = 0.26% ยังคงน้อยกว่าค่า 4.5 (R.U. = 2.2%) แต่ถ้าปัดเลข 6 ทิ้งอีกแล้วตอบเป็น  $3.8 \times 10^3$  จะพบว่ามี R.U. = 2.6% ซึ่งมากกว่าค่า 4.5 การตอบจะต้องเลือกค่าที่ให้ R.U. ใกล้เคียงกับค่าที่มากที่สุดโดยไม่ให้มากกว่า ดังนั้นจึงควรตอบ  $3.76 \times 10^3$

ตัวอย่างที่ 4.5 โลหะชิ้นหนึ่งหนัก 1352.32 กรัม มีปริมาตร 101 ลบ.ซม. จงหาความหนาแน่นของโลหะ

$$\text{R.U. ของ } 101 = \frac{1 \times 100}{101} \approx 1 \%$$

$$\text{R.U. ของ } 1352.32 = \frac{0.01 \times 100}{1352.32} \approx 10^{-5} \%$$

$$\begin{aligned} \text{ความหนาแน่น} &= \frac{1.35 \times 10^3}{101} \\ &= 13.37 \text{ กรัมต่อลบ.ซม.} \end{aligned}$$

คำตอบเพื่อให้รักษาเลขนัยสำคัญจะต้องตอบดังนี้

$$\text{ความหนาแน่นของโลหะ} = 13.4 \text{ กรัมต่อลบ.ซม.}$$

## ข้อสรุป

1. ในการบวกและลบ ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) ของตัวเลขแต่ละชุด จะเป็นค่าตัดสินว่าในคำตอบควรมีเลขนัยสำคัญอยู่จำนวนเท่าไร คำตอบจะต้องมีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์เท่ากับตัวเลขชุดที่มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์มากที่สุด

2. ในการคูณและหาร ค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ (relative uncertainty) ของตัวเลขแต่ละชุดเป็นค่าที่ตัดสินว่าในคำตอบมีเลขนัยสำคัญอยู่จำนวนเท่าไร คำตอบจะต้องมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับจำนวนที่มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด แต่ไม่ใช่มากกว่า ถ้าพบว่าการตัดตัวเลขทิ้งไปอีกตัวหนึ่งทำให้คำตอบมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากกว่าตัวที่มีมากที่สุดให้เลือกใช้ตัวที่น้อยกว่า ๕๐ ลงมา

3. ในคำตอบหรือผลลัพธ์จากการบวก ลบ คูณ และหาร จะต้องมีความสำคัญ (significant number) ไม่น้อยกว่าชุดที่มีจำนวนเลขนัยสำคัญน้อยที่สุด เช่น จากตัวอย่าง 4.3 และ 4.4 คำตอบจะต้องมีความสำคัญไม่น้อยกว่า 2 ตัว

จากกฎและตัวอย่างของการคูณและหารจะเห็นว่าวิธีการคิดยุ่งยากพอสมควร เราจะมีวิธีการคิดอีกแบบหนึ่ง ซึ่งสะดวกขึ้น โดยมีหลักดังต่อไปนี้คือ

1. ให้คูณหรือหารเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ของตัวเลขที่ต้องการคำนวณออกมา ก่อน

2. พิจารณาว่าตัวเลขชุดใดมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

3. นำเอาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ที่ยังไม่คิดเปอร์เซ็นต์ หรือ ppt (parts per thousand) ที่มีค่ามากที่สุดมาคูณกับผลลัพธ์ที่ได้จากข้อ 1

4. คำตอบที่ได้จากการคูณความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ที่มากที่สุดกับผลลัพธ์ชี้ให้เห็นว่าตำแหน่งไม่แน่นอนของคำตอบควรอยู่ที่ตำแหน่งไหน ตำแหน่งของตัวเลขตัวแรกที่ปรากฏในการคูณนี้จะเป็นตำแหน่งของตัวเลขที่ไม่แน่นอนในคำตอบ

**ตัวอย่างที่ 4.6** พิจารณาโจทย์ตัวอย่างที่ 4.4 จงหาผลคูณของความยาวของ  $4.5 \times 25.827 \times 32.45$

**วิธีทำ ขั้นที่ 1** คูณตัวเลขชุดนี้ให้ได้ผลลัพธ์ออกมาก่อน

$$4.5 \times 25.827 \times 32.45 = 3771.3876$$

**ขั้นที่ 2** หาค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์

$$\text{R.U. ของ } 4.5 = \frac{1}{45}$$

$$\text{R.U. ของ } 25.827 = \frac{1}{25827}$$

$$\text{R.U. ของ } 32.45 = \frac{1}{3245}$$

แสดงว่า  $\frac{1}{45}$  เป็นค่าที่มากที่สุด

$$\text{ผลคูณระหว่าง } \frac{1}{45} \times 3771.3876 = 83.80 \dots\dots$$

ผลลัพธ์ที่ได้มีตัวเลขตัวแรกที่ปรากฏคือเลข 8 ซึ่งอยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง นั่นคือคำตอบจะมีตัวเลขตัวที่อยู่หน้าจุดทศนิยม 2 ตำแหน่งเป็นตัวเลขที่แสดงความไม่แน่นอน คือตอบให้ตำแหน่งตัวเลขหน้าจุด 2 ตัว เป็นตัวสุดท้าย (3771.3876)

$$\therefore \text{คำตอบคือ } 3.77 \times 10^3$$

จะเห็นว่าในการคำนวณของตัวอย่างที่ 4.4 ได้คำตอบเป็น  $3.76 \times 10^3$  ซึ่งคำตอบทั้งสองค่านี้จะถือว่ามีความเท่ากัน เพราะตำแหน่งสุดท้ายเป็นตำแหน่งของความไม่แน่นอนอยู่แล้ว

ตัวอย่างที่ 4.7 จงคำนวณตัวเลขต่อไปนี้ โดยให้คำตอบรักษาเลขนัยสำคัญให้ถูกต้อง

$$\frac{(41.27 - 0.414) (0.0521) (7.090)}{(0.5135 + 0.0009)}$$

พิจารณาในวงเล็บก่อน

$$41.27 - 0.414 = 40.86$$

$$0.5135 + 0.0009 = 0.5144$$

นั่นคือจะต้องคูณและหารเลขต่อไปนี้

$$\frac{(40.86) (0.0521) (7.090)}{(0.5144)} = 29.3414$$

$$\text{R.U. ของ } 40.86 = \frac{0.01}{40.86} = \frac{1}{4086}$$

$$\text{R.U. ของ } 0.0521 = \frac{0.0001}{0.0521} = \frac{1}{521}$$

$$\text{R.U. ของ } 7.090 = \frac{0.001}{7.090} = \frac{1}{7090}$$

$$\text{R.U. ของ } 0.5144 = \frac{0.0001}{0.5144} = \frac{1}{5144}$$

แสดงว่าค่า 0.0521 มีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์มากที่สุด

$$\text{ผลคูณของ } 29.3414 \times \frac{1}{521} = 0.0563$$

ตัวเลขตัวแรกที่ปรากฏ (ยกเว้นเลข 0) คือเลข 5 ซึ่งอยู่หลังจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง นั่นคือ ตำแหน่งที่แสดงความไม่แน่นอนของคำตอบ คือ เลข 4 (29.3414)  
 $\therefore$  คำตอบคือ 29.34

### การปัดตัวเลข (Round off number)

ในการคำนวณข้อมูลต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าต้องมีการปัดตัวเลขทุกครั้ง เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นโดยคำตอบไม่ผิด หรือเพื่อให้การตอบรักษาเลขนัยสำคัญ ซึ่งในการปัดตัวเลขจะมีกฎเกณฑ์ดังต่อไปนี้คือ

1. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดมากกว่า 5 ให้ปัดขึ้น เช่น 2.457 ให้ปัดเป็น 2.46
2. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดน้อยกว่า 5 ให้ปัดทิ้ง เช่น 2.452 ให้ปัดเป็น 2.45
3. ถ้าตัวเลขที่ต้องการจะปัดเท่ากับ 5 พอดี ถ้าเลขหน้าเลข 5 เป็นเลขคี่ให้ปัดขึ้น ถ้าเป็นเลขคู่ให้ปัดทิ้ง เช่น

$$1.235 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.24$$

หรือ

$$1.2350 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.24$$

$$1.245 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.24$$

หรือ

$$1.2450 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.24$$

4. ถ้าตัวเลขที่ต้องการปัดเป็นเลข 5 แต่มีเลขอื่น ๆ ยกเว้นเลข 0 มาต่อท้ายเลข 5 จะต้องปัดเลข 5 ขึ้นเสมอไม่ว่าข้างหน้าเลข 5 จะเป็นเลขคู่หรือคี่

$$\text{เช่น } 1.2453 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.25$$

$$\text{หรือ } 1.2353 \text{ ให้ปัดเป็น } 1.24$$

**ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Mean and Standard deviation)**

ผลที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาหาค่าเฉลี่ยได้ดังนี้

$$\bar{x} = \frac{\sum X_i}{N} \dots \dots (4.1)$$

$X_i$  = ผลที่ได้จากการทดลองแต่ละค่า

$\bar{x}$  = ค่าเฉลี่ยของผลการทดลองทั้งหมด

$N$  = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

ค่า  $x_i$  ที่ได้จากทดลองแต่ละค่าที่ต่างจากค่าเฉลี่ยเรียกว่าค่าเบี่ยงเบน (deviation) ค่าเบี่ยงเบนแต่ละค่าเมื่อนำมารวมกันโดยไม่คิดเครื่องหมาย แล้วหารด้วยจำนวนครั้งที่ทำการทดลองจะได้ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (average deviation)

$$d = x_i - \bar{x} \dots \dots (4.2)$$

$$\text{a.d.}(\bar{d}) = \frac{\sum [ x_i - \bar{x} ]}{N} \dots \dots (4.3)$$

**ตัวอย่างที่ 4.8** จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน (average deviation) และค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (average relative deviation) ของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ดังนี้

15.67 กรัม, 15.69 กรัม, 16.03 กรัม

**วิธีทำ**

	<u><math>X_i</math></u>	<u><math>X_i - \bar{x} = d</math></u>
	15.67	0.13
	15.69	0.11
	<u>16.03</u>	<u>0.23</u>
รวม	<u>47.39</u>	<u>0.47</u>
	$\bar{x} = \frac{47.39}{3}$	= 15.80
	$\bar{d} = \frac{0.47}{3}$	= 0.16 กรัม

ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์

$$= \frac{0.16}{15.80} \times 100$$

$$= 1.0 \%$$

$$= \frac{0.16}{15.80} \times 1000$$



= 10 ppt

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, S) สามารถคำนวณได้จาก

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{x})^2}{N-k}} \dots \dots (4.4)$$

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

k = จำนวนชุดที่ทำการทดลอง

N-k = degree of freedom

ในการรายงานผลเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองควรรบोकค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดลองด้วย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสามารถบ่งบอกถึงความแน่นอนของการวัดได้ดีกว่าค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน ( $\bar{d}$ ) โดยปกติความแน่นอนของการวัดสามารถแสดงได้ด้วยค่าเบี่ยงเบนของการวัด คือ ถ้าค่าที่วัดได้มีค่าเบี่ยงเบนน้อย แสดงว่ามีความแน่นอนในการวัดสูง สำหรับความแน่นอนของตัวกลางเลขคณิต ( $\bar{x}$ ) ในการวัด N ครั้งสามารถรายงานเป็นค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง [average deviation of the mean,  $\bar{d}$  (mean)] หรือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวกลาง [Standard deviation of the mean,  $s$  (mean)] คือ

$$\text{Average deviation of the mean} = \bar{d}(\text{mean}) = \frac{\bar{d}}{\sqrt{N}} \dots \dots (4.5)$$

$$\text{Standard deviation of the mean} = S(\text{mean}) = \frac{S}{\sqrt{N}} \dots \dots (4.6)$$

ตัวอย่างที่ 4.9 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S) สำหรับข้อมูลที่ได้จากการวัด 5 ครั้ง 9.990, 9.986, 9.973, 9.983, 9.980

วิธีทำ

$x_i$	$d =  X_i - \bar{x} $	$(X_i - \bar{x})^2$
9.900	$7.6 \times 10^{-3}$	$57.8 \times 10^{-6}$
9.986	$3.6 \times 10^{-3}$	$13.0 \times 10^{-6}$
9.973	$9.4 \times 10^{-3}$	$88.4 \times 10^{-6}$
9.983	$0.6 \times 10^{-3}$	$0.4 \times 10^{-6}$
9.980	$2.4 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-6}$

$$5 \mid \underline{49.912}$$

$$9.9824 = \bar{x}$$

$$165.4 \times 10^{-6}$$

จากสมการที่ (4.4)

$$S = \sqrt{\frac{165.4 \times 10^{-6}}{5-1}}$$

$$= \pm 6.4 \times 10^{-3} = \pm 0.006$$

ตัวอย่างที่ 4.10 ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากการชั่ง จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน ( $\bar{d}$ ), ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S), ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง [ $\bar{d}(\text{mean})$ ] และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวกลาง [S(mean)] โดยรายงานทั้งค่าสัมบูรณ์และสัมพัทธ์  
29.8, 30.2, 28.6 และ 29.7 มิลลิกรัม

วิธีทำ

	$X_i$	$ X_i - \bar{x} $	$[X_i - \bar{x}]^2$
	29.8	0.2	0.04
	30.2	0.6	0.36
	28.6	1.0	1.00
	<u>29.7</u>	<u>0.1</u>	<u>0.01</u>
รวม	<u>118.3</u>	<u>1.9</u>	<u>1.41</u>

$$\bar{x} = \frac{118.3}{4} = 29.6$$

$$\bar{d} = \frac{1.9}{4} = 0.48 \quad \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)}$$

$$= \frac{0.48}{29.6} \times 1000 = 16 \text{ ppt} \quad \text{(สัมพัทธ์)}$$

$$\bar{d} (\text{mean}) = \frac{0.48}{\sqrt{4}} = 0.24 \quad \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)}$$

$$= \frac{0.24}{29.6} \times 1000 = 8.1 \text{ ppt} \quad \text{(สัมพัทธ์)}$$

$$\begin{aligned}
 S &= \sqrt{\frac{1.41}{4-1}} &&= 0.69 && \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)} \\
 &= \frac{0.69}{29.6} \times 1000 &&= 23 \text{ ppt} && \text{(สัมพัทธ์)} \\
 S \text{ (mean)} &= \frac{0.69}{\sqrt{4}} &&= 0.34 && \text{มิลลิกรัม (สัมบูรณ์)} \\
 &= \frac{0.34}{29.6} \times 1000 &&= 11 \text{ ppt} && \text{(สัมพัทธ์)}
 \end{aligned}$$

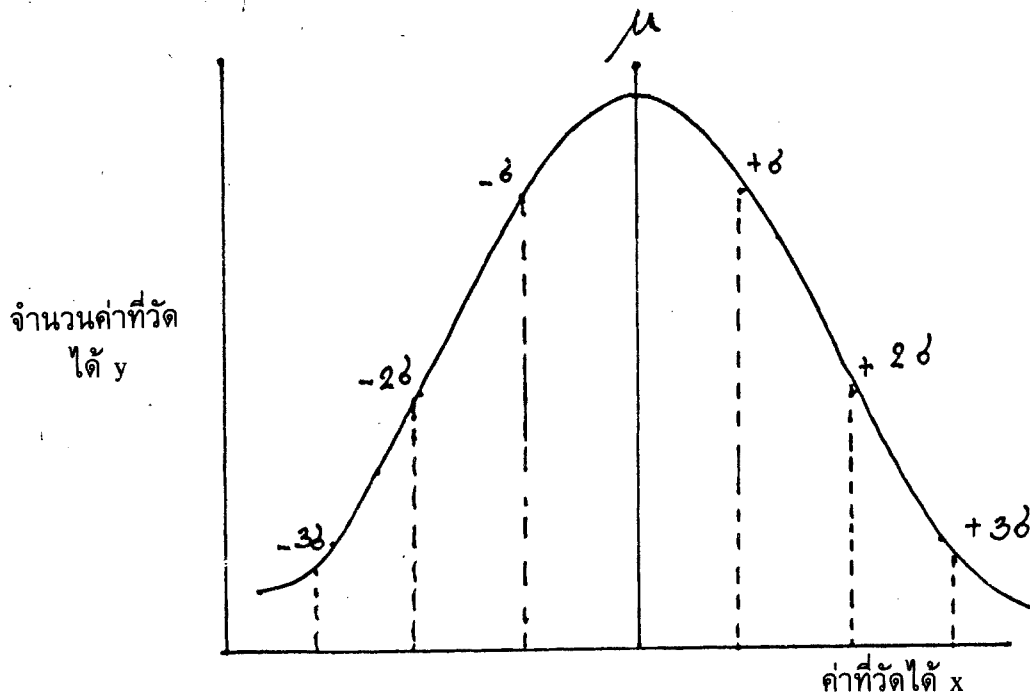
### ระดับความมั่นใจในข้อมูล (Confidence limit)

ค่าเฉลี่ย  $\bar{x}$  ที่ได้เป็นค่าที่ได้จากผลการทดลองชุดหนึ่ง จำนวนไม่กี่ครั้ง ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (True mean value,  $\mu$ ) เป็นค่าที่หาไม่ได้เพราะต้องทำการทดลองถึงอนันต์ครั้ง ( $\infty$ ) แต่โดยการใช้หลักทางสถิติจะสามารถคำนวณหาค่า  $\mu$  ได้จากค่า  $\bar{x}$  โดยบอกถึงขนาดของความเป็นไปได้ (degree of probability) ในการคำนวณที่ได้ค่า  $\mu$  ออกมา ซึ่งเรียกว่าระดับความมั่นใจ (confidence limit) ช่วงคำตอบในระดับความมั่นใจที่คำนวณได้เรียกว่าช่วงความมั่นใจ (confidence interval) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลองอนันต์ ( $\infty$ ) ครั้ง ที่เรียกว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง (True standard deviation,  $\sigma$ ) เป็นค่าที่ไม่สามารถคำนวณได้โดยตรงเช่นเดียวกัน

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \mu)^2}{N}} \dots \dots (4.7)$$

ในกรณีที่ทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง โดยให้  $N$  มีค่ามากกว่า 20 จะพบว่า  $S$  มีค่าใกล้เคียงกับ  $\sigma$  มาก

ในการทดลองหลาย ๆ ครั้ง ถึงอนันต์ (infinity,  $\infty$ ) ครั้ง ค่าที่มีข้อผิดพลาด (error) น้อยจะพบบ่อยครั้ง และค่าที่มีข้อผิดพลาดมากจะพบน้อยครั้ง และข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในทางบวกและลบจะมีโอกาสเกิดได้เท่ากัน เป็นไปตามกฎของความน่าจะเป็น (Law of probability) เมื่อนำค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟจะได้กราฟที่เรียกว่า เคอร์ฟการผิดพลาดปกติ (normal error curve หรือ Gaussian distribution curve) ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 เคอร์ฟการผิดพลาดปกติ

การทดลองถึงอนันต์ครั้ง ( $\infty$ ) สามารถกล่าวได้ว่าโอกาสที่จะได้ค่าต่าง ๆ จากการวัดมีตั้งแต่  $-\infty$  ถึง  $+\infty$  ซึ่งค่าทั้งหมดที่อยู่ในช่วง  $-\infty$  ถึง  $+\infty$  สามารถแทนด้วยพื้นที่ที่อยู่ภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดและมีค่าเท่ากับ 100% แสดงว่าไม่มีโอกาสที่จะมีค่าอื่น ๆ ที่สามารถเกิดขึ้นนอกพื้นที่นี้เลย

ในเมื่อพื้นที่ภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดแทนด้วย 100% ซึ่งหมายถึงว่าค่าต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายใต้เคอร์ฟทั้งหมดมีโอกาสเท่ากับ 100% และ 95% ของพื้นที่ใต้เคอร์ฟก็จะแทนด้วยว่ามีโอกาสอยู่ 95% ที่ค่าที่วัดได้จะเป็นค่าที่ปรากฏในพื้นที่นั้น หรือเรียกว่ามีความมั่นใจ 95% (95% confidence limit) ดังนั้นถ้าต้องการหาค่าจริง ( $\mu$ ) ที่ระดับความมั่นใจต่าง ๆ จากค่า  $x$  ที่ได้จากการวัด พบว่าค่า  $\mu$  มีโอกาสเป็นได้หลายค่า ถ้าจะให้มีความมั่นใจสูง และค่า  $\mu$  มีโอกาสเป็นได้น้อยค่าถ้าความมั่นใจต่ำ ซึ่งสามารถแสดงเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\text{confidence limit for } \mu = x \pm Z\sigma \quad \dots \dots (4.8)$$

$Z$  = แพกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจ

ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าถ้าระดับความมั่นใจต่ำค่า  $Z$  จะมีค่าน้อย  $\mu$  ก็มีโอกาสเป็นได้น้อยค่า ถ้าระดับความมั่นใจสูงค่า  $Z$  ก็มีค่ามาก

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่า Z ที่ระดับความมั่นใจต่าง ๆ

ระดับความมั่นใจ (%)	Z
50	±0.67
68	±1.00
80	±1.29
90	±1.64
95	±1.96
96	±2.00
99	±2.58
99.7	±3.00
99.9	±3.29

จากสมการที่ (4.8) เป็นการหาค่า  $\mu$  จากการวัดค่า  $x$  เพียงครั้งเดียวแต่จริง ๆ โดยการทดลองมีการวัดค่า  $x$  หลาย ๆ ค่าซึ่งสามารถคำนวณหาค่า  $\mu$  ได้จากค่าเฉลี่ยของ  $x$  นั่นคือ

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \quad \dots \dots (4.9)$$

ตัวอย่างที่ 4.11 นำปลาจากแม่น้ำเจ้าพระยามา 7 ตัว เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณของปรอท โดยใช้วิธีการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic absorption) ได้ผลดังข้อมูลข้างล่าง จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S)

ตัวอย่าง เลขที่	จำนวนครั้ง ที่ทำการทดลอง	ผลที่ได้ ปริมาณ Hg(ppm)	ค่าเฉลี่ย mean ppm Hg	ผลบวกของ $(x_i - \bar{x})^2$
1	3	1.80, 1.58, 1.64	1.673	0.0259
2	4	0.96, 0.98, 1.02, 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13, 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.06, 1.93, 2.12, 2.16, 1.89, 1.95	2.018	0.0611

5	4	0.57, 0.58, 0.64, 0.49	0.570	0.0114
6	5	2.35, 2.44, 2.70, 2.48, 2.44	2.482	0.0685
7	4	1.11, 1.15, 1.22, 1.04	1.130	0.0170
รวมจำนวน ครั้งที่วัด	28		ผลรวม	0.2196

ค่าที่ได้จากคอลัมน์ที่ 5 คิดได้ดังนี้ เช่น ตัวอย่างเลขที่ 1

$X_i$	$ X_i - \bar{x}_1 $	$(X_i - \bar{x}_1)^2$
1.80	0.127	0.0161
1.58	0.093	0.0087
1.64	0.033	0.0011
5.02		ผลรวม = 0.0259

$$\bar{X}_1 = 1.673$$

ตัวอย่างเลขที่อื่น ๆ ก็คิดได้แบบเดียวกัน

จากสูตร

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{x})^2}{N-k}}$$

แทนค่า

$$S = \sqrt{\frac{0.0259 + 0.0115 + 0.0242 + 0.0611 + 0.0114 + 0.0685 + 0.0170}{28-7}}$$

$28-7 = N - k$  ในเมื่อ  $k =$  จำนวนชุดที่ทำการทดลอง

$$S = 0.10 \text{ ppm Hg}$$

ถ้าจำนวนของ degree of freedom มีค่ามากกว่า 20 ค่า S ที่คำนวณได้มีค่าเข้าใกล้  $\sigma$  สามารถใช้แทนกันได้

ตัวอย่างที่ 4.12 จากโจทย์ตัวอย่างที่ 4.11 จงคำนวณหา 50% และ 95% confidence limits ของค่าที่วัดได้ครั้งแรก (1.80 ppm Hg)

ในการคำนวณจากตัวอย่าง 4.11 จะได้  $S = 0.10$  ppm Hg ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ  $\sigma (S \approx \sigma)$  จากตารางที่ 4.1 ที่ 50% confidence limit มีค่า  $Z = 0.67$  และที่ 95% confidence limit  $Z = 1.96$

$$\begin{aligned} \text{confidence limit for } \mu &= \bar{x} \pm Z\sigma \\ 50\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.80 \pm 0.67 \times 0.10 \\ &= 1.80 \pm 0.07 \\ 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.80 \pm 1.96 \times 0.1 \\ &= 1.80 \pm 0.20 \end{aligned}$$

แสดงว่ามีโอกาสอยู่ 50 ใน 100 ที่ค่า  $\mu$  ที่คำนวณได้จะตรงกับความเป็นจริงโดยที่ค่า  $\mu$  จะอยู่ระหว่าง 1.73 ถึง 1.87 ppm ของปรอท และมีโอกาส 95 ใน 100 ที่  $\mu$  จะเป็นจริง โดยที่มีค่าอยู่ระหว่าง 1.60 ถึง 2.00 ppm ของปรอท

ตัวอย่างที่ 4.13 จากข้อมูลของตัวอย่างที่ 4.11 จงคำนวณหา 50% และ 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ย (mean) ของข้อมูลชุดที่ 1 ( $\bar{x} = 1.67$  ppm)

### วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{confidence limit for } \mu &: = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \\ 50\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.67 \pm \frac{0.67 \times 0.1}{\sqrt{3}} \\ &= 1.67 \pm 0.04 \\ 95\% \text{ confidence limit for } \mu &= 1.67 \pm \frac{1.96 \times 0.1}{\sqrt{3}} \\ &= 1.67 \pm 0.11 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.14 จงคำนวณหาจำนวนครั้งที่ต้องใช้ในการทดลอง เพื่อให้ 95% confidence interval มีค่าลดลงเหลือ 0.0050 ลบ.ชม. ในการวัดขนาดของปิเปตชนิด 10 ลบ.ชม. ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัด = 0.0065 ลบ.ชม. เมื่อทำการทดลองทั้งหมด 24 ครั้ง

**วิธีทำ**

$S \approx \sigma$  เพราะทำการทดลองมากกว่า 20 ครั้ง

$$\begin{aligned} \text{confidence interval} &= \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \\ 0.005 &= \pm \frac{1.96 \times 0.0065}{\sqrt{N}} \\ N &= 6.5 \approx 7 \end{aligned}$$

แสดงว่าต้องทำการทดลองทั้งหมด 7 ครั้ง จึงจะทำให้ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง ( $\mu$ ) อยู่ในช่วง  $\pm 0.0050$  ลบ.ชม.

ในกรณีที่ค่า  $S$  ใช้แทนค่า  $\sigma$  ไม่ได้ สมการของระดับความมั่นใจต้องหามาจากค่า  $t$  ดังนี้

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{N}} \dots \dots (4.10)$$

ค่า  $t$  คือ แฟกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจและ degree of freedom ดังที่แสดงในตารางที่ 4.2

เมื่อ degree of freedom =  $\infty$  จะเห็นว่าค่า  $t$  มีค่าเท่ากับ  $Z$  (เปรียบเทียบได้กับตารางที่ 4.1)

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า  $t$  ที่ระดับความมั่นใจต่าง ๆ

degree of freedom	factor for confidence interval, % (t)				
	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96



7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.56
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

ตัวอย่างที่ 4.15 ในสารตัวอย่างเลือดเมื่อนำมาวิเคราะห์พบว่า มีเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์ดังนี้ 0.084, 0.089 และ 0.079 จงคำนวณหา 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ย (mean)

สมมุติว่า (1) ไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับความแน่นอน ของการทดลอง

(2)  $s \approx \sigma = 0.005\%$  ของ เอทานอล (ethanol)

วิธีทำ (1) 
$$\bar{x} = \frac{(0.084 + 0.089 + 0.079)}{3}$$

$$= 0.084$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.00)^2 + (0.0050)^2 + (0.0050)^2}{3-1}}$$

$$= 0.0050$$

จากตาราง 4.2 ที่ 95% confidence limit และ degree of freedom = 2 มีค่า  $t = \pm 4.30$

$$95\% \text{ confidence limit for } \mu = 0.0840 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.0840 \pm 0.012$$

(2) เมื่อ  $\sigma = 0.005$

$$95\% \text{ confidence limit for } \mu = 0.084 \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$= 0.084 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.084 \pm 0.006$$

### การตัดข้อมูลบางค่าทิ้ง (Rejection of data)

ผลที่ได้จากการทดลองจะปรากฏค่าที่ผิดปกติรวมอยู่ด้วยเสมอ ค่านั้นอาจจะมากเกินไปหรืออาจจะน้อยเกินไป วิธีการที่จะทดสอบว่าค่าที่ผิดปกตินี้ควรตัดทิ้งหรือควรรักษาหาค่าเฉลี่ยด้วย เรียกว่า  $Q_{test}$  ซึ่งใช้ได้กับข้อมูลตั้งแต่ 2-10 ค่า โดยการคำนวณค่า  $Q$  ที่เรียกว่า  $Q_{cal}$  แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า  $Q_{crit}$  ที่แสดงในตารางที่ 4.3

ถ้า  $Q_{cal} > Q_{crit}$  ค่าที่สงสัยตัดทิ้งได้

ถ้า  $Q_{cal} < Q_{crit}$  ค่าที่สงสัยตัดทิ้งไม่ได้

การคำนวณหาค่า  $Q_{cal}$  สามารถคำนวณได้ดังนี้คือ ขั้นแรกให้เรียงข้อมูลที่ได้จากการทดลองจากค่าต่ำสุดไปหาค่าสูงสุด  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$  ค่าที่ผิดปกติอาจเป็นค่าต่ำสุด  $x_1$  หรือค่าสูงสุด  $x_n$  ซึ่งมีวิธีการคำนวณหาค่า  $Q_{cal}$  แตกต่างกัน

กรณีที่ค่าที่สงสัยเป็นค่าที่น้อยที่สุด (smallest value,  $x_1$ )

$$Q_{cal} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \dots \dots (4.11)$$

กรณีที่ค่าที่สงสัยเป็นค่ามากที่สุด (largest value,  $x_n$ )

$$Q_{cal} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \dots \dots (4.12)$$

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่า  $Q_{crit}$  (Critical value for rejection quotient Q)

จำนวนค่าที่วัด	$Q_{crit}$ (90% confidence)
2	—
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56

7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

ตัวอย่างที่ 4.16 จงใช้วิธีของ  $Q_{\text{test}}$  ทดสอบค่าทั้ง 7 ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังนี้

5.12, 6.82, 6.12, 6.32, 6.32, 6.22, 6.02

ค่าต่ำสุดคือ 5.12 ค่าสูงสุดคือ 6.82

ทดสอบค่าต่ำสุด 5.12

$$Q_{\text{cal}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{6.02 - 5.12}{6.82 - 5.12} = 0.53$$

จากตารางที่ 4.3  $Q_{\text{crit}}(n=7) = 0.51$

$$Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$$

ข้อมูล 5.12 ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงสุด 6.82

$$Q_{\text{cal}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{6.82 - 6.32}{6.82 - 6.02} = 0.625$$

$$Q_{\text{crit}}(n=6) = 0.56$$

$$Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$$

ข้อมูล 6.82 ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงถัดมา 6.02

$$Q_{\text{cal}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{6.12 - 6.02}{6.32 - 6.02} = 0.33$$

$$Q_{crit} (n=5) = 0.64$$

$$Q_{cal} < Q_{crit}$$

ค่า 6.02 ตัดทิ้งไม่ได้

นั่นคือ ค่าที่ใช้ได้คือ 6.12, 6.32, 6.32, 6.22, และ 6.02

ตัวอย่างที่ 4.17 การวิเคราะห์สารตัวอย่างแร่แคลไซต์ · เพอร์เซนต์ CaO ที่ได้จากการทดลอง 5 ครั้ง คือ 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 และ 56.23 ตามลำดับ จงทดสอบว่าค่าสุดท้ายควรนำมาคิดหรือตัดทิ้ง

$$Q_{cal} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = \frac{0.15}{0.28}$$

$$= 0.54$$

จากตารางที่ 2.3

$$Q_{crit} (n=5) = 0.64$$

$$Q_{cal} < Q_{crit}$$

∴ ค่า 56.23 ต้องนำมาคิดหาค่าเฉลี่ยด้วย

ตัวอย่างที่ 4.18 ในการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ของเหล็กได้ผลการทดลองดังนี้ 15.24, 14.84, 15.02, 14.90 และ 15.30 จงทดสอบว่าค่า 15.30 เป็นค่าที่ควรตัดทิ้งหรือนำมาคิดด้วย

$$Q_{cal} = \frac{15.30 - 15.24}{15.30 - 14.84}$$

$$= \frac{0.06}{0.46}$$

$$\approx 0.13$$

$$Q_{crit} (n=5) = 0.64$$

$$Q_{cal} < Q_{crit}$$

แสดงว่าค่า 15.30 ต้องนำมาคิดด้วย

## ความผิดพลาด (Error)

เป็นธรรมดาที่ผลที่ได้จากการทดลองต้องมีความผิดพลาดเกิดขึ้น ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นมีทั้งที่ทราบสาเหตุและไม่ทราบสาเหตุ ดังนั้นเราสามารถแบ่งชนิดของความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้ 2 ชนิดคือ

1. ความผิดพลาดดีเทอร์มิเนท (Determinate error, Systematic error) เป็นความผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุ และมีค่าแน่นอน สามารถวัดได้และสามารถแก้ไขให้เกิดขึ้นน้อยลงได้ แบ่งตามชนิดที่เกิดได้ดังนี้คือ

1.1 Personal errors เป็นข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากตัวผู้ทำการทดลองเอง กล่าวคือ ผู้ทดลองอาจขาดความชำนาญ ขาดความระมัดระวัง เลินเล่อ หรือเทคนิคในการใช้เครื่องมือไม่ดี ไม่มีความสะดวก ไม่มีความสะดวกและความพยายามเพียงพอ ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถทำให้เกิดขึ้นน้อยลงได้ โดยผู้ทำการทดลองต้องหมั่นฝึกฝน นอกจากเกิดข้อผิดพลาดดังที่กล่าวมานี้ ยังอาจเกิดได้เนื่องจากผู้ทำการทดลองตาบอดสี หรือสายตาเอียง ทำให้สังเกตจุดยุติ หรืออ่านปริมาตรของสารละลายในบิวเรตต์ได้ผิดพลาด

1.2 Instrumental errors ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากเครื่องมือ จะเกิดเนื่องจากสภาวะแวดล้อมในการทดลองการใช้เครื่องมือในสถานที่ต่างกัน จะให้ผลต่างกัน เช่น บิวเรตต์ ปิเปต และขวดวัดปริมาตร ปริมาตรจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ เพราะแก้วที่ใช้ทำเครื่องมือมีการขยายตัวตามอุณหภูมิ ดังนั้นในการใช้เครื่องมือเหล่านี้ควรทดลองหาปริมาตรที่ถูกต้องที่อุณหภูมิที่ทำการทดลองด้วยก่อนทำการทดลอง

1.3 Method errors ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากวิธีการทดลองย่อมมีเกิดขึ้นได้เสมอ แต่ละวิธีจะมีความผิดพลาดเกิดขึ้นเฉพาะวิธีนั้น ๆ ไม่ว่าผู้ทดลองจะมีความระมัดระวัง และมีเทคนิคในการวิเคราะห์ดีอย่างไรก็ตาม เช่นในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) ต้องผ่านขั้นตอนมากมาย ย่อมเป็นวิธีที่มีข้อผิดพลาดได้มากกว่าวิธีของปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) หรือการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (instrumental analysis) อย่างไรก็ตามถ้าข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากวิธีของการทดลองเกิดขึ้นในระดับที่แน่นอนทุกครั้ง ก็สามารถจัดความผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้ได้ โดยการทำการทดลองเทียบกับมาตรฐาน หรือทำเคอร์ฟที่วัดจากมาตรฐาน (Calibration curve) ทุกครั้งที่ทำการวิเคราะห์

2. ความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนท (Indeterminate error, Random error) ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นแบบนี้ เกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ และเกิดขึ้นในระดับที่ไม่แน่นอน เช่น บุคคลคนเดียวกัน ทำการวิเคราะห์ด้วยความระมัดระวัง และเทคนิคที่ดีเหมือนกันทุก

ครั้ง ปรากฏผลว่าข้อมูลที่ได้แตกต่างกัน ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้สามารถขจัดได้โดยการทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วใช้วิธีการทางสถิติเข้าช่วยเพื่อให้ได้คำตอบที่ใกล้เคียงกับความจริง ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองมากกว่าจะถูกตองกว่า ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าในการที่จะหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง ( $\mu$ ) จะหาได้จากการทำการทดลองถึง  $\infty$  ครั้ง แต่ในทางปฏิบัติคงทำเช่นนั้นไม่ได้ จะต้องพิจารณาจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองหลายครั้งที่คิดว่าเพียงพอ ถ้าข้อมูลนั้นไม่ต่างจากกันมากจนเกินไป ค่าที่เฉลี่ยจากข้อมูลที่ได้ก็จะใกล้เคียงกับค่าจริงมาก

โดยปกติแล้วการวิเคราะห์จะไม่ได้คำตอบที่ถูกต้องถึง 100% คำตอบต้องมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นเสมอ ไม่มากก็น้อย อาจเป็นได้ทั้งความผิดพลาดดีเทอร์มิเนท และอินดีเทอร์มิเนท ในการรายงานข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นสามารถรายงานได้ 2 แบบ คือความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error) และความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error)

ความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error, E) คือผลต่างระหว่างค่าที่วัดได้ (O) กับค่าที่เป็นจริง (T)

$$E = O - T$$

ความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error, RE) คือความสัมพันธ์ระหว่างความผิดพลาดที่เกิดขึ้นกับค่าจริง โดยปกติรายงานเป็นเปอร์เซ็นต์ (%) หรือเป็นส่วนในพันส่วน (parts per thousand, ppt)

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\%$$

หรือ

$$RE = \frac{E}{T} \times 1000 \text{ ‰ (in ppt)}$$

ตัวอย่างที่ 4.19 ค่าที่วัดได้ 2 ค่าต่อไปนี้ เป็นค่าที่มีความผิดพลาดสัมบูรณ์เท่ากัน

ค่าที่วัดได้ (กรัม)	ค่าจริง (กรัม)	E (กรัม)	RE (ppt)
10.545	10.544	0.001	0.094
0.105	0.104	0.001	9.6

จะเห็นได้ว่าค่าที่วัดได้ทั้ง 2 ซึ่งมีความผิดพลาดสัมบูรณ์เท่ากัน แต่จะมีความผิดพลาดสัมพัทธ์ต่างกัน แสดงให้เห็นว่าวิธีการวัดวิธีแรกจะให้ผลที่ถูกต้อง (accurate) กว่าวิธีที่ 2 โดยเทียบจากความผิดพลาดสัมพัทธ์

### การคำนวณข้อมูลที่มีข้อผิดพลาด (Propagation of Errors in Computation)

ในการทดลองข้อมูลที่ได้อาจจะต้องมีการนำมาคำนวณเพิ่มเติม ถ้าข้อมูลแต่ละค่าที่จะนำมาคำนวณกัน มีข้อผิดพลาดอยู่แล้ว เมื่อนำมาคำนวณแล้วได้ข้อมูลชุดใหม่ ข้อมูลชุดใหม่ก็จะมีข้อผิดพลาดใหม่ที่สามารถคำนวณได้จากข้อผิดพลาดของข้อมูลเริ่มต้นนั้น ซึ่งวิธีการคำนวณความผิดพลาดจะขึ้นอยู่กับชนิดของข้อผิดพลาดด้วย

#### การคำนวณความผิดพลาดกรณีที่เป็นความผิดพลาดคือเทอร์มินาท

##### 1. การบวกและลบข้อมูล

$$y = a + b - c \quad \dots \dots (4.13)$$

a, b, c, เป็นข้อมูลที่ได้จากการวัด ถ้า a มีความผิดพลาด =  $\Delta a$  b มีความผิดพลาด =  $\Delta b$  และ c มีความผิดพลาด =  $\Delta c$  เมื่อนำข้อมูลทั้ง 3 มาบวกลบกันได้ผลเป็น y ซึ่งจะมีความผิดพลาด =  $\Delta y$  นั่นคือ .

$$(y+\Delta y) = (a+\Delta a)+(b+\Delta b)-(c+\Delta c) \quad \dots \dots (4.14)$$

สมการ (4.14) - (4.13)

$$\Delta y = \Delta a+\Delta b-\Delta c \quad \dots \dots (4.15)$$

ตัวอย่างที่ 4.20 จงคำนวณหาผลของความผิดพลาดที่เกิดจากการคำนวณของข้อมูลต่อไปนี้

$$\begin{aligned} &+ 0.50(+0.02). \\ &+ 4.10(-0.03) \\ &- 1.97(-0.05) \\ &\quad \quad \quad \underline{\quad} \\ &+ 2.63 \\ \Delta y &= \Delta a+\Delta b-\Delta c \\ &= 0.02 +(-0.03)-(-0.05) \\ &= +0.04 \end{aligned}$$

## 2. การคูณและหารข้อมูล

### การคูณ

$$y = ab \quad \dots\dots (4.16)$$

ให้  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  และ  $\Delta c$  คือความผิดพลาดของ  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ตามลำดับ

$$\begin{aligned} (y+\Delta y) &= (a+\Delta a)(b+\Delta b) \\ &= ab+a\Delta b+b\Delta a+\Delta a\Delta b \quad \dots\dots (4.17) \end{aligned}$$

(4.17) - (4.16)

$$\Delta y = a\Delta b+b\Delta a+\Delta a\Delta b \quad \dots\dots (4.18)$$

(4.18)  $\div y$  และแทนค่า  $y = ab$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{a\Delta b}{ab} + \frac{b\Delta a}{ab} + \frac{\Delta a\Delta b}{ab}$$

$\frac{\Delta a\Delta b}{ab}$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าอื่น ๆ

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \quad \dots\dots (4.19)$$

### การหาร

$$y = \frac{a}{b} \quad \dots\dots (4.20)$$

$$\therefore y+\Delta y = \frac{(a+\Delta a)}{(b+\Delta b)} \quad \dots\dots (4.21)$$

จาก (4.20)

$$yb = a \quad \dots\dots (4.22)$$

จาก (4.21)

$$yb+b\Delta y+y\Delta b+\Delta y\Delta b = a+\Delta a \quad \dots\dots (4.23)$$

(4.23)-(4.22)

$$b\Delta y+y\Delta b+\Delta y\Delta b = \Delta a$$

นำ  $yb = a$  หารตลอด



$$\frac{\Delta y}{y} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta y \Delta b}{yb} = \frac{\Delta a}{a}$$

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y \Delta b}{yb}$$

เนื่องจาก  $\frac{\Delta y \Delta b}{yb}$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าอื่น ๆ

$$\therefore \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} \quad \dots\dots(4.24)$$

กรณีที่มีทั้งคูณและหารรวมกัน เช่น

$$y = \frac{ab}{c}$$

โดยวิธีการเดียวกันกับข้างต้นจะได้

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c} \quad \dots\dots (4.25)$$

ตัวอย่างที่ 4.21 จงคำนวณหาผลของความผิดพลาดของการคำนวณข้อมูลต่อไปนี้ (ตัวเลขในวงเล็บ คือค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์)

$$y = \frac{4.10(-0.02) \times 0.0050 (+0.0001)}{1.97(-0.04)} = 0.010406$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \left(\frac{-0.02}{4.10}\right) + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right) - \left(\frac{-0.04}{1.97}\right)$$

$$= -0.0049 + 0.020 + 0.020$$

$$= 0.035$$

$$\Delta y = 0.035 \times y$$

$$= 0.035 \times 0.010406$$

$$= 0.0004$$

$$y = 0.0104 (+0.0004)$$

### 3. กรณีที่เป็นเลขยกกำลัง

$$y = a^x \quad \dots\dots (4.26)$$

$$dy = xa^{x-1}da \quad \dots\dots (4.27)$$

$$(4.27) \div (4.26)$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{x-1} da}{a^x}$$

เพราะว่า  $\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$

$$\therefore \frac{dy}{y} = \frac{x da}{a}$$

แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงค่า y ส่วน y เท่ากับ x เท่าของการเปลี่ยนแปลงค่า a ส่วน a หรือ

$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a}$$

#### 4. กรณีที่เป็นค่าล็อก (log)

$$y = \log a = 0.434 \ln a \quad \dots \dots (4.28)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (4.28)

$$dy = 0.434 \frac{da}{a} \quad \dots \dots (4.29)$$

หรือ

$$\Delta y = 0.434 \frac{\Delta a}{a} \quad \dots \dots (4.30)$$

#### การคำนวณความผิดพลาดกรณีที่เป็นความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนท

ความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทเกิดขึ้นโดยไม่ทราบสาเหตุ และเป็นไปได้ทั้งทางบวกและทางลบ ค่าของความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทสามารถรายงานเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล ในการเขียนความผิดพลาดอินดีเทอร์มิเนทจึงไม่ป่งว่าเป็นบวกหรือลบโดยเฉพาะ

##### 1. การบวกและลบ เช่น

$$+ 0.50(\pm 0.020)$$

$$+4.10 (\pm 0.03)$$

$$- 1.97 (\pm 0.05)$$

ตัวเลขในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ในการคำนวณผลของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการบวกลบข้อมูล ถ้าใช้วิธีบวกลบธรรมดา โดยเลือกค่า + และ - ของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจะมีคำตอบได้ 2 คำตอบคือ

$$S_y = +0.02 + 0.03 - (-0.05) = 0.10$$

$$S_y = +0.02 + 0.03 - (0.05) = 0.00$$

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าค่าความผิดพลาดอินดิเทอร์มินเนทที่ได้จะมีปัญหาในการตอบ วิธีการคำนวณที่ถูกต้องคือต้องใช้ผลบวกของกำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานทุกตัวรวมกันแล้วถอดรากที่สอง

$$\text{หรือ } S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + \dots} \quad \dots \dots (4.31)$$

$$S_y^2 = S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + \dots \quad \dots \dots (4.32)$$

## 2. การคูณและหาร เช่น

$$y = \frac{ab}{c} \quad \dots \dots (4.33)$$

การคูณและหารจะใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation) ในการคำนวณดังนี้

$$\text{หรือ } \frac{S_y}{y} = \sqrt{\left[\frac{S_a}{a}\right]^2 + \left[\frac{S_b}{b}\right]^2 + \left[\frac{S_c}{c}\right]^2} \quad \dots \dots (4.34)$$

$$(S_y)_r$$

**ตัวอย่างที่ 4.22** จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณของข้อมูล

$$+0.50 (\pm 0.02)$$

$$+4.10 (\pm 0.03)$$

$$-1.97 (\pm 0.05)$$

$$\begin{aligned}
 &+ 2.63 \\
 S_y &= \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2} \\
 &= \pm 0.06 \\
 \therefore y &= 2.63 (\pm 0.06)
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.23 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณของข้อมูล

$$\begin{aligned}
 y &= \frac{(4.10 \pm 0.02) (0.0050 \pm 0.0001)}{(1.97 \pm 0.04)} = 0.01041 \pm ? \\
 \frac{S_y}{y} \text{ หรือ } (S_y)_r &= \sqrt{\left[\frac{\pm 0.02}{4.10}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.0001}{0.0050}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.04}{1.97}\right]^2} \\
 &= \sqrt{(\pm 0.0049)^2 + (\pm 0.020)^2 + (\pm 0.020)^2} \\
 &= \pm 0.029 \\
 S_y &= y \times (S_y)_r \\
 &= 0.0104 \times 0.029 \\
 &= 0.0003 \\
 y &= 0.0104 (\pm 0.0003)
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.24 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลที่ได้จากการคำนวณข้อมูล

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 50.0(\pm 0.1)}{42.3(\pm 0.4)} = 3.191 \pm ?$$

คำนวณในวงเล็บที่ลบกันก่อน

$$\begin{aligned}
 S_1 &= \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.28 \\
 \therefore y &= \frac{2.7 (\pm 0.28) \times 50.0 (\pm 0.1)}{42.3 (\pm 0.4)} = 3.191
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left[\frac{\pm 0.28}{2.7}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.1}{50.0}\right]^2 + \left[\frac{\pm 0.4}{42.3}\right]^2} \\ &= \pm 0.10 \\ s_y &= 0.10 \times 3.191 = 0.32 \\ \therefore y &= 3.2 (\pm 0.3) \end{aligned}$$

คำตอบจำเป็นต้องตอบ 3.2 ( $\pm 0.3$ ) เนื่องมาจากการลบกันให้ผลเป็น 2.7 ดังนั้นคำตอบจึงควรแสดงตัวเลขเพียงสองตัวเพื่อให้มีเลขนัยสำคัญเท่ากับเลข 2.7

### 3. กรณีที่เป็นเลขยกกำลัง

สามารถคำนวณหาข้อผิดพลาดได้แบบเดียวกับการคำนวณของความผิดพลาดดีเทอร์มิเนท

$$y = a^x \quad \dots\dots\dots(4.35)$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{x s_a}{a} \quad \dots\dots\dots(4.36)$$

**ตัวอย่างที่ 4.25** ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานในการวัดเส้นผ่าศูนย์กลางของทรงกลม มีค่าเท่ากับ  $\pm 0.2$  ซม. จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาตรของทรงกลม ถ้าค่าเส้นผ่าศูนย์กลางมีค่าเท่ากับ 10.0 ซม.

#### วิธีทำ

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r^3 \\ &= \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \left(\frac{10.0}{2}\right)^3 \\ &= 523.8 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} \end{aligned}$$

ในการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$\begin{aligned} (s_v)_r &= \frac{s_v}{v} = \frac{3s_d}{d} \\ &= 3 \times \frac{0.2}{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 0.06 \\
 S_v &= V \times 0.06 \\
 &= 523.6 \times 0.06 \\
 &= 31 \\
 V &= 524 (\pm 31)
 \end{aligned}$$

4. กรณีที่เป็นค่าล็อก (log)

โดยวิธีเดียวกับการคำนวณแบบความผิดพลาดดิเทอร์มิเนท

$$y = \log a = 0.434 \ln a \quad \dots\dots\dots(4.37)$$

$$S_y = 0.434 \frac{S_a}{a} \quad \dots\dots\dots(4.38)$$

ตัวอย่างที่ 4.26 จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้

- a)  $y = \log[2.00 (\pm 0.02) \times 10^{-3}] = -2.6990 \pm ?$
- b)  $a = \text{antilog}[1.200 (\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$
- c)  $a = \text{antilog}[45.4 (\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{4.5} \pm ?$

วิธีทำ

a) จากสมการ

$$\begin{aligned}
 S_y &= 0.434 \frac{S_a}{a} \\
 &= \frac{\pm 0.434 \times 0.02 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} \\
 &= \pm 0.004
 \end{aligned}$$

$$\log[2.00 (\pm 0.02) \times 10^{-3}] = -2.6990 \pm 0.004$$

$$b) \quad S_y = 0.434 \frac{S_a}{a}$$

$$\frac{S_a}{a} = \frac{S_y}{0.434} = \frac{\pm 0.003}{0.434} = \pm 0.0069$$

$$S_a = \pm 0.0069 \times a = 0.0069 \times 15.849$$

$$= 0.11$$

$$\text{antilog}[1.200(\pm 0.003)] = 15.8 \pm 0.1$$

$$c) \quad \frac{S_a}{a} = \frac{\pm 0.3}{0.434} = 0.69$$

$$S_a = 0.69 \times 2.5119 \times 10^{45} = 1.7 \times 10^{45}$$

$$\text{antilog}[45.4(\pm 0.3)] = 2.5(\pm 1.7) \times 10^{45}$$

### ความถูกต้องและแน่นอน (Accuracy and Precision)

**Accuracy** หมายถึงความถูกต้องของการทดลอง ถ้าค่าที่ได้จากการวัดใกล้เคียงกับค่าจริง แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องสูง (high accuracy) และถ้าค่าที่วัดได้ห่างไกลจากค่าจริง แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องน้อย (low accuracy) ค่าความถูกต้องของการวัดแสดงได้ในเทอมของความผิดพลาดสัมบูรณ์ (absolute error, E) หรือความผิดพลาดสัมพัทธ์ (relative error, RE) การทดลองที่มีความผิดพลาดสูง แสดงว่ามีความถูกต้องน้อย และการทดลองที่มีความผิดพลาดต่ำ แสดงว่ามีความถูกต้องสูง

ตัวอย่างที่ 4.27 ในการทดลองหาปริมาณคลอไรด์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ที่แท้จริงเท่ากับ 24.36 ได้ผลเท่ากับ 24.31 จงหาความผิดพลาดของการทดลอง

$$E = O - T$$

$$= 24.31 - 24.36$$

$$= -0.05 \%$$

เครื่องหมาย - หรือ + ที่ได้เป็นเครื่องหมายว่าผลที่ได้นั้นผิดจากความเป็นจริง โดยได้ค่ามากกว่าหรือน้อยกว่า ในกรณีของตัวอย่างนี้ แสดงว่าการทดลองได้ค่าน้อยกว่าความเป็นจริง 0.05%

การรายงานความถูกต้องอาจจะรายงานเป็นความผิดพลาดสัมพัทธ์ (relative error) ก็ได้

$$RE = \frac{-0.05 \times 100}{24.36} = -0.21 \%$$

$$= -0.2 \%$$

$$= \frac{-0.05 \times 1000}{24.36} = -2.1\%$$

$$= -2\% \text{ (ppt)}$$

**Precision** หมายถึงความแน่นอนในการวัด ในการวัดหลาย ๆ ครั้ง ถ้าค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าที่ซ้ำ ๆ กัน คือวัดได้เท่ากันหรือใกล้เคียงกันทุกครั้ง แสดงว่าการวัดนั้นมี reproducibility ที่ดี หรือมีความแน่นอนสูง (high precision) ถ้าค่าที่วัดได้แต่ละครั้งเป็นค่าที่ห่างไกลกันไม่ค่อยมีค่าที่ซ้ำกันหรือใกล้เคียงกัน แสดงว่าการวัดนั้นมี reproducibility ที่ไม่ดีหรือความแน่นอนต่ำ (low precision) ค่าความแน่นอน (precision) ของการวัดสามารถวัดได้ในทอมของค่าเบี่ยงเบน (deviation,  $x_i - \bar{x}$ ) หรือค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ ในการวัดถ้าค่าที่ได้มีการเบี่ยงเบนสูงแสดงว่าค่านั้นมีความแน่นอนต่ำ ถ้าค่าที่วัดได้มีการเบี่ยงเบนน้อยแสดงว่าค่านั้นมีความแน่นอนสูง

ตัวอย่างที่ 4.28 การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ได้ผลดังนี้

สารตัวอย่าง	% Cl <sup>-</sup>	การเบี่ยงเบนจากค่าเฉลี่ย $x_i - \bar{x}$
$x_1$	24.39	0.077
$x_2$	24.19	0.123
$x_3$	24.36	0.047
	3   72.94	3   0.247
	$\bar{x} = 24.313$	เฉลี่ย = 0.082
	= 24.31	= 0.08

สำหรับค่าที่ได้จากการทดลองแต่ละค่า ( $x_1, x_2, x_3$ ) สามารถแสดงความแน่นอนในทอมของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์จากค่าเฉลี่ย (relative precision)

เช่น สารตัวอย่าง  $x_1$

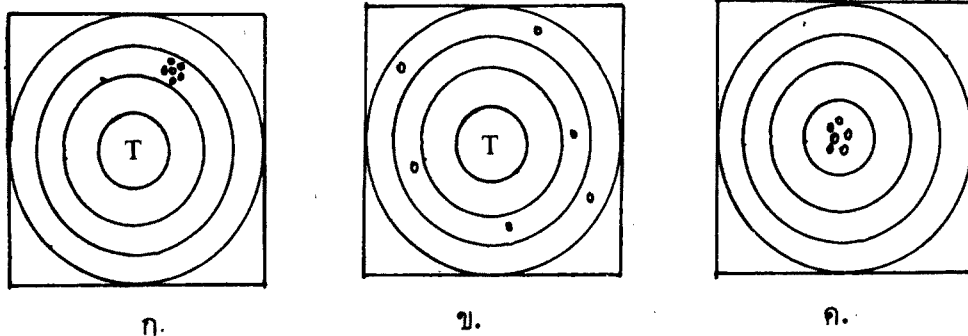
$$\text{ค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์จากค่าเฉลี่ย} = \frac{0.077 \times 100}{24.31}$$



$$= 0.32$$

$$= 0.3 \%$$

ค่าความแน่นอนเป็นค่าที่แสดงจากความแตกต่างของค่าที่วัด ( $x_i$ ) กับค่าตัวกลางเลขคณิตของอนุกรมของการวัด ( $\bar{x}$ ) ซึ่งค่า  $\bar{x}$  ไม่ได้เป็นค่าที่แท้จริง (T) เสมอไป ดังนั้นในการทดลองที่มีความแน่นอนสูง ไม่จำเป็นต้องมีความถูกต้องสูง แต่ถ้การทดลองที่มีความถูกต้องสูง จะต้องมีความแน่นอนสูงด้วย เราจะไม่พบการทดลองที่มีความถูกต้องสูง แต่ความแน่นอนต่ำเลย และเป็นไปได้ที่การทดลองจะมีทั้งความถูกต้องต่ำกับความแน่นอนต่ำ รูปที่แสดงต่อไปนี้เป็นการแสดงถึงค่าที่แท้จริงกับความสัมพันธ์ระหว่างความถูกต้องกับความแน่นอน



รูปที่ 4.3 ก. ไม่ถูกต้องแต่แน่นอน ข. ทั้งไม่ถูกต้องและไม่แน่นอน

ค. ทั้งถูกต้องและแน่นอน

ในการทดลองโดยทั่ว ๆ ไปสิ่งที่จำเป็นที่สุดของการทดลองคือความแน่นอน การทดลองที่มีความแน่นอนสูง (high precision) แต่มีความถูกต้องน้อยสามารถเป็นการทดลองที่ดีได้ เพราะการทดลองนั้นสามารถคำนวณย้อนกลับมาหาค่าที่ถูกต้องได้ โดยเทียบกับมาตรฐานหรือทำเคอร์ฟที่วัดจากมาตรฐาน (calibration curve)

## แบบฝึกหัดบทที่ 4

1) (2.13) ตัวเลขต่อไปนี้ที่มีจำนวนเลขนัยสำคัญเท่าไร

- |            |                           |              |
|------------|---------------------------|--------------|
| a) 107.870 | g) 0.0010                 | m) 0.0607    |
| b) 1.0080  | h) 100                    | n) 9966      |
| c) 22,400  | i) 1,000.027              | o) 0.0003644 |
| d) 96,500  | j) $1.780 \times 10^5$    | p) 0.008614  |
| e) 169.880 | k) $1.780 \times 10^{-5}$ | q) 684.5     |
| f) 1020.3  | l) $6.023 \times 10^{23}$ | r) 9004      |

2) (2.14) จงคำนวณข้อมูลต่อไปนี้โดยใช้กฎของเลขนัยสำคัญ

- |                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| a) $2.50 + 0.0850 + 40.255 + 0.1254 = ?$  | ตอบ 42.97 |
| b) $27.40 + 5.735 + 6.8164 + 0.565 = ?$   | ตอบ 40.52 |
| c) $16.6 + 0.06018 + 7.015 + 0.14245 = ?$ | ตอบ 23.8  |
| d) $646 + 6.46 + 64.6 + 0.646 = ?$        |           |
| e) $40.3 + 0.150 + 1.254 - 25.05 = ?$     |           |
| f) $1.439 + 0.3333 + 70.1 - 6.0 = ?$      |           |
| g) $6.9897 + 321.04 + 2.971 + 0.225 = ?$  |           |

3) (2.15) จงคำนวณข้อมูลต่อไปนี้โดยใช้กฎของเลขนัยสำคัญ

- |                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| a) $\frac{2.50 \times 0.1254}{40.255 \times 0.0850}$  | = ? |
| b) $\frac{5.735 \times 0.565}{27.40 \times 6.8164}$   | = ? |
| c) $\frac{16.6 \times 0.06018}{7.015 \times 0.14245}$ | = ? |
| d) $\frac{646 \times 0.646}{64.6 \times 6.46}$        | = ? |
| e) $\frac{40.3 \times 0.150}{1.254 \times 25.050}$    | = ? |

f)  $\frac{(1.35 \times 10^4)(3.5 \times 10^6)}{(6.95 \times 10^4)(2.712 \times 10^6)} = ?$

g)  $\frac{(2.240 \times 10^4)(9.8 \times 10^{10})}{(6.023 \times 10^{23})(1.86 \times 10^{-5})} = ?$

h)  $\frac{6.488 - 6.012}{1.250} = ?$

i)  $\frac{6.488 \times 6.012}{1.250} = ?$

j)  $\frac{(80.68)(35.46 - 1.293)(0.076)}{(3.033 - 0.0456)} = ?$

k)  $\frac{(0.0953)(79.97 - 35.46)}{(1.8754)(119.02)} = ?$

4) จงคำนวณ  $50.00 \times 27.8 \times 0.1167$  โดยให้คำตอบรักษากฎของเลขนัยสำคัญ

ตอบ 162.2

5) จงคำนวณ  $[2.776 \times 0.0050] - 6.7 \times 10^{-3} + [0.036 \times 0.0271]$  โดยให้คำตอบรักษากฎของเลขนัยสำคัญ

6) จงคำนวณหน้าหนักสูตรของสารประกอบต่อไปนี้ โดยใช้ค่าน้ำหนักอะตอมจากตารางธาตุในภาคผนวก และโดยรักษากฎของเลขนัยสำคัญ

- |                         |                              |                                               |                            |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|
| a) $\text{IrB}_4$       | d) $\text{KIO}_3$            | g) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ | j) $\text{NaBr}$           |
| b) $\text{H}_2\text{O}$ | e) $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ | h) $\text{BaO}_2$                             | k) $\text{CaCO}_3$         |
| c) $\text{AgNO}_3$      | f) $\text{Pu}_2\text{O}_3$   | i) $\text{PCl}_5$                             | l) $\text{Au}_2\text{S}_3$ |

7) (2.1) จากข้อมูลข้างล่างนี้จงคำนวณหา (1) ค่าเฉลี่ย, (2) ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ในทอม (3) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (4) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ในทอม % (5) ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในทอม % (6) และจงอธิบายว่าผลที่ได้ถูกต้องและแน่นอนแค่ไหน?

- a) % Cl ผลที่ได้ 25.21, 25.46, 25.66, 25.32 ค่าจริง = 25.47
- b) % Fe ผลที่ได้ 15.24, 14.84, 15.02, 14.90 ค่าจริง = 15.30
- c) %  $\text{SO}_3$  ผลที่ได้ 30.44, 30.30, 30.60, 30.37 ค่าจริง = 30.60

- d) % S ผลที่ได้ 5.067, 5.050, 5.094, 5.082 ค่าจริง = 5.083
- e) % Cl ผลที่ได้ 22.21, 22.38, 22.25, 22.43, 22.37 ค่าจริง = 22.47
- f) % Ca ผลที่ได้ 40.14, 39.86, 40.02, 39.92, 40.35 ค่าจริง = 39.86
- g) % Mn ผลที่ได้ 6.050, 6.048, 6.068, 6.054, 6.056 ค่าจริง = 6.064
- h) % S ผลที่ได้ 15.15, 15.00, 15.27, 15.21, 15.30 ค่าจริง = 15.25

- 8) (2.2) จากโจทย์ข้อ 7 จงแสดงให้เห็นว่าค่ามากที่สุด และน้อยที่สุดของข้อมูลแต่ละชุดควรตัดทิ้งหรือไม่
- 9) (2.3) ในการทดสอบวิธีวิเคราะห์หาปริมาณของแคลเซียม สารละลายที่นำมาวิเคราะห์เตรียมจากละลาย  $\text{CaCO}_3$  ที่บริสุทธิ์ใน  $\text{HCl}$  และเติมสารตัวอื่นลงไปในการละลายเพื่อให้คล้ายกับสารละลายตัวอย่าง ทำสารละลายผสมนี้ให้เจือจางเป็น 500 ลบ.ซม. นำสารละลายผสมนี้มา 50 ลบ.ซม. ใน 50 ลบ.ซม. ของสารละลายนี้ จะมีแคลเซียมอยู่ 400 มิลลิกรัม แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ได้ผลดังนี้

Sample no.	มิลลิกรัมของ Ca
1	398
2	396
3	398
4	392
5	393
6	401

จากข้อมูลนี้ จงคำนวณหา

- ค่าเฉลี่ย (the mean)
  - ความแน่นอนในเทอมของค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์และสัมพัทธ์
  - ค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ และสัมพัทธ์ของสารตัวอย่างที่ 1
  - ค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ และสัมพัทธ์ของค่าเฉลี่ย
  - ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- 10) ในการวิเคราะห์หาปริมาณของเงินในสารตัวอย่าง 4 ครั้งได้ผลดังนี้ 95.67, 95.61, 95.71 และ 95.60 % Ag จงคำนวณ

- a) ค่าเฉลี่ย  
 b) ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบน  
 c) ค่าเฉลี่ยของค่าเบี่ยงเบนของตัวกลาง,  $\bar{d}$  (mean)  
 d) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน  
 e) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวกลาง, S (mean)
- 11) (2.4) การวิเคราะห์หาปริมาณ Fe ในน้ำมันโดยวิธีการดูดกลืนแสงของอะตอม ทำการวัดทั้งหมด 30 ครั้ง ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation)  $S \rightarrow \sigma = 2.4$  ไมโครกรัมต่อลบ.ซม. จงคำนวณหา 80% และ 95% confidence interval ของการวิเคราะห์เหล็กที่ให้ผลเป็น 18.5 ไมโครกรัมต่อลบ.ซม.  
 ถ้ามารู้ค่า a) การวัดครั้งเดียว b) ค่าเฉลี่ยของการวัด 2 ครั้ง  
 c) ค่าเฉลี่ยของการวัด 4 ครั้ง
- ตอบ a)  $18.5 \pm 3.1$  (80% c.l.)  
 $18.5 \pm 4.7$  (95% c.l.)
- 12) ในการทดลองหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของ HCl โดยทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH ได้ผลดังนี้
- |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|
| 0.5026 | 0.5029 | 0.5023 | 0.5031 |
| 0.5025 | 0.5032 | 0.5027 | 0.5026 |
- สมมุติว่าไม่มีข้อผิดพลาดเนื่องจากความผิดพลาดดีเทอร์มิเนทเกิดขึ้น จงหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง ( $\mu$ ) ที่ระดับความมั่นใจ 95%
- 13) (2.5) ในการวิเคราะห์หาซัลเฟอร์ (S) ในน้ำมันคีโรซีน (kerosene) ได้ผลดังนี้ % S = 0.724, 0.693, 0.755 จงคำนวณหาค่า 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ยในการวิเคราะห์นี้
- ตอบ S=0.031, 95% c.l. =  $0.72 \pm 0.077$
- 14) (2.6) สารตัวอย่างเลือดของคนไข้เมื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมได้ผลดังนี้ มิลลิกรัมสมมูลของ Ca ต่อลบ.ซม. = 3.15, 3.25, 3.26 ให้คำนวณหา 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ยของข้อมูลนี้
- สมมุติว่า
- a) ไม่ทราบความแน่นอนของการวิเคราะห์มาก่อน  
 b)  $S \rightarrow \sigma = 0.05$  มิลลิกรัมสมมูล Ca ต่อลบ.ตม.

ตอบ a)  $S = 0.061$ , 95% c.l. =  $3.22 \pm 0.15$

b) 95% c.l. =  $3.22 \pm 0.06$

- 15) (2.7) ต้องทำการวัดทั้งหมดกี่ครั้งในการวิเคราะห์เหล็กของโจทยข้อ 11 เพื่อที่จะทำให้ 95% และ 99% confidence interval ลดลงเหลือ +2.0 ไมโครกรัมของ Fe ต่อลบ.ชม.

ตอบ a) 95% c.l.,  $N = 6$

b) 99% c.l.,  $N = 10$

- 16) (2.8) ในการวิเคราะห์หาเตตระเอธิลเลต (TEL) ในน้ำมันก๊าซโซลีนพบว่ามีความเบี่ยงเบนมาตรฐาน = 0.020 ลบ.ชม. ของ TEL ต่อ 1 แกลลอน ถ้า  $S \rightarrow \sigma = 0.020$  ต้องทำการวิเคราะห์กี่ครั้งจึงจะทำให้

1. ที่ระดับความมั่นใจ 99% มีค่าเท่ากับ  $\pm 0.03$  ลบ.ชม. ต่อแกลลอน
2. ที่ระดับความมั่นใจ 95% มีค่าเท่ากับ  $\pm 0.03$  ลบ.ชม. ต่อแกลลอน
3. ที่ระดับความมั่นใจ 90% มีค่าเท่ากับ  $\pm 0.015$  ลบ.ชม. ต่อแกลลอน

- 17) (2.9) ใช้วิธีการของ  $Q_{test}$  ทดสอบค่าที่ผิดปกติ ว่าควรจะนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยหรือควรตัดทิ้ง

a) 41.37, 41.61, 41.84, 41.70

b) 7.300, 7.284, 7.388, 7.292

c) 85.10, 84.62, 84.70

d) 85.10, 84.62, 84.65, 84.70

ตอบ a) นำมาคิด

b) ตัดทิ้ง

- 18) ในการวิเคราะห์หาปริมาณของหินปูน ได้เปอร์เซ็นต์ของ CaO ดังนี้ 32.25, 32.07, 32.46, 32.33, 31.92, 31.98, 31.74, 32.33 และ 32.19 จงทดสอบว่าค่าที่มากผิดปกติและน้อยผิดปกติตัดทิ้งได้หรือไม่

- 19) ในการหาความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของกรด HCl ได้ผลดังนี้ 0.1207, 0.1225, 0.1246, 0.1233, 0.1192, 0.1198, 0.1174, 0.1215, 0.1233 และ 0.1219

จงทดสอบค่าที่ผิดปกติ

- 20) (2.10) ให้จัดความผิดพลาดต่อไปนี้ว่าเป็นชนิดใด

(1) determinate personal, (2) determinate instrumental

(3) determinate method (4) indeterminate person

(5) indeterminate instrumental, หรือ indeterminate conditions

- a) จุดสมมูลไม่เท่ากับจุดยุติ
  - b) อ่านค่าจากบิวเรตได้ 15.63 ซึ่งค่าจริงเท่ากับ 15.65
  - c) อ่านน้ำหนักที่ชั่งได้เป็น 13.5692 ซึ่งน้ำหนักที่แท้จริงคือ 13.6592
  - d) ไม่ได้ปรับเครื่องชั่งให้สมดุลก่อนการชั่ง
  - e) อ่านค่าจากบิวเรตได้ 15.63 ซึ่งค่าที่แท้จริงคือ 14.37
  - f) ใช้ปิเปตที่ไม่ได้ทดสอบขนาด (calibrate)
  - g) มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่งสารที่สามารถดูความชื้นได้
  - h) มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะไทเทรต
  - i) ใช้ 1:10 HCl แทนที่จะใช้ 1:1 HCl
  - j) ใช้  $\text{HNO}_3$  แทน  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - k) ดูลีสัมผัสของการไทเทรตผิดพลาด
  - l) จุดยุติเห็นก่อน 0.03 ลบ.ซม.
  - m) จุดยุติเห็นหลังจากเติมเกินไป 10 หยด
  - n) ชั่งครุชชีเบลขณะร้อน
  - o) ชั่งสาร 5 กรัมไม่ชั่งอย่างละเอียด 5.000 กรัม
- 21) (2.12) จงคำนวณหาค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้
- a)  $y = 100.20(+0.08) - 99.62(+0.06) + 0.200(-0.004) = 0.780$
  - b)  $y = 0.0010(-0.0005) \times 18.10(+0.02) \times 200(+1) = 3.62$
  - c)  $y = [33.33(+0.03)]^3$
  - d)  $y = \frac{100(+1)}{2(-1)} = 50$
- 22) (2.11) จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้ คำตอบต้องรักษาเลขนัยสำคัญด้วย (ตัวเลขที่แสดงในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ของตัวเลขแต่ละชุด)
- a)  $y = 6.75(\pm 0.03) + 0.843(\pm 0.001) - 7.021(\pm 0.001) = 0.572$
  - b)  $y = 19.97(\pm 0.004) + 0.0030(\pm 0.0001) + 1.29(\pm 0.08) = 21.263$
  - c)  $y = 67.1(\pm 0.3) \times 1.03(\pm 0.02) \times 10^{-17} = 6.9113 \times 10^{-16}$

$$d) y = 243 (\pm 1) \times \frac{760 (\pm 2)}{1.006 (\pm 0.006)} = 183578.5$$

$$e) y = \frac{143 (\pm 6) - 64 (\pm 3)}{1249 (\pm 1) + 77 (\pm 8)} = 5.9578 \times 10^{-2}$$

$$f) y = \frac{1.97 (\pm 0.01)}{243 (\pm 3)} = 8.106996 \times 10^{-3}$$

$$g) y = [9.6 (\pm 0.2)]^3 = 884.736$$

$$h) y = [1.03 (\pm 0.04) \times 10^{-16}]^{1/3} = 4.6875 \times 10^{-6}$$

$$i) y = [-1.02 (\pm 0.02) \times 10^{-7}] - [3.54 (\pm 0.2) \times 10^{-8}] = -1.374 \times 10^{-7}$$

23) จงคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ของผลที่ได้จากการคำนวณต่อไปนี้  
คำตอบต้องรักษาเลขนัยสำคัญด้วย (ตัวเลขที่แสดงในวงเล็บคือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ของตัวเลขแต่ละชุด)

$$a) y = 100.2 (\pm 0.08) - 99.62 (\pm 0.06) + 0.200 (\pm 0.004) = 0.780$$

$$b) y = [33.33 (\pm 0.03)]^3 = 37025.927$$

$$c) y = \frac{1.73 (\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.63 (\pm 0.04) \times 10^{-16}} = 106.1349693$$

$$d) y = [17.2 (\pm 0.6)]^{1/4} = 2.036489$$

$$e) y = \log [1.73 (\pm 0.030)] = 0.238046$$

$$f) y = \log [0.0432 (\pm 0.004)] = -1.36452$$

$$g) y = \text{antilog} [-3.47 (\pm 0.05)] = 3.38844 \times 10^{-4}$$

$$h) y = \text{antilog} [0.99 (\pm 0.05)] = 9.77237$$

24) จากตารางธาตุ (Periodic Table) สมมุติว่าความไม่แน่นอนของน้ำหนักในตำแหน่งสุดท้าย เป็น  $\pm 1$

a) ธาตุตัวใดในตารางธาตุ ที่น้ำหนักอะตอมมีความแน่นอนมากที่สุดและตัวใดน้อยที่สุด

b) แสดงความแน่นอนของธาตุทั้งสองเป็นความแน่นอนสัมพัทธ์ในเทอม %



- 25) a) ความไม่แน่นอนในการอ่านเครื่องชั่งมีค่าเท่ากับ +0.1 มิลลิกรัม จะต้องใช้สารตัวอย่างหนักเท่าไร เพื่อให้การชั่งสารตัวอย่างมีความไม่แน่นอนไม่เกิน 1 ppt
- b) ความไม่แน่นอนในการอ่านบิวเรตมีค่าเท่ากับ  $\pm 0.02$  ลบ.ซม. จะต้องใช้ปริมาตรในการไทเทรตเท่าไร เพื่อให้การอ่านบิวเรตมีความไม่แน่นอนไม่มากกว่า 1 ppt.

## 5 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก GRAVIMETRIC ANALYSIS

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ดี และได้ผลถูกต้องสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาด 100 มิลลิกรัมขึ้นไป เรียกว่า Macro quantitative analysis วิธีการวิเคราะห์ทำได้โดยการแยกเอาธาตุหรือสารประกอบตัวที่สนใจออกมาให้หมด และทำให้บริสุทธิ์แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก ดังนั้นสิ่งที่สำคัญที่สุดของการวิเคราะห์แบบนี้ คือ การศึกษาถึงทฤษฎีเกี่ยวกับการแยกสารที่สนใจว่าทำอย่างไรจึงจะสามารถแยกสารที่สนใจออกมาได้หมด และมีความบริสุทธิ์สูงโดยทั่วไปเทคนิคการแยกสารเพื่อทำการวิเคราะห์ตามวิธีการที่เรียกว่าการวิเคราะห์โดยน้ำหนักนั้นมี 2 วิธีคือ

1) วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) วิธีนี้ใช้สารอีกตัวหนึ่งที่เรียกว่า ตัวตกตะกอน (precipitant) ตกตะกอนธาตุที่ต้องการ แล้วหาน้ำหนักของตะกอนที่บริสุทธิ์

2) วิธีการทำให้ระเหย (Volatilization method) เป็นการหาน้ำหนักที่สูญเสียไปในการทำให้แห้ง หรือหาปริมาณ  $\text{CO}_2$  จากเกลือคาร์บอเนตเมื่อทำปฏิกิริยากับกรด หรือน้ำหนักของสารที่ระเหยกลายเป็นไอออกมา และถูกจับไว้ด้วยตัวดูดซับ (absorbent) วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ใช้สำหรับสารที่สามารถเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอได้ไม่ว่าจะโดยวิธีใดก็ตาม

### วิธีการตกตะกอน (Precipitation methods)

เทคนิคในการวิเคราะห์โดยการตกตะกอนใช้ได้กว้างขวางกว่าเทคนิคการทำให้เป็นไอ เพราะมีสารไม่กี่ชนิดที่สามารถเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอได้ การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนใช้วิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุ เพราะการตกตะกอนสามารถเลือกใช้ตัวตกตะกอน (precipitant) ได้ทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ (organic and inorganic reagent) อย่างไรก็ตามยังมีตะกอนอีกหลายชนิดไม่เหมาะสมที่จะนำมาหาปริมาณโดยวิธีนี้ ตะกอนที่นำมาวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีนี้ได้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1) ต้องมีการละลายต่ำ (low solubility) ทั้งนี้เพื่อให้การตกตะกอนสามารถเกิดขึ้นได้โดยสมบูรณ์ และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนขณะล้างตะกอน

2) ต้องมีความบริสุทธิ์สูง (high purity) ตะกอนที่ได้จะต้องไม่มีสารอื่นเจือปนตกลงมาด้วย

3) มีขนาดใหญ่พอที่จะกรองได้ (filterability) ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดใหญ่พอที่จะกรองได้โดยเร็ว ถ้าตะกอนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้การกรองทำได้ยาก

4) ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาและไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีในขณะเผา หรือทำให้แห้ง และเมื่อทำให้แห้งแล้วต้องมีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอนและไม่เปลี่ยนแปลงตลอดไป

ขั้นตอนในการวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์โดยน้ำหนักแบบใช้เทคนิคของการตกตะกอน จะมีขั้นตอนในการวิเคราะห์หลังจากที่สุ่มตัวอย่าง, ทำตัวอย่างให้แห้ง, และบดตัวอย่างให้ละเอียดเรียบร้อยแล้วดังนี้คือ

1) ชั่งสารตัวอย่าง ก่อนดำเนินการวิธีวิเคราะห์ต้องชั่งสารตัวอย่างก่อนทุกครั้ง ถ้าไม่มีการชั่งสารตัวอย่างจะไม่สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่างได้

2) การละลายสารตัวอย่าง ต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม เพราะสารตัวอย่างต้องถูกละลายทั้งหมด ถึงจะทำการทดลองต่อไปได้ การเลือกตัวทำละลายที่ใช้ละลายโลหะต่าง ๆ ดูได้จากตารางที่ 5.1

3) การตกตะกอน ต้องเลือกสารตกตะกอน (precipitant) ที่สามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ ตะกอนที่ได้ต้องมีการละลายต่ำ มลทิน (impurity) ต้องไม่ตกตะกอนร่วมด้วย ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการวิเคราะห์

4) การกรองตะกอน วิธีการกรองขึ้นอยู่กับชนิดและคุณสมบัติของตะกอน ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และมีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอน และทำให้แห้งได้โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง เช่น ตะกอน  $\text{AgCl}$  กรองได้โดยการใช้ปากช้อน (Gooch crucible) แต่ถ้าเป็นตะกอน  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ต้องใช้กระดาษกรองชนิดไม่มีเถ้าแล้วเผาตะกอนในครุชีเบิล (crucible) ด้วยความร้อนสูง เพื่อให้ได้สารประกอบที่มีส่วนประกอบที่แน่นอนเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

5) การล้างตะกอน น้ำที่ใช้ล้างตะกอนต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตะกอน และควรมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ด้วย เพื่อป้องกันการเกิดเปปไทเซชัน (peptization) (ดูรายละเอียดหน้า 139)

6) การทำให้แห้ง ต้องทำให้ตะกอนแห้งโดยการเผาหรืออบ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอนว่าควรใช้วิธีใด

7) การชั่งน้ำหนัก ตะกอนที่ได้ต้องนำไปชั่งหาน้ำหนักอย่างละเอียด สำหรับคำนวณหาปริมาณต่อไป

8) การคำนวณ คำนวณผลที่ได้จากการวิเคราะห์เป็นเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง และหาค่าเฉลี่ยของผลที่ได้ เมื่อทำการทดลองมากกว่า 1 ครั้ง

ด้วยเหตุว่า การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนต้องผ่านขั้นตอนถึง 8 ขั้นตอน ดังนั้นการวิเคราะห์แต่ละครั้งต้องสิ้นเปลืองเวลามาก และแต่ละขั้นตอนก็สามารถเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ ซึ่งเป็นข้อเสียของวิธีนี้ ขั้นตอนที่ 3 อันเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ผู้วิเคราะห์ต้องใช้ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเกิด และตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และมีความบริสุทธิ์สูง ดังจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป

**ตารางที่ 5.1 ตัวทำละลายที่ใช้ในการละลายสารอนินทรีย์**

โลหะ	ตัวทำละลาย
Ag	HNO <sub>3</sub>
Al	HCl, NaOH
As	HNO <sub>3</sub> , aq. regia, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bi	HNO <sub>3</sub> , aq. regia, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cd	HNO <sub>3</sub>
Co	acids
Cr	HClO <sub>4</sub> , HCl, dil H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cu	HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Fe	acids
Hg	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mg	acids
Mo	NHO <sub>3</sub>
Nb	HF + HNO <sub>3</sub>

โลหะ	ตัวทำละลาย
Ni	acids
Pb	HNO <sub>3</sub>
Rare earths	HNO <sub>3</sub> , HCl, HClO <sub>4</sub>
Sb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> + tartrate
Sn	HCl, aq. regia.
Ta	HF + HNO <sub>3</sub>
Th	HNO <sub>3</sub> , HCl
Ti	HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
U	HNO <sub>3</sub>
V	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
W	HF + HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub>
Zn	acids, NaOH
Zr	HF

- เหล็กคาร์บอน, ออกไซด์และซัลไฟด์ ปกติละลายในกรดมีบางตัวที่ต้องการใช้การฟิวชัน (fusion)

- เหล็กฟอสเฟต บางตัวละลายในกรดแต่ส่วนใหญ่จะต้องใช้การฟิวชัน (fusion) ด้วยอัลคาไลด์ ฟลัก (alkaline flux)

- เหล็กซิลิเกต ส่วนใหญ่ละลายใน HF

**กระบวนการตกตะกอน (The precipitation process)**

การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ลงในสารละลาย แล้วทำให้สารละลายนั้นกลายเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) การตกตะกอนก็จะเริ่มขึ้น กระบวนการขั้นแรกของการตกตะกอน คือการเริ่มเกิดอนุภาคเล็ก ๆ ที่เกิดจากการรวมตัวของไอออน หรือโมเลกุลจำนวนน้อย ๆ จำนวน

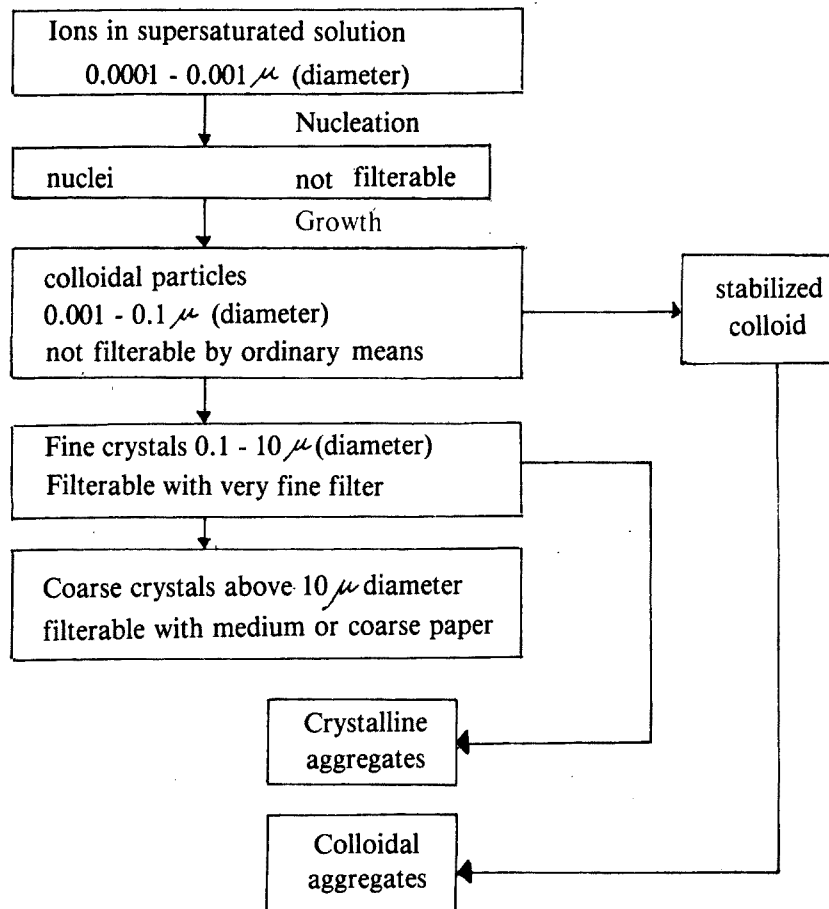
หนึ่ง ซึ่งเรียกว่า นิวคลีโอ (nuclei) กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า นิวคลีโอชัน (nucleation) เมื่อเติมตัวตกตะกอนลงในสารละลาย จะมีช่วงเวลาหนึ่งที่ไม่มียอะไรเกิดขึ้นเลย ก่อนเกิดนิวคลีโอชัน (nucleation) ช่วงระยะเวลาที่เรียกว่าช่วงเวลานำ (introduction period) ช่วงระยะเวลาของช่วงเวลานำขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน ตะกอนแต่ละชนิดจะมีช่วงเวลานำต่างกัน ช่วงระยะเวลานำสั้นมาก สำหรับตะกอนของเงินคลอไรด์ และจะนานกว่าสำหรับแบเรียมซัลเฟต สำหรับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ของแบเรียมซัลเฟตช่วงเวลานำจะกินเวลาหลายนาที ขนาดเริ่มต้นของนิวคลีโอจะมีขนาดเล็กมาก ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่าจากการวิเคราะห์พบว่า แต่ละนิวคลีโอจะประกอบด้วยโมเลกุลประมาณ 4 โมเลกุล

หลังจากเกิดนิวคลีโอชันขึ้นแล้ว นิวคลีโอ ที่เกิดขึ้นก็จะขยาย (growth) ต่อไปได้ขนาดใหญ่อขึ้นเป็น อนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particles) การขยายตัวของนิวคลีโอเนื่องมาจากแคตไอออน หรือแอนไอออนของตะกอนที่อยู่ในสารละลายเข้าร่วมตัวกับนิวคลีโอที่ผิว (surface) ด้วยพันธะทางเคมี (chemical bonding) ในทุกทิศทาง เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว อนุภาคนี้ก็จะโตขึ้นเป็นตะกอน กระบวนการที่เกิดเป็นตะกอนจะเป็นไปได้สองทางคือ เมื่อสารละลายเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วหมดความเป็นสารละลายที่อิ่มตัวยังยวด อนุภาคคอลลอยด์จะคงตัวอยู่ในสารละลายเป็นคอลลอยด์ที่เสถียร และถ้าให้เวลาและสภาวะที่เหมาะสมคอลลอยด์ที่เสถียรจะกลายเป็นกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ (colloidal aggregate) แต่ถ้าหลังจากเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วสารละลายยังคงเป็นสารละลายอิ่มตัวยังยวดอยู่อีก อนุภาคคอลลอยด์ก็จะโตขึ้นเป็นผลึกขนาดเล็กเรียกว่าผลึกเล็ก (fine crystal) ถ้าสารละลายยังคงอิ่มตัวยังยวดอยู่อีก ผลึกเหล่านี้ก็จะโตขึ้นเป็นผลึกใหญ่ (coarse crystals) แต่ถ้าสารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวยังยวดผลึกขนาดเล็กก็จะรวมตัวได้เป็นกลุ่มผลึกเล็ก (crystalline aggregates) ดังแผนผังในรูปที่ 5.1 จะเห็นได้ว่าผลลัพท์ของตะกอนจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับ การตกตะกอนว่ามีสภาวะของความเป็นสารละลายอิ่มตัวยังยวด (degree of supersaturation) มากน้อยแค่ไหนและขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตะกอนเอง ตะกอนที่มีคุณสมบัติที่เกิดนิวคลีโอชันได้อย่างรวดเร็ว จะทำให้สารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวยังยวด เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว ดังนั้นตะกอนที่ได้จึงเป็นพวกกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ สรุปได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิดคือ

1. กลุ่มก้อนของคอลลอยด์ (Colloidal aggregate) ลักษณะของตะกอนชนิดนี้จะเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดโซล (sol) ตะกอนที่ได้เรียกว่าตะกอนเคอร์

ดี (curdy precipitate) แต่ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดเจล (gel) ตะกอนที่ได้จะเรียกว่าตะกอน เจลลาติโนส (gellatinous precipitate)

2. กลุ่มผลึกเล็ก (Crystalline aggregate)
3. ผลึกใหญ่ (Coarse crystal)

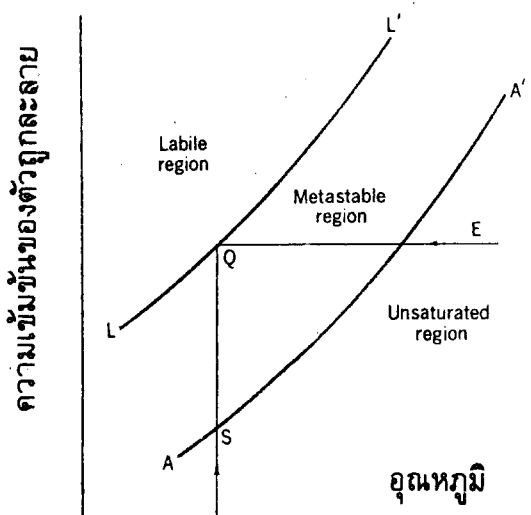


รูปที่ 5.1 แผนผังแสดงกระบวนการเกิดตะกอน

จากการทดลองของออสทวาลด์ (Ostwald) พบความสัมพันธ์ระหว่างการละลายของตะกอนกับอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 5.2 ตามรูปเคอร์ฟการละลายปกติ (normal solubility curve) คือ AA' พื้นที่ระหว่าง AA' กับ LL' คือพื้นที่ ๆ เรียกว่าพื้นที่เมตาสเตเบิล (metastable region) สภาวะที่สารสามารถละลายได้ในอุณหภูมิที่อยู่ในพื้นที่ของเมตาสเตเบิลนี้ เรียกว่า สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) สารละลายที่อยู่ในสภาวะนี้จะไม่สมดุล จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้น ถ้ามีการเติมผลึกของสารนั้นลงไปเล็กน้อย (seeding) และจะมีตะกอนเกิดขึ้นจนกว่าความเข้มข้นของสารละลายลดลงถึงเคอร์ฟการละลาย (AA') ถ้าสารละลาย

ลายอยู่ในช่วงของเขตเลปิล (Labile region) จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้นโดยไม่ต้องซีดจิง (seeding)

เมื่อทำการผสมสาร 2 ชนิด เพื่อให้เกิดตะกอนถ้าปรากฏว่าความเข้มข้นของตะกอนอยู่ที่จุด S ของเคอร์ฟ AA' จะยังไม่มีเกิดการตกตะกอนเกิดขึ้น แต่ถ้าความเข้มข้นของตะกอนเพิ่มขึ้นจนเป็นสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด และความเข้มข้นเพิ่มจนถึงจุด Q สารละลายก็เริ่มเกิดนิวเคลียสขึ้นขึ้นได้เอง โดยไม่ต้องมีการซีดจิงและการตกตะกอนก็เริ่มมีขึ้น เมื่อลดอุณหภูมิลง จุด Q ที่อยู่บนเคอร์ฟ LL' จะมีค่าความเข้มข้นน้อยลง แสดงว่าถ้ามีการลดอุณหภูมิสามารถทำให้เกิดการตกตะกอนได้เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นน้อยลง ความเข้มข้นของสารละลายที่จุด Q มีมากกว่า S ในเคอร์ฟการละลายปกติ เรียกว่าองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด (degree of supersaturation, Q-S)



รูปที่ 5.2 เคอร์ฟการละลาย

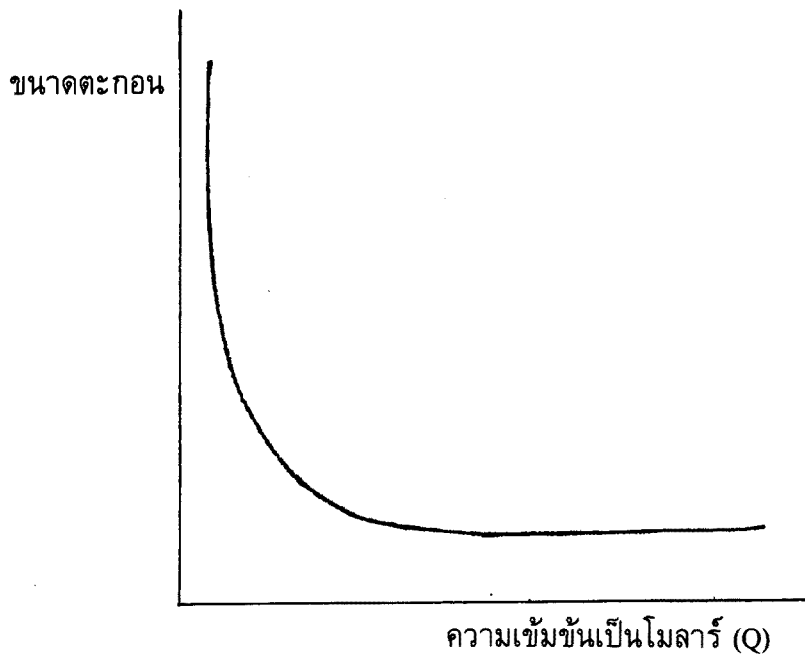
### วอน ไวมาร์น เรโซ (Von Weimarn Ratio)

วอน ไวมาร์น (Von weimarn) เป็นผู้ศึกษาเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของตะกอนกับอัตราเร็วในการเกิดตะกอน โดย วอน ไวมาร์น พบว่าขนาดของตะกอนจะแปรผันเป็นส่วนกลับกับการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ (relative supersaturation) ของสารละลายในการตกตะกอน คือถ้าค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่ามากตะกอนที่ได้จะมีขนาดเล็ก ถ้ามีค่าน้อยตะกอนที่ได้จะมีขนาดใหญ่ ดังนั้นในการตกตะกอนจะต้องพยายามทำให้ค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่าน้อย

$$\text{Relative supersaturation} = \frac{Q-S}{S} \dots \dots (5.1)$$



เมื่อ  $Q$  คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration) ของสารที่ต้องการตกตะกอน  
 $S$  คือค่าการละลายเป็นโมลาร์ (molar solubility) ของตะกอนเมื่อตะกอนละลายถึงสมดุล  
 จากสมการถ้าต้องการให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ควรทำให้เทอม  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าน้อย  
 จากรูปที่ 5.3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของขนาดของตะกอนกับความเข้มข้นของสารละลาย  
 ลาย ( $Q$ ) จะเห็นได้ว่าถ้าความเข้มข้นมีค่ามากขนาดของตะกอนจะเล็ก ถ้าความเข้มข้นน้อย  
 ขนาดของตะกอนจะใหญ่ แต่ความเข้มข้นของสารละลาย ( $Q$ ) ต้องไม่น้อยกว่าค่าการละลาย ( $S$ )



รูปที่ 5.3 ขนาดของตะกอนขึ้นอยู่กับความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย  
 (Particle size as a function of supersaturation)

อัตราเร็วของการตกตะกอนจะไวขึ้นถ้าสารละลายมีค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์  
 สูงขึ้น นั่นคืออัตราเร็วของการตกตะกอนแปรผันโดยตรงกับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์

$$\text{Initial rate of precipitation} = K \frac{Q-S}{S} \quad \dots \dots (5.2)$$

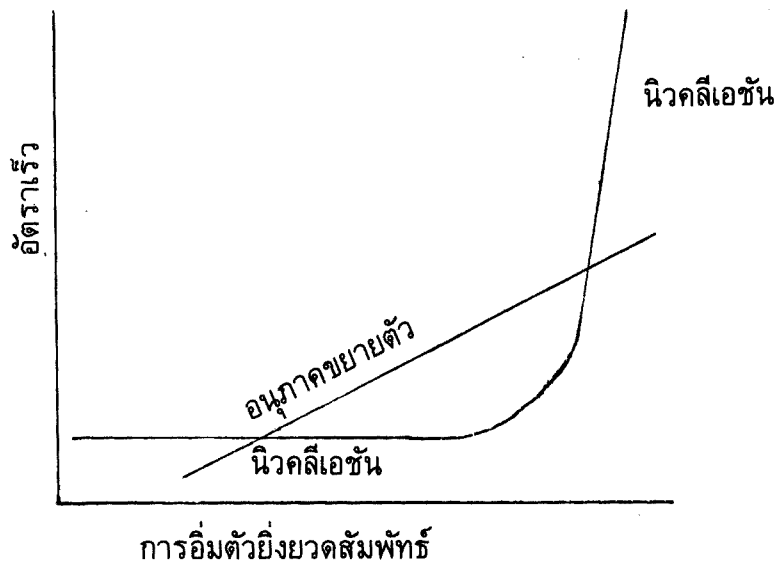
โดยปกติแล้วอัตราเร็วของการเกิดตะกอนจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการเกิดนิวคลี  
 เอชันกับอัตราเร็วของการขยายตัวของอนุภาค (particle growth) ซึ่งอัตราเร็วของกระบวนการ  
 ทั้งสองนี้จะขึ้นอยู่กับองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด ( $Q-S$ ) หรือกล่าวได้ว่าความเร็วของการ  
 เกิดนิวคลีเอชัน และการขยายตัวของอนุภาคจะแปรผันตามค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์

$$\text{nucleation rate} = k \left[ \frac{Q-S}{S} \right]^n \quad \dots \dots (5.3)$$

ค่าของ  $n$  โดยปกติจะมีค่า = 4

$$\text{growth rate} = k' \frac{[Q-S]}{S} \dots \dots \dots (5.4)$$

ถ้า Q-S มีค่าต่ำทำให้เกิดนิวคลีไอจำนวนน้อย นิวคลีไอก็สามารถขยายตัวขึ้นอีก แต่ถ้ Q-S มีค่าสูงการเกิดนิวคลีไอจะเกิดอย่างรวดเร็วได้นิวคลีไอจำนวนมาก โอกาสจะขยายตัวก็มีน้อย ทำให้ได้ตะกอนที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ การตกตะกอนจะได้ตะกอนที่สามารถโตเป็นผลึกหรือได้ตะกอนที่เป็นคอลลอยด์นั้น ขึ้นอยู่กับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ของสารละลาย ดังที่แสดงในรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 อัตราเร็วของการเกิดนิวคลีเอชันและการขยายตัวของอนุภาคขึ้นอยู่กับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์

(Rates of nucleation and particle growth as a function of relative supersaturation)

สมการของ วอน-ไวมาร์น เป็นเพียงการคาดคะเนเท่านั้นไม่สามารถนำมาใช้ในการคำนวณเพื่อเจาะจงให้ได้ว่าขนาดของตะกอนควรมีค่าเท่าไร ประโยชน์ที่จะนำมาใช้เป็นเพียงการนำไปใช้เลือกเงื่อนไข และสภาวะของการตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่สามารถกรองและล้างได้ คือถ้าต้องการให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ต้องทำให้สภาวะและเงื่อนไขที่อัตราส่วนของ  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ในการใช้สมการของ วอน ไวมาร์น ต้องคำนึงถึงการละลายด้วย ค่า S ที่ใช้ในสมการของ วอน ไวมาร์น นั้นเป็นค่าการละลายของตะกอนชนิดผลึกไมโคร (micro crystal) ทั้งนี้เพราะตะกอนบางอย่างมีการละลายของผลึกไมโครกับผลึกมาโคร (macro crystal) ต่างกัน เช่นตะกอนของ BaSO<sub>4</sub> ขนาดของผลึกไมโครมีขนาด 0.04 μ หรือน้อยกว่า จะมีการละลายสูงกว่าตะกอน BaSO<sub>4</sub> ชนิด มาโครถึงพัน

เท่า ทั้งนี้เพราะว่าการเกิดผลึกมาโครเกิดจากผลึกไมโครเจริญเติบโตอย่างเป็นระเบียบ และเรียงตัวอย่างแน่นอนทำให้การละลายมีค่าต่างกันมาก ส่วนตะกอนของ AgCl จะมีการละลายของผลึกไมโครและผลึกมาโครเท่ากัน ทั้งนี้เป็นเพราะว่าตะกอน AgCl มิได้มีการเจริญเติบโตอย่างเป็นระเบียบ เพียงแต่เกิดการตกตะกอนใหญ่ขึ้นได้โดยเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Coagulation) ถึงแม้ว่าค่า  $K_{sp}$  ของตะกอน  $BaSO_4$  และ AgCl มีค่าเกือบเท่ากันก็ตาม ตะกอนของ  $BaSO_4$  และ AgCl ที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบที่แตกต่างกัน ตะกอน  $BaSO_4$  เป็นชนิดผลึก ส่วนตะกอน AgCl เป็นชนิดเคอร์ดี ทั้งนี้เป็นเพราะว่ามีความแตกต่างกันในการละลายของผลึกมาโคร และผลึกไมโครนั่นเอง

ตัวอย่างที่ 5.1 จงคำนวณหาค่า  $\frac{Q-S}{S}$  ของ  $BaSO_4$  และ AgCl ภายใต้เงื่อนไขและสภาวะต่อไปนี้

a) เมื่อนำ 0.05 ลบ.ชม. ของ 0.1 M  $BaCl_2$  เติมลงใน 100 ลบ.ชม. ของ 0.1 M  $Na_2SO_4$

b) เมื่อนำ 0.05 ลบ.ชม. ของ 0.1 M  $AgNO_3$  เติมลงใน 100 ลบ.ชม. ของ 0.1 M NaCl

(ค่า  $K_{sp}$  ของ  $BaSO_4$  และ AgCl มีค่าเท่ากันคือเท่ากับ  $1 \times 10^{-10}$ )

วิธีทำ

Q = ความเข้มข้นของ  $BaSO_4$  และ AgCl แต่ละตัว

$$= \frac{0.05 \times 0.1}{100} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

จาก  $[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-10}$

$$[SO_4^{2-}] = 0.1 - [Ba^{2+}] \cong 0.1$$

$$\therefore [Ba^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

แสดงว่าการละลายของ  $BaSO_4$  และ AgCl ของผลึก มาโครมีค่า =  $1 \times 10^{-9}$  M (การคำนวณค่าการละลายจากค่า  $K_{sp}$  การละลายที่คำนวณได้เป็นของตะกอนชนิดผลึกมาโคร)

### ในกรณีของ BaSO<sub>4</sub>

การละลายของผลึกไมโครสามารถเกิดได้ดีกว่าผลึกมาโคร 1,000 เท่า

$$\begin{aligned} \therefore \text{การละลายของผลึกไมโคร} &= 1 \times 10^{-9} \times 10^3 \\ &= 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ } \frac{Q-S}{S} &= \frac{5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6}} \\ &= 49 \end{aligned}$$

### ในกรณีของ AgCl

การละลายของผลึกไมโครมีค่าเท่ากับการละลายของผลึกมาโคร

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ } \frac{Q-S}{S} &= \frac{5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-9}} \\ &= 50,000 \end{aligned}$$

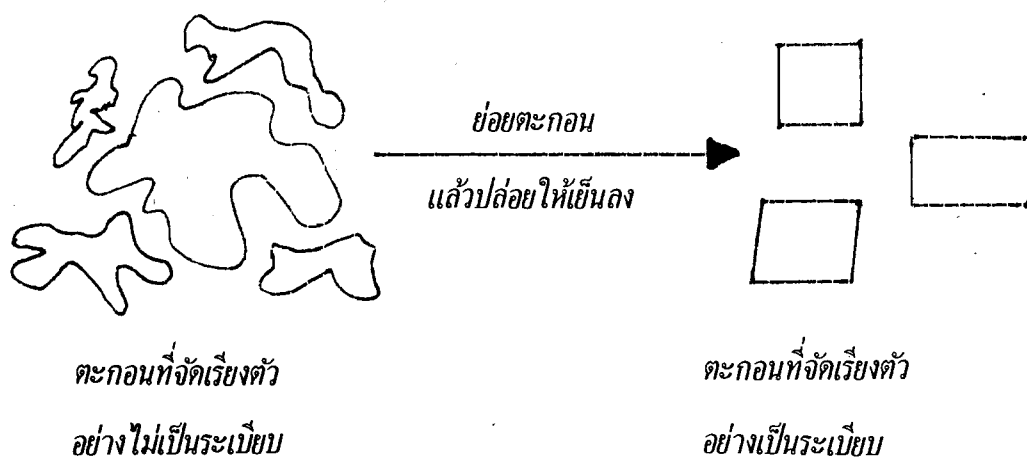
จากตัวอย่างการคำนวณข้างบนพบว่า ภายใต้เงื่อนไขและสภาวะการทดลองเดียวกัน จะมีการเกิดนิวเคลียสของ AgCl มากกว่า BaSO<sub>4</sub> เนื่องจาก Q-S ของ AgCl สูงกว่า BaSO<sub>4</sub> ทำให้ตะกอน AgCl มีขนาดเล็กและเป็นแบบเคอร์ดี ส่วนตะกอน BaSO<sub>4</sub> จะเกิดแบบผลึก แต่อย่างไรก็ตามเราสามารถทำให้ตะกอนของ BaSO<sub>4</sub> เกิดแบบกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ได้โดยทำให้  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าสูงเช่น ผสม Ba(SCN)<sub>2</sub> กับ MnSO<sub>4</sub> ที่เข้มข้นอย่างละ 3.5 โมลาร์ และให้มีปริมาตรเท่า ๆ กัน จะทำให้  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าเท่ากับ 175,000 และเกิดเป็นตะกอนชนิดเคอร์ดี

### เงื่อนไขและสภาวะของการตกตะกอน (Condition for Analytical Precipitation)

ถ้า  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าสูงการเกิดนิวเคลียส ก็จะมีมากกว่าการขยายตัว ตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ ถ้าค่า  $\frac{Q-S}{S}$  มีค่าน้อยการขยายตัวของตะกอนก็จะมีมากกว่านิวเคลียส ตะกอนที่ได้ก็จะอยู่ในรูปผลึก ดังนั้นการตกตะกอนที่ดีนั้นควรให้มีสภาวะที่ Q มีค่าต่ำสุด (แต่ต้องไม่ต่ำกว่า S) และ S มีค่าสูงแต่ S ต้องไม่มากเกินไป เพราะจะทำให้การวิเคราะห์ทำการตกตะกอนได้ไม่สมบูรณ์ การวิเคราะห์ที่ถือว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่นำมาใช้ได้นั้น หมายถึงว่า ตะกอนที่ได้ต้องละลายได้น้อยกว่า 1 ส่วนใน 1,000 ส่วน ของตะกอนที่ไม่ละลาย (0.1%) การทดลองที่ดีควรมีการละลายของตะกอนเพียง 1 ส่วนใน 1,000,000 ถึง 1 ส่วนใน 10,000 เท่านั้น

จากที่กล่าวมาทำให้ทราบถึงสภาวะที่ต้องการตกตะกอน ซึ่งในทางปฏิบัติถ้าต้องการให้ได้สภาวะดังกล่าวจะต้องมีเทคนิคในการตกตะกอนดังต่อไปนี้คือ

- 1) ควรตกตะกอนในสารละลายที่เจือจางพอเหมาะ เพื่อให้ Q มีค่าน้อย หรือ มีองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวดต่ำ
- 2) ควรเติมตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ พร้อมกับคนไปด้วย เพื่อให้ Q มีค่าน้อย และป้องกันไม่ให้เกิดบริเวณใดบริเวณหนึ่งมีความเข้มข้นของตัวตกตะกอนมากเกินไป
- 3) ควรตกตะกอนในขณะที่สารละลายร้อน เพราะจะทำให้ค่าการละลาย (S) ของตะกอนเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ Q-S มีค่าน้อย
- 4) ควรตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย มีตะกอนหลายตัวที่สามารถละลายได้ในกรด ดังนั้นควรตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดจะทำให้การเกิดตะกอนเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ
- 5) เมื่อตกตะกอนแล้วควรทำการย่อยตะกอน (digestion) เพราะการย่อยตะกอนจะทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นและบริสุทธิ์ขึ้น ซึ่งทำได้โดยอุ่นสารละลายเป็นเวลานาน 1-2 ชั่วโมง แต่ไม่ถึงกับเดือดเพื่อให้ตะกอนที่จัดตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเกิดการละลายแล้วค่อย ๆ มารวมตัวกันใหม่อย่างเป็นระเบียบ ก็จะได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่และมีความบริสุทธิ์มากกว่าเดิม



### การเกิดการปนเปื้อนของตะกอน (The contamination of Precipitates)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน ถ้าตะกอนที่ได้มีมลทินหรือสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการติดมาด้วย จะเรียกว่าเกิดการปนเปื้อน (contamination)

มลทินหรือสิ่งแปลกปลอมที่ติดมากับตะกอนเรียกว่าสารปนเปื้อน (contaminant) ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาถึงการเกิดการปนเปื้อน ว่าเกิดแบบใดได้บ้าง และสามารถลดการปนเปื้อนที่เกิดขึ้นได้อย่างไร โดยทั่วไปการเกิดการปนเปื้อนของตะกอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1. เกิดการปนเปื้อนโดยการตกตะกอนจริง (Contamination by true precipitation)

การปนเปื้อนแบบนี้เกิดได้โดยผลคูณระหว่างมลทินกับสารที่ใช้ตกตะกอน (precipitant) มีค่ามากกว่าค่า  $K_{sp}$  ของตะกอนที่เป็นมลทิน จึงทำให้สามารถตกตะกอนร่วมด้วย การเกิดการปนเปื้อนแบบนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

1.1 ตกตะกอนแบบซิมัลเทเนียส (Simultaneous precipitation) มลทินจะตกตะกอนพร้อม ๆ กับตะกอนที่ต้องการโดยที่ตะกอนทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์กัน รูปร่างของผลึกก็ไม่จำเป็นต้องเป็นแบบเดียวกัน การปนเปื้อนแบบนี้จะไม่เกิดขึ้น ถ้าไอออนของมลทินมีปริมาณน้อย

1.2 ตกตะกอนแบบโพสท์ (Post precipitation) เป็นการตกตะกอนของมลทินที่เกิดขึ้นหลังจากตะกอนตัวที่สนใจได้ตกตะกอนไปแล้วเรียบร้อยแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดตะกอนทั้งสองแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่นในการตกตะกอนแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมโดยใช้ออกซาเลต โดยที่ผลคูณของความเข้มข้นของแคลเซียมกับออกซาเลต และแมกนีเซียมกับออกซาเลตมีค่ามากกว่าค่า  $K_{sp}$  ของมัน แสดงว่าไอออนทั้งสองสามารถตกตะกอนได้ แต่ปรากฏว่าแคลเซียมออกซาเลตจะตกตะกอนมาก่อน เมื่อกรองตะกอนออก และตั้งสารละลายทิ้งไว้จึงจะเกิดตะกอนของแมกนีเซียมออกซาเลตขึ้น ในทำนองเดียวกัน ในการตกตะกอนของแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS), คอปเปอร์ซัลไฟด์ (CuS) หรือเมอร์คิวรีซัลไฟด์ (HgS) จะมีซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ตกตะกอนขึ้นภายหลัง

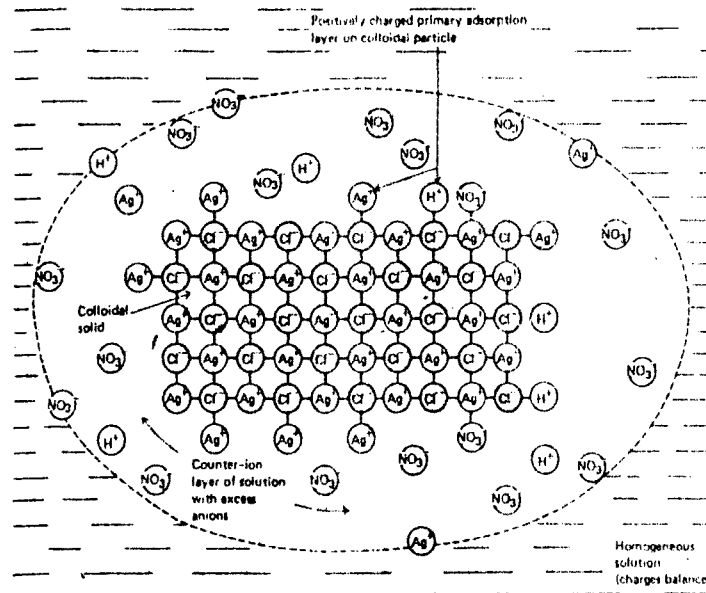
เนื่องจากว่าการเกิดการปนเปื้อนทั้งสองแบบเกิดในลักษณะที่ปริมาณของมลทินที่มีอยู่มีปริมาณสูง และตะกอนของมลทินที่เกิดขึ้นไม่มีความสัมพันธ์กับตะกอนตัวที่สนใจ คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพก็ไม่เหมือนกัน ดังนั้นการแก้ไขการปนเปื้อนทั้ง 2 แบบนี้ทำได้โดยแยกสารที่เป็นมลทินออกจากสารละลายก่อนที่จะทำการตกตะกอน

2. เกิดการปนเปื้อนโดยการตกตะกอนร่วม (Contamination by coprecipitation)

การเกิดการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) นั้น หมายถึงการที่มลทินที่ละลาย

อยู่ (soluble impurities) เข้ามารวมกับตะกอนที่ต้องการในขณะที่ทำการตกตะกอน โดยไม่จำเป็นต้องมีปริมาณมาก ตะกอนแบเรียมซัลเฟตและตะกอนที่เป็นแบบคอลลอยด์ เช่น พวกรีดไฮดรอกไซด์ (hydrous oxide) จะมีปัญหาในการวิเคราะห์เนื่องจากเกิดการตกตะกอนร่วมเสมอ ๆ โดยการตกตะกอนอย่างระมัดระวัง และการล้างตะกอนจะช่วยลดการปนเปื้อนชนิดนี้ได้ แต่ไม่สามารถขจัดให้หมดไปได้ การเกิดการปนเปื้อนจากการตกตะกอนร่วม สามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบคือ

**2.1 การดูดซับที่ผิว (Surface adsorption)** มีการดูดซับไอออนที่ผิวของตะกอน ทุกครั้งที่มีการตกตะกอน ไอออนที่ถูกดูดซับด้วยตะกอนจะเป็นไอออนใดนั้น ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของไอออนนั้น ๆ ในสารละลายและตะกอน โดยปกติแล้วในชั้นแรกของตะกอน (primary layer) ไอออนที่ถูกดูดซับจะเป็นแลตทิซไอออน (lattice ion) หรือคอมมอนไอออน (common ion) ของตะกอนที่มีมากเกินไป เช่น ในการตกตะกอนคลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ ) ด้วยสารละลายเงินไนเตรตที่มากเกินไปจะได้ตะกอน  $\text{AgCl}$  ซึ่ง  $\text{Ag}^+$  จะถูกดูดซับในชั้นแรกของตะกอน  $\text{AgCl}$  และในชั้นต่อไปจะมีไอออนอื่น ๆ ที่เรียกว่าเคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) ในกรณีนี้คือไนเตรตไอออน ( $\text{NO}_3^-$ ) ซึ่งเป็นไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนในชั้นแรกที่ถูกดูดซับไว้ และเป็นไอออนที่ทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลทำให้สามารถรวมตัวกันนอนกันได้ (coagulation)

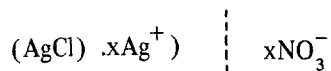


รูปที่ 5.5 อนุภาคคอลลอยด์ของ  $\text{AgCl}$  แขนงลอยในสารละลาย  $\text{AgNO}_3$   
(Colloidal  $\text{AgCl}$  particle suspended in a solution of  $\text{AgNO}_3$ )

ในกรณีของโลหะไฮดรอกไซด์ (hydrous oxide) ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรก จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ตัวอย่างเช่นจุดไอโซอิเล็กตริก (isoelectric point) ของ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  มีค่าที่  $\text{pH} = 8.0$  ดังนั้นที่  $\text{pH}$  ต่ำกว่า 8.0 ที่ผิวของตะกอนจะมีประจุเป็นบวก ซึ่งทำให้ไอออนที่เป็นแคตไอออนคือแอนไอออน (anion) ถ้า  $\text{pH}$  สูงกว่า 8.0 ที่ผิวของตะกอนจะมีประจุเป็นลบ ซึ่งทำให้ไอออนที่เป็นแคตไอออนคือ แคตไอออน (cation) นั่นคือในการตกตะกอนสามารถลดการเกิดการตกตะกอนร่วม เนื่องจากแคตไอออนของโลหะ ตัวอื่น ๆ ได้โดยการตกตะกอนไฮดรอกไซด์ที่  $\text{pH}$  ต่ำที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

ไอออนที่เข้ามาเป็นสารปนเปื้อนของตะกอนโดยถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนคือ แคตไอออนหรือแอนไอออน ซึ่งจะเป็นแคตไอออนหรือแอนไอออน ขึ้นอยู่กับประจุที่ผิวของตะกอนหรือไอออนในชั้นแรกว่ามีประจุอย่างไร Paneth - Fajans - Hahn นักเคมีทั้งสามท่านได้สรุปไว้เป็นกฎดังนี้ คือ กระบวนการดูดซับ (adsorption process) ที่เกิดขึ้นในชั้นแรก จะต้องดูดซับคอมมอนไอออนของตะกอน (หรือแลตทิซไอออน) และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่สอง (secondary layer) คือ แคตไอออนหรือแอนไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีการละลายน้อยที่สุดกับไอออนในชั้นแรก และถ้ามีแคตไอออนสองชนิด (หรือมากกว่า) อยู่ในสารละลาย ซึ่งมีความสามารถในการรวมเป็นสารประกอบที่มีการละลาย หรือการแตกตัวได้เท่ากัน แคตไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สอง จะเป็นแคตไอออนที่มีประจุสูงกว่า ตัวอย่างเช่น

1) ในการตกตะกอน  $\text{AgCl}$  โดยใช้  $\text{AgNO}_3$  เติมลงในสารละลายของ  $\text{NaCl}$  ถ้าในสารละลายมี  $\text{AgNO}_3$  มากเกินพอ ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรกคือ  $\text{Ag}^+$  และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่ 2 ซึ่งทำหน้าที่เป็นแคตไอออนคือ  $\text{NO}_3^-$

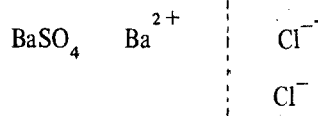


ถ้าในสารละลายมี  $\text{NaCl}$  มากเกินพอ ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรกคือ  $\text{Cl}^-$  และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่ 2 คือ  $\text{Na}^+$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นแคตไอออน

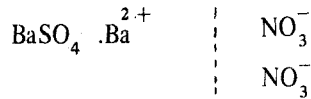


2) ในการตกตะกอน  $\text{BaSO}_4$  โดยใช้  $\text{BaCl}_2$  ที่มากเกินพอแสดงว่า  $\text{Ba}^{2+}$  คือ ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นแรกและมี  $\text{Cl}^-$  เป็นแคตไอออน





ถ้าในสารละลายมีแอนไอออนต่าง ๆ อยู่ด้วย เช่น  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  และ  $\text{ClO}_4^-$  พบว่า  $\text{NO}_3^-$  จะทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน



ทั้งนี้เพราะแบเรียมในเทรตมีการละลายได้น้อยกว่าแบเรียมคลอไรด์ และแบเรียมเปอร์คลอเรต แต่ถ้าในสารละลายมีโครเมตไอออน ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ปรากฏด้วยปรากฏว่าไอออนที่ถูกดูดซับไว้คือ โครเมต ทั้งนี้เพราะว่าโครเมตไอออนมีประจุสูงกว่า และให้สารประกอบ  $\text{BaCrO}_4$  ที่มีการละลายต่ำด้วย

ตารางที่ 5.2 ข้อแตกต่างระหว่างไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นแรกกับเคาน์เตอร์ไอออน

ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรก	เคาน์เตอร์ไอออน
<ul style="list-style-type: none"> <li>- คือแลตทิซไอออนที่มีอยู่มากเกินพอในสารละลาย</li> <li>- ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยพันธะทางเคมี (chemical bond)</li> <li>- ติดแน่นกับผิวของตะกอน</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- คือไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนในชั้นแรก</li> <li>- ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยแรงประจุไฟฟ้า (electrostatic attraction)</li> <li>- เกาะที่ผิวของตะกอนอย่างหลวม ๆ</li> </ul>

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าเคาน์เตอร์ไอออน เป็นไอออนที่ทำให้ตะกอนมีประจุสมดุล โดยทำให้ตะกอนสามารถรวมตัวกันตกตะกอนนอนกันขึ้นได้ ซึ่งเรียกว่าเกิด coagulation หรือ flocculation หรือ agglomeration ตัวอย่างเช่นในการตกตะกอนคลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ ) เมื่อเติมสารละลายเงินไนเทรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ลงไปยังไม่เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  จนหมด แสดงว่าในสารละลายจะมี  $\text{Cl}^-$  อยู่มากเกินพอ ดังนั้น  $\text{Cl}^-$  ที่มากเกินพอจะถูกดูดซับไว้ในชั้นแรก และมีไอออนบวกเช่น  $\text{Na}^+$  (ถ้าสารละลายคลอไรด์มาจาก  $\text{NaCl}$ ) เป็นไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สอง (เคาน์เตอร์ไอออน) แต่เนื่องจากสารประกอบ  $\text{NaCl}$  เป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ดี ทำให้โมเลกุลของน้ำหรือตัวทำละลายสามารถมาทั้งกลาง

ระหว่าง  $\text{Cl}^-$  กับ  $\text{Na}^+$  ได้ ดังนั้น  $\text{Na}^+$  จึงไม่สามารถทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลงได้ เป็นเหตุให้ตะกอนแสดงประจุเป็นลบ และเกิดการผลักรัน เพราะมีประจุเหมือนกัน ทำให้สารละลายมีลักษณะขุ่นขาว เป็นคอลลอยด์แขวนลอยอยู่ในสารละลาย เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  ลงไปอีกจนทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  จนหมดและมี  $\text{Ag}^+$  เกินพอเล็กน้อย  $\text{Ag}^+$  จะถูกดูดซับในชั้นแรกแล้วมี  $\text{NO}_3^-$  อยู่เป็นแคตไอออนดังแสดงในรูปที่ 5.5 เมื่อตะกอนถูกทำให้มีประจุสมดุลงโดยแคตไอออน  $\text{NO}_3^-$  ตะกอนก็จะเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขึ้น เมื่อนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำพบว่าแคตไอออนที่เกาะอยู่กับตะกอนอย่างหลวม ๆ จะถูกล้างหลุดไปได้บ้าง ทำให้ตะกอนแสดงประจุบวก ตะกอนก็สามารถเกิดการผลักรันได้อีก สภาพของตะกอนก็จะกลับมาเป็นคอลลอยด์ได้ใหม่ สังเกตได้จากน้ำล้างตะกอนมีสีขุ่นขาว ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า เปปไทเซชัน (peptization) วิธีป้องกันการเกิดเปปไทเซชันทำได้โดยการใช้ล้างตะกอนที่มีอิเล็กโทรไลต์อยู่ด้วย เช่นในการล้างตะกอน  $\text{AgCl}$  ควรใช้น้ำล้างตะกอนที่มี  $\text{HNO}_3$  อยู่ด้วยเพื่อให้  $\text{NO}_3^-$  เป็นตัวทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลงตลอดเวลา จะเห็นได้ว่ากระบวนการเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนนั้นเป็นกระบวนการที่เกิดตรงกันข้ามกับกระบวนการเกิดเปปไทเซชัน

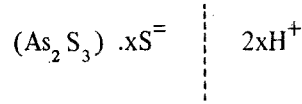
จะเห็นได้ว่าในการตกตะกอนมลทินที่จะตกตะกอนร่วมด้วย โดยการดูดซับที่ผิวของตะกอนจะเกิดขึ้นได้โดยการถูกดูดซับไว้ในชั้นที่ 2 ซึ่งการดูดซับมลทินไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากหรือน้อย หรือเป็นชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้คือ

ก. พื้นที่ผิวของตะกอน (surface area) ถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมาก มลทินที่ถูกดูดซับก็มีได้มาก และถ้ามีพื้นที่ผิวน้อยมลทินที่ถูกดูดซับก็มีค่าน้อย โดยปกติแล้วตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนที่เท่ากัน

ข. ประจุของตะกอน ถ้าตะกอนแสดงประจุบวกมลทินที่ถูกดูดซับคือ แอนไอออน และถ้าตะกอนแสดงประจุลบมลทินที่ถูกดูดซับ คือ แคตไอออน โดยที่ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ถูกดูดซับแล้วให้สารประกอบที่มีการละลายต่ำ เช่น ตะกอน  $\text{AgCl}$  สามารถดูดซับไอออน  $\text{I}^-$  เป็นมลทินได้

ค. องศาของการแตกตัว (Degree of dissociation) ของแลตทิซไอออนกับไอออนของมลทิน ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้การปนเปื้อนเกิดขึ้นมาก แต่ถ้ามีค่ามากจะทำให้การปนเปื้อนเกิดขึ้นน้อยลง เช่น การตกตะกอน  $\text{As}_2\text{S}_3$  ทำได้โดยใช้  $\text{H}_2\text{S}$  ทำปฏิกิริยากับ

$\text{AsO}_3^{-3}$  เมื่อเกิดตะกอนแล้วพบว่าตะกอนสามารถดูดซับ  $\text{S}^{=}$  ไว้ได้และ  $\text{S}^{=}$  ก็จะถูกดูดซับ  $\text{H}^+$  ได้ในขั้นต่อไป ทั้งนี้เพราะ  $\text{H}_2\text{S}$  มีค่าคงที่ของการแตกตัวต่ำ



ง. จำนวนของสารที่ถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับนั้น (ดังแสดงในรูปที่ 5.6) เมื่อความเข้มข้นของสารมีค่าน้อย ปริมาณสารที่ถูกดึงดูดไว้ด้วยตะกอนก็จะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารมีค่ามากขึ้นถึงจุดหนึ่งพบว่าปริมาณสารที่ถูกดึงดูดไว้ด้วยตะกอนจะคงที่เนื่องจากไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีกนั่นเอง

เราสามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนได้ตามสมการของ Freundlich

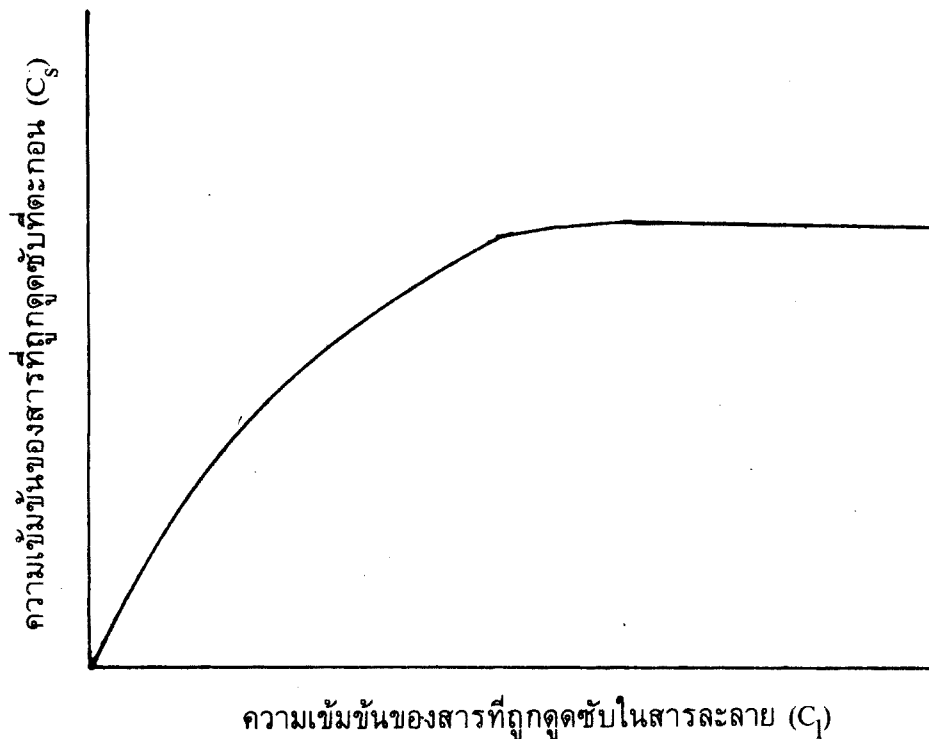
$$C_s = K^n \sqrt{C_1} = KC_1^{\frac{1}{n}} \dots \dots (5.5)$$

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ตะกอน  
(คิดเป็นน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตะกอน)

$C_1$  = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่มีอยู่ในสารละลาย

$K$  และ  $n$  = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอนและสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้ว ค่า  $n$  จะมีค่ามากกว่า 1 แต่ไม่มากกว่า 5

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง  $C_s$  กับ  $C_1$  ที่อุณหภูมิคงที่จะได้กราฟที่เรียกว่ากราฟของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (adsorption isotherm) ดังรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (adsorption isotherm)

ตัวอย่างที่ 5.2 ในการดูดซับไอออนของตะกอนชนิดหนึ่งมีค่า  $K = 0.1$  เมื่อ  $n = 2$  เมื่อทำการตกตะกอนแล้วมีปริมาณของสารที่จะถูกดูดซับครั้งแรกในสารละลาย  $(C_1) = 1$  กรัม แสดงว่าปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ตะกอน  $(C_s)$  มีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} C_s &= K^n \sqrt{C_1} \\ &= (0.1)(1)^{\frac{1}{2}} \\ &= 0.1 \text{ กรัม หรือ } 100 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

นั่นคือ ในการตกตะกอนที่มีค่า  $K = 0.1$  และ  $n = 2$  และปริมาณของสารที่ถูกดูดซับเท่ากับ 1 กรัม จะเกิดการดูดซับไว้ที่ตะกอน 10% และมีเหลืออยู่ในสารละลาย 90%

ถ้านำตะกอนมาละลายแล้วตกตะกอนซ้ำใหม่ (Reprecipitation) จะเห็นได้ว่ามลทินในสารละลายมีอยู่ 10% จากเริ่มต้น หรือในสารละลายจะมีมลทินเท่ากับ 100 มิลลิกรัม เมื่อคำนวณหาปริมาณที่ถูกดูดซับไว้ที่ตะกอนครั้งที่ 2 จะได้

$$C_s = (0.1)(100 \text{ mg})^{1/2}$$

$$= 0.1 \times 10 = 1 \text{ มิลลิกรัม}$$

เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ 1% จาก 100 มิลลิกรัม หรือมีเพียง 0.1% จากมวลหินเริ่มต้น 1 กรัม

จากตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าถ้ามีการตกตะกอนซ้ำใหม่จะทำให้ปริมาณมลพิษลดลงได้มาก การตกตะกอนซ้ำจึงเป็นวิธีการจัดการปนเปื้อน แบบการดูดซับที่ผิวได้ดี

จากสมการของ Freundlich (สมการที่ 5.5) เมื่อใส่ลอการิทึม (log) เข้าในสมการทั้งสองข้างจะได้

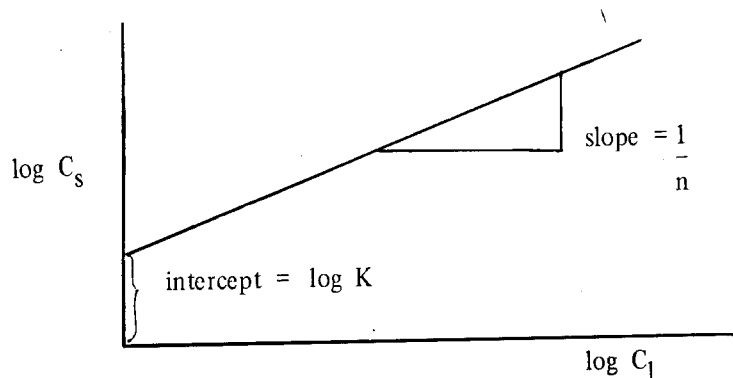
$$\log C_s = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_1$$

เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่า  $\log C_s$  กับ  $\log C_1$  จะได้กราฟเส้นตรงโดยมี

$$\text{slope} = \frac{1}{n}$$

$$\text{Intercept} = \log K$$

จากการสร้างกราฟจะทำให้หาค่า  $k$  และ  $n$  ได้ ซึ่งสามารถนำค่านี้ไปใช้ในการคำนวณหาว่ามีเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่ผิวอยู่เท่าไรได้ดังตัวอย่างข้างบน



รูปที่ 5.7 กราฟระหว่าง  $\log C_s$  กับ  $\log C_1$

การที่มลทินถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะเป็นสาเหตุให้ผลการวิเคราะห์แบบชั่งน้ำหนัก (Gravimetric Analysis) มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นเนื่องจากหาค่าหนักของตะกอนได้มากกว่าความเป็นจริง ดังนั้นควรศึกษาถึงวิธีการที่จะลดการปนเปื้อนแบบการดูดซับที่ผิวของตะกอนที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้คือ

- 1) สารละลายที่ต้องการตกตะกอนต้องมีไอออนอื่น ๆ ที่เป็นมลทินอยู่น้อยมาก หรือไม่มีเลย ซึ่งทำได้โดยการแยกเอามลทินออกจากสารละลายก่อนมีการตกตะกอน
- 2) ในการตกตะกอนควรทำให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และเป็นผลึกซึ่งทำได้โดยการตกตะกอนในสารละลายที่เจือจางอย่างพอเหมาะพร้อมกับคนไปด้วยขณะทำการตกตะกอน
- 3) ควรตกตะกอนในขณะที่สารละลายร้อน เพื่อเพิ่มการละลายทำให้ตะกอนตกอย่างช้า ๆ
- 4) พยายามเปลี่ยนประจุของไอออนที่เป็นมลทินให้มีประจุต่ำลง เพราะไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะถูกดูดซับด้วยตะกอนได้ดีกว่า
- 5) ควรทำการย่อยตะกอน (digestion) เพื่อให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวลดลง
- 6) การล้างตะกอนจะทำให้ไอออนที่เป็นมลทินซึ่งอยู่ในชั้นที่ 2 ถูกล้างหลุดไปได้บ้าง
- 7) การตกตะกอนซ้ำใหม่สามารถลดการเกิดการดูดซับที่ผิวได้อย่างดีดังแสดงในตัวอย่างที่ 5.2

**2.2 การสอดแทรก (Occlusion)** คือการเกิดการปนเปื้อนที่เกิดเนื่องจากมลทินเข้าไปสอดแทรกอยู่ข้างในผลึกขณะที่มีการเจริญเติบโตขึ้น ซึ่งเกิดจากข้างในผลึกมีโพรงมาก เนื่องจากผลึกโตเร็วเกินไป หรืออาจจะเกิดจากการตกตะกอนเร็วเกินไป ทำให้ได้ตะกอนแบบกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ ที่จับกลุ่มตกลงมาอย่างหลวม ๆ ทำให้มลทินที่อยู่ในสารละลายเข้าไปสอดแทรกอยู่ภายในตะกอนได้

การปนเปื้อนอาจเกิดได้ในลักษณะที่มีทั้งการสอดแทรก หรือถูกอุ้มไว้ในผลึก และการดูดซับที่ผิวของตะกอนภายใน ซึ่งเรียกรวมการเกิดการปนเปื้อนนี้ว่า การดูดซับและสอดแทรก (occlusion surface adsorption) ตัวอย่างเช่น การตกตะกอน  $\text{SO}_4^{2-}$  โดยการเติม  $\text{BaCl}_2$  อย่างช้า ๆ ระหว่างการตกตะกอนจะมี  $\text{SO}_4^{2-}$  อยู่มากเกินไปและถูกดูดซับไว้

ในขั้นแรก ไอออนบวกเช่น  $\text{Na}^+$  จะเป็นแคตไอออน เมื่อเติมตัวตกตะกอน  $\text{BaCl}_2$  เพิ่มขึ้นอีก  $\text{Ba}^{2+}$  ก็จะเข้าไปแทนที่  $\text{Na}^+$  ทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้น ถ้าตะกอนนี้โตเร็วเกินไป  $\text{Na}^+$  ที่ถูกดูดซับไว้ก็จะถูกแทนที่ด้วย  $\text{Ba}^{2+}$  ไม่หมด เป็นเหตุให้ตะกอนโตต่อไป โดยมี  $\text{Na}^+$  ถูกดูดซับไว้ภายในตะกอน  $\text{Na}^+$  ก็จะมีลักษณะที่เป็นทั้งถูกดูดซับด้วยตะกอน และสอดแทรกอยู่ภายในตะกอน (occlusion surface adsorption)

เนื่องจาก  $\text{SO}_4^{2-}$  เป็นไอออนที่มีอยู่มากเกินพอ ขณะทำการตกตะกอนทำให้  $\text{SO}_4^{2-}$  ถูกดูดซับที่ชั้นแรก ตะกอนจึงมีประจุเป็นลบ ดังนั้นตะกอนจะเกิดการตกตะกอนร่วมกับแคตไอออนขึ้นได้ และจะเกิดการสอดแทรกได้อย่างดี เนื่องจากเมื่อเติมตัว ตกตะกอนลงไปแล้ว ทำให้เกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด (local excess หรือ local supersaturation) ทำให้ได้ตะกอนขนาดเล็กที่เกาะกันอย่างหลวม ๆ

การแก้ปัญหาการเกิดการปนเปื้อน แบบการสอดแทรกทำได้โดยการย่อยตะกอน และถ้าเกิดปัญหาของการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุดมาก จะแก้ได้โดยการตกตะกอนจากสารละลายที่เรียกว่า สารละลายเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) การล้างตะกอนจะไม่ช่วยลดการเกิดการสอดแทรก แต่ถ้าตะกอนที่ได้ละลายได้ในกรดก็สามารถทำให้ตะกอนบริสุทธิ์ขึ้นได้ โดยการตกตะกอนซ้ำใหม่ (reprecipitation)

**2.3 ไอโซมอร์ฟัส อินคลูชัน (Isomorphous inclusion)** สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกเหมือนกันเรียกว่า ไอโซมอร์ฟัส เมื่อเส้นผ่าศูนย์กลางของแลตทิซไอออนของสารประกอบ 2 ชนิด ที่เป็นไอโซมอร์ฟัสกันมีค่าเท่ากัน สารตัวหนึ่งก็สามารถแทนที่สารอีกตัวหนึ่งในผลึกได้ โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  และ  $\text{MgKPO}_4$  เป็นสารประกอบที่เป็นไอโซมอร์ฟัสกัน ค่ารัศมีของไอออน (ionic radii)  $\text{K}^+$  และ  $\text{NH}_4^+$  มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นในขณะที่ตกตะกอน  $\text{Mg}^{2+}$  เป็น  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$   $\text{K}^+$  ก็สามารถแทนที่  $\text{NH}_4^+$  ในโมเลกุลของตะกอนได้ ดังนั้นตะกอนของ  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ก็จะมี  $\text{MgKPO}_4$  ปนมาด้วย ทั้งที่ความเข้มข้นของไอออนมีไม่มากพอที่คูณกันแล้วมากกว่าค่า  $K_{sp}$  ก็ตาม ทำให้การวิเคราะห์ได้ผลผิดพลาดเพราะ  $\text{MgKPO}_4$  และ  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  เมื่อเผาแล้วจะได้สารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

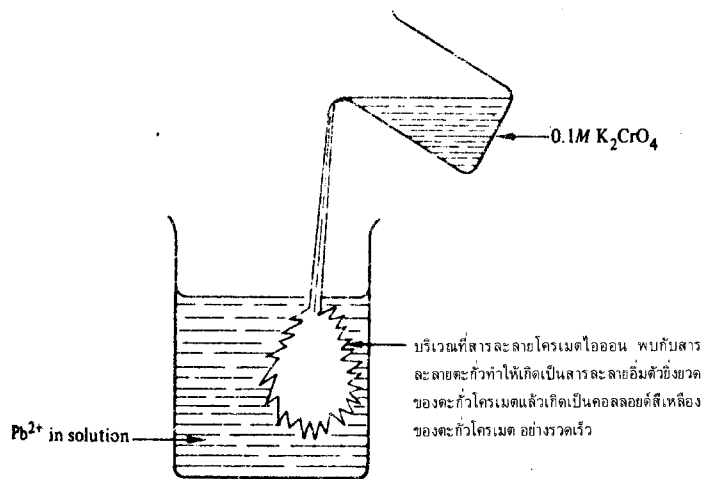
ข้อผิดพลาดที่เกิดจากไอโซมอร์ฟัส อินคลูชัน โดยทั่วไปจะไม่ใช่อุปสรรคใหญ่สามารถแก้ไขได้โดยการแยกเอาไอออนที่จะเข้ามาปนออกมาก่อน หรือหลีกเลี่ยงการใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้ อย่างไรก็ตามปัญหาในการเกิดไอโซมอร์ฟัส อินคลูชันจะเป็นปัญหาที่เกิดขึ้นยาก มีเกิดขึ้นได้ไม่มากนัก เช่น การแทนที่ของ  $\text{NH}_4^+$  ด้วย  $\text{K}^+$

ในตะกอน  $MgNH_4PO_4 \cdot Br^-$  ด้วย  $Cl^-$  ในตะกอน  $AgBr, SO_4^{=}$  ด้วย  $CrO_4^{=}$  ในตะกอน  $BaSO_4$  และ  $Ba^{2+}$  ด้วย  $Pb^{2+}$  ในตะกอน  $BaSO_4$

### การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน

#### Precipitation From Homogeneous Solution (PFHS)

ก่อนที่จะกล่าวถึงวิธีการตกตะกอนแบบ PFHS ลองมาพิจารณาวิธีการตกตะกอนแบบธรรมดา เช่น การตกตะกอนตะกั่วโครเมต (lead chromate) โดยใช้โพแทสเซียมโครเมต ( $K_2CrO_4$ ) เกล่งในสารละลายของตะกั่วที่ใส่ไว้ในบีกเกอร์ ในบริเวณที่  $CrO_4^{=}$  พบกับ  $Pb^{2+}$  จะเกิดนิวคลีโอและกลายเป็นคอลลอยด์อย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 5.8 ถึงแม้ว่าในการตกตะกอนจะค่อย ๆ เติม  $K_2CrO_4$  อย่างช้า ๆ และคนอย่างรวดเร็วก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงการพบกันระหว่าง  $CrO_4^{=}$  และ  $Pb^{2+}$  ณ บริเวณที่หยด  $K_2CrO_4$  ลงไปได้ จึงเป็นสาเหตุของการเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด (Local supersaturation) ซึ่งทำให้ได้ตะกอนขนาดเล็กและไม่บริสุทธิ์ การแก้ไขการเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุดอาจทำได้โดยใช้สารละลายให้เจือจางมาก ๆ และคนให้สม่ำเสมออย่างแรง ๆ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียตรงที่สารละลายที่ได้มีปริมาณมากเกินไป วิธีการที่ดีที่สุดคือการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (Homogeneous solution)



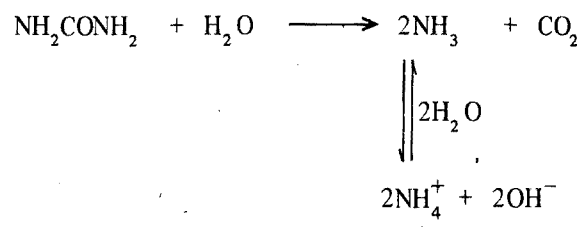
รูปที่ 5.8 แสดงบริเวณที่เทสารละลายเพื่อตกตะกอน

การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (PFHS) เป็นเทคนิคของการตกตะกอนวิธีหนึ่งที่มีประโยชน์มากในการแก้ปัญหาที่เกิดจากการเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด เพราะการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันนั้น สารประกอบในสารละลาย



ลายที่ใช้ในการตกตะกอนจะค่อย ๆ เกิดปฏิกิริยาทางเคมีแล้วก่อกำเนิด (generate) ให้ไอออนที่จะใช้เป็นตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ ทำให้สารละลายคงสภาพที่มีองค์ประกอบของสารอิมตัวยังยวด (Q-S) ต่ำอยู่ตลอดเวลา ซึ่งทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่และมีความบริสุทธิ์สูง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด คือปฏิกิริยาการแยกสลายตัวของยูเรีย ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของน้ำ คือ



แอมโมเนียที่เกิดขึ้นจะค่อย ๆ ทำให้ pH ของสารละลายสูงขึ้น (มี  $\text{OH}^-$  เพิ่มขึ้น) ทำให้สามารถตกตะกอนไอออนของโลหะบางตัวที่สามารถเกิดตะกอนเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ที่ไม่ละลาย ตัวอย่างเช่น

ในการตกตะกอนอลูมิเนียมจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำได้โดยเติมยูเรีย (urea) ลงในสารละลายที่เป็นกรดของอะลูมิเนียม (สารละลายเป็นกรดด้วย กรดซัลฟิวริก หรือ กรดซัลฟินิก) จะไม่มีตะกอนเกิดขึ้นจนกระทั่งนำสารละลายไปต้มให้เดือดเป็นเวลานานพอประมาณ pH ของสารละลายจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึง pH ที่ต้องการจะเกิดการตกตะกอนขึ้น เวลาที่ใช้ต้มสารละลายเพื่อให้ตกตะกอนสมบูรณ์ประมาณ 1 ชั่วโมง

อีกตัวอย่างหนึ่งเช่น การตกตะกอนแบเรียมโครเมต (barium chromate) จากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำได้โดยเติมโครเมตลงในสารละลายของแบเรียมที่มีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งจะไม่เกิดการตกตะกอนแล้วจึงเติมยูเรีย และนำสารละลายไปต้ม ทำให้เกิดแอมโมเนียขึ้น pH ของสารละลายจะสูงขึ้น เมื่อสูงขึ้นถึงค่าที่ต้องการในการตกตะกอนก็จะมี การตกตะกอนแบเรียมโครเมตเกิดขึ้น ตะกอนแบเรียมโครเมตที่ได้จะมีความบริสุทธิ์มากกว่าการใช้เทคนิคการตกตะกอนแบบธรรมดา

ตารางที่ 5.3 รีเอเจนต์บางตัวที่ใช้ในการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน

Precipitating ion	Hydrolytic reagent	chemical reaction
$\text{OH}^-$ (from aq. $\text{NH}_3$ )	Urea, $\text{NH}_2\text{CONH}_2$	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ $\downarrow \quad 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$
$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	Dimethyloxalate $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{PO}_4^{3-}$	Trimethylphosphate $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{PO}_4^{3-}$
$\text{SO}_4^{=}$	Sulfamic acid $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{=}$
$\text{S}^{=}$	Thioacetamide $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
$\text{CO}_3^{=}$	Trichloroacetic acid	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{=} + \text{H}_2\text{O}$

### สารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน (Precipitating agent or Precipitant)

สารที่จะนำมาใช้เป็นตัวตกตะกอนธาตุต่าง ๆ ที่สนใจในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการตกตะกอนสามารถใช้ได้ทั้งสารอนินทรีย์ (inorganic precipitating agent) และสารอินทรีย์ (organic precipitating agent)

#### 1) สารอนินทรีย์ที่ใช้ในการตกตะกอน (Inorganic precipitating agent)

มีสารอนินทรีย์หลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนธาตุหรือโลหะต่าง ๆ แล้วให้สารประกอบที่มีการละลายต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 5.4 นอกจากใช้วิธีตกตะกอน

แล้วพบว่ายังมีไอออนของโลหะ อีกหลายตัวสามารถแยกออกจากสารละลายในรูปของธาตุ (elemental form) ได้โดยการใช้สารเคมีที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.4 ตัวตกตะกอนอนินทรีย์บางตัว

(Some applications of inorganic precipitating agents)

ตัวตกตะกอน	ธาตุที่สามารถตกตะกอน
$\text{NH}_3$ (aq)	Be (BeO), Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Sc ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Ga ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), Zr ( $\text{ZrO}_2$ ), In ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) Sn ( $\text{SnO}_2$ ), U ( $\text{U}_3\text{O}_8$ )
$\text{H}_2\text{S}$	Cu (CuO), Zn (ZnO), Ge ( $\text{GeO}_2$ ), As ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , or $\text{As}_2\text{O}_5$ ) Mo ( $\text{MoO}_3$ ), Sn ( $\text{SnO}_2$ ), Sb ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , or $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) Bi ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Al ( $\text{AlPO}_4$ ), Mn ( $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Zn ( $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Zr ( $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Cd ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Bi ( $\text{BiPO}_4$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfate)
$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	K ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , or Pt), Rb ( $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ ), Cs ( $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ )
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th ( $\text{ThO}_2$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd ( $\text{CdMoO}_4$ ), Pb ( $\text{PbMoO}_4$ )
HCl	Ag (AgCl), Hg ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si ( $\text{SiO}_2$ )
$\text{AgNO}_3$	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )
$\text{NH}_4\text{SCN}$	Cu ( $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ )

ตัวตกตะกอน	ธาตุที่สามารถตกตะกอน
NaHCO <sub>3</sub>	Ru,Os,Ir(pp'ted as hydrous oxide, reduced with H <sub>2</sub> to metallic state)
HNO <sub>3</sub>	Sn(SnO <sub>2</sub> )
H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Hg(Hg <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> )
NaCl, Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>
BaCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (BaSO <sub>4</sub> )
MgCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )

สารประกอบที่อยู่ในวงเล็บคือตะกอนที่นำไปชั่งหาน้ำหนัก

ตารางที่ 5.5 การรีดิวซ์ไอออนของโลหะให้อยู่ในรูปของธาตุ

(Gravimetric methods based upon reduction to the elemental state)

Reducing agent	Analysis
SO <sub>2</sub>	Se, Au
SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> NOH	Te
H <sub>2</sub> NOH	Se
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Au
H <sub>2</sub>	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNH <sub>2</sub>	Au
TiCl <sub>2</sub>	Rh
SnCl <sub>2</sub>	Hg
Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

## 2. สารอินทรีย์ที่ใช้ในการตกตะกอน (Organic precipitating agent)

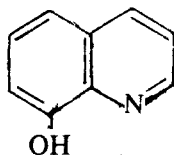
มีสารประกอบอินทรีย์อยู่หลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนได้โดยเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) ที่มีการละลายต่ำ หรือการเกิดสารประกอบคล้ายเกลือที่มีการละลายต่ำ

### 2.1 สารตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการละลายต่ำ (reagents that produce slightly soluble coordination compounds)

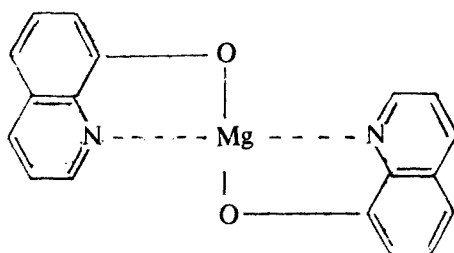
สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์กับไอออนของโลหะ แล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุและมีโครงสร้างเป็นวงชนิด 5 หรือ 6 เหลี่ยม ตะกอนที่เกิดขึ้นนี้将有ความหนาแน่นต่ำ มีคุณสมบัติที่สีเข้มและไม่เปียกน้ำ ดังนั้นตะกอนเหล่านี้จึงทำให้แห้งได้ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวอย่างเช่น

#### 8 - ไฮดรอกซีควิโนลีน (8 - hydroxyquinoline)

สารตัวนี้มีชื่อเรียกที่รู้จักกันดีคือ ออกซีน (oxine) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



เมื่อดตกตะกอนกับโลหะเช่น Mg จะได้ตะกอนที่มีสูตรโครงสร้างดังนี้



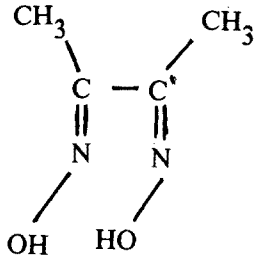
การละลายของตะกอนชนิดนี้ขึ้นอยู่กับ pH โดยทั่วไปตะกอนละลายได้ดีขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเพิ่มขึ้น แต่มีตะกอนบางตัวที่ละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นเบสมาก ๆ สำหรับการใส่สารออกซีนตัวนี้ในการวิเคราะห์นิยมใช้กับ แมกนีเซียมและอะลูมิเนียม

#### ไดเมทิลไกลออกซิม (Dimethylglyoxime)

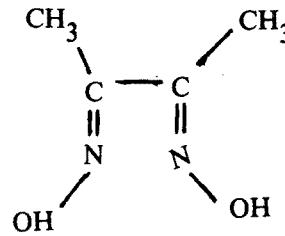
สารตัวนี้จะใช้ในการตกตะกอนพัลเลเดียม ในสารละลายที่เป็นกรดและตกตะกอน

นิกเกิล ในสารละลายที่เป็นเบสน้อย ๆ เท่านั้น

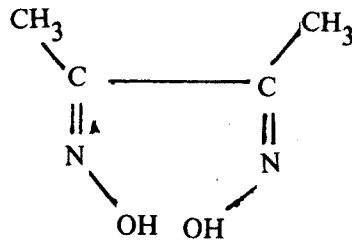
ไดเมทิลไกลออกซิม จะมี geometric isomer อยู่ 3 แบบคือ



amphi-

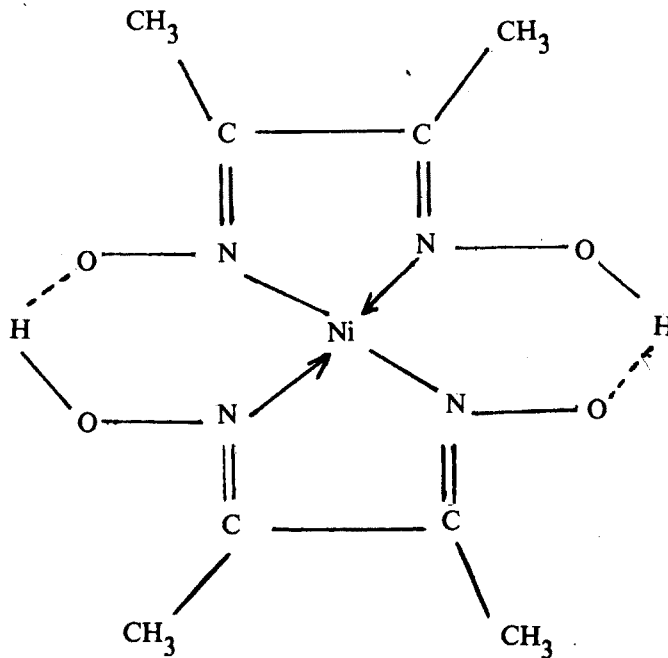


anti-



syn-

Anti-form เท่านั้นที่ใช้ในการตกตะกอน เนื่องจากสารนี้จะละลายได้ยากในน้ำ จึงใช้ละลายในแอลกอฮอล์ เมื่อเกิดตะกอนกับไอออนของโลหะแล้วมีสูตรโครงสร้างดังนี้



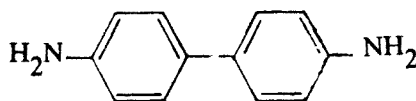
ตะกอนนี้มีสีแดงเข้ม และทำให้แห้งได้ที่อุณหภูมิ 110° C

**2.2 สารตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบคล้ายเกลือ (Reagents that produce saltlike precipitates)**

โซเดียมเทตระฟีนิลโบรอน มีสูตร  $(C_6H_5)_4B^- Na^+$  ในสารละลายที่เป็นกรด สามารถตกตะกอนโพแทสเซียม และแอมโมเนียมไอออนได้โดยมีปรอท (mercury (II)), รูบิเดียม (rubidium) และซีเซียม (cesium) เป็นตัวรบกวน (interference) ซึ่งต้องแยกออกก่อนทำการตกตะกอน

**เบนซิดีน (Benzidine)**

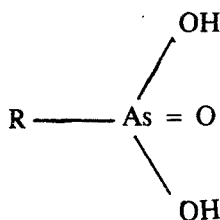
เบนซิดีน สามารถตกตะกอนซัลเฟตไอออนในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อยได้  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$  การละลายของตะกอนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อสารละลายเป็นกรดมาก และอุณหภูมิสูงขึ้น แทนที่จะใช้ซิงค์ตะกอนเบนซิดีนซัลเฟตที่เกิดขึ้นจะใช้ไทเทรตตะกอนนี้ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์แทน



benzidine

**Substituted arsonic acid**

สูตรโครงสร้างคือ



R แทนด้วยอนุมูลของสารอินทรีย์ (organic radical) เช่น ฟีนิล (phenyl) หรือ โพรพิล (propyl)

กรดอาร์โซนิคสามารถตกตะกอนกับโลหะชนิดที่มีประจุเป็น +4 เช่น ดีบุก, เซอร์โคเนียม, ทอเรียม และไทเทเนียม ตะกอนจะเกิดจาก 2 โมลของกรดอาร์โซนิค รวมกับ 1 โมลของแคตไอออนที่มีประจุ +4 เนื่องจากตะกอนนี้ทำให้แห้งโดยไม่เกิดการสลายตัวได้ยาก จึงใช้วิธีการเผาตะกอนนี้ให้เป็นออกไซด์ของโลหะ

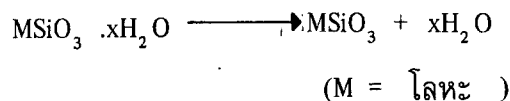
## วิธีการทำให้ระเหย (Volatilization Methods)

วิธีการนี้ใช้ได้เฉพาะสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ ในกรณีที่ไม่สามารถเก็บส่วนที่สนใจที่ระเหยกลายเป็นไอได้ เช่นการอบสารให้แห้งเพื่อต้องการทราบความชื้นที่อยู่ในสารนั้น หรือการเผาเกลือแอมโมเนียม เพื่อหาปริมาณของแอมโมเนีย หรือการต้มไล่ออกซิเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ในของเหลว เมื่อต้องการหาปริมาณของน้ำส่วนที่ระเหยไป สามารถทำได้โดยการชั่งสารเริ่มต้นก่อนอบหรือเผาหรือต้ม หลังจากนั้นก็นำแก้วหรือของแข็งหรือของเหลวที่เหลือมาชั่งน้ำหนักอีกครั้งหนึ่ง เมื่อนำน้ำหนักที่ได้มาหักลบกันจะได้ น้ำหนักของน้ำ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  หรือ  $\text{CO}_2$  ที่ระเหยไปซึ่งเรียกว่าวิธีอ้อม ในอีกกรณีหนึ่งคือถ้าสามารถเก็บส่วนที่ระเหยกลายเป็นไอได้โดยการใช้ตัวดูดซับที่เหมาะสม (absorbent) ก็สามารถหาน้ำหนักไอของสารที่สนใจได้โดยตรง เช่น ในการหาปริมาณของไนโตรเจนโดยวิธีของ Kjeldahl<sup>(1)</sup> หรือในการทำให้ไอโอดีนบริสุทธิ์โดยการระเหิดซึ่งเรียกว่าวิธีตรง

การที่จะทำให้เกิดไอของสารขึ้นได้มีอยู่หลายวิธีดังนั้นก็จึงสามารถแบ่งการวิเคราะห์โดยวิธีการทำให้ระเหยออกไปได้อีกหลายแบบดังนี้คือ

1) การทำให้สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) มีสารหลายชนิดที่ไม่เสถียรเมื่อถูกความร้อน อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัว หรือเปลี่ยนแปลงของสารแต่ละชนิดจะไม่เหมือนกัน แล้วแต่ชนิดของสาร และสภาพที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่น

ก) การทำให้แห้ง สารบางชนิดสามารถสลายตัว และให้น้ำได้ที่อุณหภูมิห้องบางชนิดต้องการอุณหภูมิสูง ตัวอย่างเมื่อต้องการให้น้ำแยกออกมาจาก silicate rocks ต้องทำโดยการเผาที่อุณหภูมิสูง

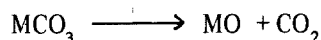


ปริมาณของน้ำที่ระเหยไปหาได้จาก การชั่งน้ำหนักก่อนเผาและหลังเผา

(1) A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis by Arthur I Vogel, 3ed, Lowe & Brydone Ltd. 1961 หน้า 256-257

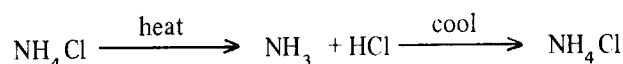


ข) การไล่คาร์บอนไดออกไซด์ การเผาเกลือคาร์บอเนตของโลหะแอลคาไล จะทำให้ได้แก๊ส CO<sub>2</sub> เกิดขึ้น

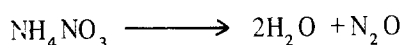


เราสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของ CO<sub>2</sub> ได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม

ค) การเผาเกลือแอมโมเนียม เกลือแอมโมเนียมเมื่อนำไปเผาที่ความร้อนสูง ๆ จะสลายตัวให้แอมโมเนียและกรด เมื่อทำให้เย็นลง ผลที่ได้ก็จะกลับมาเป็นเกลือแอมโมเนียมตามเดิมได้



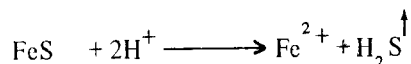
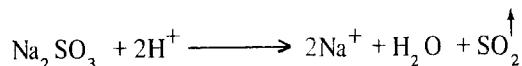
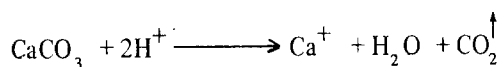
ยกเว้นเกลือแอมโมเนียมไนเตรด (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) เมื่อเผาไปนาน ๆ เกลื่อนี้จะหมดไป โดยไม่มีถ้าเหลืออยู่ และปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดย้อนกลับได้เพียงการทำให้เย็นเท่านั้น



2) การแทนที่ด้วยกรดที่ระเหยได้จากเกลือของมัน

(Displacement of Volatile Acids from Their Salts)

ก) เกลือคาร์บอเนต, ซัลไฟต์ และซัลไฟด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดแก่จะเกิดแก๊สขึ้น

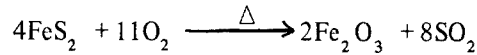


ข) เมื่อนำเกลือของคลอไรด์และไนเตรดมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก จะเกิดกรดของแอนไอออนคลอไรด์และไนเตรดที่สามารถกลายเป็นไอได้

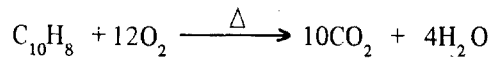


3) การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากออกซิเจนในอากาศหรือสารเคมีต่าง ๆ ทำให้เกิดปฏิกิริยาแล้วได้แก๊สเกิดขึ้น

ก) พวกซัลไฟด์จะถูกอากาศออกซิไดส์เพื่อให้ความร้อนในการเผาสูง ๆ ในบรรยากาศ



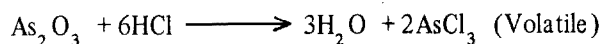
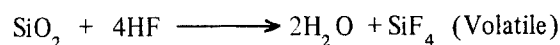
ข) สารอินทรีย์เมื่อเผาในอากาศหรือในออกซิเจนสามารถให้ผลเป็นสารที่ระเหยได้หมด นอกจากสารอินทรีย์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบด้วยเท่านั้น จึงไม่สามารถระเหยไปได้หมด



ในสารอินทรีย์บางชนิดเมื่อเผาแล้วให้ผลิตภัณฑ์หลายขั้นตอนที่ไม่สามารถเขียนแทนได้ด้วยสมการเพียงสมการเดียว แต่อย่างไรก็ตามผลสุดท้ายของผลิตภัณฑ์จะได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ วิธีการนี้สามารถใช้ได้ดีในการนำเอาสารอินทรีย์ออกจากสารอนินทรีย์ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์พอ ๆ กับการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอน และไฮโดรเจนในสารอินทรีย์

4) การเกิดสารประกอบที่ระเหยได้ชนิดไม่มีขั้ว (Formation of Volatile, Non-polar Compounds)

ตัวอย่างเช่น ซิลิคอนเตตระฟลูออไรด์ (Silicon tetrafluoride) และอาร์ซีนิก (3) คลอไรด์ (arsenic (III) chloride)



### วิธีการทดลอง

การทดลองโดยวิธีการทำให้ระเหย สามารถแบ่งเป็น 2 แบบคือ

1) วิธีตรง (direct method) วิธีนี้ทำได้โดยใช้ตัวดูดซับที่เหมาะสม (absorbent) ดูดซับไอของสารที่สนใจที่ผ่านวิธีการทำให้เป็นไอออกมา หลังจากนั้นนำสารที่ถูกดูดซับไว้มาวิเคราะห์หาปริมาณโดยตรง วิธีการนี้ไม่ค่อยนิยมมากนักเพราะว่าเกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย ถ้าเครื่องมือที่ใช้ต่อไม่สนิท อาจทำให้ไอของสารรั่วออกมาได้ และการเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมก็ทำได้ยาก

2) **วิธีอ้อม** (Indirect method) เป็นวิธีการหาน้ำหนักที่สูญเสียไปของสารประกอบเมื่อเผาหรืออบ เช่น ถ้าต้องการหาปริมาณของน้ำก็นำสารตัวอย่างนั้นมาชั่ง แล้วนำไปอบหรือเผาเพื่อไล่น้ำให้หมด หลังจากนั้นให้ชั่งน้ำหนักของภาชนะที่เหลือ เมื่อนำน้ำหนักก่อนเผา และหลังเผาสารตัวอย่างมาลบกัน ก็ได้ปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในสารตัวอย่างนั้น

**ตัวอย่างที่ 5.3** จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง KCl เมื่อนำสารตัวอย่าง KCl มาหนัก 5.6634 กรัม อบและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110° C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาชั่งได้น้ำหนัก 5.6459 กรัม

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \% \text{ H}_2\text{O} &= \frac{5.6634 - 5.6459}{5.6634} \times 100 \\ &= 0.31 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 5.4** ในการวิเคราะห์หาไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl พบว่าถ้าใช้สารตัวอย่าง 1.325 กรัมในกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 0.2030 N จำนวน 50.00 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้ 0.1980-N NaOH ในการไทเทรตย้อนกลับ จำนวน 25.32 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจน (N) ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \text{no.meq ของไนโตรเจน} &= 0.2030 \times 50.00 - 25.32 \times 0.1980 \\ &= 5.14 \\ \text{แสดงว่ามีไนโตรเจนในสารตัวอย่าง} &= 5.14 \times 14 \times 10^{-3} \\ &= 71.96 \times 10^{-3} \\ \% \text{ N} &= \frac{71.96 \times 10^{-3}}{1.325} \times 100 \\ &= 5.43 \end{aligned}$$

### การคำนวณทางวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric Calculation)

การคำนวณของการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะคำนวณผลที่ได้จากการชั่งน้ำหนัก 2 ค่า คือน้ำหนักของสารตัวอย่างและน้ำหนักของตะกอนที่ได้จากการทดลอง ในการคำนวณหาปริมาณของธาตุหรือสารประกอบที่สนใจจะคำนวณ ในรูปของเปอร์เซ็นต์ของ

ในสารตัวอย่าง ซึ่งมีสูตรทั่ว ๆ ไปในการคำนวณคือ

$$\text{percent A} = \frac{\text{weight of A}}{\text{weight of sample}} \times 100 \quad \dots \dots (5.6)$$

โดยปกติแล้วธาตุหรือสารประกอบ A จะไม่ถูกวัดโดยตรง คือ A ไม่ใช่ตะกอน แต่มีความสัมพันธ์โดยเป็นองค์ประกอบของตะกอนซึ่งสามารถคำนวณหาน้ำหนักของ A จากน้ำหนักของตะกอนได้โดยใช้การวิเคราะห์แฟกเตอร์ (gravimetric factor) ซึ่งมีความหมายถึงจำนวนกรัมของสาร A ที่สามารถทำปฏิกิริยาพอดีกับหรือสมมูลกับ 1 กรัมของตะกอนที่สามารถนำไปชั่งหาน้ำหนักได้ ดังนั้นเมื่อนำน้ำหนักของตะกอนที่ชั่งได้มาคูณกับค่าการวิเคราะห์แฟกเตอร์ค่าที่ได้ก็คือน้ำหนักของสาร A ที่สนใจนั่นเอง

ตัวอย่างที่ 5.5 จงคำนวณหาการวิเคราะห์แฟกเตอร์ในการเปลี่ยนน้ำหนักของสาร MA ไปเป็นน้ำหนักของ A ต่อไปนี้

	A	MA
a)	$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}$
b)	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
c)	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{BaSO}_4$

วิธีทำ

a) 1 โมลของ  $\text{AgCl}$  จะประกอบด้วย  $\text{Cl}^-$  1 โมล

นั่นคือ  $\text{AgCl}$  143.32 กรัม จะมี  $\text{Cl}^-$  = 35.45 กรัม

ถ้า  $\text{AgCl}$  1 กรัม จะมี  $\text{Cl}^-$  =  $\frac{35.45}{143.32}$  กรัม

$\therefore$  gravimetric factor คือ  $\frac{\text{gfw Cl}}{\text{gfw AgCl}} = \frac{35.45}{143.32} = 0.2474$  กรัม

b) 1 โมลของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  สมมูลกับ 2 โมล ของ  $\text{FeO}$

นั่นคือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  159.69 กรัม จะให้  $\text{FeO}$  =  $2 \times 71.85$  กรัม

ถ้า  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1 กรัม จะให้  $\text{FeO}$  =  $\frac{2 \times 71.85}{159.69}$  กรัม

∴ gravimetric factor คือ  $\frac{2\text{gfwFeO}}{\text{gfwFe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 71.85}{159.69} = 0.8998$  กรัม

c) 1 โมลของ BaSO<sub>4</sub> ประกอบด้วย SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1 โมล

นั่นคือ BaSO<sub>4</sub> 233.40 กรัม จะให้ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 96.06 กรัม

ถ้า BaSO<sub>4</sub> 1 กรัม จะให้ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> =  $\frac{96.06}{233.40}$  กรัม

∴ gravimetric factor คือ  $\frac{\text{gfw SO}_4^{2-}}{\text{gfw BaSO}_4} = \frac{96.06}{233.40} = 0.416$

ตัวอย่างที่ 5.6 จะมีคลอไรด์ อยู่ในตะกอน AgCl กี่กรัม ถ้าตะกอน AgCl หนัก 0.204 กรัม

วิธีทำ

$$\text{no.gfw.Cl} = \text{no.gfw AgCl}$$

$$\frac{\text{wt Cl}}{\text{gfw Cl}} = \frac{\text{wt AgCl}}{\text{gfw AgCl}}$$

$$\text{wt Cl} = \text{wt AgCl} \times \frac{\text{gfw Cl}}{\text{gfw AgCl}}$$

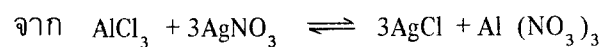
gravimetric factor

$$= 0.204 \times \frac{35.5}{143.3} = 0.0505 \text{ กรัม}$$

นั่นคือ จะมี Cl<sup>-</sup> = 0.0505 กรัมในตะกอน AgCl หนัก 0.204 กรัม

ตัวอย่างที่ 5.7 น้ำหนักของ AlCl<sub>3</sub> จะมีค่าเท่าไรที่ให้ AgCl หนัก 0.204 กรัม

วิธีทำ



เราทราบว่า AlCl<sub>3</sub> 1 โมล จะให้ AgCl 3 โมล

$$\text{no.gfw AlCl}_3 = \frac{1}{3} \text{ no.gfw.AgCl}$$

$$\frac{\text{wt AlCl}_3}{\text{gfw AlCl}_3} = \frac{1}{3} \frac{\text{wt.AgCl}}{\text{gfw.AgCl}}$$

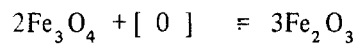
$$\text{wt.AlCl}_3 = \text{wt.AgCl} \times \frac{1}{3} \frac{\text{gfw AlCl}_3}{\text{gfw AgCl}}$$

gravimetric factor

$$\begin{aligned}
 &= 0.204 \times \frac{133.3}{3 \times 143.3} \\
 &= 0.204 \times 0.310 \\
 &= 0.0633 \quad \text{กรัม}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 5.8 จงคำนวณหาน้ำหนักของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่ได้จาก  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  หนัก 1 กรัม และกราวิเมตริกแฟกเตอร์มีค่าเท่ากับเท่าไร

วิธีทำ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะกลายเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ได้โดยการสันดาปกับออกซิเจน



จากสมการจะเห็นว่า  $3/2$  gfw  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  มาจาก 1 gfw  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

แสดงว่า no.gfw ของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จะมากกว่า  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  อยู่  $3/2$  เท่า

$$\text{no.gfw. Fe}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2} \text{ no.gfw. Fe}_3\text{O}_4$$

$$\text{wt. Fe}_2\text{O}_3 = \text{wt. Fe}_3\text{O}_4 \left[ \frac{3 \text{ gfw Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ gfw Fe}_3\text{O}_4} \right]$$

gravimetric factor

$$\begin{aligned}
 \text{wt. Fe}_2\text{O}_3 &= 1 \times \frac{3}{2} \times \frac{159.7}{231.5} \\
 &= 1.69 \quad \text{กรัม}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{gravimetric factor} &= \frac{3 \times 159.7}{2 \times 231.5} \\
 &= 1.035
 \end{aligned}$$

จากตัวอย่าง 5.5, 5.6, 5.7, และ 5.8 สรุปได้ว่า

$$\text{gravimetric factor} = \frac{\text{gfw of the substance sought}}{\text{gfw of the substance weight}} \frac{a}{b} \dots \dots (5.7)$$

เมื่อ a และ b คือตัวเลขลงตัวน้อย ๆ ที่ทำให้จำนวนโมลของสปีชีส์ที่ต้องการคำนวณเท่ากันทั้งเศษและส่วน

เมื่อต้องการคำนวณหาน้ำหนักของสาร A ที่มีอยู่ในตะกอนที่ซึ่งได้สามารถคำนวณได้โดยใช้ กราวิเมตริกแฟกเตอร์ คือ

$$\begin{aligned} \text{wt A} &= \text{wt.ppt} \times (\text{gravimetric factor}) \\ &= \text{wt.ppt} \times \left[ \frac{\text{gfw A}}{\text{gfw ppt}} \cdot \frac{a}{b} \right] \dots \dots (5.8) \end{aligned}$$

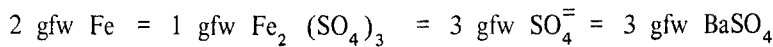
แทนค่า (5.8) ลงใน (5.6)

$$\% A = \frac{\text{wt.ppt} \times \left[ \frac{\text{gfw A}}{\text{gfw ppt}} \cdot \frac{a}{b} \right]}{\text{wt.sample}} \times 100 \dots \dots (5.9)$$

หรือ

$$\% A = \frac{\text{wt.ppt} \times \text{gravimetric factor} \times 100}{\text{wt.sample}} \dots \dots (5.10)$$

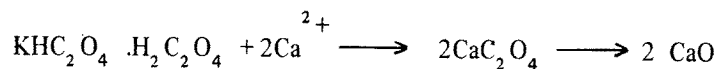
ในการคำนวณไม่จำเป็นเสมอไปว่าสปีชีส์ A ที่ต้องการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์จะต้องเป็นสปีชีส์หนึ่งในตะกอน ในกระบวนการทดลองอาจจะมีขั้นตอนหลายขั้นตอนทำให้สปีชีส์ที่สนใจไม่อยู่ในตะกอนด้วย แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถคำนวณหา กราวิเมตริกแฟกเตอร์ได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น



กราวิเมตริกแฟกเตอร์ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเหล็กคือ

$$\text{gravimetric factor Fe} = \frac{2 \text{ gfw Fe}}{3 \text{ gfw BaSO}_4}$$

**ตัวอย่างที่ 5.9** จงคำนวณหา กราวิเมตริกแฟกเตอร์ ของ  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  จาก  $\text{CaO}$  วิธีทำ เกลือของ  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยการตกตะกอนกับแคลเซียมได้แคลเซียมออกซาลเลตหลังจากนั้นนำไปเผาจะได้แคลเซียมออกไซด์



แสดงว่าเกลือโพแทสเซียมเตตระออกซาลเลต (potassium tetraoxalate  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) จำนวน 1 โมลจะให้แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) จำนวน 2 โมล

$$\begin{aligned} \therefore \text{gravimetric factor} &= \frac{\text{gfw KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ gfw CaO}} \\ &= \frac{218.17}{2(56.08)} \\ &= 1.9452 \end{aligned}$$

สิ่งสำคัญในการคำนวณอยู่ที่การหาน้ำหนักของสาร A ที่สนใจ ซึ่งในการคำนวณทำได้โดยใช้น้ำหนักตะกอนคูณกับ กราวิเมตริกแฟกเตอร์ จะเห็นได้ว่าการคำนวณไม่จำเป็นต้องเขียนสมการและดุลสมการทางเคมีทุกขั้นตอนก็สามารถคำนวณได้เพียงแต่ทราบว่าสารเริ่มต้นเป็นอะไรและเกิดปฏิกิริยาได้ตะกอนอะไรในขั้นสุดท้าย จะขอยกตัวอย่างการคำนวณแบบต่าง ๆ เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นอีก

ตัวอย่างที่ 5.10 สารตัวอย่างแร่เหล็กหนัก 0.5483 กรัม เมื่อนำมาละลายในกรดแล้วออกซิไดส์ให้เป็น  $\text{Fe}^{3+}$  แล้วทำการตกตะกอนเป็น  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  โดยใช้แอมโมเนียที่มากเกินไป เมื่อกรองตะกอน และเผาให้แห้งเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ซึ่งได้หนัก 0.2456 กรัม จงคำนวณหา

- เปอร์เซ็นต์ของ Fe ในแร่เหล็ก
- เปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ในแร่เหล็ก

### วิธีทำ

- กราวิเมตริกแฟกเตอร์ ของ Fe ใน  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  คือ

$$\begin{aligned} \frac{2 \text{ gfw Fe}}{\text{gfw Fe}_2\text{O}_3} &= \frac{2 \times 55.847}{159.69} = 0.6994 \\ \% \text{ Fe} &= \frac{\text{wt Fe}_2\text{O}_3 \times \text{gravimetric factor} \times 100}{\text{wt. sample}} \\ \% \text{ Fe} &= \frac{0.2456 \times 0.6994}{0.5483} \times 100 \\ &= 31.33 \end{aligned}$$

- กราวิเมตริกแฟกเตอร์ ในการเปลี่ยน  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ไปเป็น  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  คือ

$$\frac{2 \text{ gfw Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ gfw Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 231.54}{3 \times 159.69} = 0.9666$$



$$\begin{aligned} \therefore \% \text{Fe}_3\text{O}_4 &= \frac{0.2456 \times 0.9666}{0.5483} \times 100 \\ &= 43.30 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 5.11 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์  $\text{SO}_3$  ในสารตัวอย่างแรยิปซัม (gypsum) ถ้า 0.7560 กรัม ของสารตัวอย่างให้ตะกอน  $\text{BaSO}_4$  หนัก 0.9875 กรัม

วิธีทำ

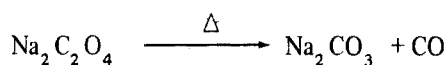
$$\begin{aligned} \% \text{SO}_3 &= \frac{\text{wt. BaSO}_4 \times \text{gravimetric factor} \times 100}{\text{wt. sample}} \\ \text{gravimetric factor} &= \frac{\text{gfw SO}_3}{\text{gfw BaSO}_4} = \frac{80.06}{233.42} = 0.3430 \\ \% \text{SO}_3 &= \frac{0.9875 \times 0.3430 \times 100}{0.7560} \\ &= 44.80 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 5.12 สารตัวอย่างที่เป็นสารซักฟอกคอมเมอเชียล (commercial detergent) หนัก 0.703 กรัม นำมาเผาด้วยเปลวไฟสีแดงเพื่อทำลายสารประกอบอินทรีย์ แล้วนำเถ้าที่เหลือมาละลายใน HCl เพื่อเปลี่ยน P ให้เป็น  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ตกตะกอนฟอสเฟตเป็น  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  โดยการเติม  $\text{Mg}^{2+}$  และ  $\text{NH}_3$  หลังจากกรองและล้างตะกอนแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เพื่อเปลี่ยนเป็น  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เมื่อนำไปชั่งจะชั่งได้หนัก 0.432 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ P ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ จากสูตรในสมการที่ (5.9)

$$\begin{aligned} \% \text{P} &= \frac{0.432 \times \frac{2 \text{ gfw P}}{\text{gfw Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times 100}{0.703} \\ &= \frac{0.432 \times 0.2783 \times 100}{0.703} \\ &= 17.1 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 5.13 ในการเผา  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสามารถเปลี่ยน  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  เป็น  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ได้



ถ้าสารตัวอย่างที่ไม่บริสุทธิ์ของ  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  นหนัก 1.3906 กรัม เมื่อนำไปเผาจะให้  
 แก๊สที่เหลือนหนัก 1.1436 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง  
 วิธีทำ แสดงว่าน้ำหนักของสารตัวอย่างที่หายไปเมื่อนำไปเผา คือน้ำหนักของ CO จากสมการ  
 แสดงว่า CO ที่ถูกเผาออกไปจะสมมูลกับ  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$\begin{aligned} \text{no.gfw.CO} &= \text{no.gfw.Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ \% \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \frac{\text{wt.CO} \times \frac{\text{gfw Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{gfw CO}} \times 100}{\text{wt.sample}} \\ &= \frac{(1.3906 - 1.1436) \times 4.784 \times 100}{1.3906} \\ &= 84.97 \end{aligned}$$

ความบริสุทธิ์ของ  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 84.97 \%$

ในการวิเคราะห์สารประกอบในสารตัวอย่างมากกว่า 1 ชนิด สามารถทำได้โดย  
 ทำการวิเคราะห์ 2 ขั้นตอนคือ

- 1) หาน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิดที่สนใจรวมกัน
- 2) เปลี่ยนสารประกอบที่สนใจให้อยู่ในรูปตะกอนชนิดเดียวกันแล้วหาน้ำหนักตะกอน หรือใช้วิธีการที่แตกต่างกันแยกสารประกอบตัวที่สนใจออกมาทีละตัว

จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้ทำให้สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจแต่ละตัวได้ โดยใช้หลักการคำนวณทางพีชคณิต

**ตัวอย่างที่ 5.14** สารตัวอย่างประกอบด้วย NaCl และ NaBr นหนัก 0.7500 กรัม เมื่อนำมา  
 ไทเทรตกับ 0.1043 M  $\text{AgNO}_3$  ปรากฏว่าใช้  $\text{AgNO}_3$  ไปเท่ากับ 42.23 ลบ.ซม. นำสาร  
 ตัวอย่างอีกส่วนหนึ่งที่หนักเท่าเดิมมาตกตะกอนกับ  $\text{AgNO}_3$  ที่มากเกินไปได้ตะกอน AgCl และ  
 เมื่อกรองและทำให้แห้งแล้วนำไปชั่งได้นหนัก 0.8042 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  
 NaCl และ NaBr ในสารตัวอย่าง

<b>วิธีทำ</b>	ให้	$\text{NaCl}$	=	$x$	มิลลิโมล
		$\text{NaBr}$	=	$y$	มิลลิโมล
		$x + y$	=	$42.23 \times 0.1034$	มิลลิโมล
			=	4.405	..... (1)

แสดงว่า AgCl ที่ได้ = x มิลลิโมล ด้วย

AgBr ที่ได้ = y มิลลิโมล ด้วย

$$(1) \quad (M.W.AgCl) x + (M.W.AgBr)y = 0.8042 \times 10^3 \quad \text{มิลลิกรัม}$$

$$143.32 x + 187.78 y = 804.2 \quad \dots \dots (2)$$

จาก (1) และ (2) หาค่า x และ y ได้

$$x = 0.517 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$y = 3.888 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0.517 \times 58.443 \times 100}{750.0}$$

$$= 4.03$$

$$\% \text{ NaBr} = \frac{3.888 \times 102.90 \times 100}{750.0}$$

$$= 53.34$$

ตัวอย่างที่ 5.15 สารตัวอย่างยาฆ่าแมลงหนัก 0.2795 กรัม ประกอบด้วย ลินเดน ( $C_6H_6Cl_6$ ; gfw = 290.8) และ ดี.ดี.ที. ( $C_{14}H_9Cl_5$ ; gfw = 354.5) ถูกเผาในบรรยากาศของออกซิเจนในหลอดแก้ว ควอทซ์ ผลที่ได้ ( $CO_2$ ,  $H_2O$  และ HCl) ถูกนำไปผ่านในสารละลายของ  $NaHCO_3$  หลังจากทำให้สารละลายเป็นกรดแล้วตกตะกอนคลอไรด์ได้ AgCl หนัก 0.7161 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ ลินเดน และ ดี.ดี.ที. ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ เราสามารถสร้างสมการ 2 สมการคือ

$$wt.C_6H_6Cl_6 + wt.C_{14}H_9Cl_5 = 0.2795 \quad \dots \dots (1)$$

$$wt.AgCl + wt.AgCl = 0.7161 \quad \dots \dots (2)$$

( จาก  $C_6H_6Cl_6$  ) ( จาก  $C_{14}H_9Cl_5$  )

$$wt.C_6H_6Cl_6 \frac{.6 \text{ gfw AgCl}}{\text{gfw } C_6H_6Cl_6} + wt.C_{14}H_9Cl_5 \frac{.5 \text{ gfw AgCl}}{\text{gfw } C_{14}H_9Cl_5} = 0.7161$$

$$wt.C_6H_6Cl_6 \times 2.957 + wt.C_{14}H_9Cl_5 \times 2.021 = 0.7161 \quad \dots \dots (3)$$

จาก (1)

$$\text{wt. C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 0.2795 - \text{wt. C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 \quad \dots \dots (4)$$

แทน (4) ลงใน (3)

$$\begin{aligned} 2.957 \text{ wt. C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + 2.021 (0.2795 - \text{wt. C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6) &= 0.7161 \\ \text{wt. C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 &= 0.1616 \\ \% \text{ C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 &= \frac{0.1616 \times 100}{0.2795} = 57.82 \\ \% \text{ C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 &= 100 - 57.82 \\ &= 42.18 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 516** สารตัวอย่างประกอบด้วย NaCl และ KCl เท่านั้นหนัก 0.2040 กรัม เมื่อนำสารตัวอย่างมาละลายและตกตะกอนเป็น AgCl ซึ่งได้หนัก 0.4250 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCl ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ** สมมติให้ในสารตัวอย่างมี

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &= x \text{ กรัม} \\ \text{KCl} &= y \text{ กรัม} \\ x + y &= 0.2040 \quad \dots \dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น.น. ของ AgCl ที่มาจาก NaCl} &= x \cdot \left[ \frac{\text{gfw AgCl}}{\text{gfw NaCl}} \right] \\ &= 2.452 x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น.น. ของ AgCl ที่มาจาก KCl} &= y \cdot \left[ \frac{\text{gfw AgCl}}{\text{gfw KCl}} \right] \\ &= 1.923 y \end{aligned}$$

$$2.452 x + 1.923 y = 0.4250 \quad \dots \dots (2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$2.452x + 1.923(0.2040 - x) = 0.4250$$

$$0.529x = 0.0327$$

$$x = \frac{0.0327}{0.529}$$

$$\text{NaCl} = 0.0618 \text{ กรัม}$$

แทนค่า x ลงในสมการที่ 1

$$y = 0.2040 - 0.0618$$

$$\text{KCl} = 0.1422 \text{ กรัม}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0.0618 \times 100}{0.2040} = 30.29$$

$$\% \text{ KCl} = \frac{0.1422 \times 100}{0.2040} = 69.71$$

ตัวอย่างที่ 5.17 สารตัวอย่างดินเหนียวหนัก 0.7500 กรัม ให้สารผสมของ NaCl และ KCl รวมกันหนัก 0.3025 กรัม KCl ถูกทำให้เป็น  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ได้หนัก 0.3874 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  ในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

$$\text{wt KCl} = \text{wt K}_2\text{PtCl}_6 \times \frac{2\text{gfw KCl}}{\text{gfw K}_2\text{PtCl}_6} = 0.3874 \times 0.3067$$

$$= 0.1188 \text{ กรัม}$$

$$\text{wt NaCl} = 0.3225 - 0.1188$$

$$= 0.1837 \text{ กรัม}$$

$$\% \text{ K}_2\text{O} = \frac{\text{wt KCl} \times \text{gfw K}_2\text{O} \times 100}{2\text{gfw KCl} \times \text{wt.sample}}$$

$$= \frac{0.1188 \times 0.6317 \times 100}{0.7500}$$

$$= 10.00$$

$$\% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{\text{wt.NaCl} \times \text{gfw Na}_2\text{O} \times 100}{2\text{gfw NaCl} \times \text{wt.sample}}$$

$$= \frac{0.1837 \times 0.5303 \times 100}{0.7500}$$

$$= 13.00$$

ตัวอย่างที่ 5.18 สารตัวอย่างแร่เหล็กหนัก 1.700 กรัม เมื่อนำมาเผาจะได้สารประกอบออกไซด์ที่เป็นสารผสมหนัก 0.8432 กรัม เมื่อนำสารผสมออกไซด์นี้มาวิเคราะห์ปรากฏว่ามี Al 3.25% และ Ti 1.83% สมมุติว่าสารประกอบออกไซด์นั้นมีเฉพาะ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เท่านั้น ให้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Al, Ti และ Fe ในแร่เหล็กนี้

วิธีทำ ตามที่โจทย์บอกมามี Al = 3.25% ในสารผสมออกไซด์หนัก 0.8432 กรัม

$$\text{แสดงว่า} \quad \% \text{ Al} = \frac{\text{wt. Al}_2\text{O}_3 \times \frac{\text{gfw Al}}{\text{gfw Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2}{1} \times 100}{\text{น.น. สารผสมออกไซด์}}$$

$$3.25 = \frac{\text{wt. Al}_2\text{O}_3 \times \frac{26.98}{101.96} \times 2 \times 100}{0.8432}$$

$$= \text{wt. Al}_2\text{O}_3 \times 62.76$$

$$\therefore \text{wt. Al}_2\text{O}_3 = 0.0518 \text{ กรัม}$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\% \text{ Ti} = \frac{\text{wt. TiO}_2 \times \frac{\text{gfw Ti}}{\text{gfw TiO}_2} \times 100}{\text{น.น. สารผสมออกไซด์}}$$

$$1.83 = \frac{\text{wt. TiO}_2 \times \frac{47.9}{79.9} \times 100}{0.8432}$$

$$\text{wt. TiO}_2 = 0.0257 \text{ กรัม}$$

$$\text{wt. Fe}_2\text{O}_3 = 0.8432 - 0.0518 - 0.0257 \text{ กรัม}$$

$$= 0.7657 \text{ กรัม}$$

เมื่อต้องการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Al, Ti, Fe ในสารตัวอย่าง สามารถคำนวณได้โดยใช้สูตรเช่นเดียวกัน

$$\% \text{ Al} = \frac{\text{wt. Al}_2\text{O}_3 \times \frac{\text{gfw Al}}{\text{gfw Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2}{1} \times 100}{\text{wt. sample}}$$

$$= \frac{0.0518 \times \frac{26.98}{101.96} \times \frac{2}{1} \times 100}{1.700}$$

$$= 1.61$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Ti} &= \frac{0.0257 \times \frac{47.9}{79.9} \times 100}{1.700} \\ &= 0.91 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe} &= \frac{0.7657 \times \frac{55.8}{159.6} \times \frac{2}{1} \times 100}{1.700} \\ &= 31.49 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 5.19** สารตัวอย่างหนัก 1.000 กรัม ซึ่งเป็นสารละลายผสมของ  $K_2CO_3$  และ  $KHCO_3$  เท่านั้นพบว่าเมื่อเผาจะได้  $CO_2$  หนัก 0.400 กรัม ให้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารประกอบแต่ละตัวในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ**

$$\text{สมมติให้ } K_2CO_3 = x \text{ กรัม}$$

$$KHCO_3 = 1.00 - x \text{ กรัม}$$

$$K_2CO_3 \times x \text{ กรัมให้ } CO_2 = x \times \frac{\text{gfw } CO_2}{\text{gfw } K_2CO_3}$$

$$KHCO_3(1.000-x) \text{ กรัมให้ } CO_2 = (1.000-x) \frac{\text{gfw } CO_2}{\text{gfw } KHCO_3}$$

$$x \frac{44}{138.2} + (1.000-x) \frac{44}{100.1} = 0.400 \text{ กรัม}$$

$$0.32 + 0.44 - 0.44x = 0.400 \text{ กรัม}$$

$$x = \frac{4}{12} = 0.333 \text{ กรัม}$$

$$\% K_2CO_3 = \frac{0.333}{1.000} \times 100$$

$$= 33.3$$

$$\% KHCO_3 = 66.7$$

**ตัวอย่างที่ 5.20** สารผสมของ  $AgCl$  และ  $AgI$  ถูกเผาในบรรยากาศของ  $Cl_2$  เพื่อเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบของ  $AgCl$  ทั้งหมด พบว่าสูญเสียน้ำหนักไป 6.00% ให้คำนวณหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์ในสารเริ่มต้น

**วิธีทำ**

สมมติให้สารตัวอย่างหนัก 100 กรัม

$$\text{AgI} = x \text{ กรัม}$$

$$\text{AgCl} = 100 - x \text{ กรัม}$$

AgI หนัก x กรัมเมื่อเปลี่ยนเป็น AgCl จะหนัก

$$= x \frac{\text{gfw AgCl}}{\text{gfw AgI}}$$

$$= \frac{143.37}{234.87} x \text{ กรัม}$$

น้ำหนักที่หายไปเมื่อเปลี่ยน AgI เป็น AgCl = 6 กรัม

$$x - \frac{143.37}{234.87} x = 6$$

$$x = 15.36$$

นั่นคือ AgI หนัก = 15.36 กรัม

AgCl หนัก = 100 - 15.36 กรัม

= 84.64 กรัม

$$\% \text{ Cl} = \frac{\text{wt. AgCl} \times \frac{\text{gfw Cl}}{\text{gfw AgCl}} \times 100}{\text{wt. sample}}$$

$$= \frac{84.64 \times \frac{35.5}{143.37} \times 100}{100}$$

= 20.96



## แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. (4.1) จงให้ความหมายของคำต่อไปนี้  
colloid, supersaturation, coagulation, peptization, counter ion, coprecipitation, occlusion, nucleation, homogeneous precipitation, post precipitation, surface adsorption.
2. การย่อยตะกอน (digestion) คืออะไร และมีความสำคัญอย่างไร
3. (4.2) ทำไมในการตกตะกอนจึงไม่นิยมเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ให้มากเกินไป
4. (4.3) จงแสดงให้เห็นว่าตะกอนขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตะกอนขนาดใหญ่
5. การตกตะกอนร่วม คืออะไร แบ่งได้เป็นกี่ชนิด
6. (4.4) จงอธิบายว่า เคาน์เตอร์ไอออน สามารถทำให้ตะกอนอยู่ตัวไม่กระจัดกระจาย (dispersion) ได้อย่างไร
7. (4.5) การตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนขนาดใหญ่และบริสุทธิ์ทำได้อย่างไร
8. (4.6) การลดการปนเปื้อนของตะกอนทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง และแต่ละวิธีสามารถลดการปนเปื้อนแบบใดได้บ้าง
9. ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีการชั่งน้ำหนัก (gravimetric analysis) ผลการทดลองจะได้มากขึ้นหรือน้อยลงหรือไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีสิ่งต่อไปนี้ในการทดลอง
  - 1) มีคาร์บอนเตปเปอร์ในสารตัวอย่าง
  - 2) ถ้าน้ำล้างตะกอนมีคลอไรด์ปนอยู่
  - 3) ตะกอน AgCl ถูกแสงขณะอยู่ในสารละลาย
  - 4) ตะกอน AgCl ถูกแสงขณะที่นำไปชั่ง
  - 5) ล้างตะกอนด้วยน้ำธรรมดาแทนที่จะใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์
10. (5.1) จงคำนวณหา กราวิเมตริกแฟกเตอร์ ของสารต่อไปนี้

sought	weighed	sought	weighed
a) MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	e) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
b) FeS <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	f) KCl	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
c) K <sub>2</sub> O	KClO <sub>4</sub>	g) Fe (CrO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
d) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	h) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>

ตอบ a) 0.3622

b) 0.2570

11. (5.2) จงคำนวณหากราวีเมตริกแฟกเตอร์ ของสารต่อไปนี้

sought	transformation	weighed
a) $\text{SbS}_3$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$\longrightarrow \text{BaSO}_4$
b) $\text{P}_2\text{O}_5$	$\longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4$	$\longrightarrow \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgBr}$
c) $\text{NaNO}_3$	$\longrightarrow \text{NH}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	$\longrightarrow \text{Pt}$
d) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3$	$\longrightarrow \text{CaF}_2$
e) $\text{NaN}_3$	$\longrightarrow \text{NH}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	$\longrightarrow \text{PdO}_2$
f) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{BF}_3$	$\longrightarrow \text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
g) $(\text{P}_4\text{H}_2)_3$	$\longrightarrow (\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$	$\longrightarrow \text{MoO}_4^{=} \longrightarrow \text{PbMoO}_4$
h) $\text{Cr}_3\text{Si}_2$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\longrightarrow \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl}$
i) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	$\longrightarrow \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4$	$\longrightarrow \text{PbF}_2$
j) $\text{K}_3\text{PO}_4$	$\longrightarrow \text{K}^+ \longrightarrow \text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$	$\longrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$

ตอบ a) 0.4851

b) 0.1259

12. สารตัวอย่าง  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  นหนัก 0.8046 กรัม เมื่อนำมาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปชั่งได้หนัก 0.7082 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง ตอบ 11.98

13. จากตารางข้างล่างนี้จะกำหนดน้ำหนักสารตัวอย่าง, ชนิด และน้ำหนักตะกอน และธาตุที่สนใจหาปริมาณไว้ให้ ในแต่ละข้อจงคำนวณหา

a) กราวีเมตริกแฟกเตอร์

b) เปอร์เซ็นต์ของธาตุที่สนใจ

ข้อ	น้ำหนักสารตัวอย่าง	ธาตุที่สนใจ	ตะกอนที่ตกได้	ตะกอนที่นำไปชั่ง (กรัม)		
				สูตร	น้ำหนักสูตร	น้ำหนักที่ชั่งได้
1	3.6191	Ag	AgCl	AgCl	143.32	1.1492
2	2.1651	Al	Al(OH) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	0.7791
3	1.3214	As	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	213.97	0.5236
4	0.4622	Ba	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	233.40	0.2092
5	3.8938	Bi	Bi <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	495.96	1.2122
6	1.7618	Br	AgBr	AgBr	187.78	0.6619
7	4.3827	Ca	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O	CaO	56.08	1.3201
8	2.9220	Cl	AgCl	AgCl	143.32	0.9804
9	3.5947	Co	nitrosonaphthol salt	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	240.80	1.1435
10	6.0317	Cr	BaCrO <sub>4</sub>	BaCrO <sub>4</sub>	253.33	1.6517
11	4.4936	F	PbClF	PbClF	261.64	1.3438
12	5.2230	Fe	Fe(OH) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.69	1.4946
13	5.5770	Hg	HgS	HgS	232.65	1.5646
14	2.4902	I	AgI	AgI	234.77	0.9468
15	6.7853	K	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	415.11	1.7902
16	0.6561	Mg	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	222.57	0.2869
17	2.0564	Na	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OAc) <sub>9</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Same-9H <sub>2</sub> O	429.84	0.7483
18	8.5782	Ni	Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	288.94	2.0949
19	5.8337	P	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	222.57	1.6141
20	5.2343	Pb	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	303.25	1.4968

14. จงคำนวณหาน้ำหนักของโซเดียมที่มีอยู่ใน 50.0 กรัมของ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

15. ถ้าเกลือในข้อ 14 ถูกนำมาตกตะกอนเป็น BaSO<sub>4</sub> จงคำนวณหาว่าจะได้ตะกอน BaSO<sub>4</sub>หนักเท่าไร

ตอบ 82.2 กรัม

16. (5.3) จงคำนวณหาน้ำหนักของเงินเฮไลด์ที่ได้จากการตกตะกอนสารผสมหนัก 1.2500 กรัม ซึ่งสารผสมนี้มี 35.50%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 48.70%  $\text{NaBr}$  และ 10.80%  $\text{KI}$  สารตัวอื่นที่ผสมอยู่จะเป็นพวกเฉื่อย (คือไม่ตกตะกอนกับเงินไอออน)  
 ตอบ 1.823 กรัม
17. (5.4) สารตัวอย่างหนัก 0.8000 กรัม ประกอบด้วย  $\text{KClO}_3$  และ inert matter เผาให้ได้  $\text{KCl}$  แล้วนำไปชั่งได้หนัก 0.5655 กรัม  
 a) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{KClO}_3$  ในสารตัวอย่าง  
 b) ถ้านำเอา  $\text{KCl}$  ที่ได้ไปละลายแล้วตกเป็นตะกอน  $\text{AgCl}$  จะได้ตะกอน  $\text{AgCl}$  หนักเท่าไร  
 ตอบ a) 74.84%  
 b) 0.7002 กรัม
18. (5.5) สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของ  $\text{KClO}_x$  หนัก 0.2800 กรัม ถูกรีดิวซ์ให้เป็น  $\text{KCl}$  แล้วนำมาตกตะกอนกับ  $\text{AgNO}_3$  ได้ตะกอน  $\text{AgCl}$  หนัก 0.2900 กรัม จงหาค่า  $x$  ของสารประกอบ  $\text{KClO}_x$   
 ตอบ 4
19. สารผสมที่ประกอบด้วย  $\text{AgCl}$  และ  $\text{AgBr}$  เท่านั้นหนัก 2.00 กรัม เมื่อนำมารีดิวซ์ให้เป็นโลหะเงิน ( $\text{Ag}$ ) ทั้งหมด แล้วนำไปชั่งได้ 1.500 กรัม จงคำนวณหาน้ำหนักของ  $\text{AgCl}$  และ  $\text{AgBr}$  ในสารผสม  
 ตอบ 1.97 กรัม  $\text{AgCl}$
20. (5.6) สารตัวอย่างประกอบด้วย  $\text{CaBr}_2$  และ  $\text{NaBr}$  เท่านั้นหนัก 0.4050 กรัม ให้ตะกอน  $\text{AgBr}$  หนัก 0.7500 กรัม  
 a) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{NaBr}$  ในสารตัวอย่าง  
 b) จงหาปริมาณ  $\text{Ca}$  ที่มีอยู่ในเทอมเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{CaO}$   
 ตอบ a) 50.20 b) 13.97
21. (5.7) สารตัวอย่างดินมีความชื้น 8.80% และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.46% ให้หาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในสารตัวอย่างที่แห้งและในสารตัวอย่างที่มีความชื้น 2.10%  
 ตอบ 14.45
22. (5.8) สารตัวอย่าง  $\text{Na}_2\text{S}_x$  หนัก 0.2000 กรัม ถูกออกซิไดส์เป็นซัลเฟตแล้วนำไปตกตะกอนเป็น  $\text{BaSO}_4$  ได้ตะกอนหนัก 1.0842 กรัม จงหาค่า  $x$  ในสารประกอบ  $\text{Na}_2\text{S}_x$   
 ตอบ  $x = 4$

23. (5.9) สารผสม  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  และ  $\text{BaCO}_3$  ประกอบด้วย 28.5% Ca และ 32.0%  $\text{CO}_2$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  และ  $\text{BaCO}_3$  ในสารผสมนี้  
 ตอบ 4.97, 90.29, 4.92
24. (5.10) สารตัวอย่างหนัก 0.8000 กรัม เมื่อนำไปเผาจะให้เถ้าที่เป็นสารผสมของออกไซด์  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  หนัก 0.0780 กรัม เมื่อนำสารผสมออกไซด์มาวิเคราะห์พบว่า มี Ti 5.00 % และถ้านำสารตัวอย่างเริ่มต้นมาวิเคราะห์จะมี Fe 2.50% จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Al ในสารตัวอย่าง  
 ตอบ 2.84
25. แร่ไพไรต์ (Pyrite  $\text{FeS}_2$ ) ถูกนำมาวิเคราะห์โดยการเปลี่ยนซัลเฟอร์ไปเป็นซัลเฟตแล้วตกตะกอนเป็น  $\text{BaSO}_4$  จะต้องนำแร่ไพไรต์มาหนักเท่าไร จึงจะได้น้ำหนักของตะกอน  $\text{BaSO}_4$  หนักเป็น 0.100 เท่าของเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{FeS}_2$   
 ตอบ 2.571
26. สารผสมที่ประกอบด้วย  $\text{BaSO}_4$  และ  $\text{CaSO}_4$  ซึ่งผสมกันโดยมีน้ำหนักของ  $\text{Ba}^{2+}$  รวมกับ  $\text{Ca}^{2+}$  หนักเป็นครึ่งหนึ่งของน้ำหนักทั้งหมด จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{BaSO}_4$  ในสารตัวอย่าง  
 ตอบ 70.06%
27. สารตัวอย่างโลหะผสมหนัก 0.2000 กรัม ประกอบด้วยเงินและตะกั่วเท่านั้น เมื่อนำมาละลายในกรดไนตริก และเติมกรดเกลือที่เย็นเพื่อตกตะกอนเป็นเกลือคลอไรด์ ( $\text{AgCl}$  และ  $\text{PbCl}_2$ ) ปรากฏว่าได้ตะกอนหนัก 0.2446 กรัม เมื่อละลายตะกอนด้วยน้ำร้อนเพื่อละลาย  $\text{PbCl}_2$  ตะกอน  $\text{AgCl}$  ที่เหลือจะหนัก 0.2067 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Ag และ Pb ในสารตัวอย่าง และคำนวณหาน้ำหนักของ  $\text{PbCl}_2$  ที่ไม่ตกตะกอนเมื่อเติมกรดเกลือที่เย็น  
 ตอบ Ag = 77.8% Pb = 0.0197 กรัม
28. สารตัวอย่าง 1.000 กรัม ของสารผสม  $\text{K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{KHCO}_3$  เมื่อนำไปเผาไล่  $\text{CO}_2$  แล้วนำเถ้าที่เหลือมาชั่งได้หนัก 0.6000 กรัม จงคำนวณหาน้ำหนักของสารแต่ละตัวในสารผสม  
 ตอบ  $\text{K}_2\text{CO}_3 = 0.3223$   $\text{KHCO}_3 = 0.6777$
29. (5.11) สารผสม 0.5000 กรัม ประกอบด้วย LiCl และ KCl เท่านั้น เมื่อนำมาทำให้เป็น  $\text{LiSO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{SO}_4$  จะได้หนัก 0.6227 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Cl ในสารตัวอย่างเริ่มต้น  
 ตอบ 68.46

30. (5.12) สารตัวอย่าง 9.75 กรัม หลังจากนำมาทำปฏิกิริยากับ KI ที่มากเกินไปให้ I<sub>2</sub> น้หนัก 0.186 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ในสารตัวอย่าง  
ตอบ 1.46
31. (5.13) ซัลเฟอร์ไน แซคคาริน (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S) 3 เม็ด ซึ่งหนัก 0.118 กรัมถูกออกซิไดส์ เป็นซัลเฟต แล้วนำมาตกตะกอนเป็น BaSO<sub>4</sub> ได้หนัก 0.150 กรัม จงคำนวณหาน้ำหนักเฉลี่ยของ แซคคาริน ในแต่ละเม็ด  
ตอบ 0.0393 กรัม
32. (5.14) จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย 1% (W/V) ของ ไดเมทิลไกลออกซิม (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ที่ต้องใช้ในการตกตะกอน Ni<sup>2+</sup> ในสารละลายที่มี 100 มิลลิกรัม ของ NiCl<sub>2</sub> โดยต้องเติมให้มากเกินไป 5%  
ตอบ 18.8
33. (5.15) ในการตกตะกอนถ้าต้องการให้ตกตะกอนได้สมบูรณ์ไม่มีการสูญเสียจากการละลายของตะกอน ต้องเติมตัวตกตะกอนให้มากเกินไป 10% ถ้าต้องการตกตะกอนซัลเฟตจากสารตัวอย่างหนัก 1.00 กรัม และมี Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> อยู่ 20% ต้องใช้ปริมาตรของสารละลายต่อไปนี้เท่าไร  
a) สารละลาย 0.120 F BaCl<sub>2</sub>  
b) สารละลาย 3.25% (W/V) ของ BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O  
ตอบ a) 16.1 ลบ.ซม. b) 14.5 ลบ.ซม.
34. (5.16) กรดซัลฟิวริกถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดย การตกตะกอน SO<sub>4</sub><sup>=</sup> เป็น BaSO<sub>4</sub> โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก 100 ลบ.ซม. ได้ตะกอน BaSO<sub>4</sub> น้หนัก 0.473 กรัม จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของกรดซัลฟิวริก  
ตอบ 0.203
35. (5.17) สารตัวอย่างประกอบด้วย BaCl<sub>2</sub> และ SrCl<sub>2</sub> น้หนัก 0.3705 กรัม ถูกทำให้เป็นเกลือของคาร์บอเนตซึ่งได้น้ำหนัก 0.3485 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Ba และ Sr ในสารตัวอย่าง  
ตอบ Ba = 39.84% Sr = 22.89%
36. (5.18) สารผสมของ NaCl และ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> น้หนัก 0.7970 กรัม ให้ตะกอน AgCl น้หนัก 1.632 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ SO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> และ Na ในสารตัวอย่าง  
ตอบ SO<sub>3</sub> = 9.997%

37. (5.19) สารตัวอย่าง 0.7500 กรัม ประกอบด้วยอะลูมิเนียม เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนได้ตะกอนของอะลูมิเนียม 8-ควิโนลิโนเลต (aluminium 8-quinolinolate,  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  หนัก 0.0304 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ตอบ 0.450

38. (5.20) สารผสมของ  $\text{AgCl}$  และ  $\text{AgBr}$  หนัก 0.8000 กรัม เมื่อนำมาเผาในบรรยากาศของคลอรีน ปรากฏว่าจะสูญเสียน้ำหนักไป 0.1066 กรัม จงคำนวณหาน้ำหนักของ  $\text{AgCl}$  และ  $\text{AgBr}$  ในสารผสมนี้

ตอบ  $\text{AgCl} = 0.3497$  กรัม  $\text{AgBr} = 0.4503$  กรัม

39. (5.21) จงคำนวณหาน้ำหนักของยูเรีย ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) ที่ต้องใช้ในการตกตะกอน 0.100 กรัม  $\text{Fe}(\text{III})$  เป็น  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

ตอบ 0.1614

40. (5.22) ไอโอไดในสารตัวอย่างที่มีคลอไรต์ปนอยู่ด้วยถูกทำให้เป็นไอโอเดท โดยการทำปฏิกิริยากับโบรมีนที่มากเกินไป

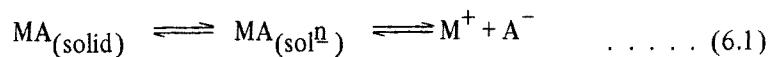


โบรมีนส่วนที่เกินพอเอาออกโดยการต้มไล่ เติม  $\text{Ba}^{2+}$  ที่มากเกินไปเพื่อตกตะกอนไอโอเดท ปรากฏว่าสารตัวอย่าง 2.72 กรัม จะให้  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  หนัก 0.072 กรัม จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{KI}$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 1.80%

## 6 สมดุลของการละลาย SOLUBILITY EQUILIBRIA

การตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ดีที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้ทั้งการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) และปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) นอกจากนี้ยังใช้เป็นเทคนิคในการแยก (Separation technique) สารตัวที่สนใจออกมาเพื่อนำไปวิเคราะห์โดยวิธีการอื่น ๆ ต่อไปอีก ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาคุณสมบัติของตะกอนคือ การละลายของตะกอน (solubility of precipitates) และอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลายของตะกอน ตะกอนที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ ต้องเป็นตะกอนที่มีการละลายต่ำ การละลายเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตะกอนชนิดหนึ่ง ๆ เมื่อนำสารประกอบที่ละลายน้ำยาก หรือตะกอนมาละลายน้ำจะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างส่วนที่ละลายน้ำกับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ดังนี้



สมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน

**ขั้นตอนที่ 1**



สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่า intrinsic solubility ( $S^0$ )

$$S^0 = \frac{[MA_{(sol^n)}]}{[MA_{(solid)}]} \quad \dots \dots (6.3)$$

เนื่องจาก  $MA_{(solid)}$  เป็นของแข็ง และการละลายของ  $MA_{(solid)}$  ไม่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ  $MA_{(solid)}$  แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวทำละลาย (solvent) ดังนั้นปริมาณ  $MA_{(solid)}$  ที่มีอยู่ในสมดุล จึงเปรียบเหมือนเป็นสภาวะมาตรฐาน (standard state) ซึ่งถือว่ามีความเข้มข้นเป็น 1 หน่วยแอกติวิตี ดังนั้นจึงสามารถแทนค่าความเข้มข้นเท่ากับ 1

$$\begin{aligned} [MA_{(solid)}] &= 1 \\ \therefore S^0 &= [MA_{(sol^n)}] \quad \dots \dots (6.4) \end{aligned}$$

**ขั้นตอนที่ 2**

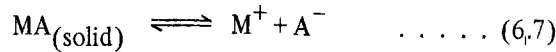


สมดุลของปฏิกิริยา คือ  $\frac{1}{K_1}$  ( $K_1$  = first stepwise formation constant) หรือ  $K_d$  (dissociation constant)



$$K_d = \frac{1}{K_i} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA_{(soln)}]} \dots \dots \dots (6.6)$$

เมื่อนำสมการ (6.2) + (6.5) จะได้



นำค่าคงที่ของสมดุลของสมการ (6.4) คูณกับ (6.6) จะได้ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (6.7)

$$S^0 \times \frac{1}{K_i} = [MA_{(soln)}] \cdot \frac{[M^+][A^-]}{[MA_{(soln)}]} \dots \dots \dots (6.8)$$

$$= [M^+][A^-] \dots \dots \dots (6.9)$$

ผลคูณระหว่าง  $[M^+]$  กับ  $[A^-]$  จะเป็นค่าคงที่มีค่าเท่ากับ  $S^0 \times \frac{1}{K_i}$  ซึ่งเรียกว่า ค่าผลคูณของการละลาย (solubility product constant) และมีสัญลักษณ์คือ

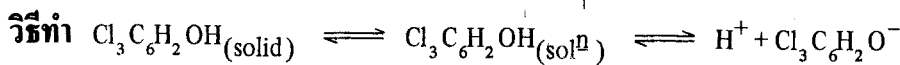
$K_{sp}$

นั่นคือ

$$K_{sp} = [M^+][A^-] \dots \dots \dots (6.10)$$

ค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) เป็นค่าคงที่สำหรับสารประกอบที่ละลายน้ำยากแต่ละชนิดที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นค่า  $K_{sp}$  จะมีค่ามากขึ้นด้วย

ตัวอย่างที่ 8.1 กรด 2, 4, 6 ไตรคลอโรฟีนอล ( $Cl_3C_6H_2OH$ ) มีการละลายเท่ากับ  $4.0 \times 10^{-3} M$  ในน้ำและค่าคงที่ของการแตกตัวเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-6}$  จงคำนวณหาค่า intrinsic solubility และผลคูณของการละลาย สมมุติว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่า = 1



สมมุติว่า  $Cl_3C_6H_2OH_{(soln)}$  สามารถแตกตัวได้ = x

$$[H^+] = [Cl_3C_6H_2O^-] = x$$

$$S^0 = [Cl_3C_6H_2OH_{soln}] \text{ ที่สมดุล} = 4.0 \times 10^{-3} - x$$

จากสมดุลของการแตกตัว

$$\frac{[H^+][Cl_3C_6H_2O^-]}{[Cl_3C_6H_2OH_{soln}]} = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\frac{x^2}{4.0 \times 10^{-3} - x} = 1.0 \times 10^{-6}$$

แก้สมการหาค่า x

$$\therefore x = [H^+] = [Cl_3C_6H_2O^-] = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$S^0 = 4.0 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-5}$$

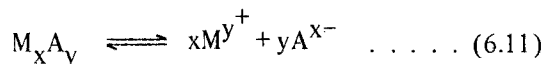
$$= 3.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [H^+][Cl_3C_6H_2O^-]$$

$$= (6.3 \times 10^{-5})^2$$

$$= 4.0 \times 10^{-9}$$

การศึกษาการละลายของตะกอนในขั้นนี้จะศึกษาเฉพาะตะกอนที่ละลายน้ำแล้ว สามารถแตกตัวได้หมด 100% คือเป็นพวกอิเล็คโทรไลต์แก่ไม่มีค่า intrinsic solubility ( $S^0$ ) เกิดขึ้น ดังนั้นการหาค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของตะกอนแต่ละชนิดหาได้โดยเอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวที่จุดสมดุลของปฏิกิริยามาคูณกัน ซึ่งสามารถเขียนเป็นสูตรทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



$$K_{sp} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y \dots \dots (6.12)$$

$K_{sp}$  มีหน่วยเป็น (โมล/ลบ.ตม.)<sup>x+y</sup> จะเห็นได้ว่าหน่วยของ  $K_{sp}$  สามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายหน่วยขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน ดังนั้นหน่วยของ  $K_{sp}$  จึงละไว้ในฐานที่เข้าใจการเขียนค่า  $K_{sp}$  ส่วนใหญ่จึงไม่จำเป็นต้องเขียนหน่วยด้วย

เราสามารถคำนวณค่า  $K_{sp}$  ของสารประกอบได้ถ้าทราบค่าการละลายของมัน และในทางตรงกันข้ามถ้าทราบค่า  $K_{sp}$  ก็สามารคำนวณหาค่าการละลาย (solubility) ได้ นอกจากนี้การทราบค่า  $K_{sp}$  ยังมีประโยชน์ในการคำนวณเพื่อให้ทราบว่าสารละลายที่มีอยู่มีความเข้มข้นสูงพอที่จะตกตะกอนได้หรือไม่ โดยเอาความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายมาคูณกัน จะได้ค่าผลคูณที่เรียกว่า ICP (ion concentration products) แล้วนำค่า ICP มาเปรียบเทียบกับค่า  $K_{sp}$  ถ้ามากกว่าก็แสดงว่าสารละลายนั้นสามารถตกตะกอนได้ ถ้าผลคูณของ ICP น้อยกว่าค่า  $K_{sp}$  แสดงว่าจะไม่มีการตกตะกอนเกิดขึ้น

ตัวอย่าง ค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของตะกอนบางชนิด

ตะกอน	ผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ )
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-10}$
$Ag_2CrO_4$	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$
$CaF_2$	$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.9 \times 10^{-11}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32}$

การคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) เมื่อทราบค่าการละลาย (solubility)

ตัวอย่างที่ 6.2 การละลายของเงินคลอไรด์ที่  $25^\circ C$  มีค่าเท่ากับ 0.00019 กรัมต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $AgCl$

วิธีทำ



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

$$AgCl \text{ สามารถละลายในน้ำได้ } = 0.00019 \text{ กรัมต่อ 100 ลบ.ซม.}$$

$$= 0.0019 \text{ กรัมต่อ 1000 ลบ.ซม.}$$

$$M.W. AgCl = 143$$

$$\text{การละลายของ } AgCl = \frac{0.0019}{143} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$= 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

นั่นคือ

$$[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

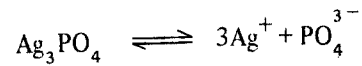
$$[Cl^-] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$K_{sp} = (1.33 \times 10^{-5})(1.33 \times 10^{-5})$$

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

ตัวอย่างที่ 6.3 การละลายของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  มีค่าเท่ากับ 0.20 มก.ต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\begin{aligned} \text{การละลายของ } \text{Ag}_3\text{PO}_4 &= 0.20 \text{ มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.} \\ &= 0.0020 \text{ กรัมต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

$$\text{M.W. } \text{Ag}_3\text{PO}_4 = 419$$

$$\begin{aligned} \text{การละลายของ } \text{Ag}_3\text{PO}_4 &= \frac{0.0020}{419} \\ &= 4.8 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

จากสมการของการแตกตัวจะเห็นว่าถ้า  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  สามารถละลายได้ 1 โมล จะให้  $\text{Ag}^+ = 3$  โมล และ  $\text{PO}_4^{3-} = 1$  โมล

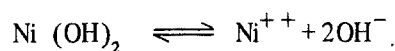
$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 3 \times 4.8 \times 10^{-6} \\ &= 1.44 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \end{aligned}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4.8 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \\ &= (1.44 \times 10^{-5})^3 (4.8 \times 10^{-6}) \\ &= 1.4 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.4 จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของนิกเกิล (2) ไฮดรอกไซด์ (M.W. = 92.7) ถ้าการละลายมีค่าเท่ากับ  $1.82 \times 10^{-2}$  มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

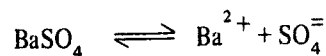
$$\begin{aligned}
 \text{การละลายของ Ni(OH)}_2 &= 1.80 \times 10^{-2} \text{ มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ชม.} \\
 &= 1.82 \times 10^{-4} \text{ กรัมต่อ ลบ.ดม.} \\
 &= \frac{1.82 \times 10^{-4}}{92.7} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 &= 1.97 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 [\text{Ni}^{2+}] &= 1.97 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 [\text{OH}^-] &= 2 \times 1.97 \times 10^{-6} + 3.94 \times 10^{-6} \\
 K_{sp} &= (1.97 \times 10^{-6}) (3.94 \times 10^{-6})^2 \\
 &= 3.06 \times 10^{-17}
 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 6.5** การละลายของ  $\text{BaSO}_4$  (M.W. = 233) ที่  $25^\circ\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 0.00023 กรัมต่อ 100 ลบ.ชม. จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$

**วิธีทำ**

การละลายมีค่าเท่ากับ 0.23 มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ชม. = 0.0023 มิลลิกรัมต่อ ลบ.ชม.

$$\therefore \text{ความเข้มข้น } \text{BaSO}_4 = \frac{0.0023}{233} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$



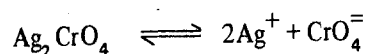
แสดงว่าการละลายของ  $\text{BaSO}_4$  1 โมล จะให้  $\text{Ba}^{2+}$  และ  $\text{SO}_4^{2-}$  อย่างละ 1 โมลด้วย

$$\begin{aligned}
 [\text{Ba}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} \\
 K_{sp} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-5})^2 \\
 &= 1.0 \times 10^{-10}
 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 6.6** การละลายของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (M.W. = 332) มีค่าเท่ากับ 0.0279 กรัมต่อ 1 ลบ.ดม. ที่  $25^\circ\text{C}$  จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  โดยไม่คำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis)

**วิธีทำ**

$$\text{ความเข้มข้นของ } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = \frac{0.0279}{332} = 8.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$



เพราะว่า  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  1 โมล จะให้  $\text{Ag}^+$  2 โมล และ  $\text{CrO}_4^{2-}$  1 โมล

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 8.4 \times 10^{-5} = 1.7 \times 10^{-4}$$

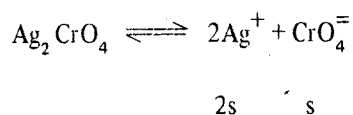
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (1.7 \times 10^{-4})^2 (8.4 \times 10^{-5}) \\ &= 2.4 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

**การคำนวณหาการละลายของตะกอน (solubility) เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ )**

**ตัวอย่างที่ 6.7** ค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.3 \times 10^{-12}$  จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ความเข้มข้นของไอออนเป็นโมลาร์ในสารละลายและคำนวณการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

**วิธีทำ**



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-12}$$

สมมติให้ molar solubility ของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = S$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$$[\text{Ag}^+] = 2S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (S) = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$4S^3 = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$S = 6.9 \times 10^{-5}$$

การละลายของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 6.9 \times 10^{-5}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6.9 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$= 1.4 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

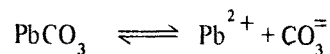
$$[ \text{CrO}_4^{2-} ] = 6.9 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$\text{M. W. Ag}_2\text{CrO}_4 = 332$$

$$\begin{aligned} \text{การละลายของ Ag}_2\text{CrO}_4 &= 6.9 \times 10^{-5} \times 332 && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\ &= 2.3 \times 10^{-2} && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\ &= 2.3 \times 10^{-3} && \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 6.8** จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นมิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม. ของ  $\text{PbCO}_3$  ซึ่งมีค่าผลคูณของการละลายเท่ากับ  $2.50 \times 10^{-11}$

**วิธีทำ**



$$K_{sp} = [ \text{Pb}^{2+} ] [ \text{CO}_3^{2-} ] = 2.50 \times 10^{-11}$$

สมมุติให้  $\text{PbCO}_3$  สามารถละลายได้ S โมลต่อ ลบ.ตม. จะให้

$$[ \text{Pb}^{2+} ] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.} \quad \text{และ} \quad [ \text{CO}_3^{2-} ] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$(S)(S) = 2.50 \times 10^{-11}$$

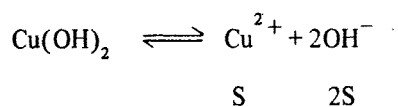
$$\begin{aligned} S &= \sqrt{2.50 \times 10^{-11}} \\ &= 5.00 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

$$\text{M.W. PbCO}_3 = 267$$

$$\begin{aligned} \text{PbCO}_3 &= 267 \times 5.00 \times 10^{-6} && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\ &= 1.34 \times 10^{-3} && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\ &= 1.34 \times 10^{-4} && \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ตม.} \\ &= 1.34 \times 10^{-1} && \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม.} \\ &= 0.134 && \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 6.9** จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ตม. ของ คิวปริกไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีค่า  $K_{sp} = 8.52 \times 10^{-20}$

**วิธีทำ**



$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 8.52 \times 10^{-20}$$

สมมติว่า การละลายของ  $Cu(OH)_2$  มีค่าเท่ากับ  $S$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$$[Cu^{2+}] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$[OH^-] = 2S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$(S)(2S)^2 = 8.52 \times 10^{-20}$$

$$4S^3 = 8.52 \times 10^{-20}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{8.52 \times 10^{-20}}{4}}$$

$$= 2.77 \times 10^{-7} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

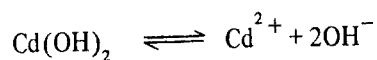
$$M.W.Cu(OH)_2 = 97.6$$

การละลายของ  $Cu(OH)_2 = 2.77 \times 10^{-7} \times 97.6$  กรัมต่อ ลบ.ดม.

$$= 2.7 \times 10^{-6} \quad \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ชม.}$$

ตัวอย่างที่ 6.10 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ของ  $Cd(OH)_2$  เมื่อค่า  $K_{sp}$  ของ  $Cd(OH)_2$  มีค่าเท่ากับ  $5.9 \times 10^{-15}$

วิธีทำ



$$S \quad 2S$$

ให้การละลายของ  $Cd(OH)_2$  มีค่าเท่ากับ  $S$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$$[Cd^{2+}] = S$$

$$[OH^-] = 2S$$

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][OH^-]^2 = 5.9 \times 10^{-15}$$

$$S(2S)^2 = 5.9 \times 10^{-15}$$

$$4S^3 = 5.9 \times 10^{-15}$$

$$S = 1.1 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$



**การคำนวณเพื่อพิจารณาว่าสารละลายจะตกตะกอนหรือไม่และคำนวณว่าควรจะใช้ความเข้มข้นเท่าไรจึงจะตกตะกอนได้**

ตัวอย่างที่ 6.11 ค่า  $K_{sp}$  ของ  $BaSO_4 = 1.0 \times 10^{-10}$  ถ้า  $0.0010$  โมลของ  $Ba^{2+}$  และ  $0.00010$  โมลของ  $SO_4^{2-}$  ถูกนำมาผสมกันแล้วทำให้สารละลายเป็น  $1$  ลบ.ดม. จงหาว่า  $BaSO_4$  จะตกตะกอนหรือไม่

**วิธีทำ**



$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$$

**คำนวณหา ICP**

ตามที่โจทย์บอกมา  $[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

$$\begin{aligned} ICP &= [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-4} \\ &= 1.0 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบ ICP กับ  $K_{sp}$

$$ICP > K_{sp}$$

∴ แสดงว่าสารละลายที่ประกอบด้วย  $[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} M$  และ  $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} M$  เมื่อรวมกันแล้วจะเกิดการตกตะกอน  $BaSO_4$  ขึ้น

ตัวอย่างที่ 6.12 จงคำนวณหาปริมาณลิตรกรัมของโครเมตไอออนที่ไม่ตกตะกอนเมื่อเติมตะกั่วไนเตรต ( $Pb(NO_3)_2$ ) ลงในสารละลายของโซเดียมโครเมต ( $Na_2CrO_4$ ) และทำให้ความเข้มข้นของ ( $Pb^{2+}$ ) มีค่าเท่ากับ  $0.01 M$  ในสารละลาย  $100$  ลบ.ซม.

**วิธีทำ**

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1.82 \times 10^{-14}$$

ความเข้มข้นสุดท้ายของ  $[Pb^{2+}] = 0.01 M$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}]}$$

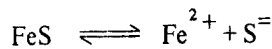
$$= \frac{1.82 \times 10^{-14}}{0.01} = 1.82 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{M.W} + \text{CrO}_4^{2-} = 116$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัม CrO}_4^{2-} \text{ ที่เหลืออยู่} &= 1.82 \times 10^{-12} \times 116 \times 10^3 \text{ มิลลิกรัมต่อ ลบ.ดม.} \\ &= 2.11 \times 10^{-8} \text{ มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.13 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่ต้องการทำให้เริ่มมีการตกตะกอน FeS โดยเติมลงในสารละลายของ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$  ค่า  $K_{sp}$  ของ FeS =  $5.0 \times 10^{-18}$

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 5.0 \times 10^{-18}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-18}}{1.0 \times 10^{-4}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-14} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

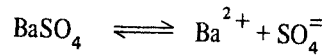
สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน (Factors that effecting solubility of precipitates)

การละลายของตะกอนสามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ถ้ามีสิ่งหนึ่งสิ่งใดมารบกวนสมดุลการละลายของมัน การศึกษาถึงสิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน จึงเป็นประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน ในการตกตะกอนต้องพยายามศึกษาถึงวิธีการตกตะกอนให้ได้สมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูงพยายามหลีกเลี่ยงอิทธิพลที่จะทำให้ตะกอนละลายได้ดีขึ้นและการตกตะกอนร่วมด้วยของมลทินซึ่งสามารถแสดงได้ด้วยวิธีการคำนวณ สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอนมีดังต่อไปนี้คือ

#### 1) ผลของคอมมอนไอออน (Common ion effect)

การละลายของตะกอนจะลดลงถ้าเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอนนั้น ทั้งนี้เพราะการเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงย้อนกลับมาทางซ้ายมือมากขึ้น ตามหลักของ

เลอชาเตอลิเยร์ (Le Châtelier Principle) เช่น



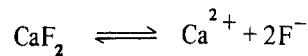
ถ้าเติม  $\text{Ba}^{2+}$  หรือ  $\text{SO}_4^{2-}$  ซึ่งเป็นคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอน  $\text{BaSO}_4$  จะทำให้การละลายลดลง ทั้งนี้เพื่อยังคงรักษาให้ผลคูณระหว่าง  $[\text{Ba}^{2+}]$  กับ  $[\text{SO}_4^{2-}]$  ยังคงมีค่าคงที่เท่ากับ  $K_{sp}$  จากหลักอันนี้นักเคมีนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการตกตะกอน ซึ่งทำได้โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอน (precipitating agent) ให้มากเกินไป เพื่อลดการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้น

พิจารณาตัวอย่างของตะกอน  $\text{CaF}_2$  ที่มีการละลายเท่ากับ  $2.2 \times 10^{-4}$  โมลต่อ ลบ.ดม. ในน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งเมื่อนำ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{F}^-$  มาผสมกันในอัตราส่วน 1:2 เช่น 0.02 และ 0.04 M จะพบว่าตกตะกอนได้เพียง 99% แต่ถ้าเติมตัวใดตัวหนึ่งให้มากเกินไปจะทำให้ตกตะกอนได้ดีขึ้น

ในเมื่อ  $\text{CaF}_2$  เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ และจากค่าการละลายสามารถคำนวณหา ค่า ผลคูณของการละลายได้

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$[\text{F}^-] = 4.4 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$= (2.2 \times 10^{-4}) (4.4 \times 10^{-4})^2$$

$$= 4.3 \times 10^{-11}$$

เมื่อเติม  $\text{Ca}^{2+}$  หรือ  $\text{F}^-$  ลงในการละลายจะทำให้การละลายของ  $\text{CaF}_2$  ลดลง ลองพิจารณา เมื่อเติม  $\text{F}^-$  ลงไปจนทำให้ที่สมดุลมีความเข้มข้นของ  $\text{F}^-$  เป็น 0.10 M จากค่า  $K_{sp}$  ทำให้คำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่สมดุลได้

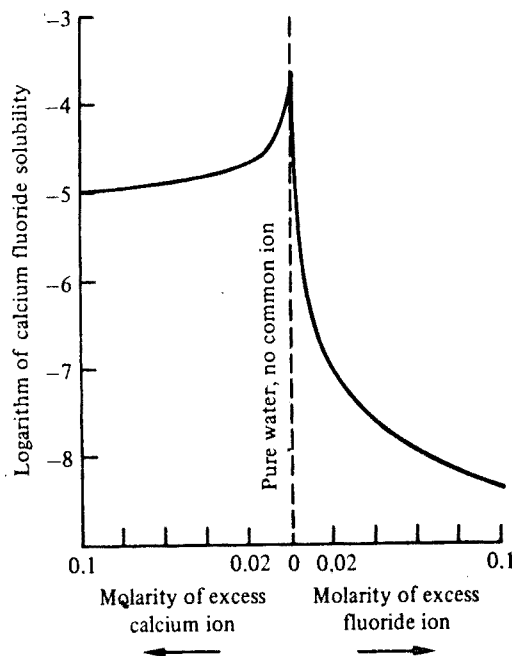
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{4.3 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} = 4.3 \times 10^{-9}$$

จะเห็นได้ชัดเจนว่าความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  เดิมมีค่าเท่ากับ  $2.2 \times 10^{-4}$  จะลดลงเหลือเพียง  $4.3 \times 10^{-9}$  เท่านั้นในการละลายที่มี 0.10 M  $\text{F}^-$  ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลของคอมมอน

ไอออน (common ion effect) ถ้าลองพิจารณา กรณีสที่เติม  $\text{Ca}^{2+}$  ให้มากเกินไปจนทำให้ความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่สมดุลมีค่าเท่ากับ 0.10 M

$$\begin{aligned}
 [\text{F}^-] &= \left[ \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} \\
 &= \left[ \frac{4.3 \times 10^{-11}}{0.1} \right]^{1/2} \\
 &= 2.1 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ  $\text{F}^-$  ในกรณีที่ไม่มีการรบกวนสมดุลมีค่าเท่ากับ  $4.4 \times 10^{-4}$  M แต่เมื่อเติม  $[\text{Ca}^{2+}]$  ให้มากเกินไปจนความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  เป็น 0.10 M จะได้  $[\text{F}^-] = 2.1 \times 10^{-5}$  ซึ่งแตกต่างจากเดิม  $4.4 \times 10^{-4}$  M เพียง 20 เท่า ในขณะที่เมื่อเติม  $\text{F}^-$  ให้มากเกินไปเท่ากัน (0.10 M) ความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่สมดุลจะแตกต่างกันถึง 50,000 เท่า ทั้งนี้เนื่องจากจาก 1 โมลของ  $\text{CaF}_2$  จะให้  $\text{F}^-$  2 โมล ทำให้เทอมความเข้มข้นของ  $\text{F}^-$  ในสมการของค่า  $K_{\text{sp}}$  ต้องยกกำลัง 2 แต่ถ้าเป็นกรณีของตะกอนที่มีอัตราส่วน 1:1 เช่น  $\text{AgCl}$  ผลที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากัน รูปที่ 6.1 เป็นรูปแสดงการละลายของตะกอน  $\text{CaF}_2$  เมื่อมีคอมมอนไอออน ตัวใดตัวหนึ่งมากเกินไป

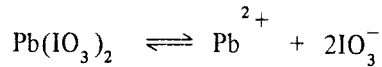


รูปที่ 6.1 แสดงการละลายของ  $\text{CaF}_2$

ตัวอย่างที่ 6.14 จงคำนวณหาการละลายของ  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  ในสารละลาย  $0.03 \text{ F KIO}_3$  และเปรียบเทียบกับการละลายในน้ำบริสุทธิ์

ค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = 2.6 \times 10^{-13}$

วิธีทำ



พิจารณาการละลายของ  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  ในน้ำบริสุทธิ์

สมมติให้การละลายของ

$$\begin{aligned} \text{Pb}(\text{IO}_3)_2 &= S \\ [\text{Pb}^{2+}] &= S \\ [\text{IO}_3^-] &= 2S \\ K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 &= (S)(2S)^2 \\ &= 4S^3 = 2.6 \times 10^{-13} \\ S &= 4.0 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

พิจารณาการละลายของ  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  ในสารละลาย  $0.03 \text{ F KIO}_3$

$$\begin{aligned} \text{สมมติให้การละลายของ } \text{Pb}(\text{IO}_3)_2 &= x \\ [\text{Pb}^{2+}] &= x \\ \text{ความเข้มข้นของ } [\text{IO}_3^-] \text{ ทั้งหมด} &= 2x + 0.03 \end{aligned}$$

นั่นคือ

$$\begin{aligned} x(2x + 0.03)^2 &= 2.6 \times 10^{-13} \\ 2x \ll 0.03 \\ x(0.03)^2 &= 2.6 \times 10^{-13} \\ x &= \frac{2.6 \times 10^{-13}}{9 \times 10^{-4}} \\ &= 2.9 \times 10^{-10} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบการละลาย  $x = 2.9 \times 10^{-10} \text{ M}$  กับการละลายของ  $S = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  จะเห็นได้  
อย่างชัดเจนว่าถ้าในสารละลายเพิ่ม  $\text{IO}_3^-$  เข้าไปจะทำให้การละลายลดลง

ตัวอย่างที่ 6.15 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นฟอร์แมลของ  $Ba(IO_3)_2$  ในสารละลาย  $0.020\text{ F KIO}_3$  ค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ  $Ba(IO_3)_2$  คือ  $1.57 \times 10^{-9}$

วิธีทำ



$$[Ba^{2+}] [IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

สมมติให้การละลายของ  $Ba(IO_3)_2 = x\text{ F}$

$$[Ba^{2+}] = x\text{ F}$$

$$[IO_3^-] = 2x\text{ F}$$

แต่ในสารละลายมี  $KIO_3 = 0.020\text{ F}$

$$\therefore [IO_3^-] \text{ ทั้งหมด} = 2x + 0.020\text{ F}$$

$$x(2x + 0.020)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$2x \ll 0.020$$

$$x(0.020)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

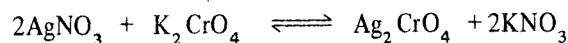
$$x = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-4}}$$

$$= 3.9 \times 10^{-6}\text{ F}$$

การละลายของ  $Ba(IO_3)_2 = 3.9 \times 10^{-6}\text{ F}$

ตัวอย่างที่ 6.16 สารละลาย  $AgNO_3$   $0.100\text{ M}$  จำนวน  $50.0$  ลบ.ซม. นำมาผสมกับ  $0.156\text{ M K}_2\text{CrO}_4$  จำนวน  $25.0$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายที่สมดุล, ปริมาณตะกอน  $Ag_2CrO_4$  และเปอร์เซ็นต์ของ  $Ag^+$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย

วิธีทำ



จากปฏิกิริยา  $AgNO_3$   $2$  โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $K_2CrO_4$   $1$  โมล

ปริมาณ  $AgNO_3$  ที่มีอยู่ =  $0.100 \times 50.0 = 5$  มิลลิโมล

ปริมาณ  $K_2CrO_4$  ที่มีอยู่ =  $0.156 \times 25 = 3.9$  มิลลิโมล

$\therefore$  แสดงว่าในสารผสมนี้จะเกิดตะกอน  $Ag_2CrO_4$  แล้วมี  $K_2CrO_4$  เหลืออยู่

$$\begin{aligned}
 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับ } 1/2 \text{ ของ } \text{AgNO}_3 \text{ ที่มีอยู่} \\
 &= 0.100 \times 50.0 \times \frac{1}{2} \quad \text{มิลลิโมล} \\
 &= 0.0025 \quad \text{โมล} \\
 &= 0.0025 \times 331.73 \quad \text{กรัม}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เกิดขึ้น} = 0.83 \quad \text{กรัม}$$

$$\text{ปริมาณ } \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่มีอยู่เริ่มต้น} = 3.9 \quad \text{มิลลิโมล}$$

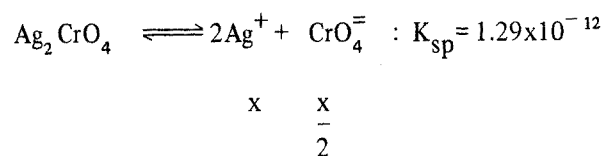
$$\text{ปริมาณ } \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่ถูกใช้ไป} = 2.5 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\therefore \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เหลืออยู่} = 1.4 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\text{ปริมาตรรวมของสารละลายผสม} = 75 \quad \text{ลบ.ซม.}$$

$$\begin{aligned}
 \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เหลือเข้มข้น} &= 1.4 \times \frac{1}{75} \\
 &= 0.0187 \text{ M}
 \end{aligned}$$

จากตะกอน  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  สามารถแตกตัวและมีสมดุลดังนี้



$$\text{ความเข้มข้น } [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ ทั้งหมด} = 0.0187 + \frac{x}{2}$$

$$\frac{x^2}{2} (0.0187 + \frac{x}{2}) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{x}{2} + 0.0187 = \frac{8.3 \times 10^{-6} + 0.0187}{2}$$

$$\cong 0.0187 \text{ M}$$

$$= 2 \times 0.156 \times \frac{25}{75}$$

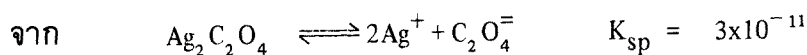
$$[\text{K}^+] = 0.104 \text{ M}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}_3^-] &= 0.100 \times \frac{50}{75} \\
 &= 0.067 \text{ M} \\
 \text{ปริมาณ } [\text{Ag}^+] \text{ ที่ไม่ตกตะกอน} &= 8.3 \times 10^{-6} \text{ M} \\
 &= 8.3 \times 10^{-6} \times 75 \text{ มิลลิโมล} \\
 \text{ก่อนตกตะกอนมี } [\text{Ag}^+] \text{ อยู่} &= 5 \text{ มิลลิโมล} \\
 \% [\text{Ag}^+] \text{ ที่เหลือ} &= 8.3 \times 10^{-6} \times 75 \times \frac{100}{5} \\
 &= 0.125
 \end{aligned}$$

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน เราต้องให้อิออนที่สนใจตกตะกอนทั้งหมดทุกตัว (100%) แต่เป็นไปได้ ทั้งนี้เพราะว่าตะกอนมีสมดุลของการละลายเกิดขึ้น ดังนั้นในการตกตะกอนจะยังคงมีอิออนที่สนใจเหลืออยู่ในสารละลายได้อีก ในการวิเคราะห์หาปริมาณที่ถือว่าได้ผลถูกต้องนั้นหมายถึงว่าการตกตะกอนต้องสมบูรณ์ถึง 99.9% ตะกอนบางชนิดที่มีการละลายต่ำมาก เช่น AgI เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  ลงในสารละลาย  $\text{I}^-$  จำนวนที่เท่ากัน ก็จะได้ตะกอน AgI ที่ถือว่าตกตะกอนได้สมบูรณ์ แต่ตะกอนบางชนิดต้องเติมตัวตกตะกอนให้มากกว่า อิออนที่จะตกตะกอนในสารละลาย เพื่อให้ได้ตะกอนที่สมบูรณ์ขึ้นตามหลักของผลของคอมมอนอิออนที่กล่าวมาแล้ว เราสามารถคำนวณได้ว่าควรเติมตัวตกตะกอนจำนวนเท่าไร จึงจะทำให้ตกตะกอนได้ 99.9%

**ตัวอย่างที่ 6.17** ถ้าต้องการตกตะกอนอิออนออกซาเลต ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) จากสารละลายที่มีออกซาเลตเข้มข้น 0.02 M โดยใช้อิออนเงินเป็นตัวตกตะกอน จงคำนวณหาปริมาณของเงินอิออนที่ต้องใช้จำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้ตกตะกอนได้สมบูรณ์ทางการวิเคราะห์ (quantitatively)

**วิธีทำ**



ในการวิเคราะห์ที่ถือว่าตะกอนตกสมบูรณ์นั้น หมายถึงตกตะกอนได้ 99.9% นั่นคือต้องมี  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  เหลือที่สมดุลเท่ากับ 0.1%

$$\therefore [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0.02 \times 0.1}{100} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

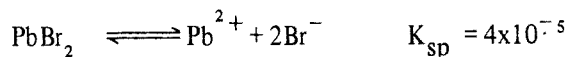


$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] &= \left[ \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \right]^{1/2} \\
 &= \left[ \frac{3 \times 10^{-11}}{2 \times 10^{-5}} \right]^{1/2} \\
 &= 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}
 \end{aligned}$$

นั่นคือปริมาณของเงินไนเทรตที่น้อยที่สุดที่ทำให้การวิเคราะห์ตกตะกอนได้สมบูรณ์ 99.9% คือ  $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

ตัวอย่างที่ 6.18 จะเป็นไปได้หรือไม่ที่จะทำการตกตะกอนโบรไมด์ไอออนได้อย่างสมบูรณ์จากการวิเคราะห์หาปริมาณ จากสารละลาย  $0.03 \text{ M KBr}$  โดยการเติมตะกั่วไนเทรต ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) ให้มากเกินไป

วิธีทำ



ถ้าต้องการตกตะกอน  $\text{Br}^-$  ให้สมบูรณ์ ความเข้มข้นของ  $\text{Br}^-$  ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุลมีค่าเป็น 0.1% ของสารละลายเริ่มต้น

$$\begin{aligned}
 [\text{Br}^-] &= 0.03 \times \frac{0.1}{100} \\
 &= 3 \times 10^{-5} \text{ M}
 \end{aligned}$$

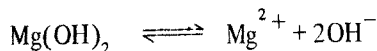
$$\begin{aligned}
 [\text{Pb}^{2+}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Br}^-]^2} = \frac{4 \times 10^{-5}}{(3 \times 10^{-5})^2} \\
 &= 4.4 \times 10^4 \text{ M}
 \end{aligned}$$

แสดงว่าต้องใช้ความเข้มข้นของ  $[\text{Pb}^{2+}]$  จำนวนมากถึง  $4.4 \times 10^4 \text{ M}$  จึงจะทำให้ตกตะกอน  $\text{Br}^-$  ได้สมบูรณ์ ซึ่งความเข้มข้นที่สูงขนาดนี้ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการตกตะกอน ดังนั้นการตกตะกอน  $\text{PbBr}_2$  ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ

2. ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (Effect of hydrogen ion concentration)

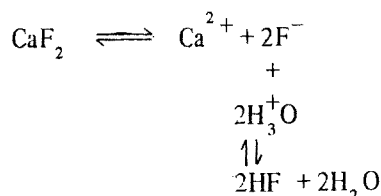
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) หรือความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายจะมีผลต่อการละลายของตะกอนอยู่ 2 แบบคือ

ก. แบบที่  $H^+$  หรือ  $OH^-$  เป็นคอมมอนไอออนของตะกอนนั้นด้วย ดังนั้นการเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของ  $H^+$  หรือ  $OH^-$  ก็จะมีผลต่อการละลายของตะกอน เช่น

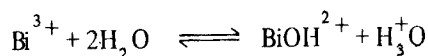
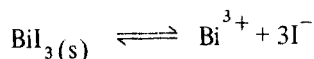


ในกรณีนี้ถ้ายังเพิ่มความเป็นเบส ( $OH^-$ ) ให้แก่สารละลาย ตะกอน  $Mg(OH)_2$  ก็จะไม่ละลายได้ยาก แต่ถ้าในสารละลายที่เป็นกรด ปรากฏว่าตะกอนจะละลายได้มากขึ้น

ข. แบบที่ตะกอนเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของกรดอ่อน และกรดอ่อนชนิดนั้นเป็นชนิดที่ละลายน้ำได้ยากจะพบว่า การละลายของตะกอนจะดีขึ้น ถ้าสารละลายมีความเป็นกรดมาก เช่น

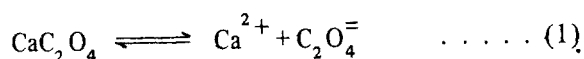


ถ้าเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของเบสอ่อนก็จะเกิดในทางตรงกันข้าม คือการละลายจะลดลงถ้าเพิ่มความเป็นกรดให้แก่สารละลาย เช่น

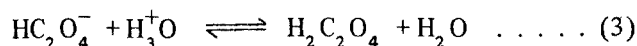
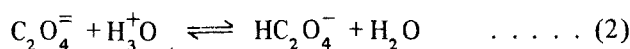


ทั้งนี้เพราะแคตไอออนของเบสอ่อนสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้โปรตอน เมื่อเพิ่มโปรตอนให้แก่สารละลาย การแยกสลายด้วยน้ำก็เกิดได้น้อยลง  $BiI_3$  จึงแตกตัวได้น้อยลง ตัวอย่างที่ 6.19 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นฟอร์แมล ของ  $CaC_2O_4$  ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1.00 \times 10^{-4} M$

วิธีทำ ปฏิบัติการละลายที่สมดุลคือ



ออกซาเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเนียมไอออน ในสารละลายได้กรดอ่อน ออกซาลิกดังนี้



นั่นคือ

$$\text{solubility} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \dots\dots(4)$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.3 \times 10^{-9} \dots\dots(5)$$

จากสมการ (2)

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5} \dots\dots(6)$$

จากสมการ (3)

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2} \dots\dots(7)$$

โจทย์กำหนดให้ปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{M}$  จะเห็นได้ว่ามีตัวไม่ทราบค่าอยู่ 4 ตัว คือ  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ,  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  และ  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  และมีสมการอยู่ 4 สมการคือ 4, 5, 6 และ 7 จึงสามารถคำนวณหาค่าได้ดังนี้  
จากสมการที่ 6

$$\begin{aligned} \frac{(1.00 \times 10^{-4})[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} &= 5.42 \times 10^{-5} \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{1.00 \times 10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.42 \times 10^{-5}} \\ &= 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned}$$

แทนค่า  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  ลงในสมการ (7)

$$\frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.36 \times 10^{-2}} = 0.0034 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

แทนค่า  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  และ  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  ลงในสมการ (4)

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 0.0034 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ &= 2.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned}$$

แทนค่า  $[Ca^{2+}] = 2.84 [C_2O_4^{2-}]$  ลงในสมการ (5)

$$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [Ca^{2+}]}{2.84} = 2.3 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}]^2 = 6.53 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = 8.1 \times 10^{-5} \text{ F}$$

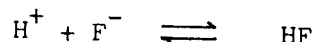
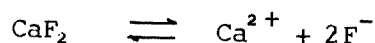
นั่นคือการละลายของ  $CaC_2O_4$  จะมีค่าเท่ากับ  $8.1 \times 10^{-5} \text{ F}$

ตัวอย่างที่ 8.20 จงคำนวณว่า  $CaF_2$  กี่กรัมที่สามารถละลายได้ใน 200 ลบ.ซม. ของกรดแก่ เช่น  $HNO_3$  ที่สมดุล เมื่อไฮโดรเจนไอออนเข้มข้น 0.20 M

วิธีทำ

$$K_{sp} \text{ CaF}_2 = 4.0 \times 10^{-11}$$

$$K_a \text{ HF} = 2.4 \times 10^{-4}$$



$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.0 \times 10^{-11} \quad \dots\dots(1)$$

$$\frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 2.4 \times 10^{-4} \quad \dots\dots(2)$$

$$\text{molar solubility} = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2} \{ [F^-] + [HF] \} \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{จาก (2)} \quad [HF] = \frac{0.20[F^-]}{2.4 \times 10^{-4}} \quad \dots\dots(4)$$

แทนค่า (4) ลงใน (3)

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[F^-] + \frac{1}{2} \left[ \frac{0.20[F^-]}{2.4 \times 10^{-4}} \right]$$

$$= \left[ \frac{1}{2} + 0.042 \times 10^4 \right] [F^-]$$

$$= 4.2 \times 10^2 [F^-]$$

$$\text{หรือ} \quad [F^-] = \frac{[Ca^{2+}]}{4.2 \times 10^2} \quad \dots\dots(5)$$

แทน (5) ลงใน (1)

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{2+}] \left[ \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{4.2 \times 10^2} \right]^2 &= 4.0 \times 10^{-11} \\
 [\text{Ca}^{2+}]^3 &= 4.0 \times 10^{-11} \times 1.764 \times 10^5 \\
 &= 7.05 \times 10^{-6} \\
 3 \log [\text{Ca}^{2+}] &= \log 7.05 \times 10^{-6} \\
 &= 0.8482 - 6 \\
 \log [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{-5.1518}{3} = -1.7173 \\
 &= \bar{2}.2827 \\
 [\text{Ca}^{2+}] &= 1.917 \times 10^{-2}
 \end{aligned}$$

molar solubility  $\text{CaF}_2$  =  $1.92 \times 10^{-2}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

ต้องการคำนวณหา  $\text{CaF}_2$  ที่ละลายใน 200 ลบ.ซม.

$$\therefore \text{CaF}_2 \text{ จะละลายได้} = \frac{1.92 \times 10^{-2} \times 200}{1,000} \text{ โมลต่อ 200 ลบ.ซม.}$$

$$\text{M.W. CaF}_2 = 78$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \text{CaF}_2 \text{ ละลายได้} &= \frac{1.92 \times 10^{-2} \times 200 \times 78}{1,000} \text{ กรัมต่อ 200 ลบ.ซม.} \\
 &= 0.30 \text{ กรัมต่อ 200 ลบ.ซม.}
 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 6.21** จงคำนวณหาการละลายของ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ในสารละลายกรดเกลือที่มี  $\text{pH} = 3.00$

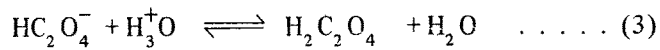
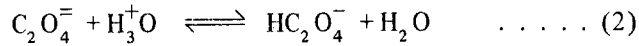
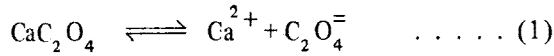
กำหนดให้

$$\begin{aligned}
 K_{sp} &= 2 \times 10^{-9} \\
 K_{a_1} &= 6.5 \times 10^{-2} \\
 K_{a_2} &= 6.1 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

**วิธีทำ** การคำนวณนอกจากใช้วิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (6.10) และ (6.20) ข้างต้นอาจคำนวณได้อีกวิธีหนึ่งดังนี้คือ

$$\text{pH} = 3.00$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$



ให้  $C_T$  คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของออกซาเลตสปีชีส์ (oxalate species)

$$C_T = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \dots\dots (4)$$

และ  $\alpha_2$  คือเศษส่วนของ  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุล

$$\alpha_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C_T} \text{ หรือ } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_2 C_T \dots\dots (5)$$

จาก (2) และ (3)

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} \dots\dots (6)$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots (7)$$

แทนค่า (6) และ (7) ลงใน (4)

$$C_T = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left\{ \frac{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right\} \dots\dots (8)$$

แทน (8) ลงใน (5)

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \dots\dots (9) \\ &= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{(6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}) + (6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-3}) + (10^{-3})^2} \\ &= 0.057 \end{aligned}$$

จากค่า  $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \dots\dots (10)$

แทน (5) ลงใน (10) ได้  $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \times \alpha_2 C_T$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} = [\text{Ca}^{2+}] C_T$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{2 \times 10^{-9}}{0.057} = 3.5 \times 10^{-8} = [\text{Ca}^{2+}] C_T$$

จากสมการของมวลสมดุล

$$\begin{aligned} \text{molar solubility } S &= [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{CO}_4] \\ &= C_T \end{aligned}$$

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

จาก  $[\text{Ca}^{2+}] C_T = 3.5 \times 10^{-8}$

$$(S)(S) = 3.6 \times 10^{-8}$$

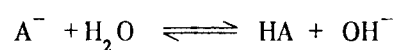
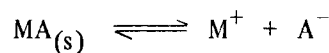
$$S = 1.9 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

นั่นคือ การละลายของ  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ในกรดเกลือที่ pH 3.00 มีค่าเท่ากับ  $1.9 \times 10^{-4}$  โมลต่อลบ.ดม.

**หมายเหตุ** การคำนวณแบบตัวอย่างที่ 3 นี้ ถ้าต้องการให้เข้าใจขึ้นควรศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอน (polyprotic acid) ที่ขึ้นกับ pH ในบทที่ 8 ด้วย

### 3. ผลของการแยกสลายด้วยน้ำ (effect of Hydrolysis)

ถ้าตะกอนที่นำมาละลายน้ำเป็นตะกอนที่มาจากเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำแล้วไอออนของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำขึ้น ทำให้ได้ไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) หรือ ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ซึ่งความเข้มข้นของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  หรือ  $\text{OH}^-$  ที่เกิดขึ้นจากการแยกสลายด้วยน้ำยังเป็นค่าที่ไม่ทราบ ดังนั้นการคำนวณจะยุ่งยากกว่าการคำนวณที่มีการควบคุม pH



การคำนวณสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ

1) ถ้าการละลายของตะกอนนั้นน้อยมากจนทำให้ pH ของน้ำไม่เกิดการเปลี่ยน

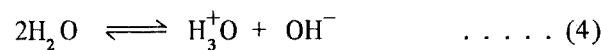
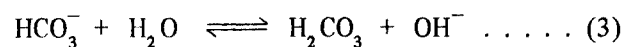
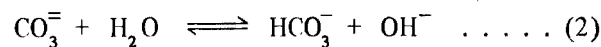
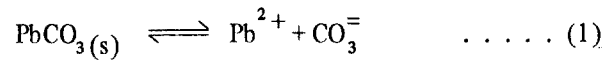
1. ดูรายละเอียดการแตกตัวของเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน และการแยกสลายด้วยน้ำได้ในบทที่ 8

แปลงเนื่องจากการแยกสลายด้วยน้ำ การคำนวณให้คำนึงถึง  $H_3O^+$  และ  $OH^-$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

2) ถ้าการละลายของตะกอนมีค่ามากจนทำให้เกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้  $OH^-$  หรือ  $H_3O^+$  ได้มาก ดังนั้นการคำนวณไม่ต้องคำนึงถึง  $H_3O^+$  และ  $OH^-$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ ให้คำนวณจากที่มาจากจากการแยกสลายด้วยน้ำเพียงอย่างเดียว

การคำนวณทั้ง 2 แบบได้แสดงไว้ในตัวอย่างข้างล่างนี้

**ตัวอย่างที่ 6.22** จงคำนวณหาการละลายของ  $PbCO_3$  ในน้ำบริสุทธิ์  
วิธีทำ เมื่อนำ  $PbCO_3$  มาละลายน้ำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้



$$\text{solubility} = [Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

จากสมการ (1), (2), (3) และ (4) จะเขียนสมการของค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ได้ดังนี้

$$[Pb^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{sp} = 3.3 \times 10^{-14} \quad \dots \dots (5)$$

$$\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} \quad \dots \dots (6)$$

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8} \quad \dots \dots (7)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad \dots \dots (8)$$

**สมการของมวลสมดุล**

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad \dots \dots (9)$$



## สมการของประจุสมดุล

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(10)$$

จะเห็นได้ว่า  $\text{PbCO}_3$  เมื่อละลายน้ำแล้วให้  $[\text{OH}^-]$  ดังนั้น  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จะมีอยู่ในสารละลายน้อยมาก นั่นคือ  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Pb}^{2+}]$  และถ้าพิจารณาจากสมการที่ (6) กับ (7) จะเห็นได้ว่า  $K_w/K_1$  มีค่าประมาณ  $\frac{1}{10,000}$  ของ  $K_w/K_2$  แสดงว่า  $\text{H}_2\text{CO}_3$  จะมีโอกาสเกิดขึ้นได้ยากกว่า  $\text{HCO}_3^-$  ซึ่งแสดงว่า  $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$  นั่นคือ

จากสมการที่ (9) จะได้

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad \dots\dots(11)$$

และจากสมการที่ (10) จะได้

$$2[\text{Pb}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(12)$$

$$(12) - (11) \times 2$$

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] \quad \dots\dots(13)$$

แทนค่า (13) ลงใน (6)

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}} \quad \dots\dots(14)$$

แทนค่า (14) ลงใน (11)

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_w [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}} \quad \dots\dots(15)$$

จากสมการ (5)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

แทนค่าลงในสมการ (15)

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_w K_{sp}}{K_2 [\text{Pb}^{2+}]}}$$

นำค่า  $[\text{Pb}^{2+}]$  คูณตลอดและจัดรูปสมการใหม่

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - \sqrt{\frac{K_w K_{sp}}{K_2} [\text{Pb}^{2+}]} - K_{sp} = 0$$

แทนค่า  $K_w, K_2$  และ  $K_{sp}$  จะได้

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2.65 \times 10^{-9} [\text{Pb}^{2+}]^{1/2} - 3.3 \times 10^{-14} = 0$$

หาค่า  $[\text{Pb}^{2+}]$  โดยวิธีการพยายามแก้ข้อผิดพลาด

แทนค่า  $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$

$$(1 \times 10^{-5})^2 - (2.65 \times 10^{-9}) (1 \times 10^{-5})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = 9 \times 10^{-11}$$

ลองแทนค่า  $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$

$$(1 \times 10^{-6})^2 - (2.65 \times 10^{-9}) (1 \times 10^{-6})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = -2 \times 10^{-12}$$

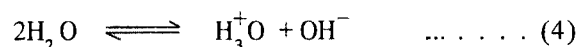
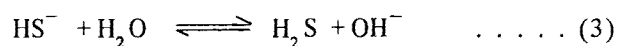
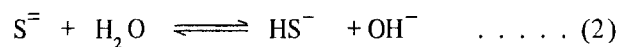
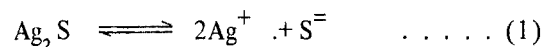
แสดงให้เห็นว่าค่า  $[\text{Pb}^{2+}]$  ควรอยู่ระหว่าง  $1 \times 10^{-5}$  กับ  $1 \times 10^{-6}$

ลองใช้ค่า  $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-6}$  จะได้ค่าของสมการ =  $1.9 \times 10^{-11}$

ซึ่งยังคงมากไปอีกเล็กน้อย ให้ลองพยายามอีกจะพบว่าค่าที่ถูกต้องของ  $[\text{Pb}^{2+}]$  คือ  $1.9 \times 10^{-6}$

$\therefore$  การละลายของ  $\text{PbCO}_3 = 1.9 \times 10^{-6}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

**ตัวอย่างที่ 6.23** จงคำนวณหาการละลายของเงินซัลไฟด์ ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) ในน้ำบริสุทธิ์  
วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



การละลายของตะกอน

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

สมดุลของปฏิกิริยามีค่าดังนี้

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-50} \quad \dots\dots(5)$$

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15}} = 8.3 \quad \dots\dots(6)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8}} = 1.8 \times 10^{-7} \quad \dots\dots(7)$$

สมการมวลสมดุล

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad \dots\dots(8)$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(9)$$

จากค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Ag}_2\text{S}$  จะเห็นว่า มีค่าน้อยมากคือ  $= 6 \times 10^{-50}$  ดังนั้น  $[\text{S}^{2-}]$  ที่มาทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}$  แล้วให้  $[\text{OH}^-]$  ก็ย่อมมีน้อย แสดงว่า  $[\text{OH}^-]$  ที่เกิดจาก  $[\text{S}^{2-}]$  (สมการ (2) และ (3)) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ (สมการ (4))

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

แทนค่า  $[\text{OH}^-]$  ลงใน (6) และ (7)

$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15} \times 10^{-7}} = 8.3 \times 10^7$$

$$\therefore [\text{HS}^-] = 8.3 \times 10^7 [\text{S}^{2-}] \quad \dots\dots(10)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8} \times 10^{-7}} = 1.8$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.8 [\text{HS}^-]$$

$$\begin{aligned}
 &= 1.8 \times 8.3 \times 10^7 \text{ [S}^{2-}] \\
 &= 14.9 \times 10^7 \text{ [S}^{2-}] \quad \dots \dots (11)
 \end{aligned}$$

แทน (10) และ (11) ลงใน (8)

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] &= [\text{S}^{2-}] + 8.3 \times 10^7 \text{ [S}^{2-}] + 14.9 \times 10^7 \text{ [S}^{2-}] \\
 [\text{S}^{2-}] &= 2.16 \times 10^{-9} \text{ [Ag}^+] \quad \dots \dots (12)
 \end{aligned}$$

แทนค่า (12) ลงใน (5)

$$2.16 \times 10^{-9} \text{ [Ag}^+]^3 = 6 \times 10^{-50}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.0 \times 10^{-14}$$

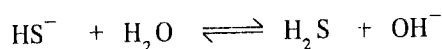
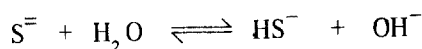
$$\text{solubility} = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

**ตัวอย่างที่ 6.24** จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของ CuS และ MnS ในน้ำ กำหนดให้

$$K_{\text{sp}} \text{ CuS} = 4 \times 10^{-38}$$

$$K_{\text{sp}} \text{ MnS} = 1 \times 10^{-16}$$

**วิธีทำ** เมื่อเกลือ CuS และ MnS ละลายน้ำจะแตกตัวให้  $\text{S}^{2-}$  ที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้



**พิจารณา** CuS จากค่าผลคูณของการละลายที่มีค่าต่ำมากทำให้  $\text{S}^{2-}$  ที่เกิดขึ้นนั้นน้อยมากดังนั้น  $\text{OH}^-$  ที่มาจากการแยกสลายด้วยน้ำตัดทิ้งได้  $\text{OH}^-$  ที่เกิดขึ้นจะได้จากการแตกตัวของน้ำ =  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$

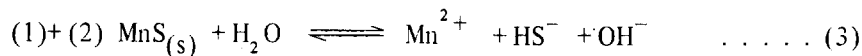
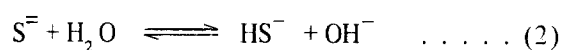
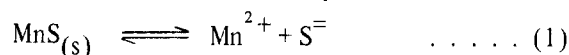
โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกับตัวอย่างที่ 6.21 ของผลของไฮโดรเจนไอออน หน้า 198

$$\begin{aligned}
 \alpha_2 = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_T} &= \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \\
 &= \frac{1 \times 10^{-22}}{(1 \times 10^{-7})^2 + (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) + 1 \times 10^{-22}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 5 \times 10^{-9} \\
 K_{\text{eff}} &= \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} = \frac{4 \times 10^{-38}}{5 \times 10^{-9}} \\
 &= 8 \times 10^{-30} \\
 K_{\text{eff}} &= [\text{Cu}^{2+}] C_T \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= S \\
 C_T &= S \\
 K_{\text{eff}} &= S \times S = 8 \times 10^{-30} \\
 S &= 3 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

นั่นคือการละลายของ CuS ในน้ำบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ  $3 \times 10^{-15}$  โมลต่อ ลบ.ดม.

พิจารณา MnS โดยคำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ



ค่าคงที่ของสมดุลสมการ 3 คือ

$$\begin{aligned}
 K &= K_{\text{sp}} \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1 \times 10^{-16} \times 1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-15}} \\
 &= 1 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

ถ้าการละลายของ MnS มีค่า = S จากสมการ (3) จะได้

$$[\text{Mn}^{2+}] = S$$

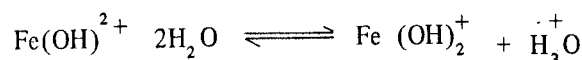
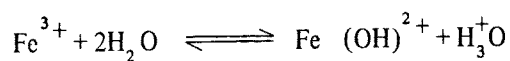
$$[\text{HS}^-] = S$$

$$[\text{OH}^-] = S$$

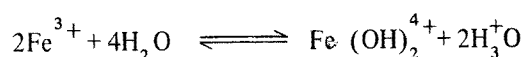
$$S^3 = 1 \times 10^{-15}$$

$$S = 1 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

การแยกสลายด้วยน้ำไม่จำเป็นต้องเกิดจากแอนไอออนเพียงอย่างเดียว, แคตไอออนก็สามารถเกิดได้ เช่น

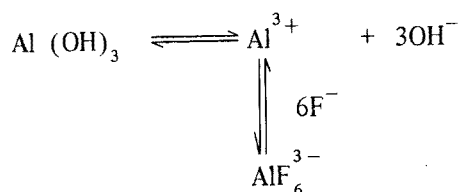


บางทีโลหะบางตัวสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไฮดรอกไซด์โดยที่มีไฮดรอกไซด์ของโลหะได้มากกว่า 1 อะตอม เช่น



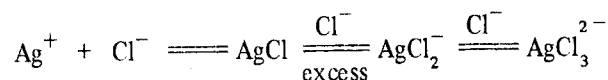
**4. ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีต่อการละลาย**  
(Effect of Complex Formation on Solubility)

การละลายของตะกอนสามารถเปลี่ยนแปลงได้เมื่อสารละลายมีไฮดรอกไซด์อื่นที่สามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ของตะกอนแล้วให้สารประกอบเชิงซ้อน (complex) ที่ละลายน้ำได้ และเสถียร (stable) ซึ่งจะทำให้การละลายของตะกอนดีขึ้น เช่น  $\text{Al}(\text{OH})_3$  จะละลายได้ดีขึ้น ถ้าในสารละลายมีฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ ( $\text{F}^-$ ) ปนอยู่ด้วย

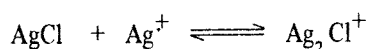


ถ้ามี  $\text{F}^-$  มาก การละลายของตะกอนก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น

ในบางกรณีตะกอนอาจรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไฮดรอกไซด์ของมันเอง (common ion) และให้สารประกอบเชิงซ้อน ที่ละลายน้ำได้ เช่น ตะกอน  $\text{AgCl}$  ถ้าในสารละลายมี  $\text{Cl}^-$  อยู่มากเกินไปจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{AgCl}_2^-$   $\text{AgCl}_3^{2-}$  ซึ่งละลายได้

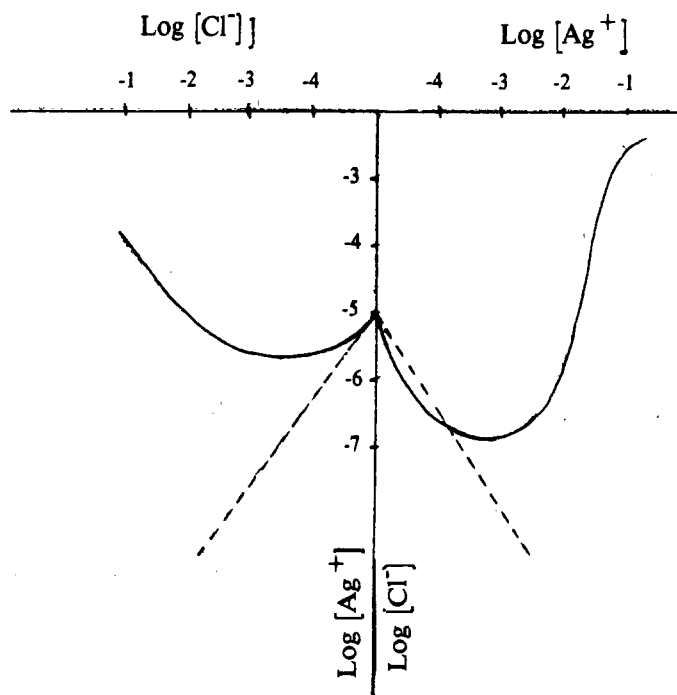


และถ้ามี  $\text{Ag}^+$  มากเกินไปจะเกิด  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$



รูปที่ 6.2 เป็นการแสดงการละลายของตะกอน  $\text{AgCl}$  ในสารละลายของ  $\text{AgNO}_3$  และ  $\text{NaCl}$  พบว่าในสารละลาย  $0.1 \text{ M AgNO}_3$  หรือ  $1.0 \text{ M NaCl}$  การละลายของ  $\text{AgCl}$

จะมีค่ามากกว่าละลายในน้ำบริสุทธิ์ การที่มีคอมมอนไอออนมากเกินไปก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้จะเป็นเหตุผลที่ทำให้การวิเคราะห์โดยการตกตะกอนควรเติมตัวตะกอนให้มากเกินไปเพียง 10% เท่านั้นไม่ควรเติมให้มากกว่านี้

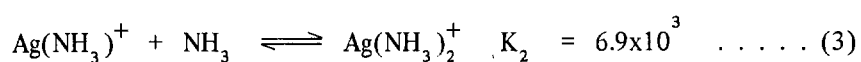
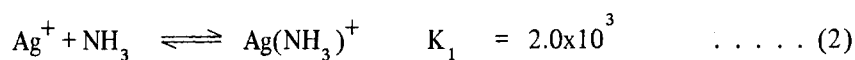
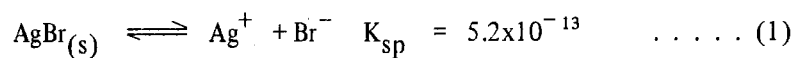


รูปที่ 6.2 แสดงการละลายของ AgCl ในสารละลายของ NaCl และ AgNO<sub>3</sub>

การละลายของตะกอนเมื่อมีตัวทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนปนอยู่ด้วยสามารถคำนวณได้ ถ้าทราบค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 6.25 จงหาการละลายของเงินโบรไมด์ (silver bromide) ในสารละลายแอมโมเนีย

วิธีทำ



$$\text{solubility} = S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] \quad \dots \dots (4)$$

จาก (2)

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad \dots \dots (5)$$

จาก (3)

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= K_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3] \\ &= K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \quad \dots \dots (6) \end{aligned}$$

แทนค่า (5) และ (6) ลงใน (4)

$$S = [\text{Ag}^+] + K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Br}^-]$$

จาก

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

$$\therefore S = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} + \frac{K_1K_{sp}[\text{NH}_3]}{[\text{Br}^-]} + \frac{K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2}{[\text{Br}^-]} = [\text{Br}^-]$$

เมื่อ  $S = [\text{Br}^-]$  สามารถเขียนได้เป็น

$$S = \frac{K_{sp}}{S} + \frac{K_1K_{sp}[\text{NH}_3]}{S} + \frac{K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2}{S}$$

$$S^2 = K_{sp} + K_1K_{sp}[\text{NH}_3] + K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2$$

ถ้ากำหนดให้แอมโมเนียเข้มข้น 0.1 F

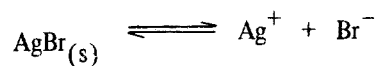
$$S = (5.2 \times 10^{-13})^{1/2} [1 + (2.0 \times 10^3)(0.1) + (2.0 \times 10^3)(6.9 \times 10^3)(0.1)^2]^{1/2}$$

$$= (0.72 \times 10^{-6}) \times (3.7 \times 10^2)$$

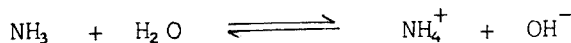
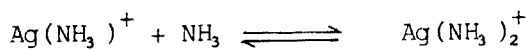
$$= 2.76 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

นั่นคือการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH<sub>3</sub> จะมีค่า = 2.76 × 10<sup>-4</sup> โมลต่อ ลบ.ดม.

การคำนวณการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH<sub>3</sub> สามารถคำนวณได้อีกวิธีหนึ่งคือ







$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{\text{sp}} = 5.2 \times 10^{-13} \quad \dots (1)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_1 = 2.0 \times 10^3 \quad \dots (2)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = K_2 = 6.9 \times 10^3 \quad \dots (3)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1.76 \times 10^{-5} \quad \dots (4)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \dots (5)$$

และความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ F}$  ดังนั้นสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$0.1 = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] \quad \dots (6)$$

เมื่อนำ  $\text{NH}_3$  มาละลายน้ำจะเกิด  $\text{OH}^-$  และ  $\text{NH}_4^+$  และถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำซึ่งจะให้  $\text{OH}^-$  น้อยกว่าที่มาจาก  $\text{NH}_3$  จะได้

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{NH}_4^+] \quad \dots (7)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots (8)$$

ในเมื่อ  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$  และจากสมการ (2) กับ (3) ค่า K มีค่ามาก ดังนั้น

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \text{ และ } [\text{Ag}^+]$$

นั่นคือ จากสมการ (8) จะได้

$$[\text{Br}^-] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \dots (9)$$

จากสมการ (6) จะได้

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 0.1 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= 0.1 - 2[\text{Br}^-] \quad \dots (10) \end{aligned}$$

นำเอาสมการ (2) x (3)

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.38 \times 10^7 \quad \dots \dots (11)$$

แทนค่าสมการ (9) และ (10) ลงใน (11)

$$\frac{(\text{Br}^-)}{[\text{Ag}^+](0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 1.38 \times 10^7$$

จากสมการ (1)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{5.2 \times 10^{-13}}{[\text{Br}^-]}$$

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[5.2 \times 10^{-13} / [\text{Br}^-]] [0.1 - 2[\text{Br}^-]]^2} = 1.38 \times 10^7$$

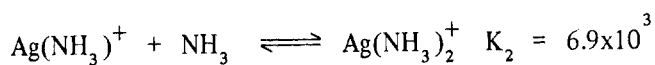
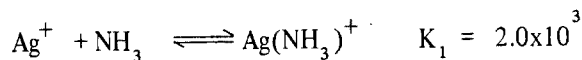
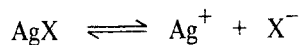
$$\frac{[\text{Br}^-]^2}{[0.1 - 2[\text{Br}^-]]^2} = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Br}^-]^2 + 2.88 \times 10^{-6} [\text{Br}^-] - 7.2 \times 10^{-8} = 0$$

$$[\text{Br}^-] = 2.7 \times 10^{-4}$$

การละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH<sub>3</sub> = 2.7 × 10<sup>-4</sup> โมลต่อ ลบ.ตม.

การคำนวณเนื่องจากอิทธิพลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Ag<sup>+</sup> กับ NH<sub>3</sub> สามารถคำนวณได้อีกแบบหนึ่งคือ



ให้คำนวณหาค่า α<sub>Ag</sub> แบบเดียวกับการคำนวณหาค่า α<sub>Zn</sub> ในบทที่ 12 หน้า 487 จะได้

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \quad \dots \dots (6.13)$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad \dots \dots (6.14)$$

แทนค่าสมการ (6.13) ลงใน (6.14)

$$K_{sp} = \alpha_{Ag} C_M [X^-] \quad \dots \dots (6.15)$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag}} = C_M [X^-] \quad \dots \dots (6.16)$$

ตัวอย่างที่ 6.26 จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของ AgCl ในสารละลาย 0.010 M NH<sub>3</sub> ( $K_{sp} \text{AgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$ )

วิธีทำ จากสมการที่ (6.13)

$$\begin{aligned} \text{คำนวณหาค่า } \alpha_{Ag} &= \frac{1}{1 + 2.0 \times 10^3 (10^{-2}) + 1.4 \times 10^7 (10^{-2})^2} \\ &= 7.1 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\therefore K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag}} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$C_M = [Cl^-] = S$$

$$K_{eff} = C_M [Cl^-] = 1.4 \times 10^{-7}$$

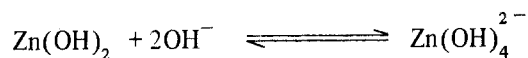
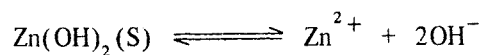
$$(S) (S) = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$S = 3.7 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$\therefore \text{การละลายของ AgCl} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

ตัวอย่างที่ 6.27 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ OH<sup>-</sup> ในสารละลายที่ทำให้การละลายของ Zn(OH)<sub>2</sub> มีค่าน้อยที่สุด

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



ให้ x คือ การละลายเป็นฟอर्मลของ Zn(OH)<sub>2</sub>

$$x = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \quad \dots \dots (1)$$

ค่าสมดุลของปฏิกริยามีดังนี้

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-17} \quad \dots \dots (2)$$

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]^2} = 0.13 \quad \dots\dots(3)$$

$[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  มีค่า = 1 เพราะว่าเป็นของแข็งอยู่ในสารละลาย

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 0.13 \quad \dots\dots(3)$$

จากสมการ (2)

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \dots\dots(4)$$

จากสมการ (3)

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = K_f [\text{OH}^-]^2 \quad \dots\dots(5)$$

แทนค่าสมการ (4) และ (5) ลงในสมการ (1)

$$x = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} + K_f [\text{OH}^-]^2 \quad \dots\dots(6)$$

จากสมการ (6) จะเห็นได้ว่าการละลายของ  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (ค่า x) จะขึ้นอยู่กับ  $[\text{OH}^-]$  เพียงอย่างเดียว การหาค่าของ  $(\text{OH}^-)$  ที่ทำให้ x มีค่าน้อยที่สุด หาได้โดยการดิฟเฟอเรนเชียลค่า x เทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  แล้วให้สมการมีค่า = 0

$$\therefore \frac{dx}{d[\text{OH}^-]} = -\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K_f[\text{OH}^-] = 0$$

$$-\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K_f[\text{OH}^-] = 0$$

$$\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} = 2K_f[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \left[ \frac{K_{sp}}{K_f} \right]^{1/4}$$

$$= \left[ \frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.13} \right]^{1/2}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 9.8 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

ความเข้มข้นของ  $(\text{OH}^-)$  เมื่อมีค่าเท่ากับ  $9.8 \times 10^{-5}$  โมลต่อ ลบ.ดม. จะทำให้การละลายของ  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  มีค่าน้อยที่สุด

จากสมการ (6)

$$\text{minimum solubility} = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{(9.8 \times 10^{-5})^2} + 0.13(9.8 \times 10^{-5})^2$$

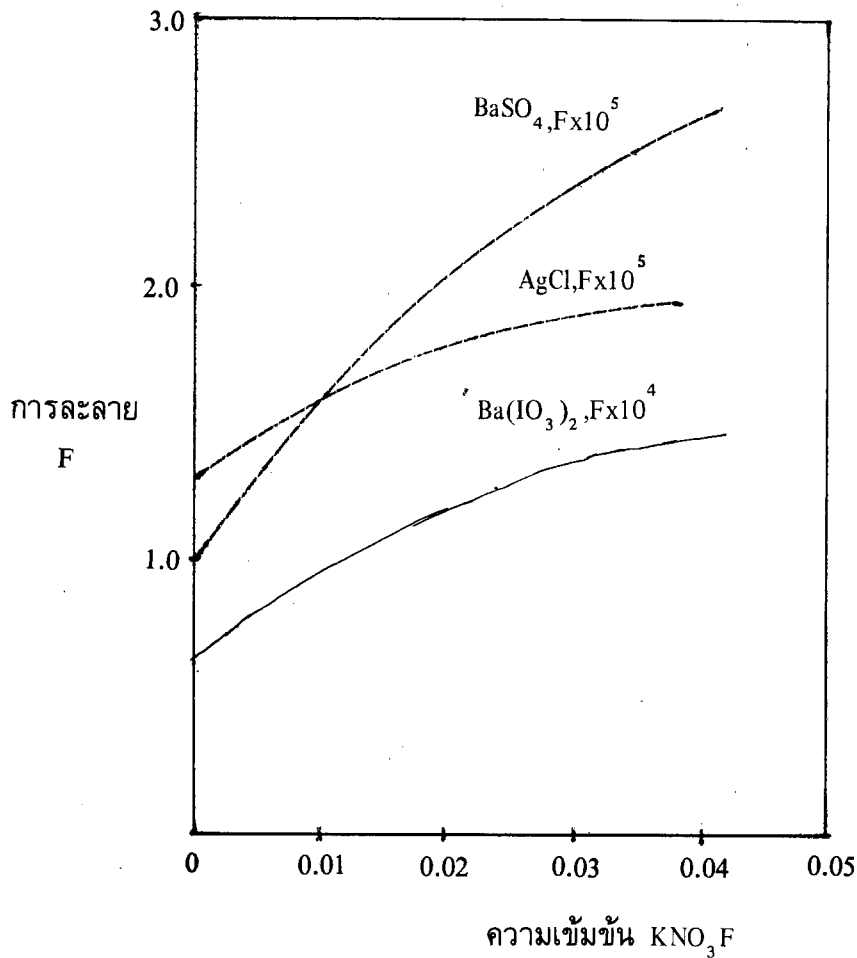
$$\text{การละลายที่น้อยที่สุด} = 2.5 \times 10^{-9} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

### 5. ผลของไดเวอร์สไอออน (Diverse-ion effect)

โดยการทดลองพบว่า มีตะกอนหลายชนิดสามารถละลายได้ดีขึ้น ถ้าในสารละลายมีไอออนอื่นที่ไม่ใช่คอมมอนไอออนอยู่ด้วย อิทธิพลนี้มีชื่อเรียกได้หลายชื่อ คือ ผลของไดเวอร์สไอออน, ผลของเกลือที่เป็นกลาง หรือผลของแอคติวิตี ตารางที่ 6.1 และรูปที่ 6.3 แสดงการละลายที่เพิ่มขึ้นของเงินคลอไรด์ และแบเรียมซัลเฟตในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรด พบว่าในสารละลาย 0.010 M  $\text{KNO}_3$  จะทำให้การละลายของ  $\text{AgCl}$  เพิ่มขึ้น 12% และ  $\text{BaSO}_4$  เพิ่มขึ้น 70% เมื่อเทียบกับการละลายในน้ำบริสุทธิ์

ตารางที่ 6.1 การละลายของ  $\text{AgCl}$  และ  $\text{BaSO}_4$  ในสารละลาย  $\text{KNO}_3$

ความเข้มข้น $\text{KNO}_3$ (M)	ความเข้มข้น $\text{AgCl} \times 10^5$ M	ความเข้มข้น $\text{BaSO}_4 \times 10^5$ M
0.000	1.00	1.00
0.001	1.04	1.21
0.005	1.08	1.48
0.010	1.12	1.70



รูปที่ 6.3 ผลของความเข้มข้นของอิเล็คโทรไลต์ ที่มีต่อการละลายของเกลือบางชนิด

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 เกี่ยวกับแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอิเล็คโทรไลต์มาก ๆ จะมีผลทำให้แอกติวิตีของไอออนลดลง การคำนวณค่าผลคูณของการละลายที่ถูกต้องควรคำนวณจากค่าแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย เช่น ผลคูณของการละลาย AgCl คือ

$$K_{sp}^0 = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} \quad \dots \dots (6.17)$$

เมื่อ  $K_{sp}^0$  คือค่าผลคูณของการละลายที่คำนวณจากค่าแอกติวิตี

$$K_{sp}^0 = f_{Ag^+} [Ag^+] \times f_{Cl^-} [Cl^-] \quad \dots \dots (6.18)$$

$$\frac{K_{sp}^0}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}} = [Ag^+] [Cl^-] = K_{sp} \quad \dots \dots (6.19)$$

จากสมการแสดงให้เห็นว่าถ้าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละไอออนมีค่าน้อย ค่า  $K_{sp}$  จะมีค่ามาก การที่ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าน้อยได้นั้นในสารละลายจะต้องมีอิเล็กโทรไลต์อยู่มาก นั่นคือถ้ามีอิเล็กโทรไลต์หรือไดเวอร์สไอออน (diverse ion) ในสารละลายมาก จะทำให้ค่าการละลายของตะกอนเพิ่มขึ้นนั่นเอง การละลายของ  $BaSO_4$  เพิ่มขึ้นมากกว่า  $AgCl$  ในสารละลายที่มีอิเล็กโทรไลต์แบบเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไบวาเลนต์ไอออน (bivalent ions) จะลดลงอย่างรวดเร็วกว่ายูนิวาเลนต์ไอออน (univalent ions) เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ในกรณีนี้ที่สารละลายเจือจางมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้นค่า  $K_{sp}^0$  จะมีค่าเท่ากับ  $K_{sp}$

การคำนวณต่อไปนี้เป็นารแสดงถึงอิทธิพลของแอกติวิตีที่มีต่อการละลาย ตัวอย่างที่ 6.28 จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $BaSO_4$  ในสารละลาย 0.01 M  $KNO_3$  เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่แสดงในตารางที่ 6.1 โดยการใช้สมการที่ 2.3 หน้า 11 ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad (A=0.512) \quad \dots \dots (1)$$

ในเมื่อ  $\mu$  คือค่าความแรงของไอออน

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2) \quad \dots \dots (2)$$

ในสารละลายจะมีไอออนต่าง ๆ คือ  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ba^{2+}$  และ  $SO_4^{2-}$  เนื่องจาก  $Ba^{2+}$  และ  $SO_4^{2-}$  ได้จากการละลายของตะกอนที่มีค่าน้อยมาก ดังนั้นการคำนวณหาค่าความแรงของไอออนสามารถคำนวณได้จาก ความเข้มข้นของ  $K^+$  และ  $NO_3^-$  เท่านั้น

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} [0.01 (1)^2 + 0.01 (-1)^2] \quad \dots \dots (3) \\ &= 0.01 \end{aligned}$$

จาก

$$\frac{K_{sp}^0}{f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}} = K_{sp} \quad \dots \dots (4)$$

$$\log K_{sp} = \log K_{sp}^0 - \log f_{Ba^{2+}} - \log f_{SO_4^{2-}} \quad \dots \dots (5)$$

$$\log K_{sp} = \log K_{sp}^0 + 0.5x(2)^2 \sqrt{0.01} + 0.5(-2)^2 \sqrt{0.01} \dots \dots (6)$$

จากตารางที่ 6.1 เมื่อ  $KNO_3 = 0.000 \text{ M}$  การละลายของ  $BaSO_4$  มีค่าเท่ากับ  $1.00 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} \therefore K_{sp}^0 &= 1.00 \times 10^{-5} \times 1.00 \times 10^{-5} \\ &= 1.00 \times 10^{-10} \quad \text{หรือดูจากตารางท้ายเล่ม} \end{aligned}$$

แทนค่า  $K_{sp}^0$  ลงใน (6)

$$\begin{aligned} \log K_{sp} &= -10.0 + 4 \sqrt{0.01} \\ &= -10.0 + 0.4 \\ &= -9.6 \end{aligned}$$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-10}$$

เปรียบเทียบกับตารางที่ 6.1

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (1.70 \times 10^{-5}) (1.70 \times 10^{-5}) \\ &= 2.9 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

### การแยกไอออนโดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน

#### (Separation of Ions by Control of the Concentration of the Precipitating Reagent)

จากการศึกษาการละลายของตะกอนข้างต้น จะเห็นได้ว่าไอออนแต่ละชนิด จะเกิดการตกตะกอนได้ต่อเมื่อผลคูณของความเข้มข้นของไอออนที่จะเกิดเป็นตะกอน คูณกันแล้ว มีค่ามากกว่าค่า  $K_{sp}$  ของมัน ถ้ามีไอออน 2 ตัวผสมกันอยู่ เช่น  $Cl^-$  กับ  $I^-$  และไอออนทั้งสองชนิดนี้สามารถตกตะกอนได้กับเงินไอออน ( $Ag^+$ ) เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ที่เหมาะสมในการที่จะเติมลงไปในการละลาย แล้วทำให้ไอออนตัวใดตัวหนึ่งตกตะกอนเพียงตัวเดียวได้ หรือสามารถคำนวณได้ว่าการตกตะกอน ตะกอนที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ หรือว่ามีไอออนตัวอื่นตกตะกอนร่วมด้วย ส่วนการตกตะกอน โลหะซัลไฟด์พบว่าซัลไฟด์ไอออนจะมีความเข้มข้นเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้นการแยก โลหะที่สามารถตกตะกอนกันซัลไฟด์สามารถทำได้โดยการควบคุม pH ตัวอย่างเช่น ตะกอนซัลไฟด์ของโลหะกลุ่มที่ 2 เป็นตะกอนที่ละลายได้น้อยที่สุด โดยตกตะกอนกับ



H<sub>2</sub>S ใน 0.10 M HCl ถ้าเพิ่ม pH ให้สูงขึ้น โลหะกลุ่มที่ 3 จะตกตะกอนได้ เราสามารถแสดงวิธีการคำนวณให้เห็นได้ว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่ากับเท่าไร สำหรับใช้ในการตกตะกอนนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ดังนี้

ในการคำนวณหาค่า α<sub>2</sub> ของกรด H<sub>2</sub>S ได้ผลคือ

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \dots \dots (6.20)$$

(ด้วยวิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (6.21))

เพราะว่าค่า K<sub>a<sub>1</sub></sub> = 5.7x10<sup>-8</sup> และ K<sub>a<sub>2</sub></sub> = 1.2x10<sup>-15</sup> ซึ่งมีค่าน้อยมาก ดังนั้นเทอม [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]K<sub>a<sub>1</sub></sub> และ K<sub>a<sub>1</sub></sub> K<sub>a<sub>2</sub></sub> สามารถตัดทิ้งได้นั้นคือ

$$\alpha_2 \approx \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2} \dots \dots (6.21)$$

จาก C<sub>T</sub> = [H<sub>2</sub>S]+[HS<sup>-</sup>]+[S<sup>=</sup>] ..... (6.22)

เพราะว่า [HS<sup>-</sup>] และ [S<sup>=</sup>] เกิดขึ้นได้น้อยมาก

$$\therefore C_T \cong [H_2S] \dots \dots (6.23)$$

จาก α<sub>2</sub> =  $\frac{[S^{=}]}{C_T}$  ..... (6.24)

$$\therefore [S^{=}] = \alpha_2 C_T \dots \dots (6.25)$$

แทนค่า (6.21) และ (6.23) ใน (6.25)

$$\therefore [S^{=}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2} \times [H_2S] \dots \dots (6.26)$$

การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ต้องใช้ซัลไฟด์ไอออนที่อิ่มตัวซึ่งมีความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>S เท่ากับ 0.10 M

$$\therefore [S^{=}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3O^+]^2} \dots \dots (6.27)$$

จะเห็นได้ว่าในการตกตะกอนด้วยซัลไฟด์ไอออนความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> หรือ pH เพียงอย่างเดียว

**ตัวอย่างที่ 6.29** สารละลายผสมของ  $0.10 \text{ M Cu}^{2+}$ ,  $0.10 \text{ M Mn}^{2+}$  และ  $0.20 \text{ M H}_3\text{O}^+$  จำนวน 100 ลบ.ซม. อิมิตัวด้วยกรด  $\text{H}_2\text{S}$

- a) จงคำนวณหาว่าโลหะซัลไฟด์ตัวใดสามารถตกตะกอนได้  
 b) ต้องใช้ความเข้มข้นของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  เท่าไรจึงจะทำให้  $\text{MnS}$  สามารถตกตะกอนได้

**วิธีทำ**

$$a) \quad K_{sp} \text{ CuS} = 4 \times 10^{-38}$$

$$K_{sp} \text{ MnS} = 1 \times 10^{-16}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน คือ

จากสมการ (6.27)

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(0.20)^2} = 1.7 \times 10^{-22}$$

$$\begin{aligned} \text{ICP CuS} &= (0.1) (1.7 \times 10^{-22}) \\ &= 1.7 \times 10^{-23} \end{aligned}$$

$\text{ICP CuS} > K_{sp} \text{ CuS}$  แสดงว่า  $\text{CuS}$  สามารถตกตะกอนได้

$\text{ICP MnS} = 1.7 \times 10^{-23}$  ด้วย ซึ่งน้อยกว่า  $K_{sp} \text{ MnS}$  แสดงว่า  $\text{MnS}$  ไม่สามารถตกตะกอนได้

b) การที่จะทำให้  $\text{MnS}$  สามารถตกตะกอนได้นั้น ต้องทำให้ผลคูณระหว่าง  $[\text{Mn}^{2+}]$  กับ  $[\text{S}^{2-}]$  มีค่าเท่ากับค่า  $K_{sp}$

$$(0.1) [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-16}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-15}$$

$$\text{จากสมการ (6.27)} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

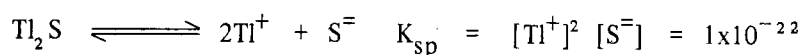
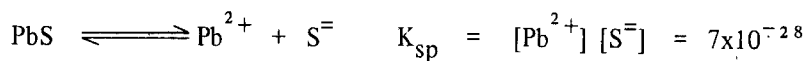
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-15}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.2 \times 10^{-5}, \text{ pH} = 4.1$$

ต้องใช้  $\text{pH} = 4.1$  จึงจะทำให้  $\text{MnS}$  ตกตะกอนได้ แสดงว่าการควบคุม  $\text{pH}$  ทำให้สามารถแยก  $\text{CuS}$  ออกจาก  $\text{MnS}$  ได้

ตัวอย่างที่ 6.30 จงหาสภาวะที่สามารถแยก  $Pb^{2+}$  และ  $Tl^+$  ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ทางการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการตกตะกอนกับ  $H_2S$  ในสารละลายที่มี  $Pb^{2+}$  และ  $Tl^+$  เข้มข้นอย่างละ 0.1 F

วิธีทำ



จากค่า  $K_{sp}$  ของตะกอนทั้งสองจะเห็นได้ว่า  $Pb^{2+}$  สามารถตกตะกอนกับ  $S^{=}$  ได้ โดยใช้ความเข้มข้นน้อยกว่าของ  $Tl^+$  ( $Pb^{2+}$  จะตกตะกอนก่อน)

เมื่อต้องการตกตะกอนแยก  $Pb^{2+}$  จาก  $Tl^+$  ให้สมบูรณ์นั้น ความเข้มข้นของ  $Pb^{2+}$  ที่ควรมีอยู่หลังจากที่ตกตะกอนหมด คือ  $10^{-6}$  M ดังนั้นสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[S^{=}]$  ที่มีอยู่เมื่อ  $Pb^{2+}$  ตกตะกอนโดยสมบูรณ์ได้

$$10^{-6} [S^{=}] = 7 \times 10^{-28}$$

$$[S^{=}] = 7 \times 10^{-22}$$

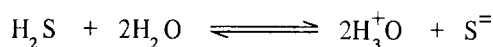
จากที่โจทย์กำหนดมาให้  $Tl^+$  มีความเข้มข้น = 0.1 F นั้น ทำให้สามารถคำนวณได้ว่าต้องใช้  $[S^{=}]$  เข้มข้นเท่าไรจึงจะทำให้  $Tl^+$  ตกตะกอนได้

$$(0.1)^2 [S^{=}] = 1 \times 10^{-22}$$

$$[S^{=}] = 1 \times 10^{-20}$$

สรุปได้ว่าความเข้มข้นของ  $[S^{=}]$  ควรอยู่ระหว่าง  $7 \times 10^{-22}$  ถึง  $1 \times 10^{-20}$  M จึงจะทำให้  $Pb^{2+}$  ตกตะกอนหมดโดยที่  $Tl^+$  ไม่ตกตะกอน แต่จะเริ่มตกเมื่อความเข้มข้นของ  $[S^{=}]$  ถึง  $1 \times 10^{-20}$  M พอดี

เนื่องจากปริมาณของ  $[S^{=}]$  จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน  $[H_3^+O]$  เพราะ  $H_2S$  เป็นกรดอ่อน



$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]^2 [S^{=}] }{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

หรือจะคำนวณแบบการหาค่า  $\alpha_2$  ข้างต้น ก็จะได้ผลเท่ากัน (หน้า 218)

โดยปฏิกิริยาดกตะกอนด้วย  $[S^{2-}]$  จะใช้ตกตะกอนด้วย  $H_2S$  ที่อิ่มตัว ซึ่งสารละลายที่ประกอบด้วย  $H_2S$  ที่อิ่มตัวในน้ำจะมีความเข้มข้นของ  $H_2S \cong 0.1 \text{ M}$

$$[H_3O^+]^2 [S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-23} \times (0.1)$$

$$\therefore [S^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3O^+]^2}$$

หรือ  $[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}$

ในกรณีที่  $[S^{2-}] = 7 \times 10^{-22}$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{7 \times 10^{-22}}$$

$$= 0.97 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 0.098 \cong 0.1 \text{ M}$$

ในกรณีที่  $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-20}$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-20}}$$

$$[H_3O^+] = 0.026 \cong 0.03 \text{ M}$$

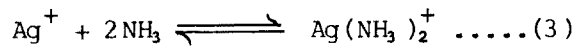
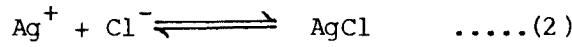
นั่นคือเงื่อนไข (condition) ที่ใช้ตกตะกอนสารผสมของ  $Pb^{2+}$  กับ  $Tl^+$  โดยให้  $Pb^{2+}$  ตกตะกอนแยกออกมาก่อนโดยสมบูรณ์ คือต้องตกตะกอนกับสารละลาย  $H_2S$  ที่อิ่มตัวและมีความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ในช่วง 0.03-0.1 M

ตัวอย่างที่ 6.31 สารละลายประกอบด้วย 2.5 มิลลิโมล  $NaCl$ , 2.5 มิลลิโมล  $NaI$  และ 100 มิลลิโมล  $NH_3$  เมื่อเติม 3.0 มิลลิโมล  $AgNO_3$  ลงไปแล้วทำให้สารละลายมีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. ถ้า  $Ag(NH_3)_2^+$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่ ( $K_f$ ) เท่ากับ  $1.5 \times 10^7$  จงแสดงให้เห็นว่า  $AgI$  สามารถตกตะกอนได้ ในขณะที่  $AgCl$  ไม่สามารถตกตะกอน

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ AgI} = 1.5 \times 10^{-16}$$

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



สมดุลของปฏิกริยา คือ

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16} \quad \dots\dots(4)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10} \quad \dots\dots(5)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_f = 1.5 \times 10^7 \quad \dots\dots(6)$$

จากสมการ (4), (5) และ (6) จะเห็นได้ว่าในสารละลายมี  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  อยู่มากกว่า  $\text{Ag}^+$  เพราะค่า  $K_f$  มีค่ามากกว่าค่า  $K_{sp}$  อยู่มาก

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}^+]$$

นั่นคือ  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  มีค่าประมาณ  $[\text{Ag}^+]$  ที่เติมลงไปในตอนเริ่มต้น

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{3.0}{100} = 0.030 \text{ M} \quad \dots\dots(7)$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] \text{ ที่เหลือ} &= [\text{NH}_3] \text{ เริ่มต้น} - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= 100 - 2(3.0) \text{ มิลลิโมล} \\ &= 94 \text{ มิลลิโมล} \\ &= \frac{94}{100} = 0.94 \text{ M} \quad \dots\dots(8) \end{aligned}$$

แทนค่า (7) และ (8) ลงใน (6)

$$\begin{aligned} \frac{0.03}{[\text{Ag}^+][0.94]^2} &= 1.5 \times 10^7 \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{0.03}{1.5 \times 10^7 \times (0.94)^2} \\ &= 2.3 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

แสดงว่าในสารละลายมี  $[\text{Ag}^+] = 2.3 \times 10^{-9} \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{ICP ของ AgI} &= (2.3 \times 10^{-9}) (2.5 \times 10^{-2}) \\ &= 5.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\text{ICP ของ AgI} > K_{sp} \text{ ของ AgCl}$$

แสดงว่า AgI สามารถเกิดตะกอนได้

$$\begin{aligned} \text{ICP ของ AgCl} &= (2.3 \times 10^{-9}) (2.5 \times 10^{-2}) \\ &= 5.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

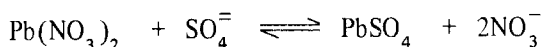
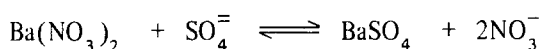
$$\text{ICP ของ AgCl} < K_{sp} \text{ ของ AgCl}$$

แสดงว่า AgCl ไม่สามารถเกิดตะกอนได้

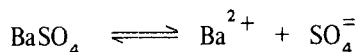
ตัวอย่างที่ 6.32 สารละลาย 100.0 ลบ.ซม. ประกอบด้วย 0.0100 M ของ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  และ 0.0100 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ในการทดลองพยายามที่จะตกตะกอน  $\text{BaSO}_4$  ให้บริสุทธิ์โดยผู้ทดลองได้เติม  $\text{SO}_4^{2-}$  มากเกินพอเล็กน้อยในการตกตะกอน  $\text{Ba}^{2+}$  คือเติม 101.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  สมมุติว่า  $\text{SO}_4^{2-}$  ไม่เกิดเป็น  $\text{HSO}_4^-$  ในการตกตะกอน จงคำนวณหาส่วนประกอบของไอออนต่าง ๆ และตะกอนในสารละลาย

วิธีทำ

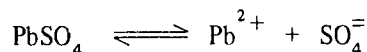
$$K_{sp} \text{ of } \text{BaSO}_4 = 1.00 \times 10^{-10}, K_{sp} \text{ of } \text{PbSO}_4 = 1.70 \times 10^{-8}$$



เมื่อเกิดตะกอนของ  $\text{BaSO}_4$  และ  $\text{PbSO}_4$  ขึ้น ตะกอนจะมีการแตกตัวและมีสมดุลเกิดขึ้นคือ



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-10} \quad \dots \dots (1)$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1.70 \times 10^{-8} \quad \dots \dots (2)$$

ปริมาณของ  $\text{SO}_4^{2-}$  ที่เติมลงไปสามารถตกได้ทั้ง  $\text{Ba}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  แต่ไม่มากพอที่จะตกหมดทั้งสองตัว ซึ่งเราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Ba}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ที่เหลือหลังจากตกตะกอนไปแล้วได้

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Pb}^{2+}] = \frac{\left[ \begin{array}{c} (\text{mmole Ba}^{2+} + \text{mmole Pb}^{2+}) \\ \text{ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{mmole Ba}^{2+} + \text{mmole Pb}^{2+} \\ \text{ที่ถูกใช้ไป} \end{array} \right]}{\text{ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด} \dots \dots (3)}$$

จำนวน (mmole Ba<sup>2+</sup> + mmole Pb<sup>2+</sup>) ที่ถูกใช้ไปจะเท่ากับจำนวน SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ที่เติมลงไป

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[(100.0)(0.01000) + (100.0)(0.01000) - (101.0)(0.01000)]}{201.0} \dots \dots (4)$$

จากการแก้สมการ (1), (2) และ (4) จะได้

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 0.00490 \text{ M} \\ [\text{Ba}^{2+}] &= 2.88 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 3.47 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

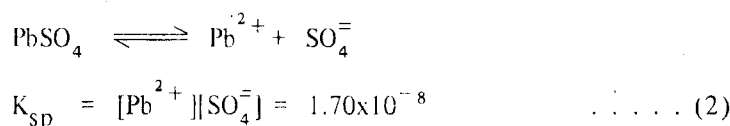
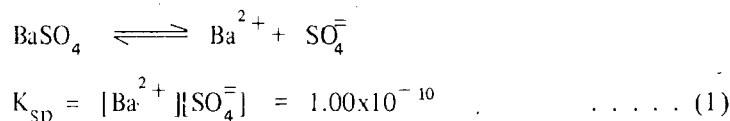
$$\begin{aligned} \text{mmole BaSO}_4 \text{ ที่ตกตะกอน} &= (\text{mmole Ba}^{2+} \text{ เริ่มต้น}) - (\text{mmole Ba}^{2+} \text{ ที่เหลือ}) \\ &= (100.0)(0.01000) - (201.0)(2.88 \times 10^{-5}) \\ &= 0.994 \cong 1 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmole PbSO}_4 \text{ ที่ตกตะกอน} &= (\text{mmole Pb}^{2+} \text{ เริ่มต้น}) - (\text{mmole Pb}^{2+} \text{ ที่เหลืออยู่}) \\ &= (100.0)(0.01000) - (201.0)(0.00490) \\ &= 0.015 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

จากการคำนวณสรุปได้ว่าทุก ๆ 1 โมลของ BaSO<sub>4</sub> ที่ตกตะกอนจะมี PbSO<sub>4</sub> ตกตะกอนร่วมด้วย 0.015 โมล

ตัวอย่างที่ 6.33 จากตัวอย่างที่ 6.32 แสดงให้เห็นว่าไม่สามารถตกตะกอน BaSO<sub>4</sub> ได้บริสุทธิ์ ผู้ทดลองได้พยายามทดลองใหม่โดยการเติม 0.0100 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เพียง 98.0 ลบ.ซม. จึงแสดงให้เห็นว่าตะกอน BaSO<sub>4</sub> ที่ตกได้นั้นบริสุทธิ์

วิธีทำ



จากค่า  $K_{sp}$  แสดงว่า  $BaSO_4$  จะตกตะกอนก่อน และเนื่องจากปริมาณของ  $SO_4^{2-}$  ที่เติมนั้นยังไม่เพียงพอที่จะสมมูลกับ  $Ba^{2+}$  ดังนั้นจึงสมมุติได้ว่า  $SO_4^{2-}$  ที่เติมลงไปจะตกตะกอนเฉพาะ  $Ba^{2+}$

$$[Ba^{2+}]_{\text{ที่เหลือในสารละลาย}} = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{mmole } Ba^{2+} \\ \text{ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{mmole } SO_4^{2-} \\ \text{ที่เติมลงในสารละลาย} \end{array} \right]}{\text{ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด}}$$

$$= \frac{(100.0)(0.01000) - (98.0)(0.01000)}{198.0}$$

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

จากสมการ (1) สามารถหา  $[SO_4^{2-}]$  ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุลได้

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Ba^{2+}]}$$

$$= \frac{1.00 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

เมื่อเติม  $[SO_4^{2-}]$  ลงในสารละลายทำให้มีปริมาตรเป็น 198.0 ลบ.ซม.

$$[Pb^{2+}] = 0.01000 \times \frac{100.0}{198.0}$$

$$\cong 0.0050 \text{ M}$$

$$\text{หา ICP ของ } PbSO_4 = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

$$= [0.0050] [1.0 \times 10^{-6}]$$

$$= 5.0 \times 10^{-9}$$

พิจารณา ICP ของ  $PbSO_4$  จะเห็นได้ว่ามีค่าน้อยกว่า  $K_{sp}$  ของ  $PbSO_4$  (ดูจากสมการ (2)) แสดงว่า  $PbSO_4$  จะไม่ตกตะกอน

การตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้โดยการควบคุม pH ดังตัวอย่าง

**ตัวอย่างที่ 6.34** จงคำนวณหา pH ที่สามารถตกตะกอน 0.1 M  $Fe^{3+}$  และ 0.1 M  $Mg^{2+}$  ในสารละลายผสม



### วิธีทำ

#### การตกตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$(K_{sp} = 1 \times 10^{-36})$$

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$(0.1) [\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3\text{pOH} = 35$$

$$\text{pOH} = 11.7$$

$$\text{pH} = 2.3$$

#### การตกตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$(K_{sp} = 1 \times 10^{-11})$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$(0.1) [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2\text{pOH} = 10.0$$

$$\text{pOH} = 5.0$$

$$\text{pH} = 9.0$$

แสดงว่าถ้าจะตกตะกอน  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  แยกออกจากกันสามารถทำได้โดยการควบคุม pH ถ้าใช้ pH ในช่วงต่ำกว่า 7  $\text{Fe}^{3+}$  สามารถตกตะกอนได้โดยที่  $\text{Mg}^{2+}$  ไม่ตกตะกอน เมื่อต้องการให้  $\text{Mg}^{2+}$  ตกตะกอนต้องใช้ pH สูงถึง 9

## แบบฝึกหัดบทที่ 6

- 1) จงอธิบายว่าข้อความต่อไปนี้ถูกต้องหรือเป็นจริงหรือไม่
  - a) AgCl ละลายใน 1.0 M KNO<sub>3</sub> ได้ดีกว่าในน้ำ
  - b) AgCl ละลายใน 1.0 M HCl ได้ดีกว่าในน้ำ
  - c) AgCl ละลายใน 1.0 M NH<sub>3</sub> ได้ดีกว่าในน้ำ
  - d) AgCl ละลายใน 0.01 M HCl ได้น้อยกว่าในน้ำ
  - e) Fe(OH)<sub>2</sub> ละลายใน 0.10 M NH<sub>3</sub> ได้น้อยกว่าในน้ำ
  - f) Zn(OH)<sub>2</sub> ละลายใน 0.10 M NH<sub>3</sub> ได้ดีกว่าในน้ำ
  - g) CaF<sub>2</sub> ละลายในสารละลายที่มี pH<sub>3</sub> ได้ดีกว่า pH<sub>4</sub>
  - h) Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ละลายใน 0.01 M AgNO<sub>3</sub> ได้น้อยกว่าใน 0.01 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>
- 2) (3.1) ค่าผลคูณของการละลายของสารประกอบไอโอไดต์ 4 ชนิด มีค่าดังนี้คือ
  1. TlI K<sub>sp</sub> = 6.5 × 10<sup>-8</sup>
  2. AgI K<sub>sp</sub> = 8.3 × 10<sup>-17</sup>
  3. PbI<sub>2</sub> K<sub>sp</sub> = 7.1 × 10<sup>-9</sup>
  4. BiI<sub>3</sub> K<sub>sp</sub> = 8.1 × 10<sup>-19</sup>
 จงเรียงสารประกอบทั้ง 4 ชนิดตามลำดับของการละลายจากมากไปน้อยเมื่อ
  - a) ละลายในน้ำ
  - b) 0.10 F NaI
  - c) 0.10 F ในสารละลายที่มีแคตไอออนของสารประกอบแต่ละชนิดละลายอยู่

ตอบ a) PbI<sub>2</sub> > TlI > BiI<sub>3</sub> > AgI
- 3) (3.3) จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้

สารประกอบ	ตอบในเทอมของ	pK <sub>sp</sub>
a) Cu(OH) <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	19.07
b) Co(OH) <sub>2</sub>	mg/100 cm <sup>3</sup>	15.60
c) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	g/dm <sup>3</sup>	28.70
d) AgCl	mg/cm <sup>3</sup>	9.81
e) Cr(OH) <sub>3</sub>	M	30.22

ตอบ b) 0.037

- 4) จากค่าผลคูณของการละลายในภาคผนวก จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้ในเทอมของ จำนวนโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร  
 a) CdS    b) BaF<sub>2</sub>    c) BiI<sub>3</sub>    d) Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    e) SrSO<sub>4</sub>    f) Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 5) (3.2) จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของสารประกอบต่อไปนี้จากข้อมูลของการละลายที่ให้มา

สารประกอบ	การละลาย
a) Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3.30 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$
b) Ag <sub>2</sub> S	$5.70 \times 10^{-16} \text{ mg/cm}^3$
c) Cd(OH) <sub>2</sub>	$2.60 \times 10^{-2} \text{ mg/100 cm}^3$
d) CdS	$1.0 \times 10^{-9} \text{ mg/dm}^3$
e) BiS <sub>3</sub>	$3.10 \times 10^{-18} \text{ mg/100 cm}^3$

ตอบ b)  $4.9 \times 10^{-53}$

- 6) (3.4) จงคำนวณหาปริมาณของน้ำที่ต้องใช้ในการละลายสารประกอบต่อไปนี้
- a) 10.0 มิลลิกรัม ของ PbF<sub>2</sub>                      e) 1.0 ไมโครกรัมของ Fe(OH)<sub>3</sub>  
 b) 0.50 มิลลิกรัม ของ BaSO<sub>4</sub>                      f) H<sub>2</sub>S 1 โมเลกุล  
 c) 20 มิลลิกรัม ของ Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>                      (1 mole =  $6.0 \times 10^{23}$  โมเลกุล)  
 d) 1.0 มิลลิกรัม ของ MnS
7. (3.5) จงแสดงว่าสารผสมต่อไปนี้สามารถจะตกตะกอนได้หรือไม่
- a) 0.010 M CaCl<sub>2</sub> ผสมกับ 0.010 M NaOH โดยไปริมาตรเท่ากัน  
 b) 100 ลบ.ซม. ของ 0.0015 M Ag<sup>+</sup> รวมกับ 200 ลบ.ซม. ของ 0.0010 M Cl<sup>-</sup>  
 c) 1.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Sr<sup>2+</sup> เติมลงใน 1 ลบ.ดม. ของ 0.050 M CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
 d) 1.0 ไมโครกรัมของ Ag<sup>+</sup> รวมกับ 1.0 ไมโครกรัมของ I<sup>-</sup> ในน้ำ 500 ลบ.ซม.  
 e) 1.0 มิลลิกรัม ของ Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> รวมกับ 1.0 มิลลิกรัม ของ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ในน้ำ 1 ลบ.ดม.
- 8) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag<sup>+</sup> และ CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ในสารละลายที่มี Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> อิ่มตัว  
 ตอบ (Ag<sup>+</sup>) =  $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 9) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ba<sup>2+</sup> ในสารละลายเมื่อนำ 15.0 มิลลิกรัม ของ

0.200 M  $K_2CrO_4$  ผสมกับ 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $BaCl_2$       ตอบ  $1.9 \times 10^{-8}$  M

10) ความเข้มข้นของ  $PO_4^{3-}$  ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร ที่จะทำให้สารละลาย 0.10 M  $AgNO_3$  เริ่มตกตะกอนเป็น  $Ag_3PO_4$  พอดี      ตอบ  $1.3 \times 10^{-17}$  M

11) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Ag_3AsO_4$  ที่สามารถละลายได้ในน้ำ 250 ลบ.ซม.

12) ถ้าค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ  $AgCl$  มีค่าเท่ากับ  $1.78 \times 10^{-10}$  และของ  $Ag_2CrO_4$  มีค่าเท่ากับ  $2.45 \times 10^{-12}$  จงแสดงให้เห็นว่าสารประกอบตัวใดจะมีการละลายมากกว่าในน้ำ

13) สารละลายชนิดใดที่มีความเข้มข้นของ  $Ag^+$  มากกว่า

a) สารละลายที่อิ่มตัวของ  $AgIO_3$  หรือ  $Ag_2CrO_4$

b) สารละลายที่อิ่มตัวของ  $AgIO_3$  หรือ  $AgI$

c) สารละลายที่อิ่มตัวของ  $AgBrO_3$  หรือ  $AgCl$

14) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Ca^{2+}$  ที่สามารถมีอยู่ในสารละลายที่มี  $F^-$  จำนวน 3.00 โมลใน 1 ลบ.ดม.

15) (3.6) จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ  $Mn^{2+}$  ที่ไม่ตกตะกอนในสารละลายที่มี 0.100 M  $MnSO_4$  จำนวน 100 ลบ.ซม. และเติม  $Na_2S$  ที่มากเพียงพอที่ทำให้ เมื่อตกตะกอนแล้วมีความเข้มข้นของ  $S^{2-}$  เท่ากับ 0.001 M สมมุติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเมื่อเติม  $Na_2S$

ตอบ  $1.65 \times 10^{-6}$  mg/100 cm<sup>3</sup>

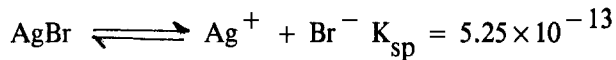
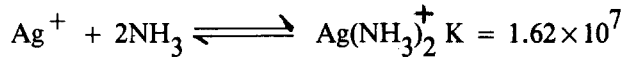
16) (3.7) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 15 จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของไอออนต่าง ๆ ที่ไม่ตกตะกอนดังนี้

ไอออนที่ไม่ตกตะกอน	สารที่มีอยู่	สารที่เติม	ความเข้มข้นสุดท้าย โมลต่อ ลบ.ดม.
a) $SO_4^{2-}$	$Na_2SO_4$	$BaCl_2$	$Ba^{2+} = 0.005$
b) $CrO_4^{2-}$	$K_2CrO_4$	$PbCl_2$	$Pb^{2+} = 0.010$
c) $Fe^{3+}$	$FeCl_3$	$NaOH$	$OH^- = 1.0 \times 10^{-4}$
d) $Ag^+$	$AgNO_3$	$KI$	$I^- = 0.033$

17) ต้องใช้ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์เท่าไรจึงจะทำให้สารละลาย 0.01 F  $MgSO_4$

- สามารถตกตะกอนเป็น  $Mg(OH)_2$  ได้
- 18) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้โดยไม่ต้องคำนึงถึงอิทธิพลของการแยกสลายด้วยน้ำ
- a)  $BaSO_4$  ใน  $0.01 F K_2SO_4$  ตอบ  $1 \times 10^{-8}$
- b)  $MgF_2$  ใน  $0.20 F NaF$  ตอบ  $2 \times 10^{-7}$
- c)  $Ag_2C_2O_4$  ใน  $0.001 F AgNO_3$  ตอบ  $5 \times 10^{-6}$
- 19) (3.8) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของเงินออกซาเลต ในสารละลาย  $0.020 M Na_2C_2O_4$  ซึ่งมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $0.10$  โมลาร์
- ตอบ  $1.5 \times 10^{-3} M$
- 20) สารละลายที่มี  $Na_2SO_4$   $0.50$  กรัมในน้ำ  $150$  ลบ.ซม. เมื่อเติมในสารละลาย  $BaCl_2$  ที่มี  $BaCl_2$   $1.00$  กรัมในน้ำ  $50$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาปริมาณลิตรของ  $SO_4^{2-}$  ที่ไม่ตกตะกอน
- ตอบ  $3.2 \times 10^{-4}$
- 21) (3.9) ถ้าเติม  $H_2S$  ลงในสารละลายที่เป็นกรดของ  $0.100 M Pb(NO_3)_2$  และ  $0.100 M Mn(NO_3)_2$  จงหาว่าตะกอนซัลไฟด์ตัวใดจะตกตะกอนก่อน และคำนวณหาว่าจะมีไอออนของตัวที่ตกตะกอนก่อนเหลืออยู่ที่มิลลิกรัม เมื่อไอออนตัวที่สองเริ่มตกตะกอน
- 22) (3.10) จงคำนวณหาการละลายของ  $BaSO_4$  ในสารละลายต่อไปนี้
- a) สารละลายที่เป็นกลาง ตอบ  $1.1 \times 10^{-5} F$
- b)  $0.100 F HCl$  ตอบ  $3.5 \times 10^{-5} F$
- $(HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons [H_3O^+] + SO_4^{2-}; K_2 = 1.2 \times 10^{-2})$
- 23) (3.11) จงคำนวณหาการละลายของเงินออกซาเลต ( $Ag_2C_2O_4$ ) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $H_3O^+$  ดังนี้
- a)  $1.0 \times 10^{-6} M$  ตอบ  $2.1 \times 10^{-4} M$
- b)  $1.0 \times 10^{-4} M$  ตอบ  $2.9 \times 10^{-4} M$
- c)  $1.0 \times 10^{-2} M$  ตอบ  $1.2 \times 10^{-3} M$
- 24) (3.12) จงคำนวณหาการละลายของ  $BaCO_3$  ในน้ำ
- 1) ไม่คำนึงถึงความเป็นเบสของ  $CO_3^{2-}$  ตอบ  $7.1 \times 10^{-5} F$
- 2) คำนึงถึงความเป็นเบสของ  $CO_3^{2-}$  ตอบ  $1.3 \times 10^{-4} F$

25) กำหนดให้



จงคำนวณหาความเข้มข้นของแอมโมเนียที่ต้องใช้เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการตกตะกอน AgBr ในสารละลายที่มี 0.025 M Br<sup>-</sup> และ 0.045 M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

ตอบ 11.5 F

26) จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้

a) Mg(OH)<sub>2</sub> ที่ pH 12.30

b) CdS ที่ pH 1.70, สารละลายอิ่มตัวด้วย H<sub>2</sub>S

c) ZnS ที่ pH 0.60, สารละลายอิ่มตัวด้วย H<sub>2</sub>S

27) จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของสารประกอบต่อไปนี้

a) CaF<sub>2</sub> ใน HCl ที่ pH = 1.70

ตอบ 2.3 × 10<sup>-3</sup>

b) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ใน HCl ที่ pH = 2.30

ตอบ 4.2 × 10<sup>-4</sup>

c) MgF<sub>2</sub> ใน HCl ที่ pH = 3.00

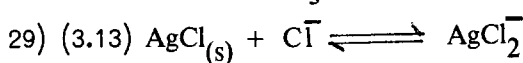
ตอบ 2.3 × 10<sup>-3</sup>

28) จงคำนวณหาการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. (g/100 cm<sup>3</sup>) ของสารประกอบต่อไปนี้

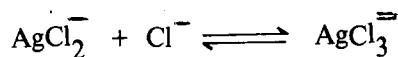
a) AgCl ใน 1.0 M NH<sub>3</sub>

b) AgBr ใน 4.0 M NH<sub>3</sub>

c) AgI ใน 15 M NH<sub>3</sub>



$$K_1 = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} = 2.0 \times 10^{-5}$$



$$K_2 = \frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{AgCl}_2^-][\text{Cl}^-]} = 1$$

จากค่าสมดุลของปฏิกิริยาทั้งสอง ให้คำนวณหาการละลายของ AgCl ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ดังนี้

a) 2.0 F

ตอบ 1.2 × 10<sup>-4</sup> F

b) 0.50 F

ตอบ 1.5 × 10<sup>-5</sup> F

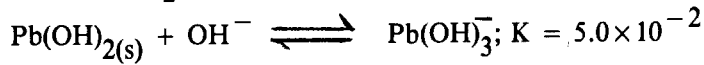
c) 5.0 × 10<sup>-2</sup> F

ตอบ 1.1 × 10<sup>-6</sup> F

d) 5.0 × 10<sup>-4</sup> F

ตอบ 3.7 × 10<sup>-7</sup> F

- 30) (3.14) จงคำนวณว่าต้องใช้ความเข้มข้นของ  $\text{OH}^-$  เท่าไร เพื่อที่จะละลาย 0.200 กรัม ของ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ในสารละลาย 200 ลบ.ซม.



ตอบ  $2.48 \times 10^{-7}$

- 31) (3.15) ผลคูณของการละลายของ  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  มีค่าเท่ากับ  $2.5 \times 10^{-12}$  จงคำนวณหาการละลายของ  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 8, 9 และ 10 และมีความเข้มข้นรวมของ  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 = 0.2 \text{ M}$  และความเข้มข้นรวมของทุกสปีชีส์ของฟอสเฟตเท่ากับ 0.01 M ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Mg}(\text{OH})^+ = 300 K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+ = 5 \times 10^{-10}$  และค่า  $\text{p}K_a$  ของ  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2.15, 7.15, 12.4$  ตามลำดับ

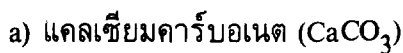
ตอบ  $\text{pH}8 = 3.8 \times 10^{-5}$

$\text{pH}9 = 5.6 \times 10^{-6}$

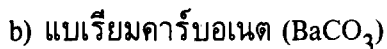
$\text{pH}10 = 2.2 \times 10^{-6}$

- 32) เมื่อต้องการแยกโลหะ  $\text{M}^{2+}$  ออกจาก  $\text{N}^+$  โดยการตกตะกอนกับซัลไฟด์ไฮดรอกไซด์จากสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  เท่ากับ 0.10 M และอิ่มตัวด้วย  $\text{H}_2\text{S}$  ถ้าต้องการแยก  $\text{N}_2\text{S}$  ออกมาก่อนโดยให้ความเข้มข้นเหลือเพียง  $10^{-6} \text{ M}$  โดยที่  $\text{MS}$  ไม่ตกตะกอนเลย เมื่อ  $\text{M}^+$  มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.10 M จงหาว่าอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{MS}$  ต่อ  $\text{N}_2\text{S}$  ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะแยกออกจากกันได้ตามที่กล่าวมา

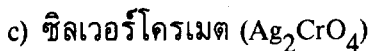
- 33) จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้ในน้ำโดยที่แอนไอออนของมันสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้



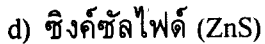
ตอบ  $1 \times 10^{-4}$



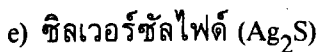
ตอบ  $1.8 \times 10^{-6}$



ตอบ  $1.1 \times 10^{-5}$

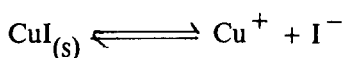


ตอบ  $1.4 \times 10^{-8}$

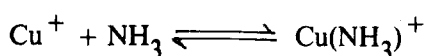


ตอบ  $3.7 \times 10^{-14}$

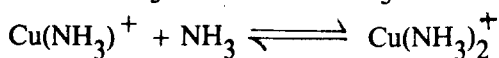
- 34) จงคำนวณหาการละลายของคิวปริสไอโอไดต์ ( $\text{CuI}$ ) ในสารละลาย 0.35 F  $\text{NH}_3$



$K_{sp} = 5.1 \times 10^{-12}$



$K_1 = 8.5 \times 10^5$



$K_2 = 8.5 \times 10^4$

## 7 ปริมาตรวิเคราะห์ VOLUMETRIC ANALYSIS

ปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่วิธีหนึ่ง และใช้เป็นประโยชน์ในงานวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปมากที่สุด สามารถทำได้รวดเร็วและได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์ทำได้โดยเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลายที่มีประมาตรแน่นอนแล้วนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่า สารละลายมาตรฐาน (Standard solution) สารละลายมาตรฐานจะถูกใส่ไว้ในบิวเรตและเรียกว่าไทแทรนต์ (titrant) จากนั้นใส่สารละลายมาตรฐานจากบิวเรตเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างแล้ววัดปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ถูกใช้ไปจากบิวเรต ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการไทเทรต (titration) จุดยุติ (end point) ของปฏิกิริยาที่แสดงว่าสารตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานทำปฏิกิริยากันพอดีแล้ว สังเกตได้จาก การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ (indicator) ที่เติมลงไปในการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ดีควรเกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่จุดสมมูล (equivalence point) ของปฏิกิริยา ถ้าจุดยุติต่างจากจุดสมมูลมากแสดงว่าการทดลองเกิดข้อผิดพลาดขึ้น ซึ่งเรียกว่าความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) เราสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

ถ้าให้ X คือ เศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง

T คือ สารมาตรฐาน หรือไทแทรนต์

S คือ สารตัวอย่าง หรือสารที่ถูกไทเทรต

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทแทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}} = \frac{C_t^0 V_t}{C_s^0 V_s} \dots \dots (7.1)$$

เมื่อ  $C_s^0$  และ  $C_t^0$  คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ตามลำดับ ณ จุดใด ๆ ที่ทำการไทเทรตโดยการเติมไทแทรนต์ T ลงไปเท่ากับ  $V_t$  จะได้ปริมาตรรวม ณ จุดนั้น ๆ เท่ากับ  $V_s + V_t$  นั่นคือ



$$C_s = \frac{C_s^0 V_s}{V_s + V_t} \dots \dots (7.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^0 V_t}{V_s + V_t} \dots \dots (7.3)$$

ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของการถูกไทเทรต  $X = \frac{C_t}{C_s} \dots \dots (7.4)$

$C_s$  และ  $C_t$  คือความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้วนั้น ๆ ตามลำดับ เมื่อการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล  $X < 1$  ที่จุดสมมูล  $X = 1$  ถ้าเกินจุดสมมูล  $X > 1$

จะพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของความผิดพลาดของการไทเทรต คือ  $(X - 1)$  ถ้าพิจารณาเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ  $100(X - 1)$

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{C_t}{C_s} - 1 \right) \times 100 \dots \dots (7.5)$$

ถ้าในการไทเทรตมีความเข้มข้นของสารตัวอย่างและไทแทรนต์เท่ากันสามารถพิจารณาได้ว่า

$$\% \text{ titration error} = \frac{V_t - V_s}{V_s} \times 100$$

หรือ  $\% \text{ titration error} = \frac{V_{\text{end pt.}} - V_{\text{eq.pt.}}}{V_{\text{eq.pt.}}} \times 100 \dots \dots (7.6)$

การทดลองที่ดีควรมีความผิดพลาดของการไทเทรตเพียง 0.1% หรือ 1% เท่านั้น นั่นคือปฏิกิริยาควรเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ถึง 99.9% จึงจะถือว่าการวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตสารละลาย ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Titrimetric Analysis

### สารละลายมาตรฐาน (Standard Solution)

สารละลายมาตรฐานคือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอน ซึ่งใช้สำหรับทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่าง มีวิธีการเตรียมอยู่ 2 วิธีคือ

1. **วิธีตรง (Direct method)** เตรียมโดยการชั่งน้ำหนักของสารอย่างถูกต้องจากเครื่องชั่งอย่างละเอียดแล้วทำเป็นสารละลายให้ได้ปริมาตรที่แน่นอนโดยใช้ขวดเตรียมสารละลายมาตรฐาน (volumetric flask) จากน้ำหนัก และปริมาตรที่แน่นอนก็สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้สารที่จะใช้ได้ในการนี้ต้องมีคุณสมบัติเช่นเดียวกับสารปฐมภูมิ (primary standard substance)

2. **วิธีอ้อม (Indirect method)** มีสารอยู่หลายตัวที่ต้องนำมาใช้เป็นสารละลายมาตรฐาน โดยที่สารนั้นไม่สามารถเตรียมให้ได้ความเข้มข้นที่แน่นอนโดยตรง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสารนั้นสามารถดูดความชื้นหรือทำปฏิกิริยากับอากาศ วิธีเตรียมทำได้โดยการชั่งและวัดปริมาตรอย่างหยาบ ๆ แล้วนำสารละลายที่เตรียมได้ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน (standardize) กับสารละลายปฐมภูมิ และคำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลายมาตรฐานนี้จากน้ำหนักและปริมาตรของสารปฐมภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยากันพอดี

**ตัวอย่างที่ 7.1** ต้องการเตรียมสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  ที่เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500 ลบ.ซม. ผู้ทดลองได้เตรียมโดยชั่ง  $\text{AgNO}_3$  อย่างละเอียดมา 8.5938 กรัม ละลายในขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 500 ลบ.ซม. จนสารละลายพอดีขีด จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$

### วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } \text{AgNO}_3 \text{ ที่ใช้เตรียม} &= \frac{\text{น.น.ที่ชั่ง}}{\text{M.W.}} \\ &= \frac{8.5938}{169.9} \\ \therefore \text{ความเข้มข้นของสารละลาย } \text{AgNO}_3 &= \frac{8.5938 \times 1000}{500 \times 169.9} \\ &= 0.1012 \text{ M} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 7.2** การเตรียมสารละลายมาตรฐาน โดยการทำให้เจือจางจากสารละลายมาตรฐานที่เข้มข้น

จงหาปริมาตรของ 0.2963 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ต้องใช้เพื่อเตรียม 250 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } H_2SO_4 \text{ ที่ต้องใช้} &= 0.1000 \times \frac{250}{1000} \\ &= 0.025 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\text{จากความเข้มข้นของ } H_2SO_4 = 0.2963 \text{ M แสดงว่า}$$

$H_2SO_4$  0.2963 โมล จะมียอยู่ในสารละลาย 1,000 ลบ.ซม.

$$\text{ถ้า } H_2SO_4 \text{ 0.025 โมล จะมียอยู่ในสารละลาย} = \frac{0.025 \times 1,000}{0.2963} = 84.37 \text{ ลบ.ซม.}$$

นั่นคือต้องใช้  $H_2SO_4$  เข้มข้น 0.2963M จำนวน = 84.37 ลบ.ซม.

**ตัวอย่างที่ 7.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโดยให้ความเข้มข้นโดยประมาณ**

จงคำนวณหาปริมาตรของกรดเกลือเข้มข้น ที่ต้องใช้เพื่อเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม. โดยให้ความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

**วิธีทำ** จากขบวนการจตุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่างๆ ไว้ดังนี้

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล} = 36.46$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก} = 38.0\%$$

$$\text{ความหนาแน่น} = 1.188 \text{ กรัมต่อ ลบ.ซม.}$$

เมื่อต้องการเตรียมสารละลายกรดเกลือจำนวน 1 ลบ.ดม. ให้ความเข้มข้นประมาณ 0.1 M แสดงว่าต้องใช้ปริมาณเนื้อกรด =  $0.1 \times 1 = 0.1$  โมล

$$\therefore \text{ปริมาณกรดเกลือที่ใช้} = 0.1 \times 36.46 = 3.646 \text{ กรัม}$$

กรดเกลือ 38.0 กรัม จะมียอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 100 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้ากรดเกลือ 3.646 กรัม จะมียอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น} &= \frac{100 \times 3.646}{38} \\ &= 9.595 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรดเกลือเข้มข้นหนัก 1.188 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

$$\text{ถ้ากรดเกลือเข้มข้นหนัก 9.595 กรัม จะมีปริมาตร} = \frac{1.00 \times 9.595}{1.188} = 8.076 \text{ ลบ.ซม.}$$

นั่นคือต้องนำกรดเกลือเข้มข้นมาประมาณ 8.1 ลบ.ซม. แล้วเตรียมให้ได้สารละลาย 1 ลบ.ดม. จะได้สารละลายกรดเกลือที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

มีวิธีการคำนวณหาปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ได้อีกแบบหนึ่ง คือ การใช้สูตร

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องใช้ในการเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลิตร

M = ความเข้มข้น โมลต่อ ลบ.ดม. (molarity) = 0.1 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล = 36.46

P = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ของ HCl = 38.0%

d = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น = 1.188 กรัมต่อ ลบ.ซม.

$$V = \frac{0.100 \times 36.46 \times 100}{38.0 \times 1.188} = 8.067$$

∴ ปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ = 8.1 ลบ.ซม.

**ตัวอย่างที่ 7.4** การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานด้วยสารปฐมภูมิ

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl จากตัวอย่างที่ 7.3 ถ้า 45.23 ลบ.ซม. ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.2505 กรัมของ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> จำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ HCl จำนวน 2 โมลหรือ

จำนวนโมล CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = ½ จำนวนโมล HCl

$$\frac{0.2505}{105.99} = \frac{1}{2} \times \frac{M \times 45.23}{1000}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{0.2505 \times 1000 \times 2}{105.99 \times 45.23}$$

$$= 0.1045 \text{ M}$$

\*เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นควรดูรายละเอียดในหัวข้อการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์

(volumetric calculation)

## สารปฐมภูมิ (Primary standard substance)

สารปฐมภูมิ คือ สารที่สามารถชั่งได้น้ำหนักที่แน่นอน และเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนได้ มีหน้าที่สำหรับใช้ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน สารที่สามารถนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิได้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) ต้องเป็นสารที่ง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์ ทำให้แห้งได้ง่าย และสามารถเก็บไว้ได้ในสภาวะที่คงความบริสุทธิ์ได้ตลอดไป
- 2) ต้องเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีมลทินปนอยู่ต้องทราบความบริสุทธิ์ที่แน่นอน (เช่น 98.55%) ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้ และมลทินที่ปนอยู่ต้องไม่ทำปฏิกิริยาร่วมด้วยในการวิเคราะห์
- 3) ต้องเป็นสารที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง เช่น ดูดความชื้น ถูกออกซิไดส์ด้วยอากาศ หรือทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ เป็นต้น
- 4) ต้องเป็นสารที่เสถียร (stable) ที่อุณหภูมิที่ใช้ออบสารนั้น เพื่อให้แห้ง
- 5) ต้องเป็นสารประกอบที่สามารถละลายได้ในสภาวะที่ทำการทดลองนั้น
- 6) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับสารละลายมาตรฐาน ต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน
- 7) ต้องเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อทำให้มีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อย ตัวอย่างเช่น สาร ก. มีน้ำหนักโมเลกุล 250 กรัม ถ้าต้องการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้สาร ก. จำนวน 0.2500 กรัม สำหรับเครื่องชั่งไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสามารถชั่งได้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 ดังนั้นข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นคือ  $\pm 0.0001$  กรัม นั่นคือสาร ก. จะมีข้อผิดพลาดในการชั่งเท่ากับ 0.04% แต่ถ้าสาร ข. มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 40 กรัม ถ้าต้องการเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้สาร ข. จำนวน 0.0400 กรัม นั่นคือ สาร ข. จะมีข้อผิดพลาด 0.25% ซึ่งมากกว่าสาร ก. จะเห็นได้ว่าสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อยกว่า เมื่อต้องการเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เท่ากัน

ตัวอย่างที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้จะแสดงถึงการคำนวณและการเตรียมสารละลายปฐมภูมิ

**ตัวอย่างที่ 7.5** การเตรียมสารละลายจากสารปฐมภูมิ

จงคำนวณว่าต้องใช้สารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  หรือ KHP) จำนวนเท่าไรเพื่อเตรียมเป็นสารละลายเข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500.00 ลบ.ซม.

**วิธีทำ**

$$\text{จำนวนโมลของ KHP ที่ใช้} = \frac{0.1000 \times 500.00}{1000.00} \text{ โมล}$$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล KHP} = 204.23$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{น้ำหนักของ KHP ที่ใช้} &= \frac{0.1000 \times 500.00}{1000.00} \times 204.23 \\ &= 10.21 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 7.6** การเตรียมสารละลายปฐมภูมิเพื่อนำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน สามารถทำได้โดยชั่งน้ำหนักสารปฐมภูมิให้ละเอียด แล้วนำมาทำเป็นสารละลายโดยที่ปริมาตรไม่จำเป็นต้องแน่นอน หลังจากนั้นนำสารละลายทั้งหมดมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน ก็ทำให้สามารถคำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานได้เช่นกัน เช่น ชั่งสารปฐมภูมิ KHP นึก 0.7546 กรัม ละลายน้ำแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏว่าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ไปเท่ากับ 34.79 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

$$\text{จำนวนโมล NaOH} = \text{จำนวนโมล KHP}$$

$$\frac{M \times 34.79}{1000} = \frac{0.7546}{204.23}$$

$$M = \frac{0.7546 \times 1000}{34.79 \times 204.23}$$

$$= 0.1062 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

**ข้อกำหนดในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์**

การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์จะได้ผลดีต่อเมื่อ-

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ช่วงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่มาก

ไปกว่าช่วงเวลาที่ใช้ในการเติมไทเทรนต์หยุดต่อไป

2. สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏที่จุดยุติต้องปรากฏอยู่นานอย่างน้อยในช่วงเวลาหนึ่งประมาณ 30 วินาที

3. ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถดุลสมการ (balance equation) ทางเคมีได้ และในปฏิกริยาต้องไม่เกิดปฏิกริยาข้างเคียง (side reaction) ระหว่างสารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานหรือกับสารตัวอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง

4. สารละลายมาตรฐานที่เหมาะสมควรใช้เป็นไทเทรนต์คือควรอยู่ในบิวเรต

5. ใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการหาจุดยุติของปฏิกริยานั้น ๆ เพื่อให้ได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูลทางทฤษฎี

### การหาจุดยุติ (Detection of end point)

จุดยุติของการไทเทรตสามารถหาได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงลักษณะบางอย่างของปฏิกริยา หรือสารที่เติมลงไปในการละลายที่เกิดปฏิกริยานั้น โดยปกติจุดยุติสามารถหาได้ 2 วิธีคือ การสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า (visual observation) และการวัดคุณสมบัติทางกายภาพทางไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายในขณะที่ทำการไทเทรต ซึ่งวิธีนี้เรียกว่าวิธีการเชิงไฟฟ้า (electrical methods)

#### 1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า (Visual Method หรือ chemical indicator methods)

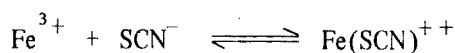
1.1 ไทเทรนต์ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ (The titrant serves as its own indicator) หมายถึง ไทเทรนต์ที่ใช้สามารถเป็นอินดิเคเตอร์ได้ด้วยตัวเอง เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ในสารละลายที่เป็นกรดจะถูกใช้เป็นตัวออกซิไดส์ และถูกรีดิวซ์เป็นสารละลายไม่มีสีของแมงกานีส (II) เมื่อปฏิกริยารีดอกซ์เกิดขึ้นสมบูรณ์ การเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเกินไปอีกหนึ่งหยดจะทำให้เห็นสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว

1.2 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส (Acid-Base indicators, HIn) อินดิเคเตอร์กรด-เบส คือ พวกกรดอ่อน หรือเบสอ่อนซึ่งเมื่ออยู่ในรูปที่แตกตัวและไม่แตกตัว ( $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$ ) มีสีแตกต่างกัน อินดิเคเตอร์พวกนี้จะต้องเป็นกรดหรือเบสที่อ่อนกว่าไทเทรนต์ คืออินดิเคเตอร์จะต้องไม่ทำปฏิกริยากับไทเทรนต์จนกว่าปฏิกริยาที่ทำการวิเคราะห์จะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ การเลือกใช้อินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่จุดสมมูลของปฏิกริยา

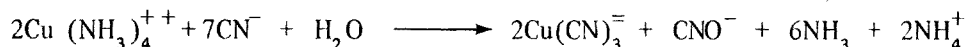
1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) คือ อินดิเคเตอร์ที่มีสีได้ต่าง ๆ กัน

เมื่อมันถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวซ์ และอินดิเคเตอร์ที่ถูกเลือกมาใช้นั้นต้องสามารถถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวซ์ เมื่อปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาในการวิเคราะห์เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว การเติมไทเทรนต์ลงไปอีกเล็กน้อยก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีให้เห็น

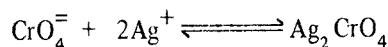
1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป (Formation of a soluble product of distinctive color) วิธีนี้คือ วิธีของโวลฮาร์ด ที่ใช้สำหรับหาปริมาณของเงินโดยมีสารละลายของไซโอไซยานตเป็นไทเทรนต์ และเกลือเฟอร์ริกใช้เป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อเงินไอออนตกตะกอนเป็น  $\text{AgSCN}$  โดยสมบูรณ์ หยดต่อไปของ  $\text{SCN}^-$  จะทำให้เกิดสีแดงของ  $\text{Fe(SCN)}^{++}$  ที่ละลายน้ำได้ ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว



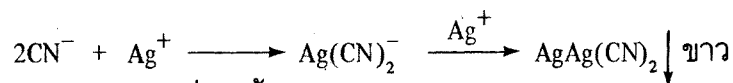
1.5 สังเกตการหายไปของสีของสารละลายที่ถูกไทเทรต (Disappearance of the color of the substance titrated) ใช้เป็นวิธีการหาปริมาณของทองแดง โดยการไทเทรตสารละลายแอมโมเนียคอลลอปเปอร์กับไซยาไนด์ จุดยุติสังเกตเห็นได้จากการหายไปของสีน้ำเงินเข้มของ  $\text{Cu(NH}_3)_4^{++}$  เพราะเกิดผลิตภัณฑ์ (reaction product) ที่ไม่มีสีขึ้นแทน



1.6 การเกิดตะกอนตัวที่สองที่ให้สีต่างจากตะกอนที่วิเคราะห์ (Formation of a second precipitate of color different from the main precipitate) การใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้เป็นวิธีการของมอห์ร์ ซึ่งเป็นวิธีการหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  หลังจากตะกอนเงินคลอไรด์ตกสมบูรณ์แล้ว เมื่อเติมเงินไอออนลงไปอีกเล็กน้อย จะเกิดตะกอนสีส้มแดงของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  แสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว



1.7 สังเกตตะกอนที่เกิดขึ้น (Titration to first turbidity) วิธีนี้เป็นวิธีการของไลบิก (Liebig) ใช้ในการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน



จุดยุติสังเกตได้จากตะกอนขาวที่เกิดขึ้น

1.8 สังเกตการตกตะกอนหมดจากส่วนใส ๆ (Completion of precipitation or clear point method) วิธีการนี้ผลที่ได้จากการไทเทรตจะต้องได้ตะกอนที่ไม่ละลาย และสามารถตกตะกอนนอนกันให้สารละลายใสได้ การสังเกตจุดยุติทำได้โดยหยดไทเทรนต์



ที่ละลาย และสังเกตส่วนที่ใส่ว่ายังเกิดตะกอนขาวอีกหรือไม่จุดยุติ คือ จุดที่สารละลายไม่เกิดตะกอนอีก วิธีการนี้เป็นวิธีที่ได้ผลไม่ดีนัก ไม่นิยมใช้ในการหาปริมาณที่ต้องการ ความถูกต้องสูง ใช้ได้กับการวิเคราะห์ห้อย่างหายาบ ๆ

1.9 แอดซอร์ชันอินดิเคเตอร์ (Adsorption indicator) อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ จะใช้วิเคราะห์ในวิธีการไทเทรตที่เกิดตะกอน และตะกอนที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ได้ที่จุดสมมูลและให้สีที่ต่างจากเมื่อยังไม่มีการดูดซับวิธีการนี้คือ วิธีการฟาเจนส์ (Fajans)-

2. วิธีการเชิงไฟฟ้า (Electrical methods) มีวิธีการที่จะหาจุดยุติอยู่หลายวิธีจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าในระหว่างการไทเทรต แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้กับจำนวนของไทเทรนต์ที่เติมลงไป ในช่วงของจุดสมมูล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถหาจุดยุติได้จากกราฟ เทคนิคที่ใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า มีดังนี้คือ

2.1 โปเทนชิโอเมตรี ((Potentiometry) เป็นวิธีการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) ของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ โดยเลือกใช้ขั้ว (electrode) ที่เหมาะสมตรงช่วงที่ใกล้ ๆ จุดสมมูล (equivalence point) ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปจำนวนเล็กน้อย

2.2 คอนดักโตเมตรี (Conductometry) เป็นวิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductance) ของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ ซึ่งอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณของดิเตรนต์ที่เติมลงไป

2.3 แอมเพอร์โรเมตรี (Amperometry) เป็นวิธีการวัดกระแสไฟฟ้าที่ผ่านโพลาร์โกราฟฟิกเซลล์ (polarographic cell) เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

2.4 คูโลมเมตรี (Coulometry) เป็นวิธีการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ทำให้ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ หรือปริมาณไฟฟ้าที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่จะนำไปใช้เป็นไทเทรนต์ เมื่อสามารถวัดกระแสไฟฟ้าที่ใช้ได้ และทราบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอดีที่จุดสมมูล ก็จะคำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปได้ และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นได้ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) คือ ปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้สาร 1 กรัมสมมูล

**หลักทั่ว ๆ ไปในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์**

ในการวิเคราะห์โดยวิธีการวัดปริมาตรต้องมีหลักในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน

และหลักในการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

1. สารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมีปริมาณน้อยเกินไปเพราะว่าในการชั่งถ้าชั่งในปริมาณน้อย จะเกิดข้อผิดพลาดในการชั่งได้มากกว่าที่จะชั่งในปริมาณที่มากกว่า การวิเคราะห์ที่จะให้ผลถูกต้องนั้น การชั่งควรมีข้อผิดพลาดไม่เกิน 1 ส่วนในพันส่วน (1%) ถ้าสารที่นำมาชั่งมีน้ำหนักกรัมสมมูลต่ำให้ชั่งสารนั้นให้มีปริมาณมากพอที่จะเกิดข้อผิดพลาดน้อย แล้วนำสารนั้นมาละลายให้ทราบปริมาตรที่แน่นอนโดยใช้ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) และแบ่งสารละลายนี้มาตามจำนวนที่พอเหมาะ คือปริมาณที่นำมาควรมีเนื้อสารพอเหมาะกับวิธีการที่จะวิเคราะห์ให้ได้ผลถูกต้อง

2. ปริมาณของไทเทรนต์ที่ใช้ไม่ควรน้อยเกินไป สมมติว่าบิวเรตที่ใช้เกิดข้อผิดพลาดในการอ่าน 0.02 ลบ.ซม. และข้อผิดพลาดในการไซสารละลายออก 0.02 ลบ.ซม. แสดงว่าความผิดพลาดของปริมาตรทั้งหมดคือ 0.04 ลบ.ซม. ดังนั้นในการไทเทรตควรใช้ไทเทรนต์ประมาณ 40 ลบ.ซม. เพื่อรักษาให้มีความผิดพลาดของปริมาตรเท่ากับ 1 ส่วนในพันส่วน (1%)

3. ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมากจนทำให้ไทเทรนต์ที่ใช้มีปริมาณมากจนเกินปริมาณที่มีอยู่ในบิวเรต ทำให้ต้องเติมไทเทรนต์ลงไปบิวเรตอีกซึ่งเป็นการไม่สะดวกและอาจเกิดข้อผิดพลาดในการอ่านได้

4. ความเข้มข้นของไทเทรนต์ที่ใช้ควรมีขนาดที่เหมาะสม เมื่อนำไปใช้กับสารตัวอย่างแล้ว ปริมาณที่ใช้ไม่มากหรือน้อยเกินไป คือให้มีความเหมาะสมที่จะเป็นไปตามหลักของข้อ 1, 2, 3 ที่กล่าวมาแล้ว แต่อย่างไรก็ตามต้องคำนึงถึงว่า ขนาดของสารตัวอย่าง ความเข้มข้นและปริมาณของไทเทรนต์ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับเปอร์เซ็นต์ของสารตัวที่จะทำปฏิกิริยาในสารตัวอย่างที่ถูกไทเทรต

5. โดยปกติแล้ววิธีการที่ใช้ไทเทรตควรเป็นวิธีที่สามารถให้จุดยุติได้โดยตรง การไทเทรตโดยใช้วิธีของการไทเทรตย้อนกลับเป็นวิธีที่ไม่สะดวก และอาจเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ เพราะต้องมีสารละลายมาตรฐานถึงสองตัว แต่อย่างไรก็ตามถ้ามีเหตุผลอื่นที่มีความจำเป็นที่ทำให้ทำการไทเทรตโดยตรงไม่ได้ เช่น หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดช้ามาก วิธีการของการไทเทรตย้อนกลับก็สามารถนำมาใช้ได้

6. ในการทดลองควรทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ (indicator blank) ด้วย แล้วนำปริมาณของแบลงค์ไปลบออกจากปริมาณไทเทรนต์ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารตัวอย่าง

ในการไทเทรตสารตัวอย่างบางครั้งไม่ต้องทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ก็ได้ ถ้าวิธีการที่ใช้ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเป็นวิธีการเดียวกับที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง ทั้งนี้เพราะว่าความผิดพลาดเนื่องจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตนั้นจะหักลบกันไปพอดี

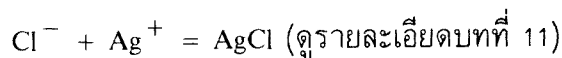
7. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน และการวิเคราะห์ควรทำให้ได้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันมากที่สุดอย่างน้อย 3 ครั้ง ถ้าจะให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมาก ๆ ควรทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วคำนวณผลที่ได้ตามหลักสถิติ

### การแบ่งชนิดของวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (Classification of Volumetric Method)

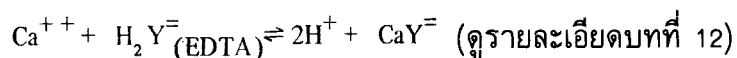
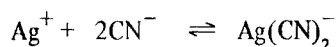
วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์หรือการไทเทรตโดยทั่ว ๆ ไปจะแบ่งเป็น 4 ชนิด ซึ่งแบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้คือ

1. ปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralization reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดกับเบส ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ) วิธีการไทเทรตที่เกิดปฏิกิริยาการสะเทินนี้ บางครั้งจะมีชื่อเรียกอีกสองชื่อคือ ถ้าการไทเทรตนั้นมีเบสเป็นสารตัวอย่างและกรดเป็นไทแทนต์ วิธีการนี้เรียกว่า acidimetry แต่ถ้าในการไทเทรตมีกรดเป็นสารตัวอย่าง และเบสเป็นไทแทนต์ วิธีการนี้เรียกว่า alkalimetry ปฏิกิริยาของการสะเทินนี้รวมถึงปฏิกิริยาของเกลือของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับกรด และปฏิกิริยาของเกลือของเบสอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับเบส (ดูรายละเอียดบทที่ 8)

2. ปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (Precipitation reaction) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นให้ผลเป็นตะกอน และตะกอนนั้นต้องละลายได้น้อยมาก (sparingly soluble compound) ตัวอย่างเช่นการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{Cl}^-$  โดยใช้  $\text{Ag}^+$  เป็นไทแทนต์



3. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ (metal ion) ที่ต้องการวิเคราะห์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารละลายมาตรฐานที่เรียกว่า ลิแกนด์ ตัวอย่างของปฏิกิริยานี้



4. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน (Oxidation - Reduction หรือ Redox Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นโดยมีตัวรีดิวซ์เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และตัว

ออกซิไดส์เป็นตัวรีดิวซ์อิเล็กตรอน แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) หรือศักย์ไฟฟ้า จะเป็นค่าที่ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นได้หรือไม่ (ดูรายละเอียดบทที่ 13)

### การคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Calculation)

ในการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ คือความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งอาจมีหน่วยเป็นโมลาริตี (โมลต่อลบ.ดม.), ฟอर्मแมลิตี, นอร์แมลิตี หรือไตเตอร์ของสารละลายเป็นต้น การคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์นั้นยุ่งยากกว่าวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เพราะการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ต้องเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และต้องทำสมการทางเคมีให้สมดุลให้ได้ก่อนจึงจะสามารถคำนวณได้ แต่ในทางการวิเคราะห์โดยน้ำหนักนั้นเพียงแต่ทราบมวลสารประกอบเริ่มต้น และตะกอนตัวสุดท้ายมีสูตรทางเคมีอย่างไร ก็สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารตัวที่สนใจได้ โดยปกติแล้วการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายในวิธีปริมาตรวิเคราะห์ในปัจจุบันนิยมใช้หน่วยของความเข้มข้น เป็น โมลาริตี หรือโมลต่อลบ.ดม.เท่านั้น อย่างไรก็ตามในบทนี้ก็จะกล่าวถึงวิธีการคำนวณโดยใช้หน่วยความเข้มข้นต่าง ๆ ไว้ทั้งหมด เพื่อความเข้าใจเพราะยังมีหนังสือเคมีวิเคราะห์อีกหลายเล่มที่ใช้หน่วยความเข้มข้นเป็นนอร์แมลิตี

#### 1. การคำนวณโดยใช้หน่วยโมลาริตีและฟอर्मแมลิตี

(Calculation with molarity and formality)

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ถึงความแตกต่างระหว่างโมลาริตี และฟอर्मแมลิตี ทำให้เข้าใจได้ว่าในการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์นั้น หน่วยของความเข้มข้นโมลาริตี และฟอर्मแมลิตี จะมีความหมายเหมือนกัน สามารถใช้แทนกันได้ เมื่อพิจารณาเพียงปริมาณมิได้ลึกซึ้งไปถึงการแตกตัวของมัน ดังนั้นการใช้หน่วยทั้งสองสับสนกันบ้างก็ไม่เกิดปัญหาในการคำนวณ

การคำนวณผลของการไทเทรตจำเป็นต้องทราบปริมาณและความเข้มข้นที่แน่นอนของไทแทรนต์ ที่ใช้ไปและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถเขียนสมการทางเคมีได้ และทราบอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยากัน (reacting ratio) ของสารที่ถูกไทเทรตกับไทแทรนต์



โดยที่ A = ไทแทรนต์ (titrant), B = สารที่ถูกไทเทรต (substance to be titrated)-  
เมื่อ a โมลของไทแทรนต์ A ทำปฏิกิริยาพอดีกับ b โมลของสาร B ที่ถูกไทเทรต ค่าอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยากัน (R) คือจำนวนโมลของ B ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไทแทรนต์ A 1 โมล

$$R = \frac{b}{a}$$

การคำนวณผลที่ได้ทำเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

ขั้นที่ 1 คำนวณจำนวนมิลลิโมลของไทเทรนต์ A

$$\text{no. in moles}_A = V_A M_A$$

ขั้นที่ 2 คำนวณมิลลิโมลของสารที่ถูกไทเทรต, B

$$\text{no. m moles}_B = \text{no. m moles}_A R = V_A M_A R = V_A M_A \frac{b}{a}$$

หรือ

$$\frac{V_B M_B}{b} = \frac{V_A M_A}{a}$$

ขั้นที่ 3 คำนวณน้ำหนักของสารที่ถูกไทเทรต, B

$$\text{mg}_B = (\text{no. m moles}_B)(M.W._B) = V_A M_A R (M.W._B)$$

ขั้นที่ 4 คำนวณเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเทรต

$$\% B = \frac{\text{mg}_B}{\text{mg sample}} \times 100$$

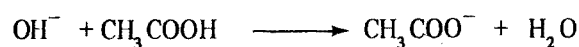
สรุป

$$\text{mg}_B = (V_A)(M_A)(R)(M.W._B)$$

$$B = \frac{(V_A)(M_A)(R)(M.W._B)(100)}{\text{mg sample}}$$

ตัวอย่างที่ 7.7 จงคำนวณหาน้ำหนักของกรดน้ำส้ม ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง 5.00 ลบ.ซม. ของน้ำส้มสายชู ซึ่งผลปรากฏว่าสารละลาย  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 0.1000 M ถูกใช้ไปในการไทเทรตจำนวน 35.0 ลบ.ซม.

วิธีทำ



$$R = 1$$

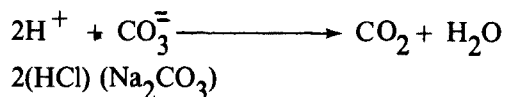
$$(V_{\text{OH}^-})(M_{\text{OH}^-})(M.W._{\text{CH}_3\text{COOH}}) = \text{mg}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$(35.00) \times (0.1000) \times (60.03) = 210.1 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของกรดน้ำส้ม} = 210.1 \text{ มิลลิกรัม}$$

ตัวอย่างที่ 7.8 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโซเดียมคาร์บอเนตในสารตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ซึ่งถูกไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานกรดเกลือโดยใช้เมธิลออเรนจ์ (methyl orange) เป็นอินดิเคเตอร์

วิธีทำ

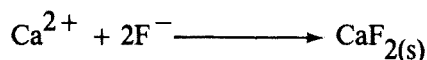


R = 1/2 เพราะใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(V_{\text{HCl}})(M_{\text{HCl}})(1/2)(M.W. \text{Na}_2\text{CO}_3)(100)}{\text{mg sample}}$$

ตัวอย่างที่ 7.9 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของฟลูออไรด์ในสารตัวอย่างหนัก 92.5 มิลลิกรัม ซึ่งเมื่อนำมาไทเทรตกับ 0.0500 M แคลเซียมเปอร์คลอเรต ปริมาตรที่ถูกใช้ไปเท่ากับ 19.80 ลบ.ซม.

วิธีทำ



R = 2, M.W. F<sup>-</sup> = 19.00

$$\% \text{F}^- = \frac{(V_{\text{Ca}})(M_{\text{Ca}})(2)(M.W. \text{F}^-)(100)}{\text{mg sample}}$$

$$= \frac{(19.80) \times (0.0500) \times (2) \times (19.00) \times (100)}{92.5}$$

$$= 40.7$$

**การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายจากการหาความเข้มข้นที่แน่นอน**

ถ้าเป็นการคำนวณเพื่อหาโมลาริตีของสารละลายมาตรฐาน โดยวิธีการซึ่งสารปฐมภูมิ B อย่างละเอียดแล้วนำมาละลายเพื่อไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน A ความเข้มข้นของ A จะคำนวณได้ดังนี้

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow \text{products}$$

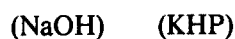
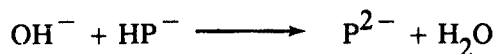
$$R = \frac{b}{a}$$

$$(V_A)(M_A)(R)(M.W._B) = \text{mg}_B$$

$$M_A = \frac{\text{mg}_B}{(V_A)(R)(M.W._B)}$$

ตัวอย่างที่ 7.10 สารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต จำนวน 410.4 มิลลิกรัม (M.W. = 204.2 g) เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏว่าใช้ NaOH ไปจำนวน 36.70 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH

วิธีทำ



$$R = 1$$

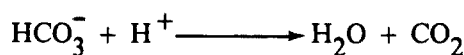
$$(V_A) (M_A) (M.W._B) = \text{mg } B$$

$$(36.70) (M_A) (204.2) = 410.4$$

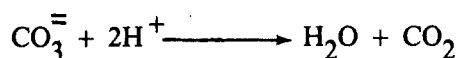
$$M_A = \frac{410.4}{(36.70) (204.2)} = 0.0548$$

โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น = 0.0548 M

ตัวอย่างที่ 7.11 สารตัวอย่าง NaHCO<sub>3</sub> หนัก 0.4671 กรัม เมื่อละลายน้ำแล้วนำมาไทเทรตกับกรดเกลือ ปรากฏว่าใช้กรดเกลือไปเท่ากับ 40.72 ลบ.ซม.



กรดเกลือที่ใช้นี้ถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับ 0.1876 กรัม โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) โดยเกิดปฏิกิริยา



การไทเทรตจะใช้ HCl เท่ากับ 37.86 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaHCO<sub>3</sub> ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของ HCl} &= \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{(V_{\text{HCl}})(1/2)(M.W._{\text{Na}_2\text{CO}_3})} \\ &= \frac{187.6 \times 2}{37.86 \times 105.99} \\ &= 0.09350 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot R \cdot M.W._{\text{NaHCO}_3} \times 100}{\text{mg sample}}$$

$$= \frac{0.09350 \times 40.72 \times 1 \times 84.01}{467.1} \times 100$$

$$= 68.48$$

## 2. การคำนวณโดยใช้หน่วยนอร์แมลิตี (Calculation with normality)

การคำนวณใช้หลักที่ว่าสารที่ทำปฏิกิริยากันพอดีจะมีจำนวนกรัมสมมูลหรือจำนวนมิลลิกรัมสมมูลเท่ากัน

เมื่อ  $\text{no. eq. wt.} = N \times V(\text{dm}^3)$

หรือ  $\text{no. meq.} = N \times V(\text{cm}^3)$

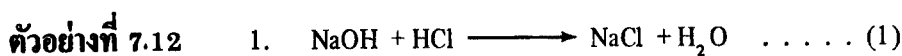
แสดงว่า  $V_A N_A = V_B N_B$

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วเกี่ยวกับเรื่องหน่วยในบทที่ 3 เราสามารถหาจำนวนกรัมสมมูลได้จาก น.น.สาร (กรัม) ต่อน้ำหนักสมมูลของสารนั้น แสดงว่าการคำนวณหาความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของสารละลายจำเป็นต้องทราบน้ำหนักสมมูล (equivalent weight) ของสาร วิธีการคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารจำเป็นต้องทราบชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และต้องสามารถดุลสมการทางเคมีที่เกิดขึ้นได้ ปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีวิธีการคำนวณน้ำหนักสมมูลแตกต่างกันดังนี้

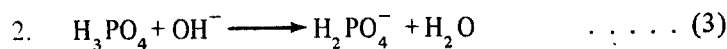
### 2.1 กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยากรด-เบส (Acid-base reaction)

น้ำหนักสมมูลคือน้ำหนักของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 กรัม อะตอมของไฮโดรเจนไอออนทั้งทางตรงและทางอ้อม หรืออาจกล่าวได้น้ำหนักสมมูล คือน้ำหนักโมเลกุลของสารหารด้วยจำนวนไฮโดรเจนไอออนที่เกิดปฏิกิริยาในกรด

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{no. of H}^+}$$



$$\text{eq.wt. NaOH} = \frac{\text{form.wt. NaOH}}{1} \dots\dots (2)$$



จากสมการ (3)

$$\text{eq.wt. H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{form.wt. H}_3\text{PO}_4}{1}$$



จากสมการ (4)

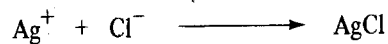
$$\text{eq.wt.H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{form.wt.H}_3\text{PO}_4}{2}$$

**2.2) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาการเกิดตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน**

น้ำหนักสมมูล คือน้ำหนักของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 กรัม น้ำหนักสูตรของแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยาในกรณีที่เกิดไอออนนั้นเป็นยูนิวาเลนต์ (univalent) ถ้าแคตไอออนเป็นไดวาเลนต์ (divalent) น้ำหนักสมมูลจะเท่ากับน้ำหนักสูตรหารด้วย 2

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{cation charge}} \dots \dots (7.8)$$

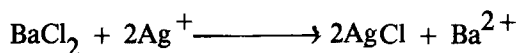
**ตัวอย่างที่ 7.13**



ในที่นี้แคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยาคือเงินไอออน ( $\text{Ag}^+$ ) ซึ่งเป็นยูนิวาเลนต์ดังนั้นจะพิจารณาน้ำหนักสมมูลของสาร (substance) ต่าง ๆ ได้ดังต่อไปนี้

สาร	น้ำหนักสมมูล
1. $\text{Ag}^+$	$\text{form.wt.Ag}^+$
2. $\text{AgNO}_3$	$\text{form.wt.AgNO}_3$
3. $\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\frac{\text{form.wt.Ag}_2\text{SO}_4}{2}$
4. $\text{NaCl}$	$\text{form.wt.NaCl}$
5. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{\text{form.wt.BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}$
6. $\text{BiOCl}$	$\text{form.wt.BiOCl}$

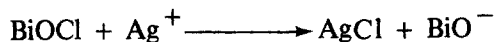
พิจารณาจากข้อ 5 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



น้ำหนักสมมูลของ  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{\text{form.wt.BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2}$

เนื่องจาก  $\text{BaCl}_2$  ต้องทำปฏิกิริยากับ 2 gfw ของ  $\text{Ag}^+$  มิใช่เนื่องจาก  $\text{Ba}^{2+}$  เป็นไอวาเลนซ์ การพิจารณาต้องพิจารณาจากแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา ( $\text{Ag}^+$ ) จะเห็นว่า 1 gfw  $\text{Ag}^+$  ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\frac{1}{2}$  gfw.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ดังนั้น น้ำหนักสมมูลของ  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  จึงมีค่าเท่ากับ  $\frac{\text{form.wt.}}{2}$

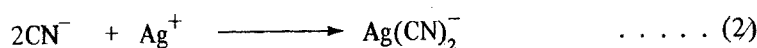
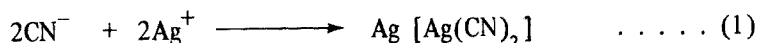
สำหรับกรณีของ  $\text{BiOCl}$  ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



จะเห็นได้ว่า 1 gfw ของแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา ( $\text{Ag}^+$ ) ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{BiOCl}$  1 gfw ดังนั้นน้ำหนักสมมูลของ  $\text{BiOCl}$  จึงมีค่าเท่ากับ form.wt.  $\text{BiOCl}$

ถ้าการพิจารณาผิดพลาดโดยเข้าใจว่า  $\text{Bi}^{3+}$  เป็นไตรวาเลนซ์ ดังนั้นน้ำหนักสมมูล ควรมีค่าเท่ากับ  $\frac{\text{form.wt. BiOCl}}{3}$  ก็จะทำให้การคำนวณได้ผลไม่ถูกต้อง

สารประกอบชนิดเดียวกันอาจมีน้ำหนักสมมูลได้หลายค่า ดังตัวอย่างข้างล่างนี้  
ตัวอย่างที่ 7.14



สมการ (1)

$$\text{eq.wt.KCN} = \text{form.wt.KCN}$$

สมการ (2)

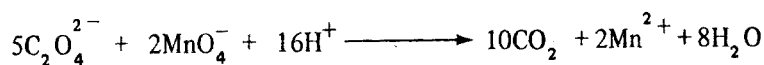
$$\text{eq.wt.KCN} = 2\text{form.wt.KCN}$$

จากตัวอย่างนี้จะเห็นได้ว่าในการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลจำเป็นอย่างไรที่จะต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและต้องดุลสมการทางเคมีให้ได้ด้วย จึงจะคำนวณหาน้ำหนักสมมูลได้ถูกต้อง

### 2.3) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

$$\text{eq.wt.} = \frac{\text{form.wt.}}{\text{เลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนไป}} \quad \dots \dots (7.9)$$

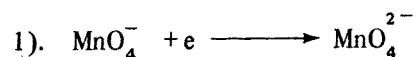
พิจารณาปฏิกิริยา



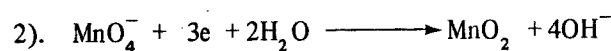
จากปฏิกิริยา Mn จะมีค่าเลขออกซิเดชันเปลี่ยนจาก +7 → +2 และ คาร์บอนด์ จะเปลี่ยนจาก +3 → +4 ดังนั้นพิจารณาน้ำหนักสมมูลได้ดังนี้

สาร	น้ำหนักสมมูล
$Mn^{2+}$	$\frac{\text{form.wt.}Mn^{2+}}{5}$
$MnO_4^-$	$\frac{\text{form.wt.}MnO_4^-}{5}$
$KMnO_4$	$\frac{\text{form.wt.}KMnO_4}{5}$
$Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\frac{\text{form.wt.}Ca(MnO_4)_2 \cdot 4H_2O}{2 \times 5}$
$CO_2$	$\frac{\text{form.wt.}CO_2}{1}$
$C_2O_4^{2-}$	$\frac{\text{form.wt.}C_2O_4^{2-}}{2}$
$Na_2C_2O_4$	$\frac{\text{form.wt.}Na_2C_2O_4}{2}$

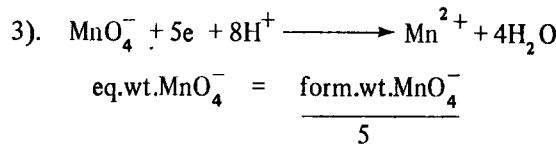
ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน สารตัวเดียวกันอาจมีน้ำหนักสมมูลได้หลายค่า ขึ้นอยู่กับว่าสารนั้นเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นว่า ในการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลจำเป็นต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและดุลสมการ (balance equation) ทางเคมีให้ได้จึงจะคำนวณหาน้ำหนักสมมูลได้ถูกต้อง ตัวอย่าง  $KMnO_4$  มีค่าน้ำหนักสมมูลได้ถึง 3 ค่า ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งนำมาเขียนเฉพาะครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้



$$\text{eq.wt.}MnO_4^- = \frac{\text{form.wt.}MnO_4^-}{1}$$

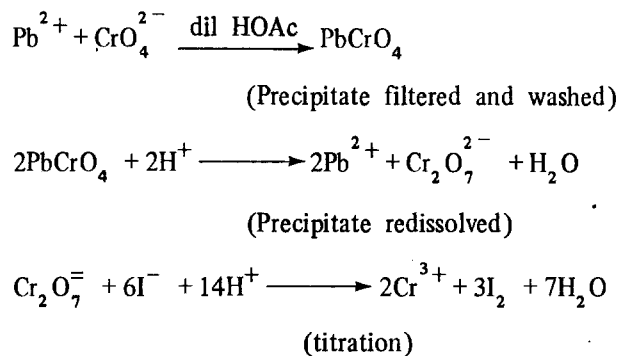


$$\text{eq.wt.}MnO_4^- = \frac{\text{form.wt.}MnO_4^-}{3}$$



### 2.4) กรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดโดยตรง

มีบ่อยครั้งที่การวิเคราะห์ทางปริมาณวิเคราะห์ต้องการหาน้ำหนักสมมูลของสารประกอบหรือธาตุที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับสารตั้งต้น (reactant) เช่น ในกรณีที่ต้องการหาปริมาณของตะกั่วโดยวิธีการไทเทรตทางอ้อมโดยขั้นแรกตกตะกอน  $\text{Pb}^{2+}$  ให้เป็น  $\text{PbCrO}_4$  ในสารละลายที่มีกรดน้ำส้ม เมื่อกรองและล้างตะกอนของ  $\text{PbCrO}_4$  แล้วจึงนำตะกอนนี้มาละลายใหม่ด้วย  $\text{HCl}$  เจือจาง สารละลายที่ได้ก็จะประกอบด้วยไอออนของตะกั่ว และไอออนของไดโครเมต ขั้นสุดท้ายทำการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลาย  $\text{I}^-$  ที่เป็นตัวรีดิวซ์ ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ขั้นตอนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้



จุดประสงค์ของการคำนวณคือต้องการหาน้ำหนักสมมูลของ  $\text{Pb}^{2+}$  แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นสุดท้าย ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกิดขึ้นระหว่าง  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  กับ  $\text{I}^-$  จากปฏิกิริยาสังเกตได้ว่า  $\text{Cr}$  จะเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก +6 ไปเป็น +3 แต่ในปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของ  $\text{Cr}$  ทั้งหมด 2 ตัว ดังนั้นการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา = 6e จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด 3 ปฏิกิริยานั้น สรุปได้ว่า

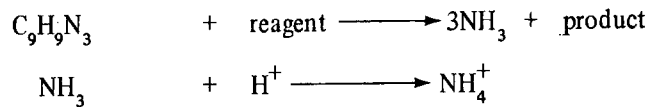
$$2\text{Pb}^{2+} = 2\text{CrO}_4^{2-} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 6e$$

$$\frac{2\text{gfw. Pb}^{2+}}{6} \equiv \frac{2\text{gfw. CrO}_4^{2-}}{6} \equiv \frac{\text{gfw. Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6} \equiv \frac{6\text{moles e}}{6}$$

แสดงว่ากรัมสมมูลของ  $\text{Pb}^{2+}$  จะหาได้จาก  $\frac{\text{form.wt. Pb}^{2+}}{3}$  ในการไทเทรต ถ้าคำนวณได้ว่า  $\text{I}^-$  ที่ใช้ไปเป็นจำนวนกี่กรัมสมมูลก็แสดงว่ามี  $\text{Pb}^{2+}$  จำนวนเท่านั้นด้วย เมื่อนำจำนวนกรัมสมมูลของ  $\text{Pb}^{2+}$  ที่หาได้คูณกับน้ำหนักสมมูล ( $\frac{\text{form.wt. Pb}^{2+}}{3}$ ) ก็จะได้น้ำหนัก

เป็นกรัมของ  $Pb^{2+}$  ที่ต้องการ

ถ้าพิจารณาตัวอย่างเพิ่มขึ้น เช่น กรณีที่จะหาปริมาณไนโตรเจนในสารประกอบอินทรีย์  $C_9H_9N_3$  สามารถหาปริมาณได้โดยเปลี่ยน N ให้เป็นแอมโมเนีย แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานกรด



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาของการสะเทิน (neutralization titration) การหาน้ำหนักสมมูลขึ้นอยู่กับจำนวนไฮโดรเจนไอออน สารประกอบอินทรีย์  $C_9H_9N_3$  จะให้  $3NH_3$  ซึ่งทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $3H^+$  แสดงว่า  $C_9H_9N_3$  จะสมมูลกับ  $3H^+$  นั่นคือน้ำหนักสมมูลของ

$$C_9H_9N_3 = \frac{\text{form.wt. } C_9H_9N_3}{3}$$

#### 2.5) การคำนวณผลของการไทเทรต

เมื่อทราบวิธีการคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของสารแล้ว การคำนวณเพื่อหาปริมาณของสารตัวอย่าง หรือหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง โดยวิธีการใช้หน่วยนอร์แมลลิตีจะสะดวกกว่าโมลาริตี โดยที่ไม่ต้องคำนึงถึงอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยา จะใช้กฎที่ว่าสารสองตัวที่ทำปฏิกิริยากันพอดี จะมีจำนวนกรัมสมมูลเท่ากันหรือ  $V_A N_A = V_B N_B$  ตัวอย่างที่ 7.15 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้า 25.00 ลบ.ซม. ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 32.20 ลบ.ซม. ของ 0.0950 N NaOH จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นนอร์แมลของ HCl

วิธีทำ

$$V_A N_A = V_B N_B$$

$$(32.20) (0.0950) = (25.00)(N_{HCl})$$

$$N_{HCl} = 0.1224$$

ตัวอย่างที่ 7.16 จงคำนวณหาปริมาตรของ 12.1 N  $HClO_4$  ที่ต้องใช้ทำให้เป็นสารละลายเจือจางปริมาตร 1 ลบ.ดม. และมีความเข้มข้น 0.1 N

วิธีทำ

$$V_{HClO_4} (12.1) = (1000)(0.1)$$

$$V_{HClO_4} = \frac{1000 \times 0.1}{12.1}$$

$$= 8.26 \text{ ลบ.ชม.}$$

**ตัวอย่างที่ 7.17** สารตัวอย่าง 0.2000 กรัม ของโลหะผสม เมื่อนำมาละลายและตีบุกถูกออกซิไดส์เป็นตีบุก (II) ปรากฏว่าเมื่อไทเทรตตีบุก (II) ด้วย 0.1000 N  $K_2Cr_2O_7$  จะใช้  $K_2Cr_2O_7$  ไปจำนวน 22.20 ลบ.ชม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของตีบุกในสารตัวอย่าง

**วิธีทำ** จากตัวอย่างต้องทราบว่า Sn (II) จะต้องถูกออกซิไดส์เป็น Sn (IV) แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอน 2 ตัว นั่นคือ น้ำหนักสมมูลของ Sn จะเท่ากับน้ำหนักอะตอมหารด้วย 2

$$\text{eq.wt. Sn} = \frac{118.70}{2} = 59.35$$

$$V_A N_A = V_B N_B = \text{no. meq. B} \dots \dots (1)$$

$$\text{no. meq. B} = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt. B}} \dots \dots (2)$$

$$V_A N_A = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt. B}}$$

$$\text{mg}_B = V_A N_A (\text{eq.wt. B})$$

$$\begin{aligned} \% B &= \frac{V_A N_A (\text{eq.wt. B})(100)}{\text{mg sample}} \\ &= \frac{(22.20) (0.1000) (59.35) (100)}{200.0} \end{aligned}$$

$$\text{Sn} = 65.9 \%$$

**ตัวอย่างที่ 7.18** สารตัวอย่าง 1.0000 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1000 N NaOH ในการไทเทรต โดยใช้ ฟีนอลฟทาลีน เป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $H_3PO_4$  ในสารตัวอย่าง ซึ่งปรากฏว่าใช้ NaOH ไปเท่ากับ 28.16 ลบ.ชม.

**วิธีทำ** การใช้ ฟีนอลฟทาลีน เป็นอินดิเคเตอร์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$\text{eq.wt. } H_3PO_4 = \frac{\text{form.wt.}}{2} = 49.00$$

$$\% B = \frac{(V_A) (N_A) (\text{eq.wt. B}) (100)}{\text{mg sample}}$$

$$= \frac{(28.16) (0.1000) (49.00) (100)}{1,000}$$

$$= 13.80$$

ตัวอย่างที่ 7.19 สารตัวอย่าง 150.0 มิลลิกรัม ของโซเดียมคาร์บอเนตที่บริสุทธิ์ ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 30.06 ลบ.ซม. ของสารละลาย HCl สำหรับการไทเทรต



จงคำนวณหาความเข้มข้น (นอร์แมลิตี) ของ HCl

วิธีทำ

$$\text{eq.wt. Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{form.wt.}}{2} = 52.99$$

$$V_A N_A = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}_B}$$

$$N_A = \frac{\text{mg}_B}{(\text{eq.wt.}_B) (V_A)}$$

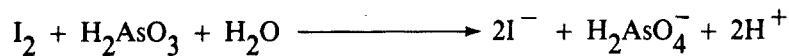
$$= \frac{150.0}{(52.9)(30.06)}$$

$$= 0.09433$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของ HCl} = 0.09433 \text{ N}$$

ตัวอย่างที่ 7.20 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีนที่ถูกนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วย  $\text{As}_2\text{O}_3$  ปรากฏว่าสารละลายไอโอดีน 37.34 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.2040 กรัม

วิธีทำ  $\text{As}_2\text{O}_3$  เมื่อเตรียมเป็นสารละลายจะเกิดเป็น  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับไอโอดีนดังนี้



$$\text{eq.wt. As}_2\text{O}_3 = \frac{\text{form.wt. As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{197.8}{4} = 49.45$$

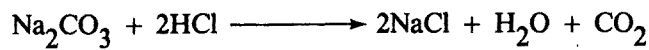
$$V_A N_A = V_B N_B = \frac{\text{mg}_B}{\text{eq.wt.}}$$

$$(37.34)N_{\text{I}_2} = \frac{0.2040}{49.45} \times 1000$$

$$N_{\text{I}_2} = \frac{0.2040 \times 1000}{37.43 \times 49.45}$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของ } I_2 = 0.1105 \text{ N}$$

ตัวอย่างที่ 7.21 สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของ 0.3542 กรัม  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เมื่อนำมาละลายน้ำ และทำการไทเทรตกับสารละลายกรดเกลือปรากฏว่าใช้กรดเกลือไปจำนวน 30.23 ลบ.ซม. จะถึงจุดยุติ โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ

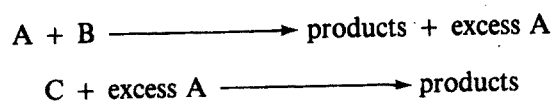


จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดเป็น นอร์แมล

วิธีทำ	eq.wt.	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	=	$\frac{\text{M.W. Na}_2\text{CO}_3}{2}$
				$= \frac{105.99}{2}$
				$= 53.00$
	no.meq.HCl		=	no.meq. $\text{Na}_2\text{CO}_3$
	$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}$		=	$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{eq.wt. Na}_2\text{CO}_3}$
	$30.32 \times N_{\text{HCl}}$		=	$\frac{354.2}{53.0}$
		$N_{\text{HCl}}$	=	0.2211

### 3. การไทเทรตย้อนกลับ (Back Titrations)

เป็นวิธีการไทเทรตอีกวิธีหนึ่งที่ใช้หาปริมาณสาร B โดยการเติมสารละลายมาตรฐาน A ลงไปให้มากเกินไป แล้วจึงหาปริมาณของสารละลายมาตรฐาน A ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน C อีกตัวหนึ่ง



วิธีการของการไทเทรตย้อนกลับจะมีประโยชน์และนำมาใช้หาปริมาณได้ เมื่อเกิดกรณีที่การไทเทรตโดยตรง (Direct titration) เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง A และ B เกิดขึ้นช้ากว่าปกติ

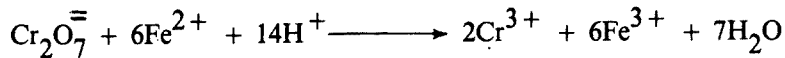
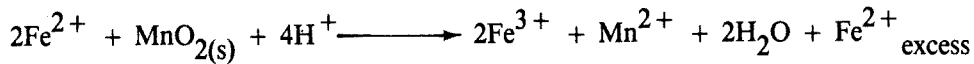
3.1) ผลของการวิเคราะห์แบบการไทเทรตย้อนกลับสามารถคำนวณโดยลบจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ A ที่มากเกินไปออกจากมิลลิกรัมสมมูลของ A ที่เติมลงไปทั้ง



หมด ก็จะได้มิลลิกรัมสมมูลของ A ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาพอดีกับมิลลิกรัมสมมูลของ B

$$[(V_A N_A) - (V_C N_C)] (\text{eq.wt. B}) = \text{mg}_B$$

**ตัวอย่างที่ 7.22** แมงกานีสไดออกไซด์ ถูกนำมาหาปริมาณ โดยทำการรีดิวซ์ด้วยเฟอร์รัสซัลเฟตที่มากเกินไปและ  $\text{Fe}^{2+}$  ที่มากเกินไปถูกไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต



จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{MnO}_2$  ในสารตัวอย่าง 200.0 มิลลิกรัม เมื่อเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N  $\text{Fe}^{2+}$  แล้วต้องการ 16.00 ลบ.ซม. ของ 0.0800N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ในการไทเทรตย้อนกลับ

**วิธีทำ**

$$\text{eq.wt. MnO}_2 = \frac{\text{form.wt. MnO}_2}{2} = 43.47$$

$$\text{mg MnO}_2 = [ (V_A N_A) - (V_C N_C) ] (\text{eq.wt. MnO}_2)$$

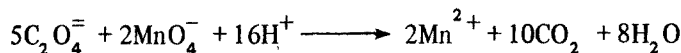
$$= [(50.00 \times 0.1000) - (16.00)(0.0800)](43.47)$$

$$= (3.720)(43.47)$$

$$\% \text{ MnO}_2 = \frac{(3.720)(43.47)(100)}{200.0}$$

$$= 80.85 \%$$

**ตัวอย่างที่ 7.23** สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของ  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  หนัก 0.2856 กรัมเมื่อละลายน้ำและเติมกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  แล้วจึงนำมาไทเทรตด้วย 45.12 ลบ.ซม. ของ  $\text{KMnO}_4$  ที่อุณหภูมิ 70°C ปรากฏว่าการไทเทรตนี้เกินจุดยุติจึงนำมาทำการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration) กับ 0.1032-N ของกรดออกซาลิก ปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 1.74 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  เป็น นอร์แมล



$$\text{meq. KMnO}_4 = \text{meq. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{meq. H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{eq.wt. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงว่าออกซาลेटสูญเสียอิเล็กตรอนไป 2 ตัว ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{eq.wt. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \frac{134.00}{2} = 67 \\ 45.12 \times N_{\text{KMnO}_4} &= \frac{285.6}{67} + 1.74 \times 0.1032 \\ N_{\text{KMnO}_4} &= 0.0985 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.24 สมมติว่าในตัวอย่างที่ 7.23 นั้น ไม่ทราบค่าความเข้มข้นของกรดออกซาลิก แต่ทราบอัตราส่วนของปริมาตรของกรดออกซาลิกที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{KMnO}_4$  ดังนี้

$$1.00 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \equiv 1.048 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$$

จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{KMnO}_4$  และ  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

วิธีทำ เปลี่ยนปริมาตรของกรด  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ไปเป็นปริมาตรของ  $\text{KMnO}_4$

$$\therefore \text{cm}^3 \text{ KMnO}_4 \text{ ที่เท่ากับ } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 1.74 cm}^3 \text{ คือ } 1.74 \times 1.048 = 1.82 \text{ cm}^3$$

$\therefore$  ปริมาตรของ  $\text{KMnO}_4$  ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  คือ

$$45.12 - 1.82 = 43.30$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ } 43.30 \times N_{\text{KMnO}_4} &= \frac{285.6}{67.0} \\ N_{\text{KMnO}_4} &= 0.0985 \end{aligned}$$

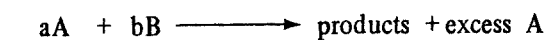
ความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  หาได้จาก

$$V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

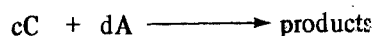
$$1.048 \times 0.0985 = 1.00 \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\therefore N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.1032$$

3.2 ในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ สามารถคำนวณโดยใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ได้เช่นกัน โดยต้องคำนึงถึงอัตราส่วนของปฏิกิริยาด้วย



(titrant)



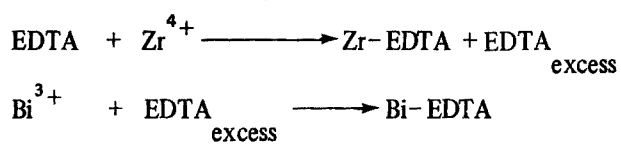
(back-titrant)

$$R_1 = \frac{b}{a} \qquad R_2 = \frac{d}{c}$$

$$[ (V_A M_A) - (V_C M_C R_2) ] (R_1)(M.W.B) = mg_B$$

ตัวอย่างที่ 7.25 0.0502 M EDTA จำนวน 10.00 ลบ.ซม. เดิมลงในสารละลายของ Zr (IV) เมื่อทำการไทเทรตย้อนกลับปรากฏว่า EDTA ที่มากเกินไปจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 2.08 ลบ.ซม. ของ 0.0540-M บิสมัทไนเตรต จงคำนวณหาหน้าหนักของเซอร์โคเนียมในสารละลาย

วิธีทำ



$$R_1 = 1, R_2 = 1$$

น้ำหนักอะตอม Zr = 91.22

$$[ (V_A M_A) - (V_C M_C R_2) ] (R_1)(M.W.Zr) = mg_{Zr}$$

$$[(10 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)](91.22) = 35.55$$

น้ำหนักของ Zr ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง = 35.55 มิลลิกรัม

#### 4. การคำนวณโดยใช้หน่วยไตเตอร์ (Titer, T)

จากการอธิบายเรื่องหน่วยในบทที่ 3 ทราบว่าไตเตอร์คือหน่วยของความเข้มข้นที่มีความหมายเป็นน้ำหนักของสารใด ๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายนั้น 1 หน่วยปริมาตร

$$T = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} \quad \text{หรือ} \quad \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \quad \dots \dots (7.10)$$

จากหน่วยความเข้มข้นนอร์แมลิตี

$$N = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3 \times \text{eq.wt.}} \quad \dots \dots (7.11)$$

$$(N \times \text{cm}^3 = \frac{\text{mg}}{\text{eq.wt.}})$$

แทนค่า (7.11) ลงใน (7.10)

$$T = N \times \text{eq.wt} \quad \dots \dots (7.12)$$

$$\text{หรือ } N = \frac{T}{\text{eq.wt}} \dots \dots (7.13)$$

ค่าน้ำหนักสมมูลที่ใช้ในสมการ 7.12 คือน้ำหนักสมมูลของสารที่จะมาทำปฏิกิริยากับสารละลายนั้น ไม่ใช่ น้ำหนักสมมูลของตัวถูกละลายในสารละลายเช่น ไตเตอร์ของกรด HCl มีค่า = 4.00 มิลลิกรัม NaOH ต่อ 1 ลบ.ซม. เราสามารถหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl ได้โดยนำเอา น้ำหนักสมมูลของ NaOH (= 40.00) ไปหารค่าไตเตอร์ของสารละลายกรด HCl จะได้ความเข้มข้นของสารละลาย HCl = 0.100 N

**ตัวอย่างที่ 7.26** จงคำนวณหา

- a)  $\text{NH}_3$  ไตเตอร์ของสารละลาย 0.120 N HCl
- b) BaO ไตเตอร์ของสารละลาย 0.120N HCl

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad T &= N \times \text{eq.wt. NH}_3 \\ &= 0.120 \times 17.0 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ไตเตอร์ของ HCl} = 2.04 \text{ mg. NH}_3/\text{cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad T &= N \times \text{eq.wt. BaO} \\ &= 0.120 \times \frac{153.4}{2} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ไตเตอร์ของ HCl} = 9.2 \text{ mg BaO}/\text{cm}^3$$

**ตัวอย่างที่ 7.27** สารละลายของ NaOH มีค่ากรดออกซาลิกไตเตอร์เท่ากับ 9.45 mg/cm<sup>3</sup> จงคำนวณหา นอร์แมลิตีของสารละลาย NaOH (M.W.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 126.0$ )

**วิธีทำ**

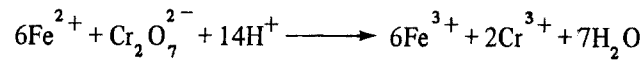
$$T = N \times \text{eq.wt. H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$\therefore N = \frac{9.45}{63.0}$$

$$= 0.150$$

**ตัวอย่างที่ 7.28** สารละลายมาตรฐานของโพแทสเซียมไดโครเมตมีความเข้มข้น 5.422 กรัมต่อลบ.ดม. จงคำนวณหา  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ไตเตอร์ของสารละลาย  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ในเทอมของมิลลิกรัมต่อลบ.ซม.

วิธีทำ เมื่อนำ  $\text{Fe}^{2+}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ปรากฏว่า  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  1 โมลจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{Fe}^{2+}$  6 โมล หรือ 6 โมลของ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )



ความเข้มข้นเป็นนอร์แมล ของสารละลายไดโครเมต คือ

$$N = \frac{\text{g/dm}^3}{\text{eq.wt.} \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{5.422}{294.19/6} = 0.1106$$

$$T = N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{eq.wt.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\text{eq.wt.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{M.W.} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \times \frac{6}{6}$$

$$= 231.54$$

$$\therefore T = 0.1106 \times 231.54$$

$$= 25.61 \text{ mg Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$$

ตัวอย่างที่ 7.29 สารตัวอย่างทองแดงหนัก 0.6000 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์โดยวิธีไซยาไนด์ ปรากฏว่าต้องใช้ KCN = 32.25 ลบ.ซม. ซึ่งสารละลาย KCN มีคอปเปอร์ไทเตเตอร์ = 0.0015000 mg/cm<sup>3</sup> จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของทองแดงในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

สารละลาย KCN 1 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cu = 0.001500 มิลลิกรัม

สารละลาย KCN 32.25 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Cu = 32.25 × 0.001500 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \therefore \% \text{ Cu} &= \frac{32.25 \times 0.001500 \times 100}{0.6000} \\ &= 8.062 \end{aligned}$$

เปรียบเทียบการวิเคราะห์โดยน้ำหนักกับปริมาตรวิเคราะห์

จากการเรียนรู้วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักในบทที่ 5 และวิธีปริมาตรวิเคราะห์ในบทที่ 7 นี้ เมื่อลองพิจารณาเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการวิเคราะห์ทั้งสองวิธี จะสรุปได้ดังนี้

### 1. ข้อดีของวิธีปริมาตรวิเคราะห์

1.1 วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์ ง่ายกว่าวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เพราะมีขั้นตอนน้อยกว่าไม่ต้องผ่านขั้นตอนยุ่งยาก เช่น การตกตะกอน, การกรอง, การล้างตะกอน, การทำให้แห้ง, และการชั่งน้ำหนักของตะกอนที่ได้ ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย

1.2 วิธีปริมาตรวิเคราะห์ มีสิ่งรบกวนน้อยกว่า (interference) การไทเทรตบางครั้งไม่ต้องผ่านขั้นตอนในการแยกมลทินออกก่อน แต่การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก อาจจำเป็นต้องแยก เพราะในการตกตะกอนต้องเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ให้มากเกินไป ซึ่งอาจทำให้มลทินตกตะกอนลงมาด้วย

1.3 วิธีปริมาตรวิเคราะห์ ใช้ได้กับสารตัวอย่างหลายขนาดในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.001 - 1.0 M

### 2. ข้อดีของการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

2.1 ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาดมากถึง 0.1-1 กรัม วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะถูกต้องแน่นอนกว่า

2.2 ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักส่วนใหญ่จะทราบสาเหตุ และหาทางแก้ไขได้ดีกว่า

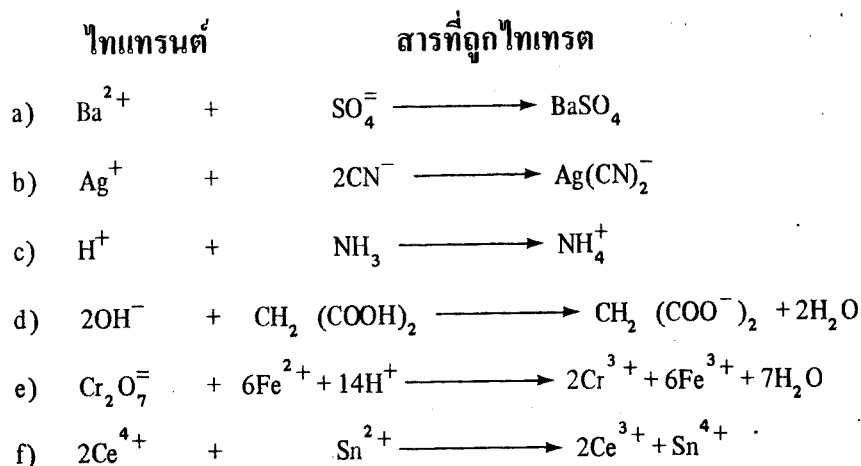
2.3 ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการวิเคราะห์เกิดช้ามาก วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะให้ได้ผลดีกว่า เพราะมีโอกาสเติมตัวตกตะกอนให้มากเกินไป และตั้งทิ้งไว้ได้นาน แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการปริมาตรวิเคราะห์อาจแก้ไขได้ โดยการไทเทรตย้อนกลับ (Back Titration)

## แบบฝึกหัดบทที่ 7

- 1) (6.1) จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้
  - a) titrant
  - b) standard solution
  - c) end point
  - d) equivalence point
  - e) titration error
- 2) (6.2) การเตรียมสารละลายมาตรฐานทำได้อย่างไร?
- 3) (6.3) สารที่จะนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิควรมีคุณสมบัติอย่างไร?
- 4) (6.4) ทำไมสารปฐมภูมิจึงต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง?
- 5) การหาจุดยุติของการไทเทรตทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
- 6) (6.5) ปฏิริยาการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์แบ่งได้กี่ชนิด อะไรบ้าง
- 7) (6.6) การวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์มีหลักเกณฑ์ในการวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปอย่างไร
- 8) (6.7) จงหาน้ำหนักของ  $As_2O_3$  ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลาย 1 ลบ.ดม. เข้มข้น 0.1000 N As(III) (arsenic (+3) ถูกออกซิไดส์ไปเป็น arsenic (+5))
- 9) (6.8) สาร KHP หนัก 0.7546 กรัมทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 34.79 ลบ.ซม. ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH      ตอบ 0.1062
- 10) สารละลายชนิดหนึ่งเมื่อนำมาเจือจางลง 12 เท่า ปรากฏว่าได้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.125 M จงคำนวณหาความเข้มข้นเริ่มต้น
- 11) ต้องใช้สารละลายต่อไปนี้เท่าไร ในการเตรียมให้มีความเข้มข้น 0.10 M จำนวน 2 ลบ.ดม.
  - a) 1.5 M  $HNO_3$       ตอบ 133.3
  - b) 6.7 M NaOH
  - c) 0.25 M HF
- 12) (6.9) จะต้องใช้กรดเกลือเข้มข้นกี่ลบ.ซม. ในการเตรียมให้ได้สารละลายที่เข้มข้น 0.100 M จำนวน 1 ลบ.ดม. ถ้า HCl เข้มข้นมีค่า 38% (wt/wt) และความถ่วงจำเพาะ 1.19

ตอบ 81. ลบ.ชม.

- 13) (6.10) จงหาปริมาตรของ  $H_2SO_4$  เข้มข้น 0.5000 N ที่ต้องใช้เติมลงไป 200 ลบ.ชม. ของ 0.1500 N  $H_2SO_4$  และเมื่อเจือจางเป็น 500 ลบ.ชม. แล้วมีความเข้มข้นเป็น 0.1000 Nพอดี
- 14) ต้องใช้รีเอเจนต์ที่เข้มข้นจากโรงงานจำนวนเท่าไร เพื่อเตรียมเป็นสารละลายต่อไปนี้ (ดูความเข้มข้นของรีเอเจนต์จากภาคผนวก 3)
- 250 ลบ.ชม. ของ 1.0 M  $HClO_4$
  - 5 ลบ.ชม. ของ 2.0 mM  $NH_3$
  - 10 ลบ.ชม. ของ 8 M  $HCl$ .
  - 0.5 ลบ.ชม. ของ 0.3 M  $CH_3COOH$
- 15) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายที่เกิดจากการเตรียมของสารละลายต่อไปนี้
- 25 ลบ.ชม. ของ  $H_3PO_4$  เข้มข้น เจือจางให้เป็น 1 ลบ.ชม.
  - 10 ลบ.ชม. ของเอทานอล (ความหนาแน่น =  $0.79 \text{ g/cm}^3$ ) เจือจางให้เป็น 100 ลบ.ชม.
  - 0.10 โมลของแก๊สแอมโมเนียละลายในน้ำ 350 ลบ.ชม.
- 16) ต้องใช้ 0.10 M  $H_2SO_4$  กี่ลบ.ชม.เติมลงใน 50 ลบ.ชม. ของ 0.10 M  $NaOH$  แล้วทำให้สารละลายมีความเข้มข้นของ  $H_2SO_4 = 0.050 \text{ M}$
- 17) (7.1) จงเขียนอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยาของปฏิกิริยาต่อไปนี้



- 18) (7.2) จากโจทย์ข้อ 17 จงเขียนน้ำหนักสมมูล (equivalent weight) ของสารที่ถูกไทเทรตในเทอมของน้ำหนักสูตร



19) (7.3) ปฏิกริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกริยาชนิดใด และจงหาน้ำหนักสมมูลของสารประกอบที่อยู่ในคอลัมน์ขวามือในเทอมของน้ำหนักสูตร

ปฏิกริยา

สารประกอบ

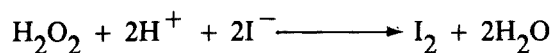
- a)  $B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$   $HClO_4, B, Na_2B_4O_7$   
 $NaBO_2 \cdot H_2O, 3H_2O$
- b)  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$   $Na_2S_2O_3, I_2, S, SO_2$
- c)  $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$   $NH_3, H_2NNH_2, HCl, CH_2N_4$
- d)  $MnO_4^- + 6Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 6Fe^{3+} + 4H_2O$   $KMnO_4, FeSO_4, Fe_3O_4, Fe$

20) (7.4) จงหาน้ำหนักสมมูลของทองแดง (II) คลอไรด์ ( $CuCl_2$ ) ในเทอมของน้ำหนักสูตร

- a) ในปฏิกริยา  $CuCl_2 + 2Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2AgCl$
- b) ในปฏิกริยา  $2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2$
- c) ในปฏิกริยา  $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$
- d) ในปฏิกริยา  $Cu^{2+} + Cr^{2+} \longrightarrow Cu^+ + Cr^{3+}$

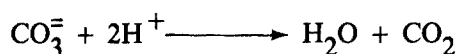
21) (7.5) ในสารละลายที่ประกอบด้วย KI หนัก 4.15 กรัม ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับ 500 ลบ. ซม. จงบอกความเข้มข้นของสารละลาย KI ในเทอมของ

- a) ฟอรัมลิตี
- b) นอร์แมลิตี เมื่อใช้ไทเทรนต์  $Ag^+$  ตอบ 0.0500 F
- c) นอร์แมลิตี เมื่อเกิดปฏิกริยา  $HgO + 4I^- + H_2O \longrightarrow HgI_2 + 2OH^-$
- d) นอร์แมลิตี เมื่อใช้เป็นตัวรีดิวซ์เกิดปฏิกริยา



22) (7.6) สารละลายประกอบด้วย 2.120 กรัม ของโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) ใน 400 ลบ. ซม. จงคำนวณหา

- a) ความเข้มข้นเป็นฟอรัมเมล
- b) ความเข้มข้นเป็นนอร์แมลเมื่อเกิดปฏิกริยา



- c) ปริมาตรของ HCl เข้มข้น 0.150 N ที่ต้องใช้ในการทำให้  $CO_3^{2-}$  ของสารละลายจำ

นวม 25.00 ลบ.ซม. กลายเป็น  $\text{HCO}_3^-$

ตอบ 8.33 ลบ.ซม.

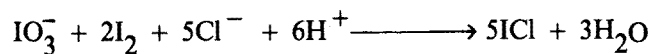
23) (7.7) สารประกอบโพแทสเซียมไฮโดรเจนไอโอเดต  $[\text{KH}(\text{IO}_3)_2]$  ที่บริสุทธิ์ถูกนำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิ โดยเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม. จาก  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  จำนวน 9.75 กรัม จงบอกความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  ในเทอมของ

a) ฟอรัมลิตี

b) นอร์แมลิตี โดยใช้  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  เป็นกรด

ตอบ 0.0250

c) ไตเตอร์เป็น  $\text{mg. I}_2/\text{cm}^3$  โดยเกิดปฏิกิริยา



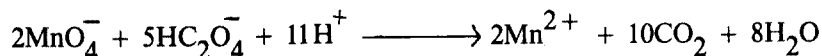
d) นอร์แมลิตี, ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ  $\text{MnO}_4^-$  ในสารละลายที่เป็นเบส



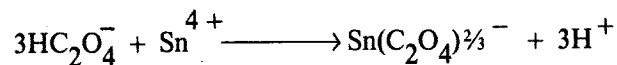
24) (7.8) จงคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของโพแทสเซียมไฮโดรเจนออกซาเลต ( $\text{KHC}_2\text{O}_4$ ) ในเทอมของน้ำหนักสูตร

a) เมื่อใช้เป็นกรด (ให้  $\text{H}^+$ )

b) เมื่อเกิดปฏิกิริยากับเปอร์แมงกาเนต

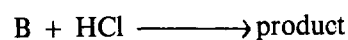


c) ใช้เป็นตัวทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Sn}(\text{IV})$



d) ใช้เป็นตัวตกตะกอนสำหรับ  $\text{Ca}^{2+}$

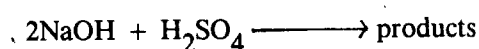
25) สารตัวอย่างเบสหนัก 5.3692 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 250 ลบ.ซม. นำ 50 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างมาไทเทรตกับ 0.2136 M HCl ปรากฏว่าใช้ HCl ไปเท่ากับ 27.66 ลบ.ซม. จึ่งถึงจุดยุติพอดีตามสมการ



จงคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของเบส

ตอบ 182

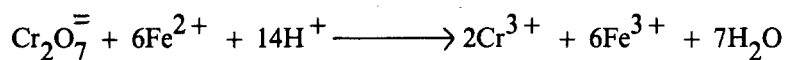
26) สารละลาย NaOH มีความเข้มข้นประมาณ 0.15 M เมื่อนำมาทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วย 0.06082 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



จงคำนวณว่าต้องปิเปตสารละลาย  $H_2SO_4$  มากี่ลูกบาศก์เซนติเมตร จึงจะทำให้  
การไทเทรตใช้เบส  $NaOH = 40$  ลบ.ซม.พอดี

27) (7.13) สารตัวอย่างคลอไรด์หนัก 0.3212 กรัมที่ไม่บริสุทธิ์ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1070-  
N  $AgNO_3$  จำนวน 35.52 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $NaCl$  ในสารตัวอย่าง

28) (7.14) จงคำนวณหาน้ำหนักของลวดเหล็กที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1.0 N  $K_2Cr_2O_7$   
จำนวน 45.00 ลบ.ซม. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตอบ 2.513 กรัม

29) สารตัวอย่าง 0.500 กรัม ประกอบด้วย  $Na_2CO_3$  กับสารเฉื่อย เมื่อนำมาวิเคราะห์  
โดยการเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $HCl$  ให้มากเกินไปพอหลังจากนั้นทำการไทเทรต  
ย้อนกลับ ปรากฏว่าใช้  $NaOH$  0.100 M จำนวน 5.6 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์  
ของ  $Na_2CO_3$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 47.1%

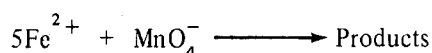
30) (7.15) สารกรดอินทรีย์ที่บริสุทธิ์หนัก 0.6079 กรัม นำมาละลายใน  $NaOH$  45.67  
ลบ.ซม. แล้วไทเทรตเบสที่มากเกินไปด้วย 3.25 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N  $HCl$  เมื่อ  
นำเบสนี้มาไทเทรตอีกครั้งหนึ่งพบว่า 39.33 ลบ.ซม. ของ  $NaOH$  จะทำปฏิกิริยาพอดี  
กับกรด  $HCl$  จำนวน 31.69 ลบ.ซม. จงคำนวณหาน้ำหนักสมมูลของกรดอินทรีย์

31) (7.16) จงคำนวณหาปริมาตรของ 0.0450 M  $HCl$  ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับสาร  
ตัวอย่าง โซเดียมคาร์บอเนตหนัก 0.1000 กรัม ซึ่งสารตัวอย่างนี้มี  $Na_2CO_3$  อยู่เท่ากับ  
90% ปฏิกิริยาของการไทเทรตคือ  $2H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_2 + H_2O$

32) (7.17) สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เตรียมจากการละลาย 4.68 กรัม  
 $KMnO_4$  ในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จงหาปริมาตรของสารละลายนี้ที่ทำ  
ปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่างแร่หนัก 0.500 กรัม ที่มี  $Fe_2O_3$  อยู่ 35.6%

ตอบ 7.53 ลบ.ซม.

33) จงคำนวณหาความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (M.W. = 278.05) ถ้าสาร  
ตัวอย่างหนัก 0.3646 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.02013 M  $KMnO_4$  จำนวน 12.53  
ลบ.ซม.



ตอบ 97.0 %

34) สารตัวอย่างน้ำส้มสายชูจำนวน 20.0 ลบ.ซม. มีความหนาแน่น 1.055 กรัม/ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.34 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.3024 N จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของกรดแอสติคในน้ำส้มสายชู

35) (7.18) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างหนัก 0.4179 กรัม ซึ่งทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1012 N  $\text{AgNO}_3$  จำนวน 34.67 ลบ.ซม.

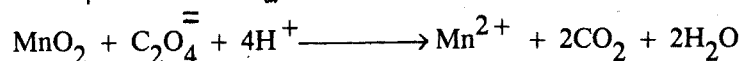
ตอบ 29.77%

36) (7.19) จงคำนวณหาน้ำหนักสารตัวอย่างแร่อะทาคาไมต์  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  เพื่อทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1250 N  $\text{AgNO}_3$  จำนวน 25.00 ลบ.ซม. ในการหาเปอร์เซ็นต์คลอไรด์

ตอบ 0.6677 กรัม

37) แร่เหล็กประกอบด้วย 25.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ 12.0%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จงหาปริมาตรของ 0.120 N ตัวออกซิไดส์ที่ต้องใช้ในการไทเทรตสารตัวอย่าง 0.600 กรัม

38) สารตัวอย่างแร่ที่มี  $\text{MnO}_2$  นำมาวิเคราะห์โดยการเติม  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ให้มากเกินพอ และทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



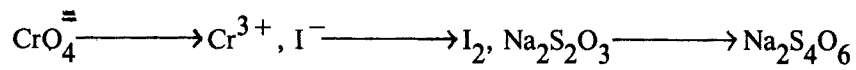
ออกซาเลตที่มากเกินพอทำการไทเทรตกับ  $\text{KMnO}_4$  ออกซาเลตจะถูกออกซิไดส์เป็น  $\text{CO}_2$  และเปอร์แมงกาเนตจะถูกรีดิวซ์เป็น  $\text{Mn}^{2+}$  ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์คือ

สารตัวอย่างหนัก 1.000 กรัม,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  หนัก 0.4020 กรัม และปริมาตรของ 0.1000 N  $\text{KMnO}_4$  ที่ใช้ไปเท่ากับ 20.00 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{MnO}_2$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 17.39

39) จากข้อมูลเดียวกันกับข้อ 38 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) และแมงกานีส (Mn) ในสารตัวอย่าง

40) สารตัวอย่างเงินหนัก 1.000 กรัม นำมาตกตะกอนเป็น  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  แล้วนำตะกอนมาละลายในกรด และเติม KI ให้มากเกินพอ โครเมตจะออกซิไดส์ไอโอไดต์ไปเป็นไอโอดีน ปรากฏว่าไอโอดีนที่ได้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 30.00 ลบ.ซม. ของ 0.0950 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในสารตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตอบ 20.50

41) (7.21) จงหาไทเตออร์ของสารละลาย 0.0500 M  $\text{KMnO}_4$  ในเทอมของ mg.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{cm}^3$

42) (7.22) ไทเตออร์ของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  คือ 22.7 mg.Cl/ $\text{cm}^3$

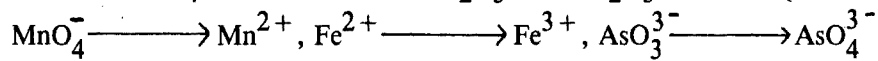
จงหาไทเตออร์ของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ในเทอมของ mg.Br/ $\text{cm}^3$

43) จงหาความเข้มข้นของสารละลายเป็นไทเตออร์ในเทอมต่าง ๆ กันคือ

a) 0.150 N HCl ในเทอมของ CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  และ NaOH

b) 0.240 N NaOH ในเทอมของ HCl,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$

c) 0.0200 M  $\text{KMnO}_4$  ในเทอมของ FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{As}_2\text{O}_3$  ปฏิกริยา คือ



d) 0.120 M  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ในเทอมของ  $\text{KMnO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ปฏิกริยา คือ



44) (7.23) จงคำนวณหาจำนวนส่วนในล้าน (ppm) ของคลอไรด์และโซเดียมคลอไรด์

ถ้า 50.00 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างทำปฏิกิริยาพอดีกับ 27.38 ลบ.ซม. ของ 0.0785

N  $\text{AgNO}_3$  โดยวิธีของมอห์ร์ และมีการไทเทรตแบลนด์ = 0.15 ลบ.ซม.

ตอบ 1.516 ppm Cl

## 8 ทฤษฎีของปฏิกิริยากรด-เบส THEORY OF ACID-BASE REACTION

ทฤษฎีที่อธิบายเกี่ยวกับคุณสมบัติของกรดและเบสมียู่หลายทฤษฎี บางทฤษฎีสามารถอธิบายคุณสมบัติของกรด-เบสได้เฉพาะกรดเบสที่ละลายน้ำ (aqueous solution) บางทฤษฎีสามารถอธิบายได้ทั้งกรดเบสที่ละลายในน้ำ และละลายในตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำ (nonaqueous solution) ในสมัยแรกที่นักวิทยาศาสตร์เริ่มรู้จักกรดและเบส ได้จัดคุณสมบัติของกรดและเบสไว้ดังนี้ สารที่เป็นกรดคือสารที่มีรสเปรี้ยว สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น สังกะสีแล้วให้แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ทำปฏิกิริยากับเกลือคาร์บอเนต ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ เบสหรือต่างคือสารที่มีรสฝาดลิ้นคล้ายสบู่ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือกับน้ำ และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ได้เช่นกัน ต่อมาได้มีนักวิทยาศาสตร์อีกหลายท่านได้ตั้งทฤษฎีเกี่ยวกับกรดและเบสไว้ต่าง ๆ กันดังนี้

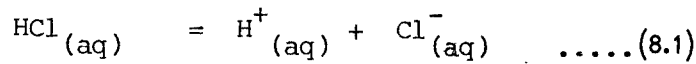
ลาวัวซิเอร์ (Antoine Laurent Lavoisier, ค.ศ. 1743-1794) นักเคมีชาวฝรั่งเศส เป็นคนแรกที่ให้นิยามคำว่ากรดไว้ใน ค.ศ. 1777 เขาเสนอว่ากรดคือสารประกอบที่มีออกซิเจน เพราะออกซิเจนเป็นสารสำคัญในการสันดาป เมื่อธาตุเกิดการสันดาปกับออกซิเจนแล้ว นำสารที่ได้มาละลายน้ำ จะมีฤทธิ์เป็นกรด เช่น C ให้  $CO_2$ , P ให้  $P_4O_6$ , S ให้  $SO_2$  เมื่อละลายน้ำแล้วให้  $H_2CO_3$ ,  $H_3PO_3$  และ  $H_2SO_4$

ในปี ค.ศ. 1808 เซอร์เดวี (Sir Humphry Davy, ค.ศ. 1778-1829) นักเคมีชาวอังกฤษได้สาธิตให้เห็นว่า  $H_2$  รวมตัวกับ  $Cl_2$  ได้แก๊ส HCl เมื่อละลายน้ำจะได้กรดทั้ง ๆ ที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ด้วยเลย จึงสามารถสรุปได้ว่า กรดได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจน และเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป

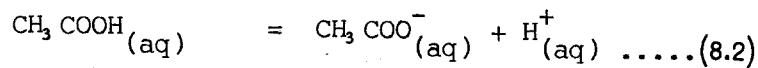
ในปี ค.ศ. 1880 อาร์เรเนียส (Svante August Arrhenius, ค.ศ. 1859-1927) นักเคมีชาวสวีเดนได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสไว้ดังนี้

กรด ได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. กรดแก่ ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  ได้มาก ตัวอย่างเช่น

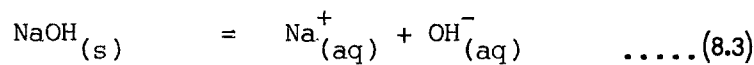


2. กรดอ่อน ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  ได้น้อย ตัวอย่างเช่น

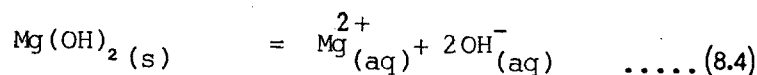


เบส ได้แก่สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $OH^-$  สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

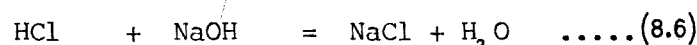
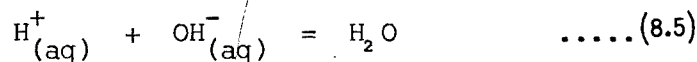
1. เบสแก่ ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้  $OH^-$  ได้มาก ตัวอย่างเช่น



2. เบสอ่อน ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้  $OH^-$  ได้น้อย ตัวอย่างเช่น



ดังนั้นปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) ของกรดกับเบส จะให้ผลเป็นน้ำเนื่องมาจาก  $H^+$  ทำปฏิกิริยากับ  $OH^-$



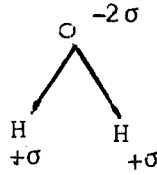
ทฤษฎีของอาร์เรเนียสเป็นทฤษฎีที่นำมาใช้อยู่บ้างแต่ไม่ค่อยนิยมมากนักเพราะมีปัญหาอยู่หลายประการดังนี้

1. สารที่เป็นกรดหรือเบสตามทฤษฎีนี้จะต้องละลายน้ำ มีกรดและเบสเป็นจำนวนมากที่ไม่ละลายในน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ น้ำก็ไม่อาจจัดได้ว่าสารนั้นเป็นกรดหรือเบส

2. สารบางตัว เช่น  $NH_3(g)$ ,  $Na_2CO_3$  ไม่มีหมู่  $OH^-$  อยู่ในสูตร แต่เมื่อละลายน้ำแล้วให้หมู่  $OH^-$  จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่กว้างขวางพอที่จะครอบคลุมสารต่าง ๆ ได้ทั่วถึง

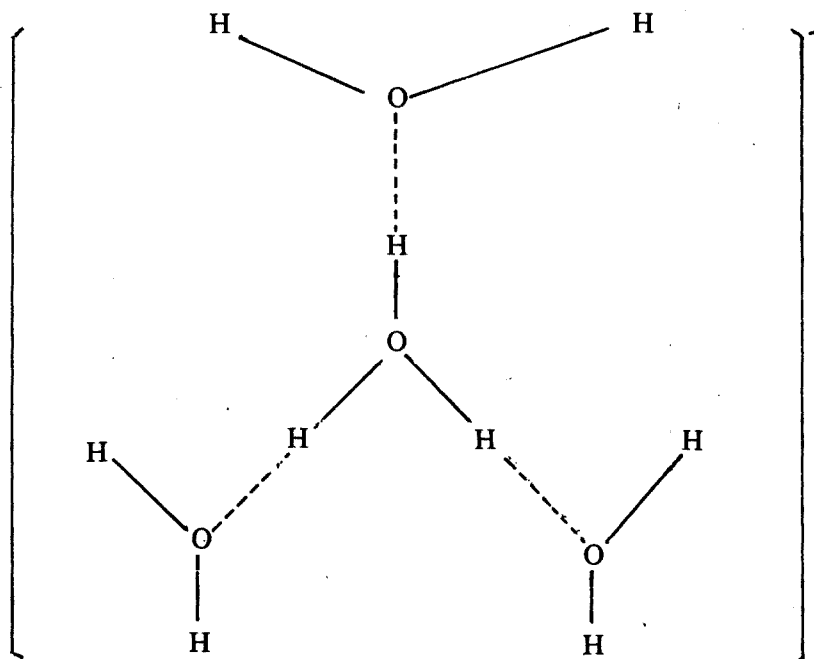
3. กรดเมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวให้  $H^+(aq)$  ซึ่ง  $H^+$  ก็คือนิวเคลียสของอะตอม

ไฮโดรเจนหรือคือโปรตอนนั่นเอง เนื่องจากน้ำเป็นโมเลกุลที่เป็นโพลาร์โมเลกุล ไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในน้ำจึงมีน้ำล้อมรอบเสมอ เรียกว่าไฮเดรตไอออน (Hydrated ion)



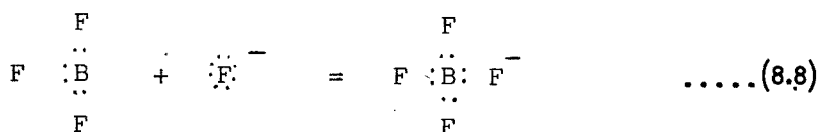
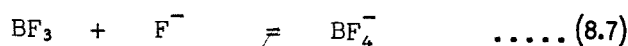
โพลาร์โมเลกุลของ  $H_2O$

จำนวนโมเลกุลที่น้ำล้อมรอบไอออนต่าง ๆ มีจำนวนไม่เท่ากันแล้วแต่ชนิดของไอออนประมาณ 4 หรือ 6 โมเลกุล  $H^+$  เป็นโปรตอนมีประจุและมีขนาดเล็กรัศมีเพียง  $10^{-13}$  เซนติเมตร ดังนั้น  $H^+$  ไม่น่าจะอยู่โดยอิสระควรจะรวมกับโมเลกุลของน้ำเป็น  $H_3O^+$  (ไฮโดรเนียมไอออน หรือ ไฮดรอกซิเนียมไอออน) ซึ่งเสถียรกว่า และ  $H_3O^+$  ก็จะมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบเพิ่มขึ้นอีกเป็น  $H_9O_4^+$  แสดงว่า  $H^+$  ไม่อยู่เป็นโปรตอนอิสระแน่นอน จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่สามารถครอบคลุมความหมายของ  $H^+$  ที่แตกตัวออกมาจากกรดในน้ำได้ ในการเขียน  $H^+$  ควรเขียนตามความเป็นจริง คือ  $H_3O_{(aq)}^+$  แต่ก็มีหนังสือบางเล่มยังคงใช้  $H_{(aq)}^+$  ทั้งนี้เพื่อง่ายแก่การทำสมการให้สมดุลในการเขียนปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามผู้ใช้  $H^+$  จะต้องเข้าใจดีว่าหมายถึง  $H_3O^+$  โครงสร้างของไฮโดรเนียมไอออน ชนิด  $H_9O_4^+$  มีลักษณะดังนี้

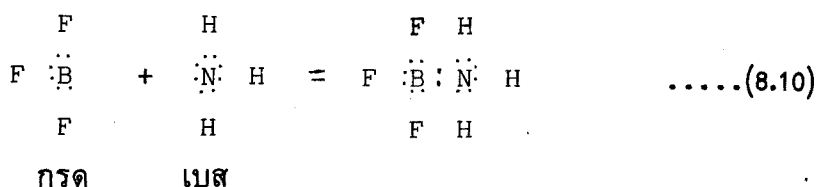
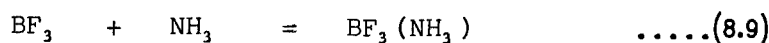




**ทฤษฎีของลิวอิส (Lewis, ค.ศ. 1875-1846)** นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสใหม่ในปี ค.ศ. 1923 โดยให้นิยามว่ากรดได้แก่สารที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอน (electron pair) และเบสคือสารที่สามารถให้คู่ของอิเล็กตรอนได้ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น



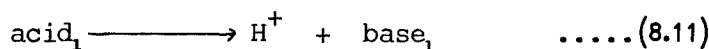
เบส



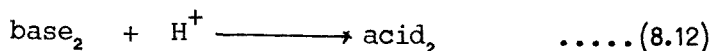
จะเห็นว่าทฤษฎีของลิวอิสกว้างขวางกว่าทุกทฤษฎี จึงสามารถนำมาใช้กับสารต่าง ๆ เพิ่มขึ้นได้อีกมาก แต่การจำแนกว่าสารใดเป็นกรดหรือเบสนั้น จำเป็นที่ต้องทราบ โครงสร้างทางอิเล็กตรอนของสารนั้น ๆ เสียก่อน ซึ่งต้องศึกษาอีกมาก

**ทฤษฎีของเบรินสเตด-เลารี (Brønsted-Lowry)**

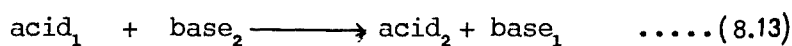
เจ.เอ็น. เบรินสเตด ค.ศ. 1879-1947 นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก และ ที.เอ็ม. เลารี ค.ศ. 1878-1936 นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านต่างได้เสนอแนะทฤษฎีของกรดและเบสขึ้นใหม่ โดยมีหลักเกณฑ์ที่เหมือนกันดังนี้  
กรดคือสารที่สามารถให้โปรตอนได้



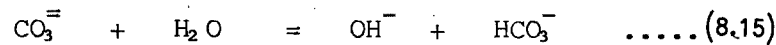
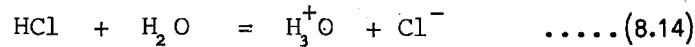
เบส คือ สารที่สามารถรับโปรตอนได้



รวมสมการทั้ง 2 สมการข้างต้นจะได้สมการทั่ว ๆ ไปของปฏิกิริยาระหว่าง acid<sub>1</sub> กับ base<sub>2</sub> ดังนี้



ผลที่ได้ (product) จะต้องมีความเป็นกรดและเบสอ่อนกว่ากรดและเบสที่ทำปฏิกิริยากัน



สำหรับกรดและเบสที่ต่างกันที่จำนวนโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) เรียกรวมและเบสนั้นว่าเป็นคู่กรด-เบส (conjugate pair) ซึ่งกันและกัน เช่น

$\text{Cl}^-$  จะเป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด  $\text{HCl}$

$\text{HCO}_3^-$  จะเป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส  $\text{CO}_3^{2-}$

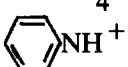

จาก (8.14)  $\text{H}_3\text{O}^+$  จะเป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส  $\text{H}_2\text{O}$

จาก (8.15)  $\text{OH}^-$  จะเป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด  $\text{H}_2\text{O}$

จะเห็นได้ว่าน้ำอาจเป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอน สารที่เป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอนนี้เรียกว่าสารแอมฟิโพรติก (amphiprotic substance)

คำนิยามกรดและเบสตามทฤษฎีของเบรินสเตด-เลารีใช้ได้กว้างขวางกว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียส แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดคือ สามารถใช้ได้กับสารที่ให้และรับโปรตอนได้เท่านั้น

ตัวอย่าง คู่กรด - เบส

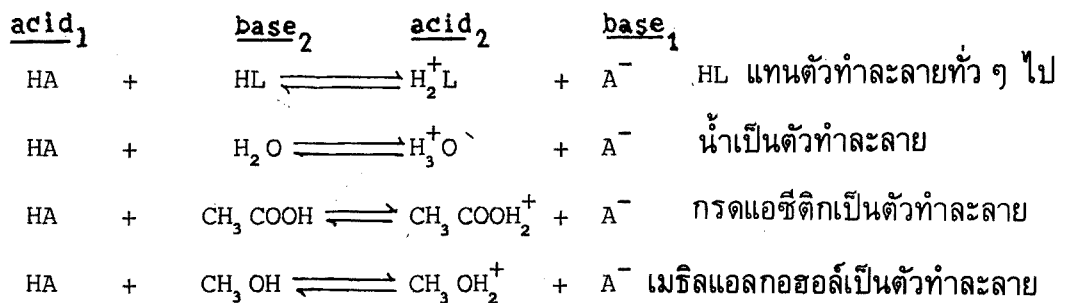
กรด (Acid)	คู่เบส (conjugate base)
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
	
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$

การศึกษาในระดับนี้ทฤษฎีที่ใช้กันมากคือ ทฤษฎีของอาร์เรเนียส (Arrhenius) และเบรินสเตด - เลารี (Brønsted - Lowry)

**การแตกตัวของกรดและเบส (Dissociation of acid and base)**

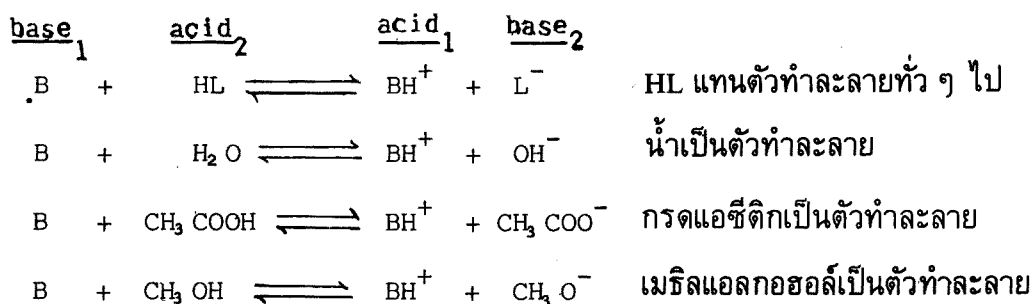
การศึกษาการแตกตัว (dissociation) ของกรดกับเบส คือการศึกษาว่ากรดหรือเบสเมื่อนำมาละลายในตัวทำละลาย (solvent) แล้วจะเกิดการแตกตัวให้โปรตอน หรือรับโปรตอนได้มากน้อยเท่าไร กรดแก่จะสามารถให้โปรตอนได้มากกว่ากรดอ่อน และเบสแก่จะรับโปรตอนได้มากกว่าเบสอ่อน แต่ทั้งนี้การแตกตัวของกรดและเบสจะต้องขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ด้วย

มีตัวทำละลายอยู่หลายตัวที่เป็นแอมฟิโพรติก คือแสดงฤทธิ์ได้ทั้งกรดและเบส เมื่อนำกรด HA ละลายในตัวทำละลาย HL ผลที่เกิดจากการแตกตัวคือปฏิกิริยาของกรด-เบส โดยที่ตัวทำละลายแสดงฤทธิ์เป็นเบสดังนี้



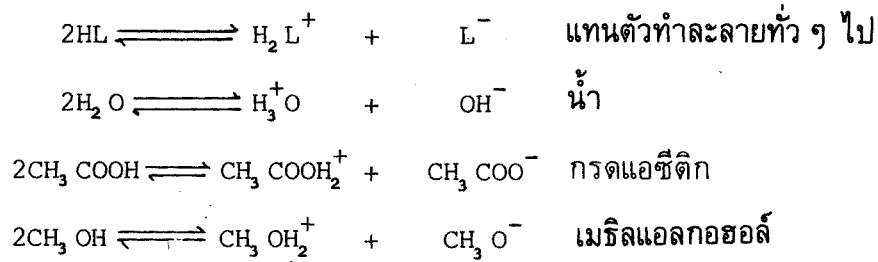
ในแต่ละปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า H<sup>+</sup> ในสารละลายจะถูกล้อมรอบ (solvated) ด้วยตัวทำละลายที่ใช้

เมื่อนำเบสมาละลายในตัวทำละลาย HL, ตัวทำละลายนี้ก็จะแสดงฤทธิ์เป็นกรด



จากตัวอย่างของปฏิกิริยาการแตกตัว (dissociation) ที่ยกมาจะเห็นได้ว่าตัวทำละลายต่าง ๆ เหล่านี้สามารถแสดงได้ทั้งความเป็นกรดและเบส ดังนั้นจึงเรียกตัวทำละลายนี้

ว่าแอมฟิโพรติก ถ้ามีตัวทำละลายที่บริสุทธิ์ (pure solvent) อยู่ มันสามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นเอง (self-dissociation) ซึ่งเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ออโตโปรโตไลซิส (Autoprotolysis)



สมมูลของปฏิกิริยาออโตโปรโตไลซิส เรียกว่าค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซิส (autoprotolysis constant,  $K_s$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของแอกติวิตีของไอออนในตัวทำละลาย

$$K_s = a_{H_2L^+} \times a_{L^-} \quad \dots\dots (8.16)$$

ในกรณีที่ตัวทำละลายนั้นบริสุทธิ์จะได้

$$a_{H_2L^+} = a_{L^-} = \sqrt{K_s} \quad \dots\dots (8.17)$$

เราสามารถให้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอกติวิตีได้ เพราะในตัวทำละลายที่บริสุทธิ์จะมีไอออนอยู่จำนวนน้อย ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าประมาณ 1

$$\therefore K_s = [H_2L^+][L^-] \quad \dots\dots (8.18)$$

ตารางที่ 8.1 ค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลายบางตัว

ตัวทำละลาย	$-\log K_s (pK_s)$
กรดซัลฟิวริก (100%)	3.6
กรดฟอร์มิก	6.2
น้ำ	14.0
กรดแอซีติก	14.5
ดิวเทอเรียมออกไซด์ (heavy water, $D_2O$ )	14.7
เอทิลีนไดอะมีน (Ethylenediamine)	15.3
เมธิลแอลกอฮอล์	16.7
เอทิลแอลกอฮอล์	19.1

ค่าคงที่ของการเกิดไอออนไฮดรอกไซด์ของน้ำ โดยปกติเขียนเป็น  $K_w$

$$K_w = a_{H_3O^+} \times a_{OH^-} \quad \dots\dots(8.19)$$

ที่อุณหภูมิห้องน้ำที่บริสุทธิ์มีค่า  $K_w = 1 \times 10^{-14}$  และ  $a_{H_3O^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$

เมื่อนำกรดมาละลายในน้ำจะทำให้  $a_{H_3O^+}$  เพิ่มขึ้น และถ้านำเบสมาละลายน้ำ  $a_{OH^-}$  จะเพิ่มขึ้น เมื่อมี  $a_{H_3O^+}$  เพิ่มขึ้นปริมาณ  $a_{OH^-}$  จะลดลง เพื่อให้ผลคูณระหว่าง  $a_{H_3O^+}$  และ  $a_{OH^-}$  มีค่าคงที่คือเท่ากับ  $K_w$  ในทำนองเดียวกันถ้ามี  $a_{OH^-}$  เพิ่มขึ้น  $a_{H_3O^+}$  ก็จะลดลงเพื่อให้ผลคูณยังคงมีค่าเท่ากับ  $K_w$

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดหรือเบสไม่มากนัก เราสามารถใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอกติวิตีได้ เพราะค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 นั่นคือ

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \dots\dots(8.20)$$

เนื่องจากความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  หรือ  $[OH^-]$  ในสารละลายจะมีอยู่น้อยเป็นเลขจำนวน  $10^{-x}$  ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการแสดงความเป็นกรดและเบสของสารละลาย จึงนิยมใช้เทอม p- ฟังก์ชันของ  $H_3O^+$  และ  $OH^-$  ซึ่งมีความหมายดังนี้

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \dots\dots(8.21)$$

$$pOH = -\log[OH^-] \quad \dots\dots(8.22)$$

และ

$$pK_w = -\log K_w \quad \dots\dots(8.23)$$

จาก  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  เมื่อนำ  $-\log$  เข้าในสมการทั้งสองข้าง

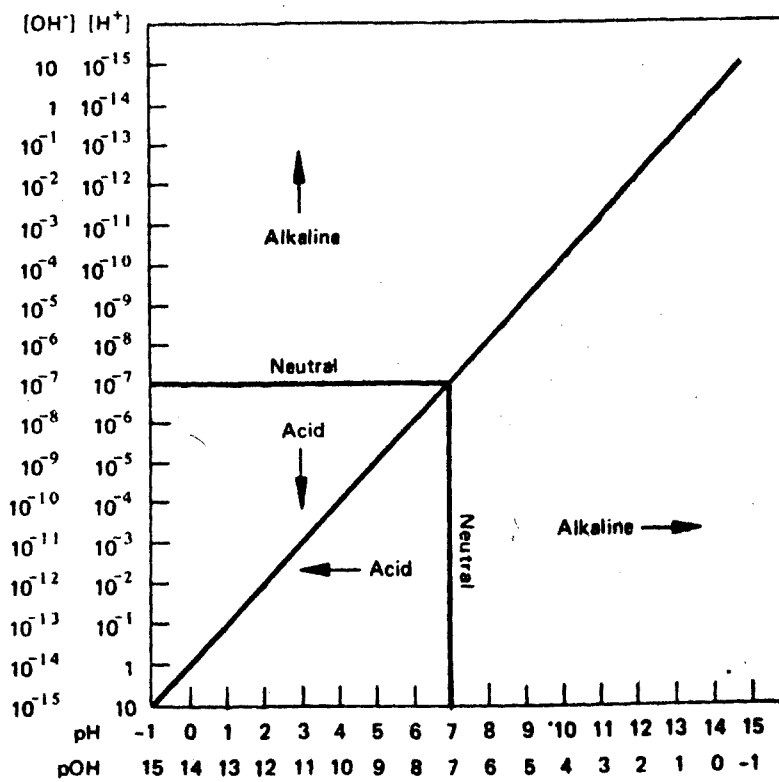
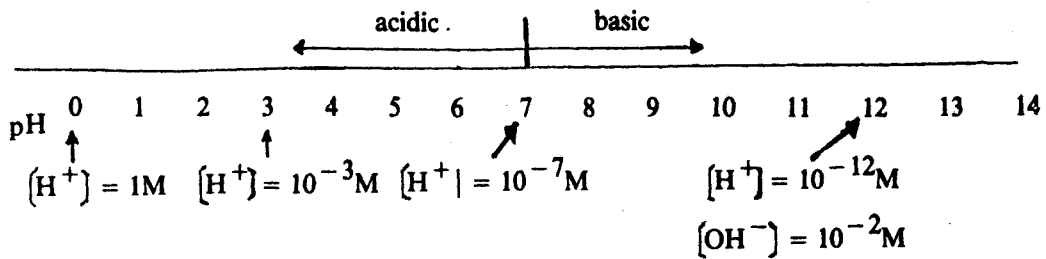
$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH \quad \dots\dots(8.24)$$

นั่นคือ  $pH + pOH = 14 \quad \dots\dots(8.25)$

จากสมการที่ 8.25 แสดงว่า ค่าความเป็นกรดและเบสในสารละลายของน้ำ จะมีค่า pH ได้ตั้งแต่ 0 → 14 ในกรณีที่สารละลายเป็นกลาง pH = 7 ถ้าสารละลายเป็นกรด pH น้อยกว่า 7 และถ้าสารละลายเป็นเบสจะมี pH มากกว่า 7 ดังที่แสดงในตารางที่ 8.2 และรูปที่ 8.1

ตารางที่ 8.2 ตารางแสดงความเป็นกรดและเบส



รูปที่ 8.1 แสดงสเกลของ pH และ pOH

จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงค่า pH ไป 1 หน่วยทำให้ความเข้มข้นเปลี่ยนไป 10 เท่า ถ้า pH 8 เปลี่ยนไปเป็น pH 5 ซึ่ง pH เปลี่ยนไป 3 หน่วย ก็จะทำให้ความเข้มข้นของ  $H^+$  เปลี่ยนไป 1,000 เท่า จาก  $[H_3O^+] = 10^{-8}$  ไปเป็น  $10^{-5}$  ค่า pH สามารถเป็นค่าลบ (-) ได้เรียกว่า Negative pH ค่า pH จะเป็น - เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนสูง ๆ เช่น ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $H_3O^+ = 10M$  แสดงว่าสารละลายนั้นมี  $pH = -1$  ค่าที่ถูกต้องคำนวณจากค่าแอกติวิตี เพราะสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ ค่าแอกติวิตีไม่เท่ากับความเข้มข้น

จากค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) ของตัวทำละลายต่าง ๆ นอกเหนือจากน้ำ ก็สามารถสร้าง pH สเกล ได้เช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น pH สเกลของเอธิลแอลกอฮอล์ ( $pK_s = 19.1$ ) จะมีค่ามาจาก 0  $\rightarrow$  19.1 และที่ pH เป็นกลางจะมีค่าเท่ากับ 9.55 สำหรับค่า  $K_w$ ,  $K_s$  จะเป็นค่าคงที่ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น

ตารางที่ 8.3 ค่า  $K_w$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (°C)	0	10	20	25	30	40	60	80	100
$K_w (\times 10^{-14})$	0.115	0.293	0.681	1.01	1.47	2.92	9.61	23.4	51.3
$pK_w$	14.94	14.53	14.17	14.00	13.83	13.54	13.02	12.63	12.29

### การคำนวณ pH และ pOH ของสารละลาย

ตัวอย่างที่ 8.1 สารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $H_3O^+$  เท่ากับ  $1.5 \times 10^{-2} M$  จะมี pH เท่ากับเท่าไร  
วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 [H_3O^+] &= 1.5 \times 10^{-2} \\
 -\log [H_3O^+] &= -\log 1.5 \times 10^{-2} \\
 &= (-0.18) + 2 \\
 \therefore pH &= 1.82
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.2 pH ของสารละลายชนิดหนึ่งมีค่าเท่ากับ 9.67 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 9.67 \\ -\log[\text{H}_3\text{O}^+] &= 9.67 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-9.67} = 10^{-10} \times 10^{0.33} \\ \therefore [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2.1 \times 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.3 สารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนเท่ากับ  $2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$  จะมี pH เท่ากับเท่าไร

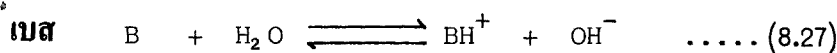
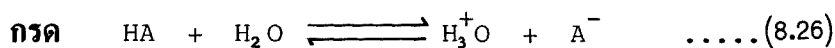
**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 2.7 \times 10^{-5} \\ -\log[\text{OH}^-] &= -\log 2.7 \times 10^{-5} \\ \text{pOH} &= (-0.43) + 5 \\ \text{pOH} &= 4.57 \\ \text{pH} &= 14 - 4.57 \\ &= 9.43 \end{aligned}$$

ในบทนี้จะกล่าวถึงการแตกตัว (dissociation) ของกรดและเบสในตัวทำละลายที่เป็นน้ำเท่านั้น ซึ่งเป็นสารละลายที่เรียกว่า สารละลายเอควีเยส (aqueous solution) สำหรับการในตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำที่เรียกว่า นอนเอควีเยส (nonaqueous solution) จะกล่าวถึงในบทที่ 10 ปกติการแตกตัวของกรดและเบสในตัวทำละลายที่ต่างชนิดกันนั้นจะให้ผลแตกต่างกันออกไป เช่น  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  เมื่อนำมาละลายน้ำให้เป็นสารละลายที่เจือจางสารละลายนี้จะแตกตัวให้  $\text{H}_3\text{O}^+$  ได้หมด (แตกตัวได้ 100%) และกรดเหล่านี้จะมีความแรงเท่ากัน แต่ถ้าใช้ตัวทำละลายอื่น ๆ เช่น กรดแกลซีลแอซีติก กรดเหล่านี้จะให้โปรตอนแก่  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ได้ต่างกัน ความแรงของกรดเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$

กรดแก่หรือเบสแก่เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวได้หมด ดังนั้นความเข้มข้นของโมเลกุลที่ไม่ได้แตกตัวในสารละลายจะไม่มี จึงไม่มีสมดุลของการแตกตัวเกิดขึ้น การคำนวณ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ  $[\text{OH}^-]$  คำนวณจากปริมาณของกรด หรือเบสที่นำมาละลายน้ำ แต่ถ้าเป็นสารละลายของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่ไม่สามารถแตกตัวได้หมด จะเกิดสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นดังนี้





เมื่อการแตกตัวถึงสมดุล (equilibrium) ค่าคงที่ที่จุดสมดุลเรียกว่าค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant,  $K_d$ )

จาก (8.26) ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดจะเขียนเป็น  $K_a$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots(8.28)$$

จาก (8.27) ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสจะเขียนเป็น  $K_b$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \dots\dots(8.29)$$

สำหรับค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้นเป็นค่าคงที่เฉพาะกรดและเบสตัวหนึ่ง ๆ เท่านั้น โดยที่ค่าคงที่นี้จะขึ้นอยู่กับ

1) ธรรมชาติของตัวทำละลาย (Nature of the solvent) ตัวทำละลายที่ต่างกันก็จะมีผลทำให้การแตกตัวของกรดและเบสเกิดขึ้นแตกต่างกันดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของตัวทำละลาย สำหรับน้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ดังนั้นกรดและเบสจึงแตกตัวในน้ำได้ดีกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ด้วย

2) อุณหภูมิ (Temperature) ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นการแตกตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้น

3) ความแรงของไอออน (Ionic strength,  $\mu$ ) โดยที่  $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$  การแตกตัวของกรดและเบสจะเพิ่มขึ้น เมื่อค่าความแรงของไอออนสูงขึ้น

### 1. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหนึ่งโปรตอน และเบสที่สมมูลกับกรดหนึ่งโปรตอน

การคำนวณค่าความเป็นกรดและเบส (pH) ของสารละลายที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้เป็นสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งการคำนวณมีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดหรือเบสว่าเป็นกรดหรือเบสชนิดใด การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่จะต่างไปจากการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน

#### 1.1 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่สามารถคำนวณได้สะดวกและง่ายกว่าการคำนวณอื่น ๆ เพราะสารละลายของกรดแก่และเบสแก่จะเกิดการแตกตัว

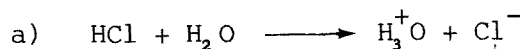
ได้หมด และถ้าหากว่าสารละลายมีความเข้มข้นไม่มากนัก แอคติวิตีของ  $H_3O^+$  จะมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรดที่ใช้

ตัวอย่างที่ 8.4 จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.00150 F HCl

b) 1.000 ลบ.ดม.ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.1000 กรัมของ HCl

วิธีทำ



HCl แยกตัวหมด 100 %

$$\therefore [H_3O^+] = 0.00150 \text{ F}$$

$$= 1.5 \times 10^{-3}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log 1.5 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.82$$

$$b) \quad \text{จำนวนโมลของ HCl} = 0.1000 \times \frac{1}{36.46}$$

$$= 0.00274 \quad \text{โมล}$$

สารละลายของ HCl นี้อยู่ในสารละลาย 1 ลบ.ดม.

$$\text{ความเข้มข้นของ HCl} = 0.00274 \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.00274 \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

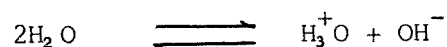
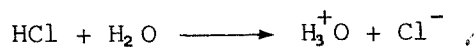
$$= 2.74 \times 10^{-3} \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log 2.74 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.56$$

ตัวอย่างที่ 8.5 จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M HCl}$

วิธีทำ



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

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ทั้งหมด} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่มาจาก HCl} + x \\ &= (1.00 \times 10^{-7} + x) \end{aligned}$$

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

$$\therefore (1.00 \times 10^{-7} + x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1.00 \times 10^{-7}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$x = \frac{-1.00 \times 10^{-7} \pm \sqrt{1.0 \times 10^{-14} + 4(1.0 \times 10^{-14})}}{2} \quad (1)$$

$$= 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ ทั้งหมด} &= 1.00 \times 10^{-7} + 6.2 \times 10^{-8} \\ &= 1.62 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log 1.62 \times 10^{-7}$$

$$= 7 - 0.21$$

$$= 6.79$$

$$\text{pOH} = 14 - 6.79$$

$$= 7.21$$

หรือคำนวณ pOH จากค่า  $[\text{OH}^-] = x = 6.2 \times 10^{-8}$

$$\text{pOH} = -\log 6.2 \times 10^{-8}$$

$$= 8 - 0.79$$

$$= 7.21$$

(1) การแก้สมการจากรูปสมการ quadratic คือ  $ax^2 + bx + c = 0$  สามารถหาค่า  $x$  ได้จาก

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

ตัวอย่างที่ 8.6 จงคำนวณหา  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH และ pOH ของสารละลาย 0.0080 M HCl

วิธีทำ HCl เป็นกรดแก่จะแตกตัวได้หมด 100%

$$[H_3O^+] = 0.0080 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} -\log[H_3O^+] &= -\log 0.0080 = -\log 8.0 \times 10^{-3} \\ &= -\log 8 - \log 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2.10$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{K_w}{[H_3O^+]} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0080} = 1.26 \times 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

$$-\log [OH^-] = -\log 1.26 \times 10^{-12}$$

$$\text{pOH} = 11.90$$

ทดสอบว่า  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  หรือไม่

$$\text{pH} + \text{pOH} = 2.10 + 11.90$$

$$= 14$$

ตัวอย่างที่ 8.7 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 4.72  
วิธีทำ

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= 10^{-4.72} \\ &= 10^{-5} \times 10^{0.28} \end{aligned}$$

$$[H_3O^+] = 1.91 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 8.8 จงคำนวณหา pOH และ pH ของสารละลาย NaOH เข้มข้น  $5.0 \times 10^{-2}$  M  
วิธีทำ

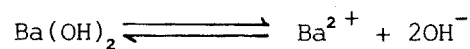
$$[OH^-] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 5.0 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 - 0.70 \\
 &= 1.30 \\
 \text{pH} &= 14 - 1.30 \\
 &= 12.70
 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 8.9** จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.0023 M ของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์

**วิธีทำ**



$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.0023 \text{ M}$$

$$= 4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 4.6 \times 10^{-3}$$

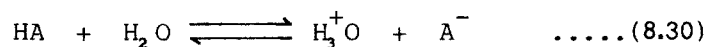
$$= 2.34$$

$$\text{pH} = 14 - 2.34$$

$$= 11.66$$

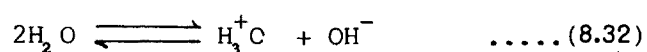
### 1.2 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนหรือเบสอ่อน

การหาความเข้มข้น  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จากสารละลายของกรดอ่อนและเบสอ่อน หาได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้น  
กรดอ่อน ถ้านำกรดอ่อน HA มาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวดังนี้



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots(8.31)$$

ในสารละลายของกรดอ่อนนั้นนอกจากปฏิกิริยาการแตกตัวของกรดแล้วยังเกิดอโตโปรโตไลซิสของน้ำด้วย



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots(8.33)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots (8.34)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots\dots (8.35)$$

ความเข้มข้นของกรด  $[\text{HA}]$  เริ่มต้นจะเท่ากับ  $[\text{HA}]$  ที่เหลืออยู่ร่วมกับ  $\text{HA}$  ที่แตกตัวไป (ซึ่งเท่ากับ  $[\text{A}^-]$ )

จากสมการ (8.31), (8.33), (8.34), (8.35) จะเห็นได้ว่ามีตัวไม่ทราบค่าอยู่ 4 ค่าคือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{A}^-]$  และ  $[\text{HA}]$  เมื่อมีสมการอยู่ 4 สมการ ก็สามารถหาค่าของตัวที่ไม่ทราบค่าแต่ละตัวได้

เพื่อให้การคำนวณสะดวกและง่ายขึ้นโดยที่ผลของการคำนวณไม่ผิดพลาดสามารถใช้วิธีของการประมาณค่าได้ดังนี้

จาก (8.34)  $[\text{OH}^-]$  จะมีค่าน้อยกว่า  $[\text{A}^-]$  อยู่มาก ๆ เพราะ  $[\text{OH}^-]$  มาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับการแตกตัวของกรด หรือการแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $\text{OH}^-$  น้อยกว่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่มาจากการแตกตัวของกรด

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{A}^-] = x \quad \dots\dots (8.36)$$

แทนค่า (8.36) ลงใน (8.35)

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + x \quad \dots\dots (8.37)$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x \quad \dots\dots (8.38)$$

แทนค่า (8.36) และ (8.38) ลงใน (8.31)

$$K_a = \frac{x^2}{C_{\text{HA}} - x} \quad \dots\dots (8.39)$$

$$K_a \times C_{\text{HA}} - xK_a = x^2$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2} \quad \dots\dots (8.40)$$

จากสมการ (8.39) เมื่อกรดที่ใช้เป็นกรดอ่อนมาก ๆ การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อยมาก ความเข้มข้นของกรดที่ไม่ได้แตกตัว (HA) จะไม่ต่างจากความเข้มข้นเริ่มต้นมากนัก หรือค่า  $x$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{HA}$

$$[HA] \cong C_{HA} \quad \text{เมื่อ } x \ll C_{HA}$$

จากสมการ (8.39) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{x^2}{C_{HA}} \quad \dots\dots (8.41)$$

$$\text{หรือ } x = \sqrt{K_a \times C_{HA}} \quad \dots\dots (8.42)$$

ความผิดพลาดจากการคำนวณโดยใช้หลักการต่าง ๆ ที่กล่าวมา เพื่อให้  $x = \sqrt{K_a C_{HA}}$  นั้น จะมีค่ามากเมื่อความเข้มข้นของ  $C_{HA}$  มีค่าน้อย และเมื่อ  $K_a$  มีค่ามาก ดังที่แสดงในตารางที่ 8.4

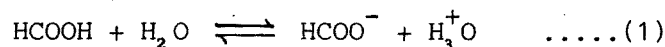
ตารางที่ 8.4 ตารางแสดงความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากการใช้สมมติฐานที่ว่า  $[H_3O^+]$  น้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{HA}$  ในสมการ (8.39)

$K_a$	$C_{HA}$	$x = H_3O^+$ ตัดค่า $x$ ออก	$x = H_3O^+$ โดยคำนวณละเอียด	เปอร์เซ็นต์ ความผิดพลาด
$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$0.1 \times 10^{-4}$	very large
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$0.92 \times 10^{-3}$	244
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-2}$	$2.70 \times 10^{-2}$	15
$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$0.92 \times 10^{-5}$	244
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$2.70 \times 10^{-4}$	15
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$3.11 \times 10^{-3}$	1.6
$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-6}$	1.5
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$	1.6
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-4}$	0.0

ในการคำนวณเพื่อให้แน่ใจว่าค่า  $x$  หรือ  $H_3O^+$  ที่หามาได้ถูกต้องเพียงพอ คือ มีความผิดพลาดอยู่ในช่วงที่พอใจ ต้องนำค่า  $x$  ที่หามาได้จากสมการ (8.42) เปรียบเทียบกับค่า  $C_{HA}$  ถ้าค่า  $x$  ห่างจากค่า  $C_{HA}$  มากเกิน  $10^3$  เท่า ก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานนี้ใช้ได้

ตัวอย่างที่ 8.10 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $(H_3O^+)$  ของกรดฟอร์มิกที่เข้มข้น  $4.00 \times 10^{-2} F$  ( $K_a = 1.74 \times 10^{-4}$ )

วิธีทำ



$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} \quad \dots\dots(2)$$

ในการคำนวณให้ใช้สมมติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำให้  $H_3O^+$  น้อยกว่า  $H_3O^+$  ที่มาจากการแตกตัวของกรด ดังนั้นถ้ากรดแตกตัวให้  $H_3O^+ = x, HCOO^-$  ก็จะมีค่าเท่ากับ  $x$  ด้วย

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] = x \quad \dots\dots(3)$$

จำนวนความเข้มข้นของกรดที่เหลือที่ไม่แตกตัวคือ

$$C_{HCOOH} = 4.00 \times 10^{-2} - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3), (4) ลงในสมการ (2)

$$K_a = \frac{x^2}{4.00 \times 10^{-2} - x} \quad \dots\dots(5)$$

ถ้าใช้สมมติฐานว่าค่า  $x$  น้อยมากเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของกรด จะได้ว่า

$$1.74 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{4.00 \times 10^{-2}}$$

$$x = 1.74 \times 10^{-4} \times 4.00 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 2.64 \times 10^{-3}$$

คำตอบที่ได้  $x = 2.64 \times 10^{-3}$  เมื่อนำมาเทียบกับค่า  $C_{HCOOH} = 4.0 \times 10^{-2}$  จะเห็นได้ว่า มีค่าประมาณ 7% ของค่า  $C_{HCOOH}$  ซึ่งจะเป็นค่าสูงสุดของความผิดพลาดของ  $x$  ที่จะเป็นไปได้ ถ้าต้องการค่าที่แน่นอนกว่าก็ทำได้โดยการแก้สมการโดยละเอียดจะได้ค่า  $x = 2.55 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม.

$$1.74 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{4 \times 10^{-2} - x}$$



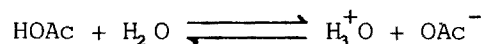
$$1.74 \times 10^{-4} \times 4 \times 10^{-2} - 1.74 \times 10^{-4} x = x^2$$

$$x^2 + 1.74 \times 10^{-4} x - 6.96 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1.74 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1.74 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1 \times 6.96 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$= 2.55 \times 10^{-3}$$

ตัวอย่างที่ 8.11 จงคำนวณหาค่า pH และ pOH ของ  $1.00 \times 10^{-3}$  M ของกรดน้ำส้ม  
วิธีทำ



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำจะได้

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

$$\therefore \frac{x^2}{(1.00 \times 10^{-3} - x)} = 1.75 \times 10^{-5}$$

x น้อยมากเมื่อเทียบกับ  $1.00 \times 10^{-3}$

$$\frac{x^2}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 1.32 \times 10^{-4}$$

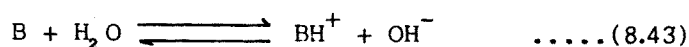
$$\text{pH} = -\log 1.32 \times 10^{-4}$$

$$= 3.88$$

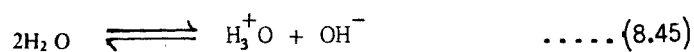
$$\text{pOH} = 14 - 3.88$$

$$= 10.12$$

เบสอ่อน วิธีการคำนวณคล้ายคลึงกับกรดอ่อน สารที่เป็นเบสอ่อนจะมีอยู่จำนวนไม่กี่ตัว เช่น แอมโมเนีย และสารอินทรีย์จำพวกอะมีนต่าง ๆ เมื่อนำเบสมาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวดังนี้



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \dots\dots(8.44)$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.46)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.47)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$[\text{C}_B] = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad \dots\dots (8.48)$$

เมื่อมีค่าที่ไม่ทราบ 4 ค่า และสมการ 4 สมการคือ (8.44), (8.46), (8.47) และ (8.48) ก็สามารถคำนวณหาค่าที่ไม่ทราบแต่ละค่าได้ แต่เพื่อความสะดวกและง่ายในการคำนวณ ควรใช้สมมติฐานที่ว่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ซึ่งได้มาจากการแตกตัวของน้ำจะน้อยกว่า  $[\text{BH}^+]$  ที่มาจากการแตกตัวของเบสอยู่มาก ดังนั้นไม่ต้องคำนึงถึง  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

จาก (8.47)

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = y \quad \dots\dots (8.49)$$

จาก (8.48) จะได้ว่า

$$[\text{B}] = \text{C}_B - y \quad \dots\dots (8.50)$$

แทน (8.49), (8.50) ลงใน (8.44)

$$K_b = \frac{y^2}{\text{C}_B - y} \quad \dots\dots (8.51)$$

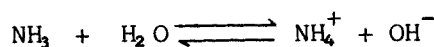
เนื่องจาก B เป็นเบสอ่อน การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อย ดังนั้น y จะน้อยกว่า  $\text{C}_B$  อยู่มาก (ใช้สมมติฐานเช่นเดียวกับกรดอ่อน) ดังนั้นสมการ (8.51) คือ

$$K_b = \frac{y^2}{\text{C}_B} \quad \dots\dots (8.52)$$

หรือ 
$$y = \sqrt{K_b \text{C}_B} \quad \dots\dots (8.53)$$

**ตัวอย่างที่ 8.12** ค่าคงที่ของการแตกตัวของแอมโมเนีย ( $K_b$ ) มีค่าเท่ากับ  $1.86 \times 10^{-5}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M NH}_3$

**วิธีทำ**



$$(1.00 \times 10^{-3} - y) \qquad y \qquad y$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.86 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ จะได้  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = y$

แสดงว่า  $\text{NH}_3$  ที่เหลือ  $= 1.00 \times 10^{-3} - y$

$$\frac{y^2}{(1.00 \times 10^{-3} - y)} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$y^2 + 1.86 \times 10^{-5} y - 1.86 \times 10^{-8} = 0$$

$$y = \frac{-1.86 \times 10^{-5} \pm \sqrt{3.46 \times 10^{-10} + 7.44 \times 10^{-8}}}{2}$$

$$y = 1.27 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log 1.27 \times 10^{-4}$$

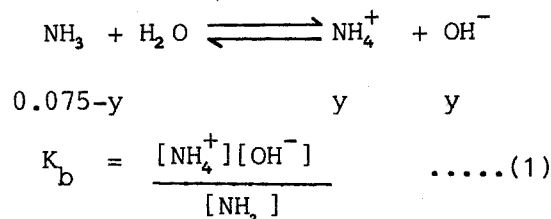
$$= 3.9$$

$$\text{pH} = 14 - 3.9$$

$$= 10.1$$

ตัวอย่างที่ 8.13 จงคำนวณหา pH ของสารละลายของ  $0.075 \text{ F NH}_3$   $K_b = 1.86 \times 10^{-5}$

วิธีทำ



เมื่อใช้สมมุติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{OH}^-]$  น้อยมาก เมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่ได้จากการแตกตัวของเบสดังนั้น

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = y \quad \dots\dots(2)$$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  แยกตัวให้  $[\text{NH}_4^+]$  และ  $[\text{OH}^-]$  เท่ากับ  $y$  แสดงว่า  $[\text{NH}_3]$  ที่เหลือเท่ากับ  $0.075 - y$

$$1.86 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0.075 - y}$$

$y$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $0.075$

$$y^2 = 7.5 \times 10^{-2} \times 1.86 \times 10^{-5}$$

$$= 13.95 \times 10^{-7}$$

$$y = 1.18 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

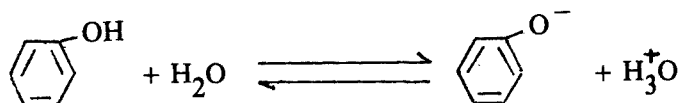
นั่นคือ  $[\text{OH}^-] = 1.18 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม.

พิจารณาเปรียบเทียบค่า  $[\text{OH}^-]$  ที่ได้  $= 1.18 \times 10^{-3}$  กับค่า  $[\text{NH}_3] = 7.5 \times 10^{-2}$  จะเห็นว่าค่า  $[\text{OH}^-]$  เป็น 2% ของค่า  $[\text{NH}_3]$  ซึ่งค่า 2% นี้จะเป็นความผิดพลาดมากที่สุดของ  $[\text{OH}^-]$  ที่หาได้ ถ้าพิจารณาแล้วว่าคำตอบที่ผิดพลาด 2% ยังอยู่ในขอบข่ายที่ใช้ได้ การคำนวณโดยวิธีนี้ก็ถือได้ว่าผลที่ถูกต้องพอใช้ได้

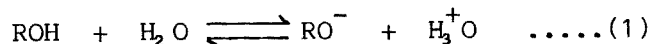
### 1.3 การคำนวณ pH ของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมากๆ หรือเบสอ่อนมากๆ (Calculation of the pH of dilute solutions of very weak acids and very weak bases)

ในการคำนวณหา pH ของสารละลาย กรดอ่อนจะใช้ข้อสมมุติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำน้อยมากจนไม่นำมาคิด แต่สำหรับในกรณีของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมากๆ จะใช้สมมุติฐานนี้ไม่ได้ จะต้องนำการแตกตัวของน้ำมาคิดด้วย ตัวอย่างที่ 8.14 จงคำนวณหา pH ของ  $5 \times 10^{-5}$  F ของสารละลายฟีนอล ( $K_a = 1.05 \times 10^{-10}$ )

วิธีทำ



ใช้ ROH แทนฟีนอล



$$K_a = 1.05 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} \quad \dots\dots(2)$$

ลองพิจารณาการคำนวณแบบกรดอ่อนโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ (ข้อ 1.2)

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{RO}^-] = x \\ [\text{ROH}] &= 5 \times 10^{-5} - x \\ \frac{x^2}{5 \times 10^{-5} - x} &= 1.05 \times 10^{-10} \\ \frac{x^2}{5 \times 10^{-5}} &= 1.05 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.25 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

การคำนวณโดยพิจารณาการแตกตัวของน้ำ (ไม่ตัด  $\text{OH}^-$  ทิ้ง)  
สมการประจุสมดุล

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{RO}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{RO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(4)$$

$$= \text{H}_3\text{O}^+ - K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots\dots(5)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{\text{ROH}} = [\text{ROH}] + [\text{RO}^-] \quad \dots\dots(6)$$

$$5 \times 10^{-5} = [\text{ROH}] + [\text{RO}^-] \quad \dots\dots(7)$$

เนื่องจาก ROH เป็นกรดอ่อนมาก ดังนั้น  $[\text{RO}^-]$  ที่ได้จากการแตกตัวจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[\text{ROH}]$  ที่มีเหลืออยู่

$$\therefore [\text{ROH}] \cong 5 \times 10^{-5} \quad \dots\dots(8)$$

แทนค่า (5), (8) ลงในสมการ (2)

$$1.05 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\{[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]\}}{5 \times 10^{-5}} \quad \dots\dots(9)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w = 5.25 \times 10^{-15}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(5.25 \times 10^{-15}) + (1 \times 10^{-14})}$$

$$= 1.23 \times 10^{-7}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1.23 \times 10^{-7}$$

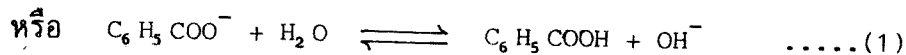
$$\text{pH} = 6.91$$

เปรียบเทียบค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่คำนวณได้ เมื่อคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำได้ค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.25 \times 10^{-8}$  โมลต่อลบ.ดม. แต่ถ้าคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วยปรากฏว่าได้ค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.23 \times 10^{-7}$  โมลต่อลบ.ดม. ซึ่งจะเป็นค่าที่ถูกต้องกว่า ตัวอย่างที่ 8.15 จงคำนวณหา pH ของ  $2.00 \times 10^{-5}$  F โซเดียมเบนโซเอต<sup>(2)</sup> ( $K_b = 1.59 \times 10^{-10}$ )

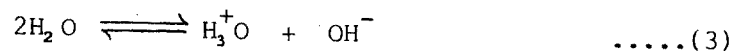
**วิธีทำ**



(2) โซเดียมเบนโซเอต เป็นเกลือของกรดอ่อนเบนโซอิก เมื่อละลายน้ำแล้วเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้  $\text{OH}^-$  น้อยจึงมีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนมาก ๆ เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นควรดูข้อ 1.4 ประกอบด้วย



$$K_b' = 1.59 \times 10^{-10} = \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} \dots\dots(2)$$



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \dots\dots(4)$$

**พิจารณาการคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำก่อน**

$$[C_6H_5COOH] = [OH^-] = y$$

$$[C_6H_5COO^-] = 2.00 \times 10^{-5} - y$$

$$\frac{y^2}{2.00 \times 10^{-5} - y} = 1.59 \times 10^{-10}$$

$$y^2 = 1.59 \times 10^{-10} \times 2.00 \times 10^{-5}$$

$$y = 5.64 \times 10^{-8} = [OH^-]$$

$$pOH = 7.25$$

$$pH = 14 - 7.25$$

$$= 6.75$$

**พิจารณาการคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย (ไม่ตัด  $[H_3O^+]$ ทิ้ง)  
สมการประจุสมดุล**

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = [Na^+] + [H_3O^+] \dots\dots(5)$$

$$[Na^+] = \text{โซเดียมเบนโซเอท เริ่มตน}$$

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = 2.00 \times 10^{-5} + [H_3O^+] \dots\dots(6)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$2.00 \times 10^{-5} = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \dots\dots(7)$$

เนื่องจากเป็นเบสอ่อนมาก ๆ ดังนั้นการแตกตัวให้  $C_6H_5COOH$  มีน้อยมาก

$$\therefore [C_6H_5COO^-] \cong 2.00 \times 10^{-5} \dots\dots(8)$$

$$(6)+(7)$$

$$[\text{OH}^-] - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots\dots(9)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots\dots(10)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{[\text{OH}^-] - K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \dots\dots(11)$$

แทน (8), (11) ลงใน (2)

$$1.59 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-] \left[ \frac{[\text{OH}^-] - K_w}{[\text{OH}^-]} \right]}{2.00 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-]^2 - K_w = 3.18 \times 10^{-15}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{3.18 \times 10^{-15} + 1 \times 10^{-14}}$$

$$= 1.15 \times 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = 6.94$$

$$\text{pH} = 14 - 6.94 = 7.06$$

#### 1.4 การคำนวณ pH ของสารละลาย เกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน

เกลือของกรดอ่อน คือ คู่เบสของกรดอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น  $\text{CH}_3\text{COONa}$

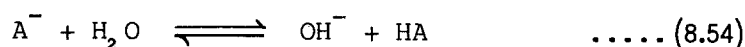
เกลือของเบสอ่อน คือ คู่กรดของเบสอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น  $\text{NH}_4\text{Cl}$

ปรากฏว่าเมื่อนำเกลือของกรดอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) กับกรดอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak acid) และเมื่อนำเกลือของเบสอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำให้ไฮโดรเนียมไอออน [ $\text{H}_3\text{O}^+$ ] กับเบสอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak base) ถ้าเกลือที่ใช้เป็นเกลือของกรดอ่อนมาก ๆ แอนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของเกลือนั้นจะเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี เกลือนั้นก็จะเป็นเบสที่แก่กว่าเกลือที่มาจากกรดที่แก่กว่า และถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อนมาก ๆ ก็จะเป็นกรดที่แก่กว่าเกลือที่มาจากเบสแก่ด้วย

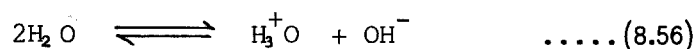
ค่าสมมูลที่คงที่ของคู่เบสของกรดอ่อนคือ  $K_b$  (หมายถึงสมมูลของเกลือของกรดอ่อน ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) แล้วให้  $\text{OH}^-$  หนังสือบางเล่มใช้  $K_b$  เพราะ เกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นเบสนั่นเอง สำหรับค่าสมมูลที่คงที่ของคู่กรดของเบสอ่อนคือ  $K_a$  (หมายถึงสมมูลของเกลือของเบสอ่อน ซึ่งเกิดปฏิกิริยา

กับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำแล้วให้  $\text{H}_3\text{O}^+$  หนังสือบางเล่มใช้  $K_a$  เพราะเกลือของเบสอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรดนั่นเอง)

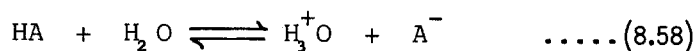
พิจารณาเกลือของกรดอ่อน  $\text{NaA}$  เกลือของไฮเดียมเมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{A}^-$  ซึ่ง  $\text{A}^-$  จะเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ดังนี้



$$K_{b'} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots (2)$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.57)$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots (8.59)$$

$$(8.57) \div (8.59)$$

$$\frac{K_w}{K_a} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]} \quad \dots\dots (7)$$

$$= \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots (8.61)$$

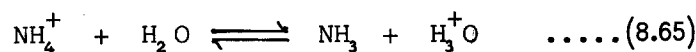
$$(8.55) = (8.61)$$

$$\therefore K_{b'} = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots\dots (8.62)$$

$$K_a K_{b'} = K_w \quad \dots\dots (8.63)$$

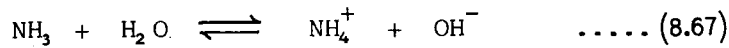
หรือ  $K_a K_b = K_w \quad \dots\dots (8.64)$

พิจารณาเกลือของเบสอ่อน  $\text{NH}_4\text{Cl}$



$$K_{a'} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots (8.66)$$





$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots (8.68)$$

$$(8.57) \div (8.68)$$

$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_b} &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots (8.69) \end{aligned}$$

$$(8.66) = (8.69)$$

$$\therefore K_a' = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots\dots (8.70)$$

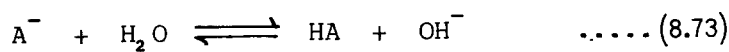
$$K_a' K_b = K_w \quad \dots\dots (8.71)$$

$$\text{หรือ } K_a K_b = K_w \quad \dots\dots (8.72)$$

จากสมการ (8.64) และ (8.72) สรุปได้ว่าค่าคงที่ของสมดุล ( $K_a, K_b$ ) ของกรดและเบสที่เป็นคู่กรด-เบส ซึ่งกันและกันคูณกันจะมีค่าเท่ากับ  $K_w$  เสมอ

### การคำนวณ

เมื่อพิจารณาเกลือของกรดอ่อนที่ละลายน้ำได้ NaA



$$K_b' = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots (8.74)$$

### สมการของมวลสมดุล

$$C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots\dots (8.75)$$

### สมการของประจุสมดุล

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots (8.76)$$

ความเข้มข้นของ  $[Na^+]$  จะเท่ากับความเข้มข้นของ NaA เริ่มต้น

$$C_{NaA} + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \dots (8.77)$$

(8.75) - (8.77)

$$-[H_3O^+] = [HA] - [OH^-] \quad \dots (8.78)$$

$$[HA] = [OH^-] - [H_3O^+] \quad \dots (8.79)$$

$[H_3O^+]$  จะมาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยกว่า  $[OH^-]$  ที่มาจากการแยกสลายตัวของเกลือของกรดอ่อนอยู่มาก ดังนั้น  $[H_3O^+]$  ไม่ต้องนำมาคิด

$$[HA] = [OH^-] = y \quad \dots (8.80)$$

จากสมการ (8.75)

$$[A^-] = C_{NaA} - [HA] \quad \dots (8.81)$$

$$[A^-] = C_{NaA} - y \quad \dots (8.82)$$

แทน (8.80) และ (8.82) ลงใน (8.74)

$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA} - y} \quad \dots (8.83)$$

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาแยกสลายตัวของน้ำของเกลือของกรดอ่อน ( $K_b'$ ) จะคล้ายสมการของ  $K_a$  หรือ  $K_b$  ของกรดอ่อนและเบสอ่อน ถ้า  $\frac{K_w}{K_a}$  หรือ  $\frac{K_w}{K_b}$  มีค่าน้อย และ  $C_{NaA}$  มีค่ามาก  $y$  ก็จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{NaA}$  สมการ (8.83) จะมีค่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA}} \quad \dots (8.84)$$

$$y = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{NaA}} \quad \dots (8.85)$$

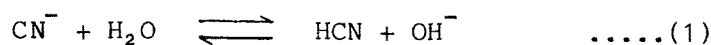
ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อน  $NH_4Cl$  จะได้

$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C_{NH_4Cl} - x}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{NH_4Cl}} \quad \dots (8.86)$$

ตัวอย่างที่ 8.16 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 F NaCN  $\text{CN}^-$  เป็นคู่เบสของกรด HCN ( $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$ )

วิธีทำ



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad \dots\dots(2)$$

เมื่อพิจารณาว่าการแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  น้อยมาก เมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำของกรด HCN

แสดงว่า

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = y \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{CN}^-] = 0.100 - y \quad \dots\dots(4)$$

แทนค่าลงใน (2)

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{0.100 - y} \quad \dots\dots(5)$$

$$y \ll 0.100$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} = \frac{y^2}{0.100}$$

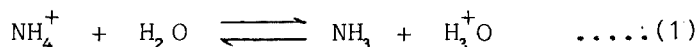
$$y = [\text{OH}^-] = 6.9 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$\text{pOH} = -\log 6.9 \times 10^{-4} = 3.16$$

$$\text{pH} = 14 - 3.16 = 10.84$$

ตัวอย่างที่ 8.17 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.200F  $\text{NH}_4\text{Cl}$

วิธีทำ



$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots(2)$$

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ เพราะว่ามันน้อยมากเมื่อเทียบกับการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำจะได้

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.200 - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{0.200 - x}$$

$$x \ll 0.200$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0.200}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.14 \times 10^{-5}$$

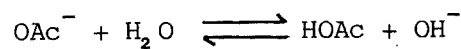
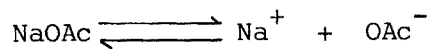
$$\text{pH} = -\log 1.14 \times 10^{-5}$$

$$= 4.94$$

ตัวอย่างที่ 8.18 จงคำนวณหา pH ของ 0.10 M โซเดียมแอซีเตต (NaOAc)

$$K_a \text{HOAc} = 1.75 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ.



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

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[\text{HOAc}] = [\text{OH}^-] = y$$

$$[\text{OAc}^-] = 0.10 - y \quad y \ll 0.1$$

$$\approx 0.10$$

$$K_b' = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{y^2}{0.10}$$

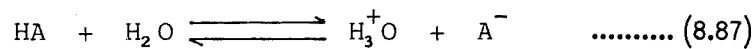
$$y^2 = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times 0.1$$

\*

$$\begin{aligned}
 y = [\text{OH}^-] &= 7.6 \times 10^{-6} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1 \times 10^{-14}}{7.6 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ M} \\
 \text{pH} &= -\log 1.3 \times 10^{-9} \\
 &= 9 - 0.11 \\
 &= 8.89
 \end{aligned}$$

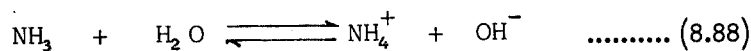
**1.5 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน หรือ เบสอ่อนผสมกับเกลือของเบสอ่อน**

เมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อนนั้น จะทำให้จำนวน  $\text{H}_3\text{O}^+$  ของกรดอ่อนนั้นลดลงตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) เช่นสารละลายของกรด HA



ถ้าเติมเกลือของกรดอ่อน NaA ลงไปก็เท่ากับเพิ่ม  $[\text{A}^-]$  จึงทำให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ลดลงเพื่อรักษาสสมดุล

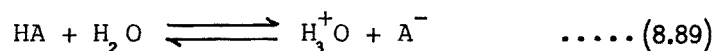
ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นสารละลายเบสอ่อน  $\text{NH}_3$



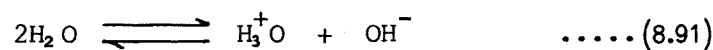
เมื่อเติมเกลือของเบสอ่อน  $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{NH}_4^+)$  ปรากฏว่า  $[\text{OH}^-]$  จะลดลง การเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อน หรือเติมเกลือของเบสอ่อนลงในเบสอ่อนจะทำให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $[\text{OH}^-]$  ลดลง เมื่อการเปลี่ยนแปลงดำเนินไปถึงจุดสมดุลแล้วสามารถคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านี้ได้ ซึ่งสารละลายนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ดูรายละเอียดข้อ 2)

**พิจารณาการคำนวณสารละลายกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน**

กรดอ่อน HA มีความเข้มข้น  $C_{\text{HA}}$  ผสมอยู่กับเกลือของกรดอ่อนที่มีความเข้มข้น  $C_{\text{NaA}}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots (8.90)$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots (8.92)$$

**สมการมวลสมดุล**

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

$$C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots (8.93)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots (8.94)$$

$[\text{Na}^+]$  จะมาจากการแตกตัวของ  $C_{\text{NaA}}$  ทั้งหมด

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots (8.95)$$

สมการ (8.93) – (8.95)

$$C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] - [\text{OH}^-] \quad \dots (8.96)$$

พิจารณา  $[\text{OH}^-]$  จะเห็นได้ว่ามาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นตัวอื่น ๆ ดังนั้น  $[\text{OH}^-]$  ตัดทิ้งได้

ให้  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$

จาก (8.95)  $[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + x \quad \dots (8.97)$

จาก (8.96)  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x \quad \dots (8.98)$

แทนค่า (8.97) และ (8.98) ลงใน (8.90)

$$K_a = x \cdot \frac{[C_{\text{NaA}} + x]}{[C_{\text{HA}} - x]} \quad \dots (8.99)$$

โดยปกติแล้ว  $x$  หรือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{NaA}}$  และ  $C_{\text{HA}}$  ซึ่งค่า  $x$  สามารถตัดทิ้งได้

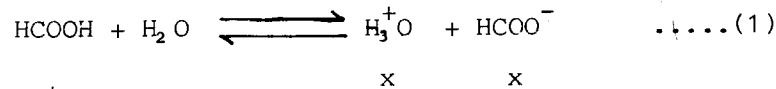
$$K_a = \frac{x \cdot C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \quad \dots (8.100)$$

$$x = \frac{K_a \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}} \quad \dots (8.101)$$

จากสมการ (8.101) จะเห็นว่าค่า  $x$  จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $C_{HA}/C_{NaA}$  ดังนั้นไม่ว่าสารละลายจะเจือจางหรือเข้มข้นจะไม่มีผลต่อ  $[H_3O^+]$

ตัวอย่างที่ 8.19 จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมระหว่าง 0.040 F ของกรดฟอร์มิก และ 0.100F ของโซเดียมฟอร์มเมต ( $K_a \text{HCOOH} = 1.74 \times 10^{-4}$ )

วิธีทำ



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

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$\begin{aligned} \text{ให้ } [\text{H}_3\text{O}^+] &= x \\ [\text{HCOO}^-] &= C_{\text{HCOONa}^+} X \quad \dots (3) \end{aligned}$$

$$[\text{HCOOH}] = C_{\text{HCOOH}^-} X \quad \dots (4)$$

แทน (3), (4) ลงใน (2)

$$\begin{aligned} 1.74 \times 10^{-4} &= \frac{x \cdot (C_{\text{HCOONa}^+} + x)}{(C_{\text{HCOOH}^-} - x)} \quad \dots (5) \\ &= \frac{x \cdot (0.100 + x)}{(0.040 - x)} \end{aligned}$$

$x \ll [\text{HCOOH}]$  และ  $[\text{HCOONa}]$

$$1.74 \times 10^{-4} = \frac{x(0.100)}{(0.040)}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6.96 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

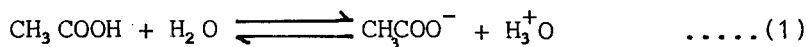
$$\text{pH} = -\log 6.96 \times 10^{-5}$$

$$= 4.16$$

จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในสารละลายของกรดอ่อนนั้น จะทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ( $[H_3O^+]$  ลดลง) ดังตัวอย่างข้างบนนี้ ถ้าเป็นสารละลายของ 0.040F ของกรดฟอร์มิกเพียงอย่างเดียวจะได้  $[H_3O^+] = 2.64 \times 10^{-3}$  (จากตัวอย่างที่ 8.10 ข้อ 1.2 หน้า 289)

ตัวอย่างที่ 8.20 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100F ของกรดแอซีติกผสมกับ 0.100 F โซเดียมแอซีเตต ( $K_a$  กรดแอซีติก =  $1.75 \times 10^{-5}$ )

วิธีทำ



$$0.100 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

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

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$\text{ให้ } [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + x \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{x[C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + x]}{[C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x]}$$

$$= \frac{x(0.100 + x)}{(0.100 - x)}$$

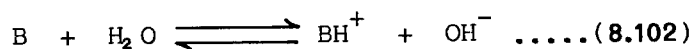
$$= \frac{x(0.100)}{(0.100)}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.76$$

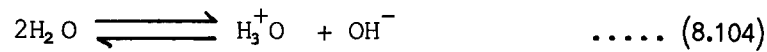
พิจารณาการคำนวณสารละลายเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน

เบสอ่อน B มีความเข้มข้น  $C_B$  ผสมอยู่กับเกลือ BHCl ที่มีความเข้มข้น  $C_{\text{BHCl}}$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \dots\dots(8.103)$$





$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.105)$$

สมการมวลสมดุล

$$C_B + C_{\text{BHCl}} = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad \dots\dots (8.106)$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.107)$$

$[\text{Cl}^-]$  ได้มาจากเกลือ BHCl ซึ่งแตกตัวได้หมด ดังนั้น  $[\text{Cl}^-]$  มีค่าเท่ากับ  $C_{\text{BHCl}}$

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{BHCl}} + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.108)$$

สมการ (8.106)+(8.108)

$$C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.109)$$

พิจารณา  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  จะเห็นได้ว่าเป็นมาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ดังนั้น  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ตัดทิ้งได้

$$\text{ให้ } [\text{OH}^-] = y$$

จาก (8.109)

$$C_B = [\text{B}] + y$$

$$[\text{B}] = C_B - y \quad \dots\dots (8.110)$$

จาก (8.108)  $[\text{BH}^+] = C_{\text{BHCl}} + y \quad \dots\dots (8.111)$

แทน (8.110) และ (8.111) ลงใน (8.103)

$$K_b = y \frac{[C_{\text{BHCl}} + y]}{[C_B - y]} \quad \dots\dots (8.112)$$

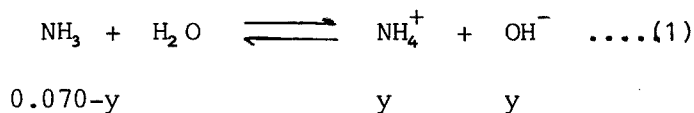
โดยปกติแล้ว  $y$  หรือ  $[\text{OH}^-]$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{BHCl}}$  และ  $C_B$  ค่า  $y$  สามารถตัดทิ้งได้

$$K_b = y \frac{C_{\text{BHCl}}}{C_B} \quad \dots\dots (8.113)$$

$$y = \frac{K_b \cdot C_B}{C_{\text{BHCl}}} \dots\dots (8.114)$$

ตัวอย่างที่ 8.21 จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่มี 0.28F ของ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  และ 0.070F ของ  $\text{NH}_3$  ( $K_b \text{ NH}_3 = 1.86 \times 10^{-5}$ )

วิธีทำ



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

ให้  $[\text{OH}^-] = y$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + y \dots\dots (4)$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - y \dots\dots (5)$$

แทน (4), (5) ลงใน (2)

$$K_b = 1.86 \times 10^{-5} = y \cdot \frac{(C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + y)}{(C_{\text{NH}_3} - y)}$$

$$= \frac{y(0.28 + y)}{(0.070 - y)}$$

ค่า  $y$  จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.28 และ 0.070 ดังนั้น ค่า  $y$  ตัดทิ้งได้

$$1.86 \times 10^{-5} = \frac{y(0.28)}{(0.070)}$$

$$y = [\text{OH}^-] = 4.6 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$\text{pOH} = -\log 4.6 \times 10^{-6}$$

$$= 5.33$$

$$\text{pH} = 14 - 5.33$$

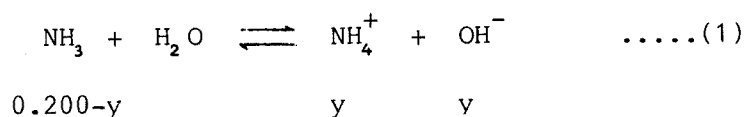
$$= 8.67$$

ตัวอย่างที่ 8.22 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 100 ลบ.ซม. ที่ประกอบด้วย 0.0100 โมลของแอมโมเนียมไนเตรดกับ 0.0200 โมลของแอมโมเนีย

วิธีทำ: คำนวณความเข้มข้นของ  $[\text{NH}_3]$  และ  $[\text{NH}_4^+]$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= \frac{0.0100 \times 1000}{100} \\ &= 0.100 \text{ โมลต่อลบ.ดม.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \frac{0.0200 \times 1000}{100} \\ &= 0.200 \text{ โมลต่อลบ.ดม.} \end{aligned}$$



$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots(2)$$

$$[\text{NH}_3] = 0.200 - y \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.100 + y \quad \dots\dots(4)$$

แทนค่า (3) และ (4) ลงใน (2)

$$\begin{aligned} 1.8 \times 10^{-5} &= y \frac{(0.100 + y)}{(0.200 - y)} \\ &= y \frac{(0.100)}{(0.200)} \quad (y \text{ น้อยมากตัดทิ้งได้}) \end{aligned}$$

$$y = [\text{OH}^-] = 3.60 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.44$$

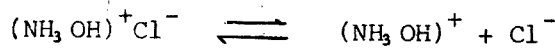
$$\text{pH} = 14 - 4.44 = 9.56$$

จากตัวอย่างการคำนวณทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น เป็นการคำนวณโดยการพิจารณาจากกรดอ่อน หรือเบสอ่อนเป็นหลัก เนื่องจากสารละลายมีเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนอยู่ด้วย ถ้าการคำนวณจะใช้เกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนเป็นหลักก็จะได้คำตอบเท่ากันดังตัวอย่าง

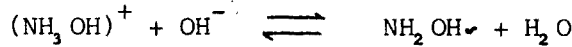
ตัวอย่างที่ 8.23 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.5M ของ ไฮดรอกซิลแอมโมเนียมคลอไรด์,

$(\text{NH}_3\text{OH})^+\text{Cl}^-$ , ที่ถูกทำให้สะเทิน ไปครึ่งหนึ่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์.

วิธีทำ  $K_b$  ของไฮดรอกซิลามีน ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) มีค่าเท่ากับ  $10^{-7.91}$



ถูกทำให้สะเทินด้วย NaOH



ปฏิกิริยานี้จะถูกทำให้สะเทินไปเพียงครึ่งเดียว

$$\therefore [\text{NH}_3\text{OH}^+] = 0.25 \text{ M} = [\text{BH}^+]$$

$$\therefore [\text{NH}_2\text{OH}] = 0.25 \text{ M} = [\text{B}]$$

แสดงว่าสารละลายนี้เป็นสารละลายผสมระหว่างเบสอ่อน ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) กับเกลือของเบสอ่อน นั้น  $(\text{NH}_3\text{OH})^+$  การคำนวณอาจทำได้ 2 วิธี ดังที่กล่าวมาคืออาจใช้ ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) หรือ  $(\text{NH}_3\text{OH})^+$  เป็นหลักก็ได้

$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ <p style="text-align: center;">x      x</p> $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ $\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ $[\text{B}] = 0.25 + x$ $[\text{BH}^+] = 0.25 - x$ <p>ค่า x น้อยมากตัดทิ้งได้</p> $\frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-7.91}} = \frac{0.25[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.25}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-7.91}}$ $= 10^{-6.09}$ <p>pH = 6.09</p>	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">y      y</p> $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ $[\text{B}] = 0.25 - y$ $[\text{BH}^+] = 0.25 + y$ <p>ค่า y น้อยมากตัดทิ้งได้</p> $10^{-7.91} = \frac{0.25[\text{OH}^-]}{0.25}$ $[\text{OH}^-] = 10^{-7.91}$ <p>pOH = 7.91</p> <p>pH = 14 - 7.91</p> <p>= 6.09</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2. สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) คือสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน หรือเกลือกรด เช่น โฟสเฟตเซียม-ไฮโดรเจนพทาเลต ซึ่ง pH ของสารละลายนี้จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำให้เจือจาง (dilute) หรือทำให้เข้มข้นขึ้น และเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่จำนวนเล็กน้อย ก็จะไม่ทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปปริมาณมาก จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงได้ ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงจะขึ้นอยู่กับความจุของสารละลายบัฟเฟอร์นั้น การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์คำนวณแบบเดียวกับสารละลายผสมของกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน ในหัวข้อ 1.5 สมการ (8.101) และ (8.114) คือ

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_B}{C_{BHCl}}$$

**ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์หรือบัฟเฟอร์คาพาซิตี (Buffer capacity)**

คือค่าที่แสดงความสามารถของสารละลายบัฟเฟอร์ในการที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป สารละลายที่มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูง หมายถึงว่า สารละลายนั้นมีความสามารถสูงในการที่จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปจำนวนมาก ๆ การรายงานค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีของสารละลายสามารถรายงานเป็นจำนวนโมลของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลิตร. แล้วทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปได้หนึ่งหน่วย ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีมีสัญลักษณ์เป็นค่าเบต้า beta value (β) ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดกับเกลือของกรดหรือเบสกับเกลือของเบสและขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมดของสารละลาย ถ้าในสารละลายมีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเท่ากัน แต่ความเข้มข้นต่างกันพบว่าสารละลายชนิดที่มีความเข้มข้นสูงจะมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า เช่น  $C_{HA}$  มีความเข้มข้น 0.1 M และ  $C_{NaA}$  มีความเข้มข้น 0.2 M จะมีความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  เท่ากับ  $\frac{K_a}{2}$  เมื่อเพิ่มความเข้มข้น  $C_{HA} = 0.2$  และความเข้มข้นของ  $C_{NaA} = 0.4$  ก็จะคำนวณความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ได้เท่ากับ  $\frac{K_a}{2}$  เช่นกัน ระหว่างสารละลายทั้ง 2 ชนิดนี้พบว่า สารละลายชนิดที่ 2 มีความเข้มข้นของกรดกับเกลือมากกว่า ดังนั้นจะมีค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า

ตัวอย่างที่ 8.24 จงคำนวณ (a) pH, (b) บัฟเฟอร์คาพาซิตีในการเติมกรดแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 12.0 มิลลิโมลของกรดแอสีติก ( $pK_a = 4.74$ ) และ 8.0

มิลลิโมลของโซเดียมแอซีเตต ในสารละลาย 100 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \quad [H_3O^+] &= K_a \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} \\
 &= 10^{-4.74} \times \frac{12/100}{8/100} \\
 \text{pH} &= 4.74 - \log 12 + \log 8 \\
 &= 4.74 - 1.08 + 0.90 \\
 &= 4.56
 \end{aligned}$$

b) pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดแก่ แสดงว่า pH เปลี่ยนไปเป็น 4.56-1 = 3.56

$$\begin{aligned}
 \therefore \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} &= \frac{[H_3O^+]}{K_a} \\
 &= \frac{10^{-3.56}}{10^{-4.74}} = 10^{1.18} \\
 &= 15.1
 \end{aligned}$$

นั่นคือ

$$\text{มิลลิโมล (HOAc)} = 15.1 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) \dots\dots(1)$$

มิลลิโมลของกรดกับเกลือรวมกันในสารละลาย = 12.0+8 = 20

$$\therefore \text{มิลลิโมล (HOAc)} + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 20 \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

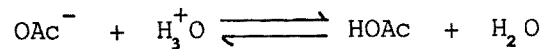
$$15.1 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 20$$

$$\text{มิลลิโมล (OAc}^-) = \frac{20}{16.1}$$

$$= 1.24$$

$$\text{เริ่มต้นมีมิลลิโมล (OAc}^-) = 8.0$$

เมื่อเติมกรดแก่ลงไปทำให้ (OAc<sup>-</sup>) เหลือ = 1.24 มิลลิโมล ทั้งนี้เพราะกรดจะเกิดปฏิกิริยากับเกลือ (OAc<sup>-</sup>)



$$\begin{aligned} \therefore \text{กรดที่เติมลงไป} &= 8.0 - 1.24 \\ &= 6.76 \approx 6.8 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{6.8}{100} = 0.068 \text{ มิลลิโมลต่อลบ.ชม.}$$

นั่นคือ บัฟเฟอร์คาปาซิตีของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับ 0.068 โมลต่อลบ.ดม.

ในกรณีที่สารละลายมีความเข้มข้นของกรดและเกลือมากเป็น 10 เท่าคือ (HOAc) = 120 มิลลิโมล และ (OAc<sup>-</sup>) = 80 มิลลิโมล จะเพิ่มความจุเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.68 โมลต่อลบ.ดม.

ตัวอย่างที่ 8.25 จงคำนวณหา pH และ  $\beta$  ในการเติมเบสแก่ ของสารละลายที่ประกอบด้วย 2.5 มิลลิโมลของ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> และ 3.5 มิลลิโมลของ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ในสารละลาย 100 ลบ.ชม. ค่า pK<sub>a2</sub> ของ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 7.21

วิธีทำ a) คำนวณ pH

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{a_2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\ &= 10^{-7.21} \times \frac{2.5/100}{3.5/100} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7.21 + \log 3.5 - \log 2.5 \\ &= 7.21 + 0.54 - 0.40 \\ &= 7.35 \end{aligned}$$

b) คำนวณหาค่า  $\beta$

เมื่อ pH ถูกทำให้เปลี่ยนไปในทางสูงขึ้นหนึ่งหน่วย

$$\therefore \text{pH ใหม่} = 7.35 + 1 = 8.35$$

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = \frac{10^{-8.35}}{10^{-7.21}} \\ &= 10^{-1.14} = 0.073 \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.073[\text{HPO}_4^{2-}] \quad \dots\dots(1)$$

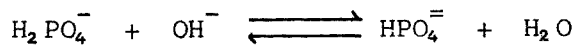
$$\text{จาก } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 2.5 + 3.5 = 6.0 \quad \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$0.073[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.0$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{6.0}{1.073} = 5.6$$

มิลลิโมลของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  เพิ่มขึ้นเนื่องจากเบสแก่ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับกรด



แสดงว่าจำนวนมิลลิโมลของเบสแก่ที่เติม =  $5.6 - 3.5 = 2.1$

$$\therefore \beta = \frac{2.1}{100} = 0.021 \quad \text{มิลลิโมลต่อลบ.ชม. หรือ}$$

โมลต่อลบ.ดม.

ตัวอย่างที่ 8.26 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์คาปาซิติตีในการเติมกรดแก่ของสารละลายที่ประกอบด้วย  $0.060 \text{ M HA}$  และ  $0.040 \text{ M NaA}$  ถ้า  $K_a$  ของ  $\text{HA} = 1.0 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.06}{0.04} = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดคือเปลี่ยนไปเป็น  $4.82 - 1 = 3.82$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.51 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \frac{[\text{HA}]}{[\text{NaA}]} = \frac{1.51 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-5}} = 15.1$$

$$[\text{HA}] = 15.1[\text{NaA}] \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{แต่ } [\text{HA}] + [\text{NaA}] = 0.060 + 0.040 = 0.100 \quad \dots\dots(2)$$

$$15.1[\text{NaA}] + [\text{NaA}] = 0.100$$

$$[\text{NaA}] = \frac{0.100}{16.1} = 6.2 \times 10^{-3}$$

$$\text{แสดงว่าเติมกรดแก่ไป} = 0.040 - 0.006$$

$$= 0.034$$



$$\therefore \beta = 0.034 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

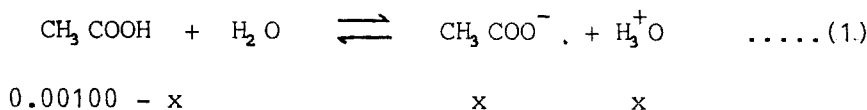
พิจารณาจากตัวอย่าง ถ้าคำนวณบัฟเฟอร์คาพาซิตี ทั้งในกรณีที่ได้กรดแก่และเติมเบสแก่ พบว่าได้ค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนโมลของเกลือกับของกรดอ่อนมีค่าไม่เท่ากัน ในกรณีที่มีเกลือมากกว่ากรดจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิตี ของกรดแก่มากกว่าเบสแก่ ถ้ามีกรดมากกว่าเกลือจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิตีของเบสแก่มากกว่ากรดแก่ ถ้ามีกรดและเกลือเท่า ๆ กัน บัฟเฟอร์คาพาซิตีของกรดแก่และเบสแก่จะเท่ากัน

ผลของการเจือจางสารละลายบัฟเฟอร์ (Effect of dilution) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สารละลายบัฟเฟอร์จะไม่มีเปลี่ยนแปลง pH เมื่อทำให้สารละลายเจือจาง ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจาง

ขอย้อนกลับไปดูตัวอย่างที่ 8.20 หน้า 305 ซึ่งเป็นการคำนวณ pH ของสารละลายผสมของ 0.100 F กรดแอซีติก กับ 0.100 F โซเดียมแอซีเตต เมื่อทำการเจือจางสารละลายนี้ 100 เท่า จะได้ความเข้มข้นของ

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.00100 \text{ M}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.00100 \text{ M}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \dots\dots(2)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.00100 - x \dots\dots(3)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.00100 + x \dots\dots(4)$$

$$\therefore 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](0.00100+x)}{(0.00100-x)}$$

เพื่อสะดวกในการคำนวณให้ใช้สมมติฐานว่า x น้อยมากเมื่อเทียบกับค่า 0.00100 การประมาณครั้งแรกจะได้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อได้ค่า  $x$  แล้ว ควรทำการคำนวณต่อไป เพื่อให้ได้คำตอบที่ถูกต้องในการประมาณครั้งที่ 2 โดยนำค่า  $x = 1.75 \times 10^{-5}$  ซึ่งจะมีค่าประมาณ  $\approx 2 \times 10^{-5}$  แทนลงในสมการ (3) และ (4)

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.00100 - 0.00002 = 0.00098 \text{ M} \quad \dots\dots(5)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.00100 + 0.00002 = 0.00102 \text{ M} \quad \dots\dots(6)$$

แทน (5) และ (6) ลงใน (2)

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.00102)[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.00098}$$

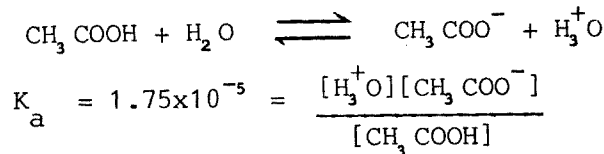
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.68 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.77$$

จะเห็นได้ว่า pH เดิมก่อนเจือจางมีค่าเท่ากับ 4.76 เมื่อเจือจางแล้วเพิ่มเป็น 4.77 ซึ่งถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับการทำให้สารละลายเจือจางลงถึง 100 เท่า

**ผลของการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ (Effect of adding acid or base)**

ตัวอย่างที่ 8.27 จงคำนวณ pH ของสารละลายเมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ลงใน 100 ลบ.ซม. ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.100 F กรดแอสिटิกกับ 0.100 F โซเดียมแอสिटเตต (ตัวอย่างที่ 8.20 หน้า 305)



สารละลายบัฟเฟอร์มีปริมาตร = 100 ลบ.ซม. กรดแอสिटิก เข้มข้น 0.100 F และ โซเดียมแอสिटเตต เข้มข้น 0.100 F แสดงว่า

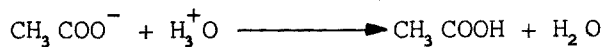
$$(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

เติม HCl เข้มข้น 0.100 F จำนวน 10 ลบ.ซม. แสดงว่า

$$\text{HCl ที่เติม} = 0.100 \times 10 = 1.00 \text{ มิลลิโมล}$$

HCl ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมแอซีเตต



แอซีเตตที่เหลืออยู่ = 10-1 = 9 มิลลิโมล

กรดแอซิดิกจะเพิ่มขึ้นจากเดิมตามปริมาณ HCl ที่เติมลงไป

∴ กรดแอซิดิกที่มีอยู่ = 10+1 = 11 มิลลิโมล

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}] \times 9}{11}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}]$$

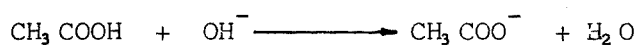
$$= 2.14 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH}$$

$$= 4.67$$

ตัวอย่างที่ 8.28 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดเดียวกับตัวอย่างที่ 8.27

เมื่อเติมเบส เบสนั้นจะทำปฏิกิริยากับกรด



$$(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.100 \times 100 - 0.100 \times 10$$

$$= 9 \text{ มิลลิโมล}$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.100 \times 100 + 0.100 \times 10$$

$$= 11 \text{ มิลลิโมล}$$

นั่นคือ

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}] \times 11}{9}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}]$$

$$= 1.43 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH}$$

$$= 4.84$$

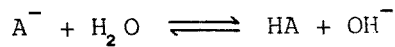
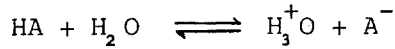
จากตัวอย่างทั้งสองนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดและเบสลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปบ้าง แต่จะถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับสารละลายที่ไม่ใช่สารละลายบัฟเฟอร์ เมื่อเติมกรดและเบสลงไปปริมาณที่เท่ากัน จะทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไปมากกว่านี้ เช่น น้ำ 100 ลบ.ซม. มี pH = 7 เมื่อเติมกรดแก่ลงไป 1

มิลลิโมล ความเข้มข้นของ  $[H_3O^+] \frac{1}{100} = 1 \times 10^{-2} M$  มี pH = 2 แสดงว่า pH เปลี่ยนจาก 7 มาเป็น 2 จะเห็นว่าเปลี่ยนมากกว่าสารละลายบัฟเฟอร์หลายเท่า ตารางที่ 8.5 เป็นการแสดงการเปรียบเทียบผลที่เกิดกับสารละลายบัฟเฟอร์และไม่ใช้บัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่

**ตารางที่ 8.5** ผลของการเจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารละลายที่เป็นบัฟเฟอร์กับสารละลายที่ไม่ใช่บัฟเฟอร์

สารละลาย	ส่วนประกอบของสารละลาย	pH เริ่มต้น	เจือจาง 10 เท่า	pH หลังจาก	
				เติม 1.0 cm <sup>3</sup> ของ 0.1 F HCl ใน 100 cm <sup>3</sup>	เติม 1.0 cm <sup>3</sup> ของ 0.1 F NaOH ใน 100 cm <sup>3</sup>
สารละลายไม่ใช่บัฟเฟอร์	H <sub>2</sub> O	7.00	7.00	3.00	11.00
	0.1F HCl	1.00	2.00	1.00	1.01
	0.1F NaOH	13.00	12.00	12.99	13.00
	0.1F HOAc	2.88	3.38	2.72	3.05
สารละลายบัฟเฟอร์	0.1F NaOAc	8.83	8.38	6.75	11.00
	0.1F HOAc	4.76	4.76	4.75	4.77
	0.1F NaOAc				
	0.1F HOAc	3.76	3.76	3.70	3.80
	0.01F NaOAc				
	0.01F HOAc	5.76	5.76	5.71	5.80
	0.1F NaOAc				
	0.1F NH <sub>3</sub>	9.27	9.27	9.26	9.28
0.1F NH <sub>4</sub> Cl					

การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ ในการเตรียมต้องใช้ปริมาณของกรดกับเกลือ ไม่ให้ต่างกันมากนัก ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาของกรดและแอนไอออนของกรดกับน้ำ จะมีผล ทำให้ความเข้มข้นของกรดกับเกลือเปลี่ยนไป



ในการเตรียม  $\frac{[\text{acid}]}{[\text{Salt}]}$  ควรอยู่ในช่วง  $\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}$  จะทำให้สารละลายบัฟเฟอร์มี  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  อยู่ใน

ช่วง  $(\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}) \cdot K_a$  ซึ่งเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ดีที่สุด

$$\text{เมื่อ } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_a$$

$$\text{pH} = +1 + \text{p}K_a$$

$$\text{เมื่อ } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10}{1} K_a$$

$$\text{pH} = -1 + \text{p}K_a$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม ควรเตรียมให้ได้สารละลายที่มี pH ในช่วง

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \dots \quad (8.115)$$

ในกรณีที่อัตราส่วน  $\frac{[\text{acid}]}{[\text{Salt}]} = \frac{1}{1}$  หรือ  $\text{pH} = \text{p}K_a$  จะเป็นอัตราส่วน

ที่ทำให้สารละลายบัฟเฟอร์นี้มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด (maximum buffer capacity) ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ต้องเลือกใช้กรดที่มี  $K_a$  ที่เหมาะสม เช่น ถ้าต้องการ สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.03 \text{ M}$  หรือ  $3 \times 10^{-2} \text{ M}$  ก็ควรเลือกใช้กรดที่มีค่า  $K_a$  ใกล้เคียงในช่วงนี้ จากตารางค่า  $K_a$  พบว่า  $\text{HSO}_4^-$  มี  $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$  ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$  ควรใช้  $\text{NaHSO}_4$  ผสมกับเกลือของกรดคือ

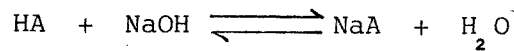
$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \times 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{3.0 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.5$$

ทั้งนี้ในการเตรียมต้องคำนึงด้วยว่ากรดและเกลือที่ใช้ต้องไม่ทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารละลายที่ต้องการควบคุม pH

เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเป็น 1:1 นั้นมี pH เท่ากับค่า pK<sub>a</sub> โดยพิจารณาสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมได้จากการเติมเบสแก่ NaOH ลงในกรดอ่อน HA ถ้า m มิลลิโมลของเบสแก่ NaOH ถูกเติมลงไป ใน n มิลลิโมลของกรด HA และปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ V ลบ.ซม.



$$C_{\text{NaA}} = \frac{m}{V}$$

$$C_{\text{HA}} = \frac{n-m}{V}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] (m/V)}{(n-m)/V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (n-m)}{m}$$

$$\text{pH} = -\log K_a - \log(n-m) + \log m$$

ถ้าดิฟเฟอเรนเชียล (differentiate) สมการนี้เทียบกับ m จะได้อัตราการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมเบส NaOH

$$2.303 \frac{d(\text{pH})}{dm} = \frac{1}{n-m} + \frac{1}{m} = \frac{n}{m(n-m)}$$

เมื่อต้องการให้อัตราการเปลี่ยนแปลง pH มีค่าน้อยที่สุดต้องดิฟเฟอเรนเชียลสมการอีกครั้ง เป็น  $d^2(\text{pH})/dm^2$  แล้วให้สมการมีค่าเท่ากับ 0

$$\frac{d^2(\text{pH})}{dm^2} = \frac{n(2m-n)}{m^2(n-m^2)} = 0$$

$$2mn - n^2 = 0$$

$$2mn = n^2$$

$$m = \frac{n}{2}$$

จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการให้ pH มีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดควรเติม NaOH ลงไปเท่ากับ  $\frac{n}{2}$  มิลลิโมล เท่ากับทำให้ปฏิกิริยาเกิดการสะเทินครึ่งหนึ่งคือเกิด  $\text{NaA} = \frac{n}{2}$  และมี HA เหลืออยู่  $\frac{n}{2}$  ด้วยแสดงว่าอัตราส่วนของ  $\text{NaA} : \text{HA}$  มีค่าเท่ากับ 1:1 ซึ่งแสดงว่าเป็นอัตราส่วนที่ทำให้เกิดบัฟเฟอร์คาปาซิติสูงสุด เพราะเป็นอัตราส่วนที่ทำให้มีการเปลี่ยนแปลง pH น้อยที่สุด

**ตัวอย่างที่ 8.29** จงคำนวณหาปริมาตรของแอมโมเนียเข้มข้น และน้ำหนักของเกลือแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 100 ลบ.ซม. ให้มี pH = 10.00 โดยให้ความเข้มข้นขั้นสุดท้ายของเกลือเท่ากับ 0.200 M

**วิธีทำ**

ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.200 \text{ M}$  นั่นคือในสารละลาย 100 ลบ.ซม. จะมี

เนื้อสาร  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.200 \times 100 = 20.0$  มิลลิโมล

น้ำหนักของ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ที่ใช้  $= 20.0 \times 53.5 = 1.07 \times 10^3$  มิลลิกรัม

คำนวณหาปริมาณของ  $\text{NH}_3$  ที่ใช้ได้ดังนี้

เมื่อต้องการให้มี

$$\text{pH} = 10.00$$

$$\text{pOH} = 14 - 10.00 = 4.00$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{[\text{NH}_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{1.76 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.14 \text{ โมล/ลบ.ดม.}$$

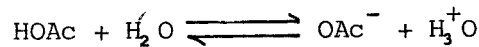
ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_3$  เข้มข้นมีค่าเท่ากับ 14.8 M (ดูได้จากภาคผนวกที่ 3)

$$\therefore V_{\text{NH}_3} = \frac{100 \times 1.14}{14.8}$$

$$= 7.7 \text{ ลบ.ซม.}$$

$\therefore$  ต้องเติม  $\text{NH}_3$  เข้มข้นจำนวน 7.7 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 8.30 จงคำนวณหาปริมาตรของ 1.00 M กรดแอซีติกและ 1.00 M โซเดียมแอซีเตต เมื่อนำมาผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตร 500 ลบ.ซม. จะทำให้มี pH = 4.65 และความเข้มข้นรวมของกรดและเกลือมีค่าเท่ากับ 0.500 M ( $pK_a$  กรดแอซีติก = 4.74)  
วิธีทำ



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

$$\begin{aligned} \text{นั่นคืออัตราส่วน} \quad \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-4.65}}{10^{-4.74}} \\ &= 10^{+0.09} = 1.23 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล (HOAc)} = 1.23 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) \dots\dots(1)$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิโมลของกรดและเกลือรวมกัน} &= 500 \times 0.500 \\ &= 250 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล (HOAc)} + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 250 \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$1.23 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 250$$

$$\text{มิลลิโมล OAc}^- = \frac{250}{2.23} = 112$$

$$\text{มิลลิโมล HOAc} = 250 - 112 = 138$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาตรของ HOAc ที่ใช้} &= \frac{\text{มิลลิโมล (HOAc)}}{M} = \frac{138}{1} \\ &= 138 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาตรของ OAc}^- \text{ ที่ใช้} &= \frac{\text{มิลลิโมล OAc}^-}{M} = \frac{112}{1} \\ &= 112 \end{aligned}$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายต้องใช้ 1.00 M กรดแอซีติก 138 ลบ.ซม. ผสมกันกับ 1.00 M โซเดียมแอซีเตต 112 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม.



ตัวอย่างที่ 8.31 ต้องใช้แอมโมเนียมคลอไรด์ (M.W.53.5) จำนวนกี่กรัมและแอมโมเนียเข้มข้น (16.0 M) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.00 และความเข้มข้นรวมกันเป็น 5.00 M ค่า pK<sub>b</sub> ของ NH<sub>3</sub> = 4.76

วิธีทำ

$$\text{pH} = 9.00$$

$$\therefore \text{pOH} = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-5}$$

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

$$10^{-4.76} = 1 \times 10^{-5} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} &= \frac{1 \times 10^{-5}}{10^{-4.76}} = 10^{-0.24} \\ &= 0.576 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล } (\text{NH}_3) = 0.576 \text{ มิลลิโมล } (\text{NH}_4^+) \dots\dots(1)$$

$$\text{มิลลิโมล } (\text{NH}_3) + \text{มิลลิโมล } (\text{NH}_4^+) = 5.00 \times 100 = 500 \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$0.576 \text{ มิลลิโมล } (\text{NH}_4^+) + \text{มิลลิโมล } (\text{NH}_4^+) = 500$$

$$\text{มิลลิโมล } (\text{NH}_4^+) = \frac{500}{1.576} = 317$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล } (\text{NH}_3) = 500 - 317 = 183$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของ } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ ที่ต้องใช้} = 317 \times 53.5 \times 10^{-3}$$

$$= 17.0 \text{ กรัม}$$

$$\text{ปริมาตรของ } \text{NH}_3 \text{ ที่ต้องใช้} = \frac{\text{มิลลิโมล } \text{NH}_3}{\text{M}} = \frac{183}{16}$$

$$= 11.4 \text{ ลบ.ซม.}$$



$$K_a = \frac{[H_3^+O][Cl_3CCOO^-]}{[Cl_3CCOOH]}$$

$$1.29 \times 10^{-1} = \frac{x(0.250 + x)}{(0.500 - x)}$$

$$6.45 \times 10^{-2} - 1.29 \times 10^{-1}x = 0.250x + x^2$$

$$x^2 + 0.379x - 6.45 \times 10^{-2} = 0$$

$$x = \frac{-0.379 \pm \sqrt{0.144 + 0.258}}{2}$$

$$= 0.128$$

$$\therefore [H_3^+O] = 0.128$$

$$\therefore \text{pH} = 0.89$$

ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน หรือการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้นของกรดและเกลือของกรดมาก ๆ นั้น เพื่อให้ค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการคำนวณถูกต้องและตรงกับความจริงมากที่สุด การคำนวณต้องคำนึงถึงค่าความแรงของไอออน ( $\mu$ ) ของสารละลายด้วย คือการคำนวณต้องใช้แอกติวิตีแทนความเข้มข้น ดังนี้

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3^+O$$

$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H_3^+O}}{a_{HA}}$$

$$= \frac{[A^-]f_{A^-} \cdot [H_3^+O]f_{H^+}}{[HA]f_{HA}}$$

$$= \frac{[A^-][H_3^+O] \cdot f_{H^+} f_{A^-}}{[HA]f_{HA}}$$

ถ้าให้  $Q_a$  คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดเมื่อกำหนดจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์คือ

$$Q_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[HA]} \dots \dots (8.116)$$

$$\therefore K_a = Q_a \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \dots\dots\dots(8.117)$$

ตัวอย่างที่ 8.33 สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เตรียมโดย National Bureau of Standard ประกอบด้วย 0.025 M โซเดียมไบคาร์บอเนต และ 0.025 M โซเดียมคาร์บอเนตและบอกค่า pH ไว้เท่ากับ 10.012 โดยใช้วิธีการของเซลล์ไฟฟ้าเคมีวัดค่า pH นี้ จงแสดงโดยวิธีการคำนวณว่า pH ที่ได้บอกไว้ นั้นถูกต้อง

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}(0.025(1)^2 + 0.025(1)^2 + 2 \times 0.025(1)^2 + 0.025(2)^2) \\ &= \frac{1}{2}(0.025 + 0.025 + 0.050 + 0.100) \\ &= 0.100 \end{aligned}$$

จากสมการของ เดบาย-ฮักเกิล

$$\log f_{H^+} = \frac{-0.5 \times (1)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.158}{1.32} = -0.12$$

$$f_{H^+} = 0.76$$

$$\log f_{HCO_3^-} = \frac{-0.5 \times (1)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.158}{1.32} = -0.12$$

$$f_{HCO_3^-} = 0.76$$

$$\log f_{CO_3^{2-}} = \frac{-0.5 \times (2)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.632}{1.32} = -0.48$$

$$f_{CO_3^{2-}} = 0.34$$

จาก

$$K_{a_2} = Q_a \frac{f_{H^+} f_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3^-}}$$

ค่า  $K_{a_2}$  คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $H_2CO_3$  ครั้งที่ 2 ซึ่งเปิดดูได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

$$K_{a_2} = 4.68 \times 10^{-11}$$

$$\begin{aligned}\therefore Q_a &= 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{H}^+} f_{\text{CO}_3^{2-}}} \\ &= 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{0.76}{0.76 \times 0.34} \\ &= 1.38 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{จาก } Q_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ \therefore [\text{H}_3\text{O}^+] &= Q_a \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \times \frac{0.025}{0.025} \\ &= 1.38 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

ในการคำนวณต้องแทนค่า  $[\text{HCO}_3^-] = 0.025 - [\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.025 + [\text{H}_3\text{O}^+]$  แต่เนื่องจาก  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 0.025$  ดังนั้นจึงตัด  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ทิ้งได้ เมื่อได้คำตอบ  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-10}$  แล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า 0.025 แสดงว่าน้อยกว่ากันมากจริง

$$\begin{aligned}\text{จาก } a_{\text{H}_3\text{O}^+} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \times 0.76 \\ &= 10.49 \times 10^{-11} \\ \text{pH} &= -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ &= -\log 10.49 \times 10^{-11} \\ &= 10.021\end{aligned}$$

จะเห็นว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ และที่วัดได้จากเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีค่าผิดพลาดจากกันเพียง 0.009 ซึ่งน้อยมาก แสดงว่าการคำนวณโดยใช้แอกติวิตีจะให้ผลถูกต้องตามความเป็นจริง

ตัวอย่างที่ 8.34 สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดหนึ่งมี pH สูง เตรียมได้จาก 0.0194 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ผสมกับ 0.0056 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์นี้

วิธีทำ คำนวณหาค่าความแรงของไอออน ( $\mu$ )

$$\mu \text{ สำหรับ } \text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ (ชนิด 3:1)} = 6 \times 0.0194 = 0.116$$

$$\mu \text{ สำหรับ } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ (ชนิด 2:1)} = 3 \times 0.0056 = 0.017$$

$$\therefore \text{ค่า } \mu \text{ ทั้งหมด} = 0.133$$

จากการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เมื่อมีค่า  $\mu=0.133$  ได้ผลดังนี้

$$f_{\text{HPO}_4^-} = 0.35$$

$$f_{\text{H}^+} = 0.77 = f_{\text{OH}^-}$$

$$f_{\text{PO}_4^{3-}} = 0.10$$

$$K_{a_3} = \frac{Q_a f_{\text{H}^+} f_{\text{PO}_4^{3-}}}{f_{\text{HPO}_4^-}}$$

ค่า  $K_{a_3}$  หาได้จากภาคผนวกท้ายเล่มซึ่งมีค่าเท่ากับ  $4.79 \times 10^{-13}$

$$Q_a = 4.79 \times 10^{-13} \times \frac{0.35}{0.77 \times 0.10}$$

$$= 2.18 \times 10^{-12}$$

$$Q_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^-]} = 2.18 \times 10^{-12}$$

เนื่องจาก pH ของสารละลายมีฤทธิ์เป็นเบส เพราะค่า  $Q_a$  มีค่าน้อยมาก ดังนั้นอนุมูลกรด  $\text{PO}_4^{3-}$  สามารถเกิดแยกสลายด้วยน้ำให้  $\text{OH}^-$  ได้ดีกว่าที่  $\text{HPO}_4^-$  แยกตัวให้  $\text{H}_3\text{O}^+$  ดังนั้น



$$K_b = \frac{[\text{HPO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{f_{\text{HPO}_4^-} f_{\text{OH}^-}}{f_{\text{PO}_4^{3-}}}$$

$$\text{จาก } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}$$

$$= Q_w \cdot f_{H^+} \cdot f_{OH^-}$$

$$\therefore Q_w = \frac{K_w}{f_{H^+} f_{OH^-}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{(0.77)^2} = 1.69 \times 10^{-14}$$

$$Q_b' = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = K_{b'} \frac{f_{PO_4^{3-}}}{f_{HPO_4^{2-}} f_{OH^-}} = \frac{1 \times 10^{-14} \times 0.1}{4.79 \times 10^{-13} \times 0.77 \times 0.35} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \frac{Q_w}{Q_a} = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\{[HPO_4^{2-}] + [OH^-]\} [OH^-]}{\{[PO_4^{3-}] - [OH^-]\}} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\{0.0056 + [OH^-]\} [OH^-]}{\{0.0194 - [OH^-]\}} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-]^2 + 0.01335[OH^-] - 0.1503 \times 10^{-3} = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-0.01335 \pm \sqrt{1.782 \times 10^{-4} + 0.6012 \times 10^{-3}}}{2}$$

$$= 7.185 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = \frac{Q_w}{[OH^-]} = \frac{1.69 \times 10^{-14}}{7.185 \times 10^{-3}}$$

$$= 2.35 \times 10^{-12}$$

$$a_{H_3O^+} = [H_3O^+] f_{H^+}$$

$$= 2.35 \times 10^{-12} \times 0.77$$

$$= 1.80 \times 10^{-12}$$

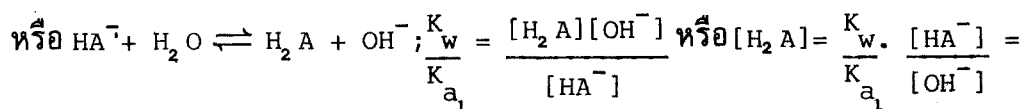
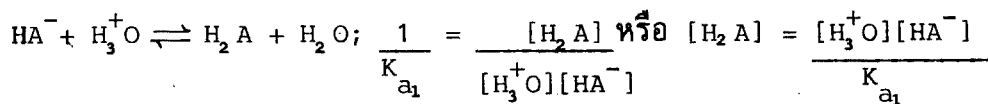
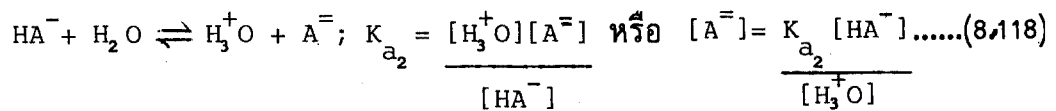
$$\text{pH} = -\log a_{H_3O^+}$$

$$= -\log 1.80 \times 10^{-12}$$

$$= 11.75$$

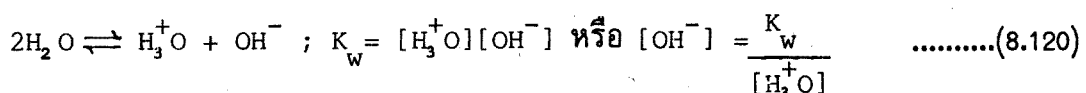
### 3. สารแอมฟิโพรติก (Amphiprotic substance)

สารแอมฟิโพรติก หมายถึงสารที่มีความสามารถให้และรับโปรตอนได้ คือแสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดและเบส ดังนั้นจึงมีวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านี้แตกต่างจากการคำนวณ pH ของกรดและเบสธรรมดา สารที่มีคุณสมบัติเป็นแอมฟิโพรติก ได้แก่ แอนไอออน  $HA^-$  ที่เกิดจากการแตกตัวครั้งแรกของกรดไดโพรติก  $H_2A$  หรือได้จากเกลือ  $NaHA$  ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาในการให้และรับโปรตอนดังนี้



$$\frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a_1}} \dots\dots(8.119)$$

การแตกตัวของน้ำคือ



#### สมการประจุสมดุล

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^-]$$

$$C_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^-] \dots\dots(8.121)$$

#### สมการมวลสมดุล

$$C_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^-] \dots\dots(8.122)$$



(8.121)–(8.122)

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}] \quad \text{.....(8.123)}$$

แทนค่า (8.118), (8.119) และ (8.120) ลงใน (8.123)

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3^+\text{O}]} + \frac{K_w - [\text{H}_3^+\text{O}][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} \quad \text{.....(8.124)}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}]^2 K_{a_1} = K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_{a_1} K_w - [\text{H}_3^+\text{O}]^2 [\text{HA}^-] \quad \text{.....(8.125)}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}]^2 (K_{a_1} + [\text{HA}^-]) = K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_{a_1} K_w \quad \text{.....(8.126)}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_{a_1} K_w}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}} \quad \text{.....(8.127)}$$

$$= \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}} \quad \text{.....(8.128)}$$

โดยปกติ  $K_w \ll K_{a_2} [\text{HA}^-]$

$$\therefore [\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-]}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}} \quad \text{.....(8.129)}$$

ถ้า  $K_{a_1} \ll [\text{HA}^-]$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad \text{.....(8.130)}$$

หรือ

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) \quad \text{.....(8.131)}$$

ในการคำนวณสามารถใช้สมการที่ (8.130) และ (8.131) ได้เมื่อสารละลายมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) เป็นเกลือของกรดไดโปรติก ( $\text{NaHA}$ ) หรือกรดไตรโปรติก ( $\text{Na}_2\text{HA}$ ) ซึ่งสามารถใช้วิธีการเดียวกับข้างบนแสดงให้เห็นว่า  $[\text{H}_3^+\text{O}]$  ของสารละลาย  $[\text{Na}_2\text{HA}]$  มีค่าเท่ากับ  $\sqrt{\frac{K_{a_2} K_{a_3}}{K_{a_2} + [\text{HA}^-]}}$   $\therefore [\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_2} K_{a_3}}{K_{a_2} + [\text{HA}^-]}}$

2) ความเข้มข้นของสารละลายต้องมีค่ามากกว่า  $3K_{a_1}$

3) ความเข้มข้นของสารละลายต้องมีค่ามากกว่า  $2K_w/K_{a_2}$

เราสามารถพิจารณาคำตอบอย่างคร่าว ๆ จากค่า  $K_{a_1}$  และ  $K_{a_2}$  ของกรดได้  
คือ

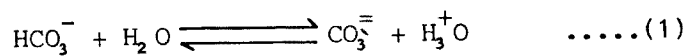
ถ้า  $K_{a_1} K_{a_2} > K_w$  สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นกรด

$K_{a_1} K_{a_2} < K_w$  สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นเบส

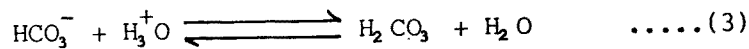
ตัวอย่างที่ 8.35 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.100 F โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO<sub>3</sub>)

เกลือโซเดียมไบคาร์บอเนต เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้ Na<sup>+</sup> และ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ซึ่ง HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> สามารถเกิดปฏิกิริยาแตกตัวให้โปรตอนได้ และในขณะเดียวกันก็สามารถรับโปรตอนได้

วิธีทำ



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.68 \times 10^{-11} \quad \dots\dots(2)$$



$$\frac{1}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{4.5 \times 10^{-7}} \quad \dots\dots(4)$$

เนื่องจาก

$$K_{a_2} [\text{HCO}_3^-] = 4.68 \times 10^{-11} \times 0.1 = 4.68 \times 10^{-12} > K_w$$

และ

$$K_{a_1} = 4.57 \times 10^{-7} \ll [\text{HCO}_3^-]$$

ดังนั้นจึงสามารถใช้สูตร

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$

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

$$= \frac{1}{2}(6.35+10.33)$$

$$= 8.34$$

ตัวอย่างที่ 8.36 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.068 M โพลแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต  $pK_{a1}$  และ  $pK_{a2}$  ของกรดมาลิกมีค่าเท่ากับ 3.40 และ 5.05 ตามลำดับ

วิธีทำ ต้องตรวจสอบก่อนว่าสารละลายนี้มีคุณสมบัติที่สามารถใช้สมการที่ 8.130 หน้า 330 ได้หรือไม่

$$\text{ความเข้มข้นของโพลแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต} = 0.068$$

$$= 10^{-2.17} \text{ M}$$

$$3K_{a1} = 3 \times 10^{-3.40} = 10^{-2.92}$$

$$\frac{2K_w}{K_{a2}} = \frac{2 \times 10^{-14}}{10^{-5.05}} = \frac{10^{-13.7}}{10^{-5.05}}$$

$$= 10^{-8.65}$$

แสดงว่า  $3K_{a1}$  และ  $\frac{2K_w}{K_{a2}}$  มีค่าน้อยกว่าความเข้มข้น จึงสามารถใช้สูตรในสมการที่ (8.130) หรือ (8.131) ได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

$$= \frac{1}{2}(3.40+5.05)$$

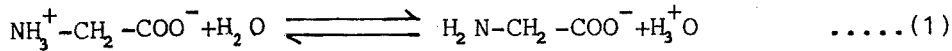
$$= 4.23$$

นอกจากเกลือของกรดชนิดไดโปรติกและไตรโปรติกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟิโพรติกแล้วยังมีสารประกอบประเภทอื่นอีกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟิโพรติกได้ เช่น สารอินทรีย์จำพวกกรดอะมิโน และสารประกอบที่เกิดจากเกลือของกรดอ่อนกับเบสอ่อน ซึ่งจะแสดงตัวอย่างการคำนวณดังต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 8.37 จงคำนวณหา pH ของสารละลายไกลซีนในน้ำที่มีความเข้มข้น 0.00250 F

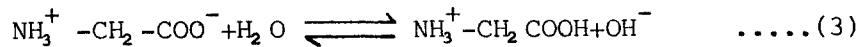
ไกลซีนเป็นกรดอะมิโนซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสวิตเทอร์ไอออน (Zwitterion) ในสารละลายของน้ำ และสามารถแสดงคุณสมบัติเป็นแอมฟิโพรติกได้เช่นเดียวกับไบคาร์บอเนต

**กรณีให้โปรตอน**



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 \text{COO}^-][\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]} = 2.5 \times 10^{-10} \quad \dots\dots(2)$$

**กรณีรับโปรตอน**



$$K_{b_2}' = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 \text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 - \text{CH}_2 \text{COO}^-]} = 2.2 \times 10^{-12}$$

ใช้หลักวิธีการคำนวณแบบเดียวกับสารละลายเกลือของกรดไดโปรติก

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 \text{COO}^-] + K_w K_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 \text{COO}^-]}}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 2.5 \times 10^{-10}}{2.2 \times 10^{-12}}} \quad \left( K_{a_1} = \frac{K_w}{K_{b_2}'} \right)$$

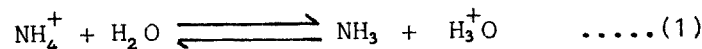
$$= 1.07 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.97$$

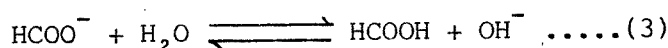
ที่ pH 5.97 นี้เรียกว่าจุดไอโซอิเล็กทริก (isoelectric point) ซึ่งไกลซีนจะไม่มีประจุที่ pH นี้และจะไม่เคลื่อนที่เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า (electric field)

ตัวอย่างที่ 8.38 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.0100 F แอมโมเนียมฟอร์มเมต

วิธีทำ สารแอมไฟโปรติก แอมโมเนียมฟอร์มเมตนี้จะแตกต่างไปจาก  $\text{HCO}_3^-$  และไกลซีนเมื่อละลายน้ำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$K_{a_1}' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.5 \times 10^{-10} \quad \dots\dots(2)$$



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = 5.8 \times 10^{-11} \dots (4)$$

จากค่า  $K_a'$  และ  $K_b'$  จะเห็นได้ว่า  $K_a'$  มีค่ามากกว่าดังนั้นอาจเดาได้ว่าสารละลายชนิดนี้มี pH น้อยกว่า 7

**สมการประจุมวล**

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] \dots (5)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$0.0100 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \dots (6)$$

$$0.0100 = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] \dots (7)$$

$$(6)=(7)$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] \dots (8)$$

$$(5)-(8)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{HCOOH}] \dots (9)$$

จาก (2), (4) แทนลงใน (9)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a'[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_w[\text{HCOO}^-]}{K_a[\text{OH}^-]} \dots (10)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a'[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{K_a} \dots (11)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_a' [\text{NH}_4^+] + K_w K_a}{K_a + [\text{HCOO}^-]}} \dots (12)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a K_a'}$$

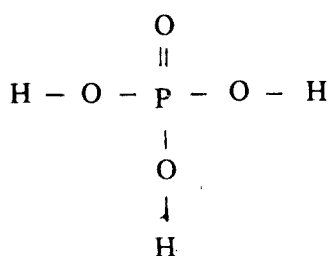
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(3.75 + 9.26) \\ &= 6.50 \end{aligned}$$

จากตัวอย่างทั้งสี่ตัวอย่างที่กล่าวมานี้ ถ้าสารละลายไม่เจือจางจนเกินไปทำให้ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำแล้ว จะเห็นได้ว่า pH ของสารละลายไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น

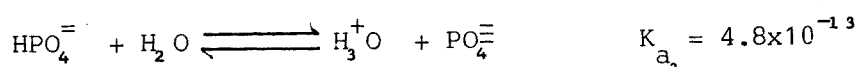
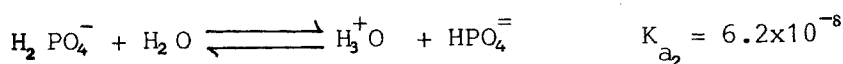
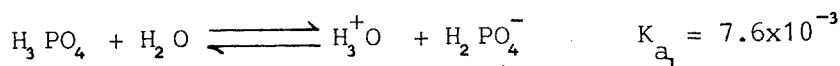
ของสารแอมฟิโพรติก แต่จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวและการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) เท่านั้น

#### 4) กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน (Polyprotic acids and bases)

สารละลายกรดหลายโปรตอน หมายถึงกรดที่สามารถให้โปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นเบสก็สามารถรับโปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นกรดชนิดที่สามารถให้โปรตอนได้ 2 ตัวเรียกว่าไดโพรติก ชนิดที่ให้โปรตอนได้ 3 ตัวเรียกว่าไตรโพรติก โดยปกติแล้วโปรตอนตัวที่ 2 ของกรดจะมีความสามารถในการแตกตัวให้โปรตอนได้น้อยกว่าตัวแรก และตัวที่ 3 จะมีความสามารถน้อยกว่าตัวที่ 2 ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมี แต่บางกรณีพบว่ากรดบางชนิดมีโครงสร้างทางเคมีที่มีโปรตอนทั้ง 3 ตัว เหมือนกันหมด แต่ยังคงพบว่าโปรตอนตัวที่ 2 ยังอ่อนแรงกว่า (คือมีความสามารถในการให้โปรตอนได้น้อยกว่า) โปรตอนตัวแรกทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อโปรตอนตัวแรกแตกตัวไปจะทำให้โมเลกุลของกรดมีประจุเป็นลบ ซึ่งทำให้เกิดแรงที่เรียกว่าแรงอิเล็กโทรสแตติกขึ้นทำให้โปรตอนตัวที่สองแตกตัวออกไปได้ยาก ตัวอย่างเช่นกรด  $H_3PO_4$  มีโครงสร้างดังนี้



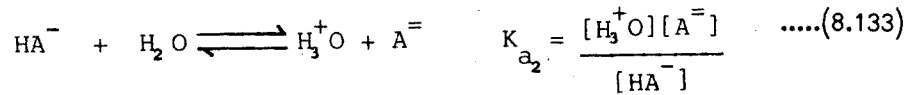
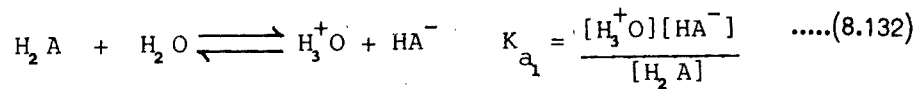
โปรตอนทั้ง 3 ตัวมีลักษณะเหมือนกันแต่ปรากฏว่าการแตกตัวให้โปรตอนของทั้ง 3 ตัวมีค่าไม่เท่ากัน



การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหรือเบสชนิดโพลีโพรติกนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายว่าเป็นชนิดใด ซึ่งได้แสดงวิธีการคำนวณไว้ดังต่อไปนี้

#### 4.1 กรณีที่สารละลายเป็น กรดอ่อนหลายโปรตอน

พิจารณากรดที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $H_2A$



**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.134)$$

$[\text{H}_3^+\text{O}] \gg [\text{OH}^-]$  เพราะ  $\text{OH}^-$  มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^-] \quad \dots(8.135)$$

ถ้า  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$  สรุปได้ว่า  $[\text{A}^-]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $(\text{HA}^-)$  จึงไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2 ดังนั้น

$$[\text{H}_3^+\text{O}] \approx [\text{HA}^-] \quad \dots(8.136)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots(8.137)$$

$[\text{A}^-]$  มีค่าน้อยมาก

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] \quad \dots(8.138)$$

แทน (8.136) ลงใน (8.138)

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3^+\text{O}] \quad \dots(8.139)$$

แทน (8.136), (8.139) ลงใน (8.132)

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]^2}{C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3^+\text{O}]} \quad \dots(8.140)$$

เนื่องจาก  $\text{H}_2\text{A}$  เป็นกรดอ่อน ดังนั้น  $[\text{H}_3^+\text{O}]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{H}_2\text{A}}$

จะเห็นได้ว่าการคำนวณของกรดชนิดนี้จะเหมือนกับกรดอ่อนหนึ่งโปรตอนเพื่อความถูกต้องของผลการคำนวณ ต้องพิสูจน์ว่าการใช้สมมติฐานต่าง ๆ เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นนี้ไม่ได้ทำให้ผลการคำนวณผิดพลาด จากการใช้สมมติฐานที่ว่า ถ้า  $K_{a_1} \gg K_{a_2}, [A^-]$  จะเกิดน้อยมากทำให้ได้  $[H_3O^+] \approx [HA^-]$  แทนค่านี้ลงใน (8.133) จะได้

$$K_{a_2} \approx [A^-] \quad \dots(8.142)$$

เมื่อทำการคำนวณหา  $[H_3O^+]$  ของสารละลายกรดอ่อนหลายโปรตอนได้จากสมการ (8.140) หรือ (8.141) แล้ว ควรนำค่า  $K_{a_2} ([A^-])$  มาเปรียบเทียบกับ  $[H_3O^+]$  ถ้าปรากฏว่า  $K_{a_2}$  น้อยกว่า  $[H_3O^+]$  อยู่มากจริงก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานในการคำนวณนี้ถูกต้อง ถ้าปรากฏว่าไม่ได้แตกต่างกันมาก การคำนวณก็ต้องคำนวณจากสมการ (8,132), (8.133), (8,135) และ (8,137)

เราไม่สามารถใช้สมมติฐานนี้ได้ถ้าค่า  $K_{a_1}/K_{a_2}$  มีค่าน้อย และกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ

**ตัวอย่างที่ 8.39** จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายกรดออกซาลิกที่เข้มข้น 0.100 F

**วิธีทำ**

$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HOx^-]}{[H_2Ox]} \quad \dots\dots(1)$$

$$K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][Ox^{2-}]}{[HOx^-]} \quad \dots\dots(2)$$

$K_{a_1} \gg K_{a_2}$  ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2

$$[H_3O^+] = [HOx^-] \quad \dots\dots(3)$$

$$[H_2Ox] = 0.100 - [H_3O^+] \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3), (4) ลงใน (1)

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.100 - [H_3O^+]}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.055 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

ต้องตรวจดูว่าการใช้สมมติฐานที่ว่า  $K_{a_2}$  น้อยมากไม่ต้องนำมาคิดนั้นถูกต้องหรือไม่ โดยนำ  $[H_3O^+] = 0.055$  โมลต่อลบ.ดม. เทียบกับค่า  $K_{a_2} (Ox^{2-}) = 6.1 \times 10^{-5}$  จะเห็นได้ว่า



$K_{a2} \ll [H_3O^+]$  จึงดังนั้นแสดงว่าการคำนวณนี้ถูกต้อง

#### 4.2 ในกรณีที่สารละลายเป็นกรดแก่หลายโปรตอน

ตัวอย่างที่ 8.40 จงหาความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ในสารละลาย 0.01 F  $H_2SO_4$   
วิธีทำ โปรตอนตัวที่ 1 ของ  $H_2SO_4$  แตกตัวได้หมด

ความเข้มข้น  $[H_3O^+] = 0.01$  M (จากการแตกตัวครั้งแรก) โปรตอนตัวที่ 2 ของ  $H_2SO_4$  จะแตกตัวได้บ้างตามค่าคงที่ของการแตกตัว  $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$  ซึ่งโปรตอนที่ได้จากการแตกตัวครั้งที่ 2 นี้มีค่าน้อยมาก ดังนั้นจึงตัดทิ้งไม่ได้

สมการมวลสมดุล

$$C_{H_2SO_4} = 0.01 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(1)$$

สมการประจุสมดุล

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad \dots\dots(2)$$

$[OH^-]$  มีค่าน้อยมากเนื่องจากได้มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(3)$$

$$(3)-(1)$$

$$[H_3O^+] - C_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(4)$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.01 + [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(5)$$

ให้  $[SO_4^{2-}] = x$

$$[H_3O^+] = 0.01 + x \quad \dots\dots(6)$$

จาก (1)  $[HSO_4^-] = 0.01 - x \quad \dots\dots(7)$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$$1.2 \times 10^{-2} = \frac{(0.01+x)(x)}{(0.01-x)}$$

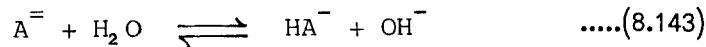
$$x^2 + 0.022x - 1.2 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = [SO_4^{2-}] = 0.0045 \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

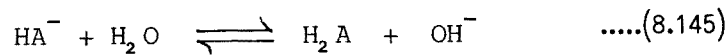
$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0.01 + 0.0045 \\
 &= 0.0145 \quad \text{โมล/ลบ.ดม.}
 \end{aligned}$$

### 4.3 ในกรณีที่เป็นสารละลายเกลือของกรดหลายโปรตอน

เกลือของกรดอ่อนที่เป็นกรดอ่อนได้โปรติกเมื่อละลายน้ำจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้  $\text{OH}^-$  เช่น  $\text{Na}_2\text{A}$



$$K_{b_1}' = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HA}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots(8.144)$$



$$K_{b_2}' = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \quad \dots(8.146)$$

#### สมการมวลสมดุล

$$C_{\text{Na}_2\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] \quad \dots(8.147)$$

#### สมการประจุสมดุล

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.148)$$

เกลือ  $\text{Na}_2\text{A}$  1 โมล เมื่อละลายน้ำจะให้  $\text{Na}^+$  2 โมล ดังนั้นความเข้มข้นของ  $[\text{Na}^+]$  จะเป็น 2 เท่าของ  $C_{\text{Na}_2\text{A}}$  และ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการ (8.148) คือ

$$2C_{\text{Na}_2\text{A}} = 2[\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.149)$$

ต้องใช้สมมุติฐานที่ว่า การแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 เกิดขึ้นได้ยากกว่าครั้งที่ 1 อยู่มาก ดังนั้น  $[\text{H}_2\text{A}]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้ นั่นคือสมการที่ (8.147) จะได้

$$C_{\text{Na}_2\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}^-] \quad \dots(8.150)$$

$$2 \times (8.150) - (8.149) \quad [\text{HA}^-] = [\text{OH}^-] \quad \dots(8.151)$$

แทนค่า (8.150) และ (8.151) ลงใน (8.144)

$$\frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na}_2\text{A}^-} [\text{OH}^-]} \quad \dots(8.152)$$

ต้องพิสูจน์การใช้สมมุติฐานที่ว่า การแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 น้อยมากตัดทิ้งได้ ให้ผลถูกต้องหรือไม่โดยแทนค่า  $[\text{HA}^-] = [\text{OH}^-]$  ลงใน (8.146)

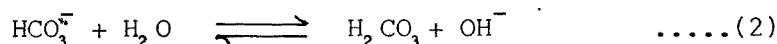
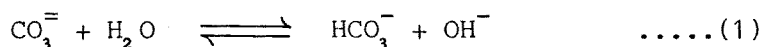
$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = [\text{H}_2\text{A}]$$

จะเห็นได้ว่า  $[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_w}{K_{a_1}}$  เมื่อนำค่านี้เทียบกับค่าคำตอบ  $[\text{OH}^-]$  ที่หาได้ถ้าน้อยกว่ากันมากก็แสดงว่าการใช้สมมุติฐานนี้ได้ผลถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 8.41 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลาย 0.100 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{H}_2\text{CO}_3$  มีค่า  $K_{a_1} = 4.6 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a_2} = 4.4 \times 10^{-11}$

วิธีทำ



$$K_{b_1}' = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-11}} \quad \dots(3)$$

$$K_{b_2}' = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} \quad \dots(4)$$

การเกิดการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 จะเกิดได้น้อยมากเมื่อเทียบกับครั้งที่ 1 ดังนั้นจึงตัด  $\text{OH}^-$  ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำ ครั้งที่ 2 ออกได้

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = y \quad \dots(5)$$

$$\frac{y^2}{(0.100 - y)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-11}} \quad \dots(6)$$

$y$  น้อยกว่า 0.100 อยู่มาก ตัดทิ้งได้

$$y = 4.75 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 4.75 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

ต้องตรวจสอบดูว่าการใช้สมมติฐานนี้ถูกต้องหรือไม่ โดยนำค่า

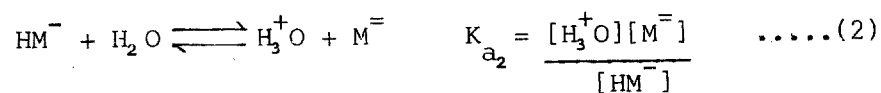
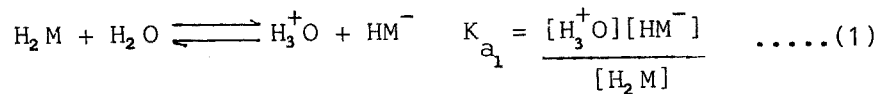
$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8}$$

มาเปรียบเทียบกับค่า  $[\text{OH}^-] = 4.75 \times 10^{-3}$  จะเห็นได้ว่าน้อยกว่ากันอยู่มากจริง ดังนั้นคำตอบที่ได้นี้ถูกต้อง

#### 4.4 องค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนจะขึ้นอยู่กับ pH (Composition of solutions of a polyprotic acids as a function of pH)

ในสารละลายของกรดหลายโปรตอน และคู่เบสของสารละลายกรดหลายโปรตอนมีอยู่หลายสปีชีส์ แต่ละสปีชีส์จะมีปริมาณเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ซึ่งสามารถใช้วิธีการคำนวณ และสร้างกราฟแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลง pH ทำให้องค์ประกอบของสารละลายเปลี่ยนไปอย่างไร

ตัวอย่างที่ 8.42 พิจารณากรดอ่อนมาเลอิก



- ให้  $C_T$  คือผลรวมของความเข้มข้นของสปีชีส์มาเลอิกทั้งหมดในสารละลาย
- ให้  $\alpha$ -value คือเศษส่วน (fraction) ของสปีชีส์มาเลอิก แต่ละตัวในสารละลาย

$$C_T = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{=}] \quad \dots\dots(3)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{M}]}{C_T} \quad \dots\dots(4)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HM}^-]}{C_T} \quad \dots\dots(5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{M}^{=}] }{C_T} \quad \dots\dots(6)$$

นั่นคือ  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$

เราสามารถแสดงสมการ  $\alpha_0, \alpha_1$  และ  $\alpha_2$  ให้อยู่ในเทอมของ  $H_3^+O, K_{a_1}$  และ  $K_{a_2}$  พิจารณาสมการ (1) และ (2)

$$[HM^-] = \frac{K_{a_1} [H_2M]}{[H_3^+O]} \quad \dots\dots(7)$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2M]}{[H_3^+O]^2} \quad \dots\dots(8)$$

แทนค่า (7), (8) ลงในสมการ (3)

$$C_T = [H_2M] + \frac{K_{a_1} [H_2M]}{[H_3^+O]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2M]}{[H_3^+O]^2} \quad \dots\dots(9)$$

นั่นคือ

$$[H_2M] = \frac{C_T [H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2}} \quad \dots\dots(10)$$

แทนค่า (10) ลงใน (4)

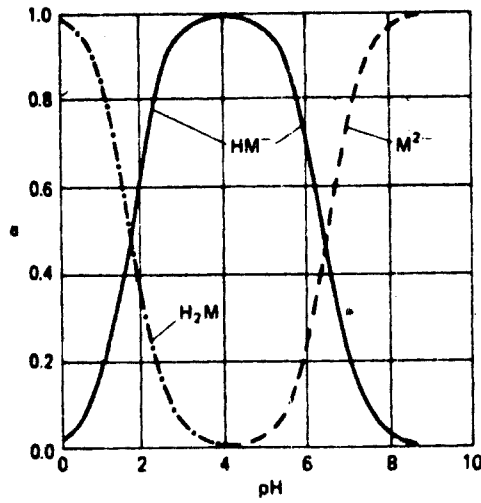
$$\alpha_0 = \frac{[H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2}} \quad \dots\dots(11)$$

โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้จะได้

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} [H_3^+O]}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2}} \quad \dots\dots(12)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2}} \quad \dots\dots(13)$$

จากสมการ (11), (12) และ (13) จะเห็นได้ว่าเศษส่วนของ  $[H_2M]$  ( $\alpha_0$ ),  $[HM^-]$  ( $\alpha_1$ ) และ  $[M^{2-}]$  ( $\alpha_2$ ) จะขึ้นอยู่กับค่า pH เท่านั้น จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมด ( $C_T$ ) เมื่อคำนวณหาค่า  $\alpha$  ที่ pH ต่าง ๆ แล้วนำมาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่



รูปที่ 8.2 ส่วนประกอบของ  $H_2M$  แต่ละสปีชีส์ ที่ pH ต่าง ๆ

จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อสารละลายมี  $pH = 1.5$  (ซึ่งเป็น  $pH$  ของสารละลาย  $H_2M$  เริ่มต้นเมื่อยังไม่มีกรดเบส) จะมีค่า  $\alpha_0 \approx 0.7$ ,  $\alpha_1 = 0.3$  และ  $\alpha_2 = 0$  แสดงว่าจะมี  $H_2M$  ที่ไม่แตกตัว = 70% และแตกตัวไปเป็น  $HM^- = 30%$  เมื่อเติมเบสจะทำให้  $pH$  เพิ่มขึ้น เมื่อเติมไปจนถึงจุดสมมูลจุดแรก ( $pH = 4.26$ ) จะเห็นว่าในสารละลายส่วนใหญ่จะเป็น  $HM^- (\alpha_1 \rightarrow 1)$  เมื่อเลยจุดสมมูลออกไป  $HM^-$  จะลดลง  $M^{2-}$  จะเพิ่มขึ้น เมื่อ  $pH$  เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสมมูลครั้งที่สอง ( $pH 9.55$ ) สารละลายก็จะประกอบด้วยสปีชีส์  $M^{2-}$  เพียงอย่างเดียว

ตัวอย่างที่ 8.43 กรด  $H_2A$  มีค่า  $K_{a1} = 5.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 4.0 \times 10^{-5}$  จงคำนวณหาค่าเศษส่วนของแต่ละสปีชีส์ที่  $pH 3.0$  และ  $pH 5.0$

วิธีทำ ที่  $pH 3.0$

$$\begin{aligned}
 [H_3^+O]^2 + K_{a1} [H_3^+O] + K_{a1} K_{a2} &= (1.0 \times 10^{-3})^2 + (5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-3}) \\
 &+ (5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5}) \\
 &= 1.0 \times 10^{-6} + 5.0 \times 10^{-5} + 2.0 \times 10^{-6} \\
 &= 5.3 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \\ &= \frac{(1.0 \times 10^{-3})^2}{(5.3 \times 10^{-5})} = 0.019 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \\ &= \frac{(1 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-2})}{5.3 \times 10^{-5}} \\ &= 0.943 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \\ &= \frac{(5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})}{5.3 \times 10^{-5}} \\ &= 0.038 \end{aligned}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 0.019 + 0.943 + 0.038 = 1.00$$

ที่ pH 5.0

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2} &= (1 \times 10^{-5})^2 + (5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-5}) + \\ &\quad (5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5}) \\ &= 2.5 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{2.5 \times 10^{-6}} \\ &= 4.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{(5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-5})}{2.5 \times 10^{-6}} \\ &= 0.20 \end{aligned}$$

$$\alpha_2 = \frac{(5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})}{2.5 \times 10^{-6}} = 0.80$$

ค่า  $\alpha_0$  น้อยมากตัดทิ้งได้ แสดงว่าในสารละลาย  $H_2A$  ที่  $pH = 5.0$  จะมีแต่สปีชีส์  $[HA^-]$  และ  $[A^{2-}]$  เป็นส่วนใหญ่

ตัวอย่างที่ 8.44 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน  $[S^{2-}]$  ในสารละลาย  $0.1 M H_2S$  ที่มี  $pH = 5.0$

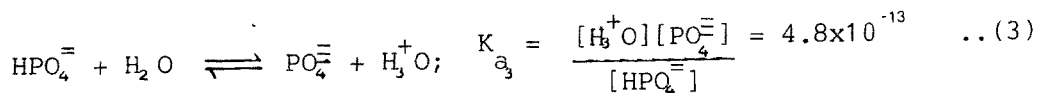
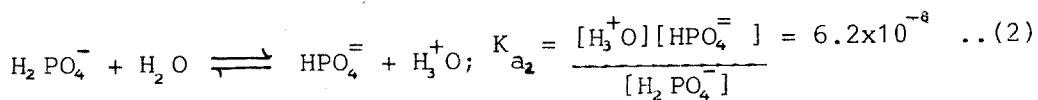
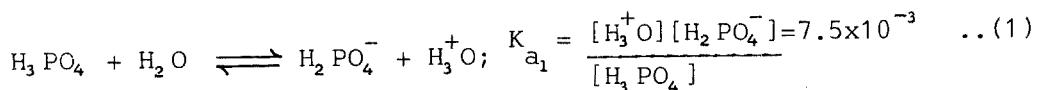
วิธีทำ ค่า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ของ  $H_2S$  เท่ากับ  $1.0 \times 10^{-7}$  และ  $1.0 \times 10^{-13}$  ตามลำดับ

$$\alpha_2 = \frac{[S^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 0.1 \times \frac{(1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-13})}{(1.0 \times 10^{-5})^2 + (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-5}) + (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-13})}$$

$$= 0.1 \times \frac{1.0 \times 10^{-20}}{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-11}$$

ตัวอย่างที่ 8.45 พิจารณากรดฟอสฟอริก



$C_T$  คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอสเฟตสปีชีส์

$$C_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \dots (4)$$

ให้ความเข้มข้นแต่ละสปีชีส์ของฟอสเฟตเป็นเศษส่วน  $[\alpha_n]$  ของความเข้มข้นรวม  $C_T$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_T}; [H_3PO_4] = \alpha_0 C_T \quad \dots (5)$$



$$\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_T} ; [H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_T \quad \dots\dots (6)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_T} ; [HPO_4^{2-}] = \alpha_2 C_T \quad \dots\dots (7)$$

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_T} ; [PO_4^{3-}] = \alpha_3 C_T \quad \dots\dots (8)$$

นั่นคือ  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$

จากสมการ (1), (2) และ (3)

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a_1} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]} \quad \dots\dots (9)$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} \quad \dots\dots (10)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3} \quad \dots\dots (11)$$

แทนค่า (9), (10) และ (11) ลงใน (4)

$$C_T = [H_3PO_4] + \frac{K_{a_1} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3} \quad \dots\dots (12)$$

นั่นคือ

$$[H_3PO_4] = \frac{C_T [H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad \dots\dots (13)$$

แทนค่า (13) ลงใน (5)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad \dots\dots (14)$$

โดยวิธีเดียวกันสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} [H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1} [H_3^+O]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \dots\dots (15)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O]}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1} [H_3^+O]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \dots\dots (16)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1} [H_3^+O]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \dots\dots (17)$$

จะเห็นว่าเศษส่วนของความเข้มข้นของฟอสเฟตแต่ละสปีชีส์ขึ้นอยู่กับ pH แต่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวม  $C_T$

จากหลักการทั้งหมดที่กล่าวมา สามารถนำประโยชน์นี้มาคำนวณหาสปีชีส์ต่าง ๆ ของฟอสเฟตที่มีอยู่ในสารละลายได้ เช่น จงคำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมดทุกสปีชีส์ในสารละลาย 1 ลบ.ดม. ซึ่งมีความเข้มข้นรวมของฟอสเฟตเท่ากับ 0.100 โมลที่ pH = 8.0

วิธีคำนวณ ก่อนที่จะเริ่มต้นคำนวณควรหาค่าแต่ละเทอมที่ปรากฏอยู่ใน  $\alpha_n$  ก่อน

$$\begin{aligned} [H_3^+O]^3 &= (1.00 \times 10^{-8})^3 = 1.00 \times 10^{-24} \\ K_{a_1} [H^+O]^2 &= (7.5 \times 10^{-3}) (1.00 \times 10^{-8})^2 = 7.50 \times 10^{-19} \\ K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O] &= (7.5 \times 10^{-3}) (6.2 \times 10^{-8}) (1.00 \times 10^{-8}) = 4.65 \times 10^{-18} \\ K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} &= (7.5 \times 10^{-3}) (6.2 \times 10^{-8}) (4.8 \times 10^{-13}) = 2.23 \times 10^{-22} \\ [H_3^+O]^3 + K_{a_1} [H_3^+O]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3^+O] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} &= 5.40 \times 10^{-18} \\ \alpha_0 &= \frac{1.00 \times 10^{-24}}{5.40 \times 10^{-18}} = 1.85 \times 10^{-7} \\ \alpha_1 &= \frac{7.50 \times 10^{-19}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.139 \\ \alpha_2 &= \frac{4.65 \times 10^{-18}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.861 \end{aligned}$$

$$\alpha_3 = \frac{2.23 \times 10^{-22}}{5.40 \times 10^{-18}} = 4.13 \times 10^{-5}$$

เมื่อความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอสเฟตสปีชีส์ คือ 0.100 โมลต่อสารละลาย 1.00 ลิตร. นั่นคือ  $C_T = 0.100 \text{ M}$  เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแต่ละสปีชีส์ได้ดังนี้

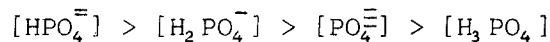
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \alpha_0 C_T = (1.85 \times 10^{-7})(0.100) = 1.85 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.139)(0.100) = 1.39 \times 10^{-2} \text{ M}$$

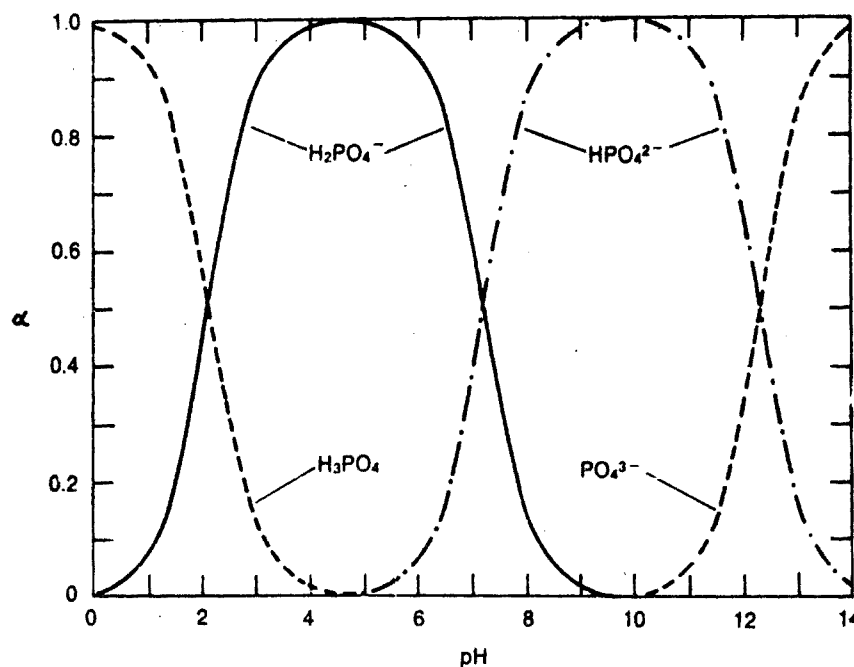
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \alpha_2 C_T = (0.861)(0.100) = 8.61 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_3 C_T = (4.13 \times 10^{-5})(0.100) = 4.13 \times 10^{-6} \text{ M}$$

จะเห็นได้ว่าที่ pH 8.00



เราสามารถใช่วิธีการคำนวณแบบนี้คำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ แล้วนำมาพลอตกราฟจะได้กราฟดังแสดงข้างล่างนี้



รูปที่ 8.3 ส่วนประกอบของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  แต่ละสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ

**ตัวอย่างที่ 8.46** ถ้า 150 ลบ.ซม.ของสารละลายที่ pH 3.0 ประกอบด้วยฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมด 0.0250 โมล จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ที่มีมาก (major) ในสารละลาย

**วิธีทำ**  
จากรูปที่ 8.3 ที่ pH 3.0 สปีชีส์ที่มีมากคือ  $H_3PO_4$  และ  $H_2PO_4^-$  ซึ่งมี  $\alpha_0 = 0.12$  และ  $\alpha_1 = 0.88$

สารละลายมีฟอสเฟตสปีชีส์ 0.0250 โมลในสารละลาย 150 ลบ.ซม. นั่นคือความเข้มข้นทั้งหมด ( $C_T$ ) มีค่าดังนี้

$$C_T = \frac{0.0250 \times 1000}{150} = 0.167 \text{ M}$$

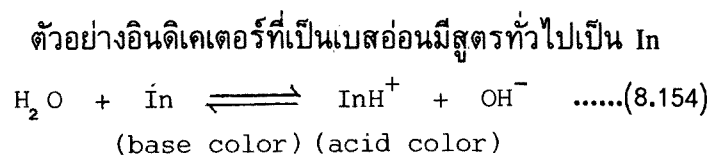
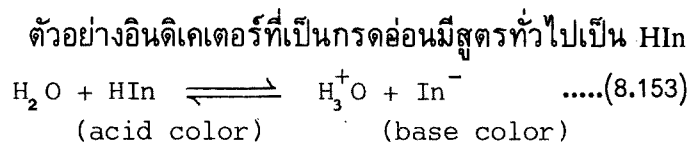
$$[H_3PO_4] = \alpha_0 C_T = (0.12)(0.167) = 0.020 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.88)(0.167) = 0.147 \text{ M}$$

### 5. อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดและเบส (Indicators for acid-base titration)

มีสารประกอบอยู่มากมายหลายชนิด ทั้งที่มีในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นมา สามารถให้สีต่างกันในการละลายที่มี pH ต่างกัน สารประกอบบางชนิดได้ถูกใช้มาเป็นเวลาพัน ๆ ปีแล้ว โดยใช้เป็นเครื่องชี้ความเป็นกรดและเบสของน้ำ ต่อมาภายหลังนักเคมีได้ใช้สารเหล่านี้เป็นเครื่องคำนวณ pH ของสารละลายและเป็นเครื่องชี้จุดยุติ (end point) ของการไทเทรตกรดและเบส ซึ่งเรียกว่า อินดิเคเตอร์ (indicator)

อินดิเคเตอร์สำหรับกรดและเบส คือสารประกอบอินทรีย์จำพวกสีย้อม. (dye) จัดเป็นสารเคมีประเภทกรดอ่อน หรือเบสอ่อน ซึ่งมีสีต่างกันในการละลายขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายนั้น ทั้งนี้เนื่องจากคู่กรด-เบสของอินดิเคเตอร์มีสีต่างกัน



HIn และ  $\text{In}^-$  หรือ In และ  $\text{InH}^+$  เป็นคู่กรด-เบสของอินดิเคเตอร์ ถ้าสารละลายเป็นกรดอินดิเคเตอร์จะอยู่ในรูปของ HIn หรือ  $\text{InH}^+$  เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะให้สีที่เป็นสีของกรด (acid color) ถ้าสารละลายเป็นเบส อินดิเคเตอร์จะอยู่ในรูปของ  $\text{In}^-$  หรือ In เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะให้สีของเบส (base color)

ค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium constant) สำหรับปฏิกิริยา (8.135) และ (8.154) คือ

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_{I_a} \quad \dots\dots(8.155)$$

$$\frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} = K_{I_b} \quad \dots\dots(8.156)$$

ค่า  $K_I$  ของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ถ้าในสารละลายมี  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  มาก  $[\text{In}^-]$  ย่อมมีค่าน้อย และมี  $[\text{HIn}]$  ที่ไม่แตกต่างกันมากถ้า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  น้อย  $[\text{In}^-]$  จะมาก และ  $[\text{HIn}]$  จะน้อย แต่อย่างไรก็ตามผลคูณและหารที่ได้ก็ยังคงที่คือเท่ากับ  $K_I$  จากสมการ (8.155) และ (8.156) ย้ายข้างได้ดังนี้

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{I_a}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots\dots(8.157)$$

$$\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} = \frac{K_{I_b}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{I_b}[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \quad \dots\dots(8.158)$$

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

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \quad \text{จะเห็นสีเบส (basic color)} \quad \dots\dots(8.159)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{จะเห็นสีกรด (acid color)} \quad \dots\dots(8.160)$$

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

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

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

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

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

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

ถ้าแทนค่าอัตราส่วนทั้งสองลงในสมการ (8.155) เพื่อที่จะหาช่วงความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์

- ในกรณีที่เห็นสีของกรด

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} = K_{I_a} \quad \dots(8.161)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 K_{I_a} \quad \dots(8.162)$$

- ในกรณีที่เห็นสีของเบส

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1} = K_{I_a} \quad \dots(8.163)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_{I_a} \quad \dots(8.164)$$

$$\text{ช่วง pH ของอินดิเคเตอร์} = -\log 10K_{I_a} \text{ ถึง } -\log \frac{K_{I_a}}{10}$$

$$= -1 + \text{p}K_{I_a} \text{ ถึง } -(-1) + \text{p}K_{I_a} \quad \dots(8.165)$$

$$= \text{p}K_{I_a} \pm 1 \quad \dots(8.166)$$

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

การคำนวณช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ชนิดเบสมีวิธีการเหมือนกับของชนิดกรดที่กล่าวมาข้างต้นนี้

สมมุติว่ามีอินดิเคเตอร์ชนิดหนึ่ง เมื่ออยู่ในรูปของกรด HIn มีสีแดง และเมื่ออยู่ในรูปของเบส  $\text{In}^-$  มีสีเหลือง ในสารละลายของอินดิเคเตอร์นี้จะมีทั้ง HIn และ  $\text{In}^-$  อยู่ในสมดุลซึ่งจะมีตัวใดมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับ pH สายตาของมนุษย์จะเห็นสีโดยขึ้นอยู่กับปริมาณ

ของสารนั้นด้วย ในสารละลายที่มี pH ต่ำ ๆ จะมี HIn มากกว่า ดังนั้นจึงมองเห็นสารละลายเป็นสีแดง ในสารละลายที่มี pH สูง ๆ จะมี In<sup>-</sup> มากกว่า ดังนั้นสารละลายจึงเป็นสีเหลือง ในช่วง pH ที่ทำให้สารละลายมี HIn และ In<sup>-</sup> เป็นปริมาณใกล้เคียงกันสารละลายจะปรากฏสีส้ม ถ้าสมมุติว่าค่า pK<sub>Ia</sub> ของ HIn มีค่าเท่ากับ 5.00 เมื่อเติมอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ลงในสารละลายกรดแก่ ซึ่งกำลังจะถูกทำการไทเทรตกับเบสแก่ เนื่องจากปริมาณของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงไปนั้นน้อยมาก ดังนั้น ปริมาณของเบสแก่ที่เติมลงไปเพื่อทำปฏิกิริยา (HIn) จึงน้อยมาก ไม่ต้องนำมาคิดเมื่อคำนวณหาอัตราส่วนของอินดิเคเตอร์ในรูปของกรดและเบส เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH ขณะที่ทำการไทเทรตจะได้ผลดังแสดงในตารางที่ 8.6

**ตารางที่ 8.6** อัตราส่วนของสีของอินดิเคเตอร์ที่ pH ต่าง ๆ

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

สายตาของเราสามารถเห็นสารละลายเป็นสีแดงเมื่ออัตราส่วนของ [HIn]/[In<sup>-</sup>] มากกว่า 10 : 1 และสามารถเห็นเป็นสีเหลืองเมื่อ [HIn]/[In<sup>-</sup>] น้อยกว่า 1 : 10 ในกรณีนี้ให้การเปลี่ยนแปลง pH ที่น้อยที่สุดที่จะทำให้เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จากสีหนึ่งไปเป็นสีหนึ่งมีค่าเป็น Δ pH เราสามารถคำนวณหา Δ pH ของอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ได้จากสมการที่ (8.162) และ (8.164)

$$\text{แดง} : \text{pH}_R = \text{pK}_{Ia} - \log 10 = 5 - 1$$

$$\text{เหลือง} : \text{pH}_Y = \text{pK}_{Ia} - \log \frac{1}{10} = 5 + 1$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_R - \text{pH}_Y = (5 - 1) - (5 + 1) = -2$$

แสดงว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH ที่จะทำให้เห็นสีแดง แล้วเปลี่ยนไปเป็นสีเหลืองได้นั้นอย่างน้อย ต้องมีค่า = -2 คือเปลี่ยนจาก 4 ไปเป็น 6 ดังนั้นในการไทเทรต ถ้าจะให้เห็นจุดยุติอย่างชัดเจน การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลควรมีค่าอย่างน้อย 2 หน่วย และอยู่ในช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ด้วย

ตารางที่ 8.7 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส บางตัว

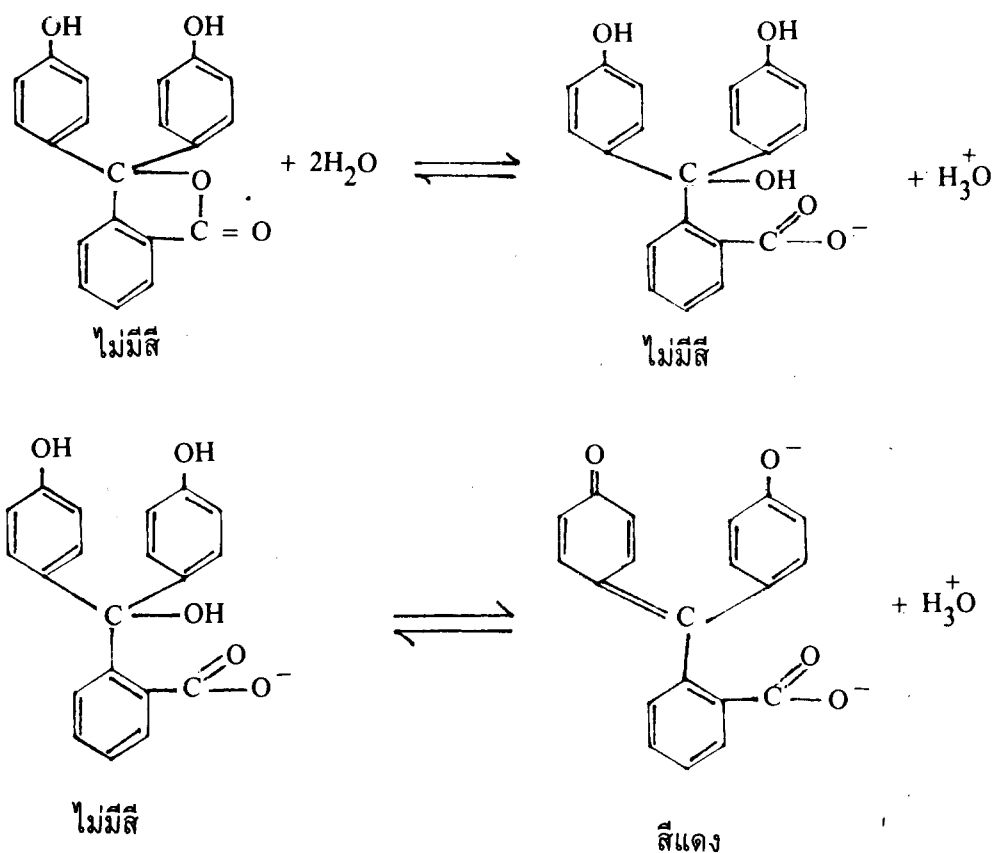
Indicator	Color change with increasing pH	pH range
Picric acid	Colorless to yellow	0.1-0.8
Thymol blue	Red to yellow	1.2-2.8
2,6-Dinitrophenol	Colorless to yellow	2.0-4.0
Methyl yellow	Red to yellow	2.9-4.0
Bromphenol blue	Yellow to blue	3.0-4.6
Methyl orange	Red to yellow	3.1-4.4
Bromcresol green	Yellow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

การแบ่งชนิดของอินดิเคเตอร์จะแบ่งตามคุณสมบัติของโครงสร้าง (structural properties) ซึ่งแบ่งได้หลายกลุ่ม ในที่นี้ขอยกตัวอย่าง 3 กลุ่ม ที่รู้จักและใช้กันเสมอ ๆ

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

อินดิเคเตอร์กลุ่มฟทาเลอินที่รู้จักกันดีคือ ฟีนอลฟทาเลอิน (phenolphthalein) ซึ่งมีสูตรดังนี้





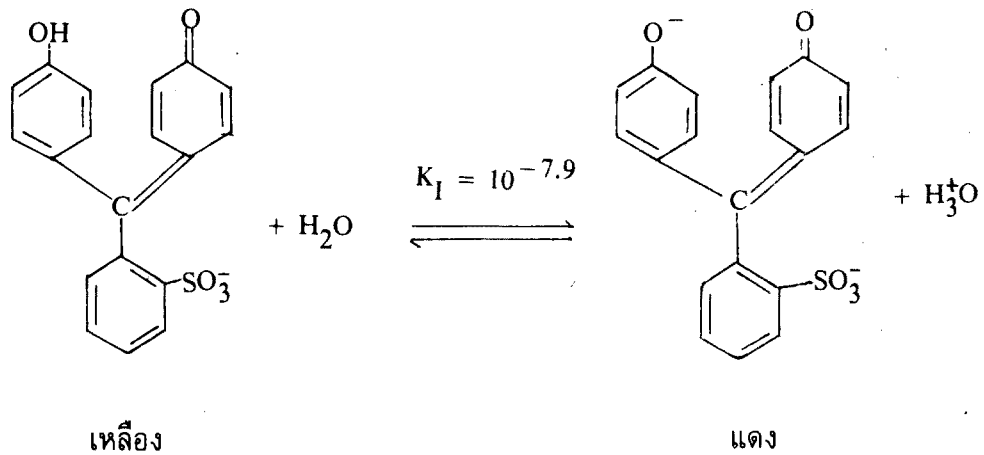
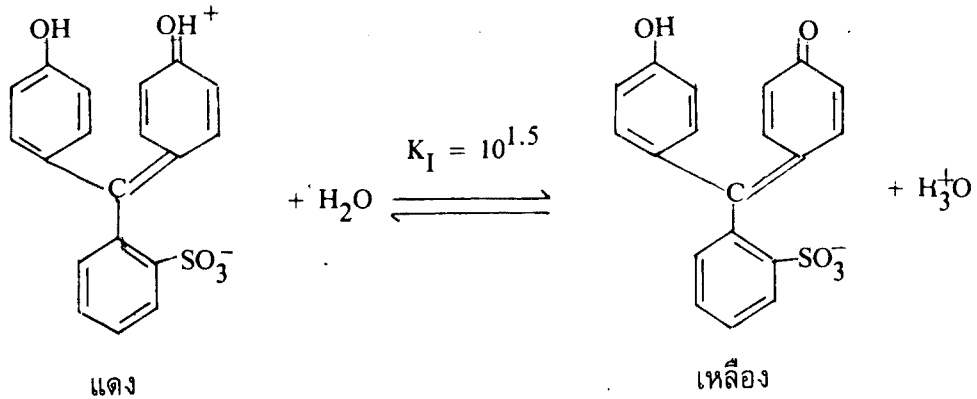
ช่วง pH ของฟีนอลฟทาเลอินอยู่ระหว่าง 8.0 ถึง 9.6

อินดิเคเตอร์ตัวอื่นในกลุ่มฟทาเลอินจะแตกต่างกันตรงที่วงฟีนอลิก ซึ่งจะมีกลุ่มฟังก์ชันนอลอื่น ๆ เพิ่มขึ้นมา เช่น ไธมอลฟทาเลอินมีกลุ่มอัลคิลอยู่ 2 กลุ่ม อยู่บนแต่ละวงฟีนอลิก การเปลี่ยนแปลงสีเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างคล้ายคลึงกับของฟีนอลฟทาเลอิน

## 2. กลุ่มอินดิเคเตอร์ซัลโฟฟทาเลอิน (Sulfonphthalein indicators)

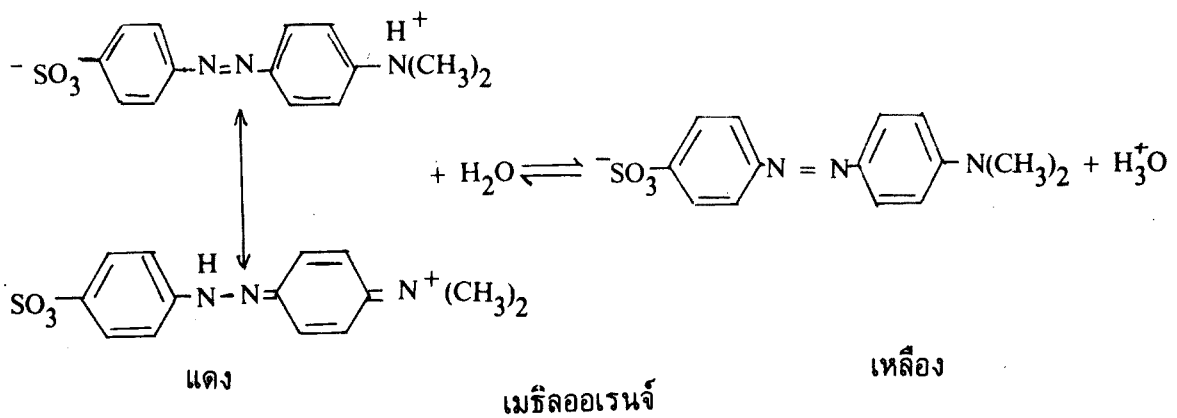
อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติตรงข้ามกับกลุ่มฟทาเลอิน คือ มีช่วง pH ในช่วงที่ค่อนข้างเป็นกลางและสีจะเสถียรมากในช่วงของเบส เช่น เกลีโอโซเดียมของซัลโฟฟทาเลอิน เป็นตัวที่ใช้เตรียมเป็นสารละลายอินดิเคเตอร์ โดยละลายซัลโฟฟทาเลอิน ในสารละลายเจือจางของ NaOH ปริมาณที่เหมาะสม

อินดิเคเตอร์ในกลุ่มซัลโฟฟทาเลอิน ตัวอย่างเช่นฟีนอลซัลโฟฟทาเลอิน ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อของฟีนอลเรด (phenol red)



ในการเปลี่ยนสีครั้งที่สองปรากฏในช่วงของ pH 6.4 ถึง 8.0

3. กลุ่มอินดิเคเตอร์อะโซ (Azo-Indicator) อินดิเคเตอร์กลุ่มอะโซทั้งหมดเปลี่ยนสีจากแดงเป็นสีเหลือง เมื่อเพิ่มความเป็นเบส ช่วง pH อยู่ในช่วงที่เป็นกรดเล็กน้อยถึงเป็นกลาง ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ที่รู้จักกันดีก็คือ เมริลลอเรนจ์ และเมริลเรด



เมธิลเรด คล้ายกับเมธิลออเรนจ์ต่างกันตรงกลุ่มของกรดซัลโฟนิคของเมธิลเรด จะเป็นกรดคาร์บอกซิลิก การแทนที่ด้วยกลุ่มฟังก์ชันนอลต่าง ๆ ตรงอะมิโนไนโตรเจน และที่วงแหวนจะทำให้ได้อินดิเคเตอร์ตัวอื่น ๆ ที่มีคุณสมบัติต่างออกไป

### ข้อผิดพลาดในการไทเทรตโดยใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบส

(Titration errors with acid-base indicators)

ข้อผิดพลาดของการไทเทรตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1) ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุที่แน่นอนและแก้ไขได้ (Determinate error) การผิดพลาดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิด คือ pH ของการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แตกต่างจาก pH ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา เช่นที่จุดสมมูลของการไทเทรตเบสอ่อน  $\text{NH}_3$  ด้วยกรดแก่  $\text{HCl}$  มีค่าเท่ากับ 4.98 อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการไทเทรตควรมีช่วง pH ในช่วงนี้คือ เมธิลเรด แต่ถ้าผู้ทดลองเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิดไปเช่นเลือกใช้ฟีนอล์ฟทาลีน จะพบว่าผลของการไทเทรตผิดพลาดจากความเป็นจริงไปมาก การไทเทรตที่ใช้อินดิเคเตอร์ผิดไปสามารถแก้ไขได้ โดยการทำอินดิเคเตอร์แบลนด์ ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้อีกคือ การไทเทรตกรดหรือเบสที่เป็นกรดอ่อน หรือเบสอ่อนมาก ๆ หรือสารละลายที่เจือจางมาก ๆ จะปรากฏว่าการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลมีค่าน้อยมากทำให้การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ไม่ชัดเจน ถึงแม้ว่าจะเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมแล้วก็ตาม การไทเทรตจะยากในการตัดสินใจถึงจุดยุติเมื่อไร เพราะการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ค่อยเป็นค่อยไป การไทเทรตแบบนี้สามารถแก้ไขได้โดยทำการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่ น้ำ (nonaqueous solvent) ในการไทเทรตบางครั้งถ้าต้องการให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน อาจทำได้โดยการใช้อินดิเคเตอร์ผสม เช่นการไทเทรตคาร์บอนเตตจะใช้อินดิเคเตอร์ผสมของเมธิลออเรนจ์กับไซลีนไซยานอล เอฟ.เอฟ. (xylene cyanole FF) เพราะว่าไซลีนไซยานอล เอฟ.เอฟ. สามารถดูดกลืนแสงบางสีได้ ทำให้ปรากฏสีที่เหลือได้ชัดเจน

2) ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นไม่แน่นอน (Indeterminate error) ขึ้นอยู่กับความสามารถในการมองเห็นของผู้ทดลองแต่ละคน สายตาบางคนอาจจะมองเห็นได้ดี เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสีเพียงเล็กน้อย แต่บางคนจะเห็นได้ช้ากว่า ความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์และการเปลี่ยนแปลง pH ต่อปริมาตรของไทแทรนต์ที่จุดสมมูล จะมีผลต่อสายตาในการที่จะมองเห็นการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์จากสีหนึ่งเป็นสีหนึ่ง

## แบบฝึกหัดบทที่ 8

- 1) (8.1) จงอธิบายความหมายของกรด-เบสตามทฤษฎีของเบรินสเตด
- 2) (8.2) คู่กรดและคู่เบสคืออะไร
- 3) (8.3) pH ของสารละลายควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายนั้นมีบัฟเฟอร์คาปาซิตีมากที่สุด
- 4) จงเขียนคู่กรดของเบสต่อไปนี้
  - a)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
  - b)  $\text{CO}_3^{2-}$
  - c)  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$
  - d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (aniline)
  - e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  (phenolate)
  - f)  $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$  (hydrogen citrate)
- 5) จงเขียนคู่เบสของกรดต่อไปนี้
  - a)  $\text{HNO}_3$
  - b)  $\text{H}_2\text{MoO}_4$
  - c)  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$
  - d)  $\text{NH}_4^+$
  - e)  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
  - f)  $\text{HCrO}_4^-$
- 6) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
  - a) 0.0025 M  $\text{HNO}_3$
  - b) 0.0093 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - c) 0.0153 M  $\text{HCl}$
  - d) 0.00050 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - e)  $10^{-4.15}$  N  $\text{HClO}_4$
- 7) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
  - a) 0.036 N  $\text{NaOH}$
  - b) 0.250 N  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
  - c) 1.00 N  $\text{KOH}$

d) 0.0048 M Ba(OH)<sub>2</sub>

e) 0.0000077 M Ca(OH)<sub>2</sub>

ตอบ b) 13.40

8) (8.4) จงคำนวณหาค่า pH, pOH และ [OH<sup>-</sup>] ของสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไฮดรอกไซด์ดังต่อไปนี้

- |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| a) $5.0 \times 10^{-3}$  | e) $2.5 \times 10^{-3}$  | i) $4.0 \times 10^{-13}$ |
| b) $8.0 \times 10^{-10}$ | f) $8.5 \times 10^{-6}$  | j) $2.4 \times 10^{-8}$  |
| c) $4.5 \times 10^{-5}$  | g) $1.2 \times 10^{-10}$ | k) 0.80                  |
| d) $2.0 \times 10^{-12}$ | h) $5.0 \times 10^{-7}$  | l) 2.0                   |

ตอบ a) 2.30, 11.70,  $2.0 \times 10^{-12}$

b) 9.10, 4.90,  $1.25 \times 10^{-5}$

9) (8.5) จงคำนวณหา [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] และ pOH ของสารละลายที่มี pH ดังต่อไปนี้

- |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|
| a) 3.25  | d) -0.48 | g) 7.04  | j) 11.12 |
| b) 10.90 | e) 4.07  | h) 9.36  | k) 12.50 |
| c) 0.70  | f) 5.42  | i) 10.92 | l) 13.26 |

ตอบ a)  $5.6 \times 10^{-4}$ ,  $1.8 \times 10^{-11}$ , 10.75

b)  $1.3 \times 10^{-11}$ ,  $7.7 \times 10^{-4}$ , 3.10

10) (8.6) จงคำนวณหา pH [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] และ [OH<sup>-</sup>] ของสารละลายที่มี pOH ดังต่อไปนี้

- |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|
| a) 4.07  | d) 11.57 | g) 5.26  | j) 11.90 |
| b) 10.92 | e) 0.00  | h) 7.70  | k) 12.24 |
| c) 7.12  | f) 3.80  | i) 10.49 | l) 14.70 |

11) ต้องใช้ HCl ที่มีลิโมลเติมลงไปในน้ำ 250 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้

- a) 2.43
- b) 0.64
- c) 4.33
- d) 5.09
- e) 1.12

ตอบ b) 57.3

12) ต้องใช้ NaOH กี่มิลลิโมลเติมลงในน้ำ 333 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้

- a) 9.45
- b) 12.67
- c) 13.75
- d) 8.90
- e) 10.40

ตอบ b) 15.6

13) (8.7) จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (สำหรับกรด) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (สำหรับเบส) และ pH ของสารละลายต่อไปนี้

- a) 0.10 M acetic acid
- b) 0.25 M ammonium hydroxide
- c) 0.70 M hydrofluoric acid
- d) 0.030 M boric acid
- e) 0.15 M benzoic acid
- f) 0.20 M formic acid
- g) 0.040 M hypochlorous acid
- h) 0.020 M ammonia
- i) 0.50 M ethylenediamine
- j) 0.40 M pyridine

ตอบ a)  $1.3 \times 10^{-3}$  , 2.88

b)  $2.1 \times 10^{-3}$  , 11.32

14) (8.8) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการแตกตัวของสารในสารละลายต่อไปนี้

- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| a) 0.050 M benzoic acid     | f) 0.40 M hydrocyanic acid |
| b) 0.025 M formic acid      | g) 0.50 M nitrous acid     |
| c) 0.40 M hypochlorous acid | h) 0.080 M ammonia         |
| d) 0.050 M acetic acid      | i) 0.03 M ammonia          |
| e) 0.20 M boric acid        | j) 0.30 M ammonia          |

ตอบ a) 3.5

b) 8.2

15) (8.9) สารละลายต่อไปนี้ควรมีความเข้มข้นเท่าไรถ้ามีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวดังต่อไปนี้

- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| a) Acetic acid, 1.3%      | f) Hydrazoic acid 1.3%        |
| b) Nitrous acid 4.5%      | g) Hydrazonium hydroxide 3.0% |
| c) Benzoic acid 2.5%      | h) Ammonia 2.5%               |
| d) Hydrofluoric acid 5.0% | i) Ammonia 8.0%               |
| e) Acetic acid 4.0%       | j) Ammonia 10.0%              |

ตอบ a) 0.105, b) 0.243

16) (8.10) จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหนึ่งโปรตอนต่อไปนี้

- a) กรดที่มีการแตกตัว 0.900% ในสารละลายเข้มข้น 0.100 M
- b) กรดที่มีการแตกตัว 1.05% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M
- c) กรดที่มีการแตกตัว 2.50% ในสารละลายเข้มข้น 1.00 M
- d) กรดที่มีการแตกตัว 0.0250% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M
- e) กรดที่มีการแตกตัว 1.23% ในสารละลายเข้มข้น 10.00 M

ตอบ b)  $1.11 \times 10^{-6}$

17) (8.11) จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายต่อไปนี้

- a) 0.125 M acetic acid ( $pK_a = 4.74$ )
- b) 0.100 M arsenic acid ( $H_3AsO_4$ ) ( $pK_a = 2.22$ )
- c) 0.250 M hypochlorous acid ( $pK_a = 7.53$ )

d) 0.500 M phosphoric acid ( $pK_1 = 2.12$ )

e) 1.00 M benzoic acid ( $pK_a = 4.18$ )

ตอบ b) 0.0217

18) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.125 M  $NH_4NO_3$

b) 0.250 M  $NH_4ClO_2$

c) 0.100 M  $(NH_4)_2SO_4$

d) 0.0100 M  $NH_4Cl$

ตอบ d) 5.63

19) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.0250 M  $Ca(C_2H_3O_2)_2$

b) 0.1050 M  $NaClO$

c) 0.2134 M  $KC_7H_5O_2$  (potassium benzoate)

d) 0.1000 M  $LiC_3H_5O_2$  (lithium propionate)

e) 0.1250 M  $CsC_4H_4O_5$  (Cesium malate)

ตอบ b) 10.28

20) (8.12) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย

a) 0.1 M benzoic acid และ 0.50 M sodium benzoate

b) 0.50 M ammonia และ 0.10 M ammonium chloride

c) 0.30 M nitrous acid และ 0.50 M sodium nitrate

d) 1.0 M ammonia และ 0.25 M ammonium sulfate

e) 0.20 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

f) 0.10 M acetic acid และ 0.20 M sodium acetate

g) 0.050 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

h) 0.25 M ammonia และ 0.20 M ammonium sulfate

ตอบ a) 4.88 b) 9.94



- 21) (8.13) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากการผสม 20.00 ลบ.ซม. ของ 0.1200 F กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) กับสารต่อไปนี้
- 20.00 ลบ.ซม.ของน้ำ
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.0500 F NaOH
  - 30.00 ลบ.ซม.ของ 0.0800 F NaOH
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.2000 F NaOH
  - 19.00 ลบ.ซม.ของ 0.1200 F NaOH
  - 14.00 ลบ.ซม.ของ 0.1000 F Sodium salicylate.
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.5 F HCl

- ตอบ a) 2.13 e) 4.25  
 b) 2.83 f) 2.74  
 c) 7.83 g) 0.60  
 d) 12.60

- 22) (8.14) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากสารต่อไปนี้

a) เติม 0.0470 กรัมของ  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  ลงใน 75 ลบ.ซม.ของ 0.3000 F HCl

ตอบ 1.98

b) ผสม 400 ลบ.ซม.ของ 0.150 F  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  กับ 300 ลบ.ซม.ของ 0.200 F HCl

ตอบ 4.69

c) เติม 2.75 กรัมของ HCl และ 5.02 กรัมของ  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  ลงในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 750 ลบ.ซม.

- 23) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) สารละลายที่ประกอบด้วย 7.5 กรัมของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ 6.0 กรัมของ  $\text{NaHCO}_3$  ในสารละลาย 400 ลบ.ซม.

b) สารละลายที่ประกอบด้วย 6.85 มิลลิโมลของ NaOAc และ 3.43 มิลลิโมลของ HOAc ใน 250 ลบ.ซม.

c) สารละลายที่เตรียมจากการเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M NaOH ลงใน 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.150 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$

- d) สารละลายที่เตรียมจากการเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 3.00 N HCl ลงใน 90 ลบ.ซม. ของ 1.00 N  $\text{NH}_4\text{OH}$
- e) สารละลายที่ประกอบด้วย 48 มิลลิโมลของกรดทาทาลิกกับ 56 มิลลิโมลของ โปแทสเซียมไฮโดรเจนทาเทรต ตอบ b) 5.06
- 24) จากโจทย์ข้อ 23 จงคำนวณหาบัฟเฟอร์คาปาซิตี ( $\beta$ ) ของสารละลายแต่ละชนิดในการ เติมกรดแก่ ตอบ b) 0.0118
- 25) จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมต่อไปนี้
- a) 0.50 M propionic acid กับ 0.50 M sodium propionate ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ )
- b) 0.010 M sodium benzoate กับ 0.0150 M benzoic acid
- c) 0.15 M disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) กับ 0.25 M sodium dihydrogen phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )
- d) 0.22 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  กับ 0.18 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
- e) 0.25 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  กับ 0.050 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ตอบ b) 4.02
- 26) จากโจทย์ข้อ 25 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์คาปาซิตี ( $\beta$ ) ของสารละลายแต่ละชนิดในการ เติมเบสแก่
- 27) (8.15) จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ต่อไปนี้
- a) 0.0405 F  $\text{NH}_3$  และ 0.0216 F  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ตอบ 9.22
- b) 0.0176 F phenol และ 0.0254 F sodium phenolate ตอบ 10.16
- c) 1.00 F trichloroacetic acid และ 0.500 F sodium trichloroacetate ตอบ 0.79
- d) 0.164 F ethylamine และ 0.272 F ethylamine hydrochloride ตอบ 10.41
- 28) (8.16) จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของ pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติม 50.00 ลบ.ซม.ของ 0.2000 F NaOH ลงใน 50.00 ลบ.ซม.ของสารต่อไปนี้
- a) 0.0400 F  $\text{HNO}_2$  ตอบ 0.95
- b) 0.0400 F  $\text{NaNO}_2$  และ 0.0400 F  $\text{HNO}_2$  ตอบ 0.48

c) 0.400 F  $\text{NaNO}_2$  และ 0.400 F  $\text{HNO}_2$

ตอบ 0.04

29) (8.17) จงอธิบายการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 50.00 ลบ.ซม. ให้มี pH = 9.75 โดยการผสม 0.331 F ethanolamine กับ 0.222 F HCl

ตอบ HCl 17.52

30) (8.18) จะต้องใช้  $\text{NH}_4\text{Cl}$  กี่กรัม เพื่อเติมลงในสารละลาย 0.173 F  $\text{NH}_3$  จำนวน 500 ลบ.ซม. แล้วทำให้เกิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 10.30 (สมมติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร)

ตอบ 0.318 กรัม

31) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เกิดจากการเติม 12.0 ลบ.ซม. ของ 0.25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ลงใน 6.0 ลบ.ซม. ของ 10 M  $\text{NH}_3$

32) ต้องใช้  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (wt/wt) (sp.gr. 1.69) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร และ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  จำนวนกี่กรัมในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 200 ลบ.ซม. ให้มี pH 3.00

33) (8.21) จงคำนวณหา pH และสารละลายผสมต่อไปนี้

a) 0.0500 F  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  และ 0.0200 F  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

ตอบ 2.06

b) 0.0300 F  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  และ 0.0500 F  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$

ตอบ 7.20

c) 0.0600 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ 0.0300 F  $\text{NaHCO}_3$

ตอบ 10.63

d) 0.0400 F  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ 0.0200 F  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

ตอบ 2.09

e) 0.0500 F  $\text{NaHSO}_4$  และ 0.0400 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

ตอบ 2.01

34) (8.22) จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เกิดจากการผสม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 F  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  กับสารละลายต่อไปนี้

a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.120 F HCl

ตอบ 2.11

b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0120 F HCl

ตอบ 3.08

35) (8.23) จงอธิบายวิธีการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ให้มี pH 9.60 จาก 0.300 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ 0.200 F HCl

ตอบ ผสม HCl 558 ลบ.ซม. กับ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  442 ลบ.ซม.

36) (8.24) ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  กี่กรัม เพื่อเติมลงใน 400 ลบ.ซม. ของ 0.200 F  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เพื่อให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 7.30      **ตอบ 36.75 กรัม**

- a) 0.0525 M  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_5$  (sodium hydrogen malate)
- b) 0.074 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- c) 0.100 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- d) 0.1250 M  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$  (disodium salt EDTA)

ตอบ a) 4.23

38) จงคำนวณหา pH ของ 0.250 M  $\text{NaHCO}_3$       **ตอบ 8.34**

39) จงคำนวณหา pH ของ 0.600 M NaHS

40) จงคำนวณหา pH ของ 0.600 M  $\text{Na}_2\text{S}$       **ตอบ 13.74**

41) จงคำนวณหา pH ของ 0.500 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

42) (8.19) จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ ซึ่งเข้มข้น = 0.0600 F

- a) hydrogen sulfide      **ตอบ 4.61**
- b) sulfuric acid      **ตอบ 1.21**
- c) ethylene diamine      **ตอบ 11.35**
- d) sodium sulfide      **ตอบ 12.74**

43) (8.20) คำนวณ pH ของสารละลายที่เข้มข้น 0.0400 F ต่อไปนี้

- a) sodium hydrogen sulfide      **ตอบ 9.92**
- b) sodium hydrogen oxalate      **ตอบ 2.95**
- c) sodium hydrogen sulfite      **ตอบ 4.56**
- d) ethylene diamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ )      **ตอบ 8.39**

44) กำหนดให้ค่า  $\text{pK}_a$  ของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  มีดังนี้

$$\text{pK}_{a_1} = 2.12, \quad \text{pK}_{a_2} = 7.21, \quad \text{pK}_{a_3} = 12.32$$

จงอธิบายว่าที่ pH ต่อไปนี้ในสารละลายจะมีสปีชีส์ใด  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  มากที่สุด

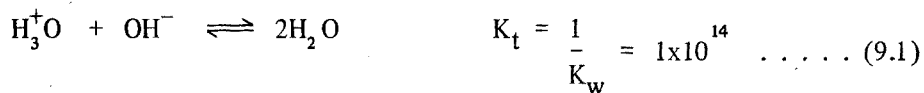
- a) 12.32 b) 15.0 c) 7.21 d) 10.0 e) 4.0

- 45) จงคำนวณหาเศษส่วน ( $\alpha_n$ ) ของแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้ โดยการคำนวณในช่วงของ pH ที่กำหนดให้ แล้วนำมาสร้างกราฟ (ในการคำนวณให้ใช้ pH แต่ละจุดห่างกัน 0.5)
- a) Oxalate, ในช่วง pH 0 ถึง 7
  - b) Sulfide, ในช่วง pH 4 ถึง 14
  - c) Phthalate, ในช่วง pH 0 ถึง 8
  - d) Phosphate, ในช่วง pH 1 ถึง 13
  - e) Tartrate, ในช่วง pH 1 ถึง 7
  - f) Citrate, ในช่วง pH 1 ถึง 8
  - g) EDTA( $H_4Y$ ) ในช่วง pH 0 ถึง 12
- 46) (8.25) ที่ pH 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 และ 12.00 จงคำนวณหาค่า  $\alpha$  สำหรับแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้
- a) phthalic acid b) phosphoric acid c) citric acid d) arsenic acid
- 47) จงคำนวณหา pH ของสารละลายอินดิเคเตอร์ฟีนอลเรด ( $pK_1 = 7.8$ ) เมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของอินดิเคเตอร์ในรูปของเบสดังนี้ 1, 10, 25, 50, 75, 90 และ 99
- 48)  $pK_1$  ของเมธิลเรดมีค่าเท่ากับ 5.0 จงคำนวณหาอัตราส่วนของสีกรด และสีเบส ของอินดิเคเตอร์นี้ เมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 3.0, 4.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0

## 9 การไทเทรต กรด-เบส ACID-BASE TITRATION

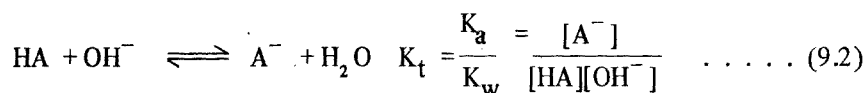
ในการไทเทรต กรด-เบส จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นในสารละลาย ค่า pH ของสารละลายแต่ละจุดขณะที่ทำงานไทเทรตสามารถวัดได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า พีเอชมิเตอร์ (pH meter) หรือถ้าทราบความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการไทเทรตก็สามารถคำนวณหา pH ของสารละลายแต่ละจุดที่ทำการไทเทรตได้ เมื่อนำค่าการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายที่ทำการไทเทรตมาสร้างกราฟโดยใช้ปริมาณของไทเทรนต์เป็นแกน x และค่า pH ของแต่ละจุดที่เติมไทเทรนต์เป็นแกน y จะได้กราฟที่เรียกว่า **เคอร์ฟของการไทเทรต (titration curve)** จากลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรตที่ได้ สามารถศึกษาถึงจุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรต และการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม กรด-เบสไม่ทุกชนิดที่สามารถทำการไทเทรตได้ คู่ของกรด-เบสที่เลือกมาทำการไทเทรตได้นั้น ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์คือสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตต้องมีค่าสูง และมีความเข้มข้นสูงพอเหมาะ เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตคู่ของกรด-เบสที่เหมาะสมจะมีลักษณะของเคอร์ฟคมชัด หากจุดสมมูลได้ง่าย และมีโอกาสเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้หลายตัว

ค่าสมมูลของปฏิกิริยาของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่คือ



จะปรากฏว่าการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล ( $\Delta \text{pH}$ ) มีค่าเท่ากับ 5.20 เมื่อปริมาตรของไทเทรนต์ผิดไปจากจุดสมมูลเพียง  $\pm 0.10$  ลิบ.ซม. ( $\Delta V = 0.10$  ลิบ.ซม.) เนื่องจากที่จุดสมมูลมีการเปลี่ยนแปลง pH ได้มาก ดังนั้นจึงมีโอกาเลือกอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตได้หลายตัว ดังแสดงในรูปที่ 9.2

ค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่คือ



การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล ( $\Delta$  pH) จะมีค่าน้อยกว่าการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ นอกจากค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตจะมีอิทธิพลต่อกราฟแล้ว ค่าความเข้มข้นของสารละลายก็จะมีอิทธิพลด้วย ดังนั้นจึงตอบได้ยากกว่าค่าสมมูลของปฏิกิริยาการไทเทรตควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้การไทเทรตเป็นไปได้อันนี้ แต่เราสามารถบอกได้ว่าการไทเทรตที่เป็นไปได้อันนี้ที่สามารถหาจุดสมมูลได้โดยมีความแน่นอนและถูกต้องนั้นควรเป็นการไทเทรตคู่กรด-เบสที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta$  pH) 1-2 หน่วย เมื่อเติมไทเทรนต์น้อยกว่าหรือมากกว่าจุดสมมูลเพียง 2-3 หยดเท่านั้น ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นการคำนวณหาค่า  $K_a$  ของกรดอ่อน และ  $K_b$  สำหรับการไทเทรตที่เป็นไปได้อันนี้

ตัวอย่างที่ 9.1 กรดอ่อน HA เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับเบสแก่เข้มข้น 0.10 M

(a) จงคำนวณหาสมมูลของปฏิกิริยา ( $K_b$ ) ที่ทำให้เมื่อทำการไทเทรตไปได้ 49.95 ลบ.ซม. ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ และเมื่อเติมเบสแก่เกินจุดสมมูล 1-2 หยด (0.05 ลบ.ซม.) ทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไป 2.00 หน่วย

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

**วิธีทำ**

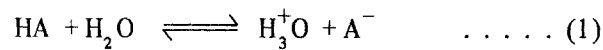
a) เมื่อเติมเบสแก่เกินจุดสมมูลไปเท่ากับ 0.05 ลบ.ซม. (ปริมาตรของสารละลายรวมทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 100.05 ลบ.ซม.) เราสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายจากเบสแก่ที่เติมเกินลงไป

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

$$\text{pOH} = 4.30$$

$$\text{pH} = 9.70$$

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



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

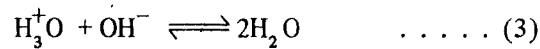
$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\approx 7.7 - \log \frac{4.995/99.95}{0.005/99.95}$$

$$= 4.70$$

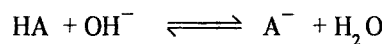
$$K_a = 2 \times 10^{-5}$$

จาก



$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots \dots (4)$$

(1)+(3)



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

(5) = (2)x(4)

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

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

$$= 2 \times 10^9$$

แสดงว่าในการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่ถ้าจะให้มีการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta\text{pH}$ ) ที่จุดสมมูลเท่ากับ 2 หน่วย และความเข้มข้นของกรดอ่อนกับเบสแก่ที่ใช้เท่ากับ 0.10 M กรดอ่อนนั้นควรเป็นกรดอ่อนที่มีค่า  $K_a$  เท่ากับ  $2 \times 10^{-5}$  และมีค่าสมมูลของปฏิกิริยาของไทเทรต ( $K_t$ ) เท่ากับ  $2 \times 10^9$



b) เมื่อ  $\Delta\text{pH} = 1.00$

pH ที่จุดเมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. =  $9.70 - 1 = 8.70$

$$\text{pK}_a = 8.70 - \log \frac{4.995/99.95}{0.005/99.95}$$

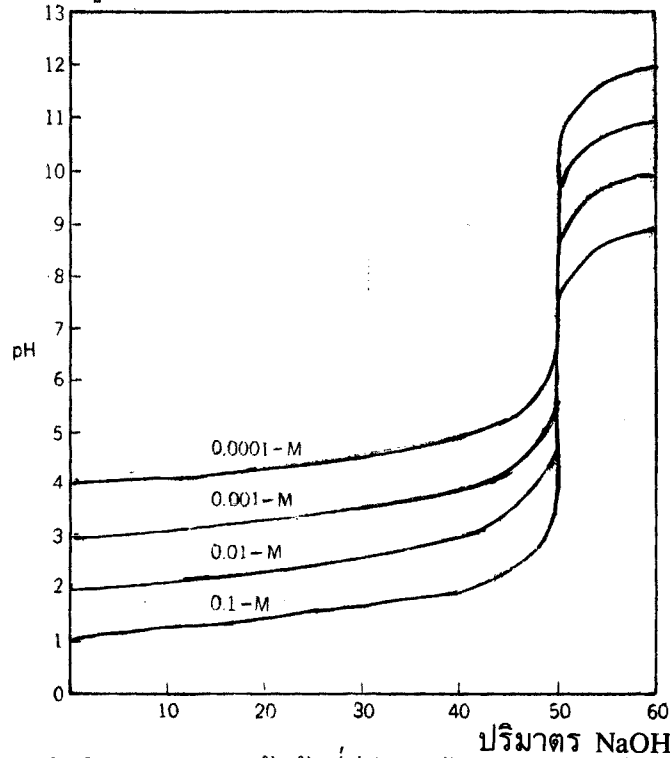
$$= 5.70$$

$$\text{K}_a = 2 \times 10^{-6}$$

$$\text{K}_t = \frac{\text{K}_a}{\text{K}_w} = \frac{2 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-14}}$$

$$= 2 \times 10^8$$

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าการเปลี่ยนแปลง pH ( $\Delta\text{pH}$ ) ที่จุดสมมูลจะขึ้นอยู่กับค่า  $\text{K}_a$  หรือ  $\text{K}_t$  และความเข้มข้น พบว่าความเข้มข้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ได้ดังแสดงในรูปที่ 9.1  $\Delta\text{pH}$  จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกไทเทรตกับไทเทรนต์ลดลง



รูปที่ 9.1 อิทธิพลของความเข้มข้นที่มีต่อการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่

สำหรับกรดอ่อนความเข้มข้นมีอิทธิพลต่อกราฟเช่นเดียวกับค่า  $K_a$  หรือ  $K_t$  ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 9.2 และรูปที่ 9.3 ซึ่งสรุปได้ดังนี้

1) ถ้ากรดอ่อนมีค่า  $K_a$  น้อย จะทำให้ pH ที่จุดสมมูลมีค่าสูงและ  $\Delta pH$  มีค่าน้อย

2) ถ้าลดปริมาณของกรดอ่อน HA และทำการไทเทรตในปริมาตรเท่าเดิม  $\Delta pH$  จะลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าต้องใช้ปริมาณไทแทรนด์ลดลง แต่ถ้าใช้ปริมาณ HA เท่าเดิม แต่ลดปริมาณของสารละลายลงพบว่า  $\Delta pH$  จะเพิ่มขึ้น

3) ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของไทแทรนด์จะทำให้  $\Delta pH$  เพิ่มขึ้น แต่มีความผิดพลาดสัมพัทธ์สูงขึ้น

4) การไทเทรตช่วงก่อนถึงจุดสมมูลไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายจะเป็นเท่าใดก็ตาม pH ของสารละลายจะมีค่าเท่ากัน ทั้งนี้เพราะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

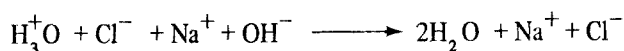
### เคอร์ฟการไทเทรตของปฏิกิริยาสะเทินอย่างง่าย

(Titration curve for simple neutralization titration)

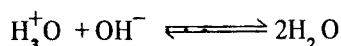
เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตคู่กรด-เบส แต่ละคู่ก็มีลักษณะแตกต่างกันจะเป็นลักษณะเฉพาะตัวของการไทเทรตกรด-เบสคู่หนึ่ง ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับค่า  $K_a$  หรือ  $K_t$  และความเข้มข้นของสารละลาย ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นแสดงวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ ที่ทำการไทเทรต สร้างเคอร์ฟของการไทเทรต และการคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต

#### 1) การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่

ในกรณีที่ทำกรไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ ซึ่งสารทั้ง 2 ตัวนี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมดในสารละลาย เช่น ไทเทรตกรด HCl ด้วยเบส NaOH ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$Na^+$  และ  $Cl^-$  จะยังคงแตกตัวเป็นไอออนอยู่ในสารละลาย และไม่มีผลต่อการทำให้สารละลายมี pH เปลี่ยนแปลง ดังนั้นการเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่สามารถเขียนได้เป็น



จะใช้ปฏิกิริยานี้เท่านั้นคิดคำนวณหา pH ของสารละลายเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

ตัวอย่างที่ 9.2 พิจารณาการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F ของสารละลายกรดเกลือ (HCl) ด้วยสารละลาย 0.100 F โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพราะว่า HCl เป็นกรดแก่ ที่เป็นกรดหนึ่งโปรตอน ดังนั้นความเข้มข้นของ  $[H_3^+O]$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ HCl

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

HCl

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

$$pH = 1.0$$

คำนวณ pH เมื่อเติมเบส NaOH = 10.00 ลบ.ซม.

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

$$\text{no. m mole } H_3^+O = 4.0$$

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

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

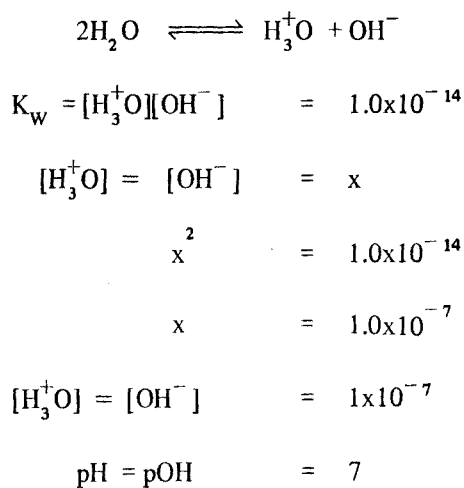
$$pH = -\log \frac{4.0}{60}$$

$$= 1.18$$

ในการทำงานเดียวกันก็สามารถคำนวณ pH ที่จุดเมื่อเติมเบสลงไปปริมาณต่าง ๆ ได้ ในกรณีที่ยังไม่ถึงจุดสมมูล ซึ่งในการคำนวณ  $[H_3^+O]$  คิดมาจาก HCl เพียงอย่างเดียว โดยไม่คำนึงถึง  $[H_3^+O]$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ เพราะว่าจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ HCl ที่มีอยู่

การคำนวณที่จุดสมมูล (คือเมื่อเติมเบสลงไป 50.0 ลบ.ซม.)

เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลแสดงว่า HCl หรือ  $H_3^+O$  ถูกทำปฏิกิริยาไปหมดในสารละลายก็จะมีเกลือ NaCl กับ  $H_2O$  การคำนวณหา  $[H_3^+O]$  ต้องคิดจากการแตกตัวของน้ำ



การคำนวณ pH เมื่อเติมเบส 50.01 ลบ.ซม.

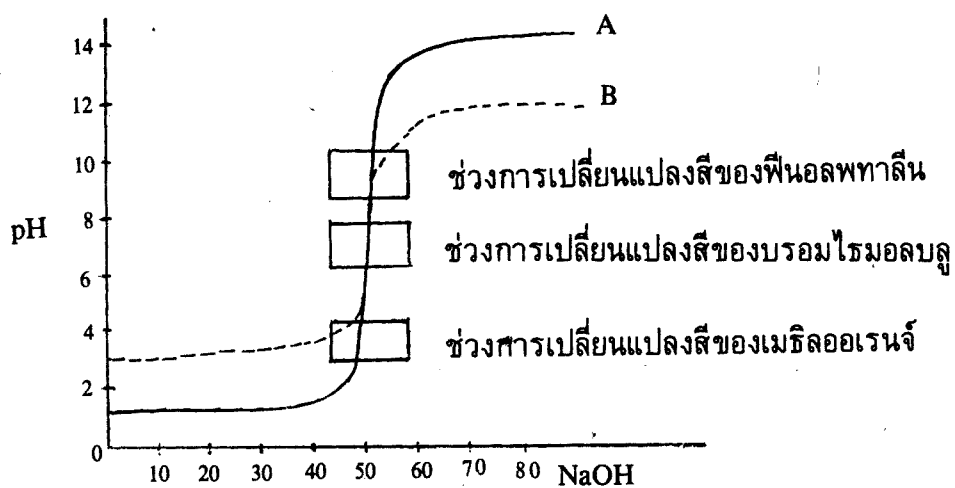
$$\begin{aligned} \text{no.m.mole. OH}^- \text{ ที่เหลือเกินพอ} &= 50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100 \\ \text{ปริมาตรทั้งหมดของสารละลาย} &= 50.01 + 50.0 \\ &= 100.01 \\ [\text{OH}^-] &= \frac{50.01 \times 0.100 - 50.0 \times 0.100}{100.01} \\ &\cong 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pOH} &= 5.00 \\ \text{pH} &= 14.00 - 5.00 = 9.00 \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน เราสามารถคำนวณค่า pH ของสารละลายแต่ละค่าที่เติมเบส (NaOH) ลงไปมากกว่านี้

เมื่อทำการคำนวณโดยวิธีนี้จะได้ค่า pH เมื่อเติมเบสปริมาณต่าง ๆ กันหลายค่า ดังข้อมูลที่แสดงไว้ในตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 การเปลี่ยนแปลง pH ขณะทำการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ด้วย 0.100 F NaOH

ปริมาตร NaOH ที่เติม (cm <sup>3</sup> )	pH
0.0	1.00
10.0	1.18
25.0	1.48
40.0	1.95
49.0	3.00
49.๐	4.00
49.99	5.00
50.00 จุดสมมูล	7.00
50.01	9.00
50.1	10.00
51.0	11.00
60.0	11.96
75.0	12.30
100.0	12.52



รูปที่ 9.2 กราฟของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ : เคอร์ฟ A คือ 0.100 F HCl ไทเทรต กับ 0.100 F NaOH เคอร์ฟ B คือ 0.00100 F HCl ไทเทรตกับ 0.00100 F NaOH

**เคอร์ฟ A** เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.100 F HCl กับ 0.100 F NaOH ในการไทเทรตนี้จะใช้อินดิเคเตอร์ชนิดใดก็ได้ การเติมปริมาณของไทเทรนต์ลงไปมาก หรือน้อยเพียงหยดเดียวจากจุดสมมูล (pH = 7) ก็จะทำให้ pH เปลี่ยนไปได้มาก ดังนั้นจึงเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ทั้ง 3 ชนิด เพราะช่วงการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้ยังอยู่ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลง pH มากที่สุดของการไทเทรต

**เคอร์ฟ B** เป็นการไทเทรตระหว่าง 0.00100 F HCl กับ 0.00100 F NaOH ในการไทเทรตนี้ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องแน่นอนควรใช้บรอมไธมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ จะเห็นได้ว่าถ้าสารละลายเจือจางลงจะมีผลทำให้ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วแคบลง ทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น

1.1) การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่

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

ในสารละลายที่กรด HCl ถูกไทเทรตด้วยเบส NaOH จะมีสมการประจุมดุลคือ :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] \dots\dots (9.3)$$

สมการมวลสมดุลคือ

$$C_B = [Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \dots\dots (9.4)$$

$$C_A = [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \dots\dots (9.5)$$

แทนค่าสมการ 9.4, 9.5 ลงในสมการ 9.3

$$C_B + [H_3O^+] = [OH^-] + C_A \dots\dots (9.6)$$

$C_B$  คือความเข้มข้นของเบส NaOH ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว

$C_A$  คือความเข้มข้นของกรด HCl ในสารละลาย ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้ว จากสมการที่ 9.6 ย้ายข้างจะได้

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

นำ  $C_A$  หารดลออก

$$\left( \frac{C_B}{C_A} - 1 \right) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} \dots \dots (9.7)$$

อัตราส่วน  $\frac{C_B}{C_A}$  คือ ความเข้มข้นของไทเทรนต์ NaOH ต่อความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรต ณ จุดที่ถูกไทเทรตนั้น ๆ (คือ  $\frac{C_t}{C_s}$  ในสมการที่ 7.5)

นั่นคือ

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{C_B}{C_A} - 1 \right) \times 100 = \left( \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} \right) \times 100 \dots \dots (9.8)$$

**ตัวอย่างที่ 9.8** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.001 M HCl ด้วย 0.001 M NaOH เมื่อจุดยุติของสารละลายมี

- a) pH = 4.5
- b) pH = 10.0

**วิธีทำ** a) จากสมการที่ 9.8

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

จากโจทย์บอกว่าถึงจุดยุติเมื่อมี pH = 4.5 แสดงว่า

$$[H_3O^+] = 10^{-4.5}$$

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

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

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

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

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

การไทเทรตระหว่างกรดแก่ HCl และเบสแก่ NaOH ถ้าไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นจะได้ pH ของสารละลายที่จุดยุติเท่ากับ 7 พอดี ซึ่งสารละลายที่มี pH = 7 จะมี  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ .

## 2) การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่หรือเบสอ่อนด้วยกรดแก่

การคำนวณ pH ที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรตกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะยุ่งยากกว่ากรดแก่หรือเบสแก่ ทั้งนี้เพราะต้องคำนึงถึงการแตกตัวของกรดและเบสด้วย เราต้องคำนวณ pH อย่างน้อย 4 จุดต่อไปนี้ เพื่อนำมาสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ คือ

1. ที่จุดเริ่มต้น เมื่อยังไม่เติมไทแทรนด์ลงไป สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ซึ่งสามารถคำนวณ pH ได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหรือเบสนั้น ๆ
2. ที่จุดเมื่อเติมไทแทรนด์ก่อนถึงจุดสมมูล ขั้นนี้สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ การคำนวณ pH ใช้วิธีการเดียวกับการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายของเกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดอ่อนที่เหลืออยู่ หรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับเบสอ่อนที่เหลืออยู่
3. ที่จุดสมมูล (equivalence point) จะเกิดเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนขึ้นทั้งหมด ให้คำนวณ pH จากสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นนั้น
4. ที่จุดเมื่อเติมไทแทรนด์เกินจุดสมมูล ณ ที่จุดนี้จะมีกรดแก่หรือเบสแก่ที่ใช้เป็นไทแทรนด์เหลืออยู่มากเกินพอ ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เกินพอนั้น ทั้งนี้เพราะ pH ที่เนื่องจากเกลือที่เกิดขึ้นจะมีผลน้อยกว่าที่เนื่องมาจากไทแทรนด์

## เคอร์ฟของการไทเทรตกรดอ่อน

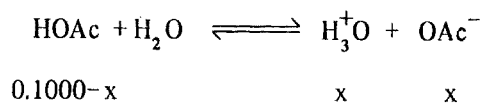
### (Titration curves for weak acids)

ตัวอย่างที่ 9.4 จงพิจารณาการไทเทรตและการสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดแอสซีติก ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) ด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์



**pH เริ่มต้น**

ในสารละลายมีเพียง 0.1000 F HOAc เพียงอย่างเดียว



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

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

x น้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.1000

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

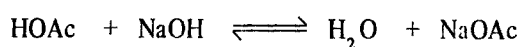
$$x = 1.32 \times 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$= 2.88$$

**ที่จุดเมื่อเติม NaOH = 10.00 ลบ.ชม.**

ณ. จุดนี้สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย NaOAc ที่เกิดขึ้นกับ HOAc ที่เหลืออยู่



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

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

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

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

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

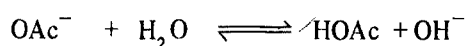
$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 7.00 \times 10^{-5} \\
 \text{pH} &= 4.16
 \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดที่เติมไทเทรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล จะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกับข้างต้น ซึ่งผลการคำนวณได้แสดงไว้แล้วในตารางที่ 9.2 ในการไทเทรตเมื่อถึง 50% ของการสะเทิน (เมื่อทำการไทเทรตโดยเติมเบสลงไปเท่ากับ 25.00 ลบ.ซม.) จะเห็นได้ว่า  $[\text{NaOAc}]$  ที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ  $[\text{HOAc}]$  ที่เหลืออยู่ ดังนั้นการคำนวณจะได้ผลคือ  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ  $\text{pH} = \text{p}K_a$  ในทำนองเดียวกันการไทเทรตเบสอ่อนผลที่ได้เมื่อไทเทรตไปครึ่งหนึ่งก็คือ  $\text{pOH} = \text{p}K_b$

### pH ที่จุดสมมูล

ที่จุดนี้ HOAc ถูกทำปฏิกิริยาเกิดเป็น NaOAc ทั้งหมด สารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสเพราะเป็นสารละลายเกลือของกรดอ่อน

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



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

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

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

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

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

$$= 8.73$$

หลังจากเติมเบส 50.10 ลบ.ซม.

เมื่อเติมเบสเกินจุดสมมูล แสดงว่ามีเบสมากเกินพออยู่ในสารละลาย ร่วมกับเกลือของแอซีเตต ซึ่งเกลือของแอซีเตตจะแสดงฤทธิ์เป็นเบสด้วย แต่น้อยกว่าเบสโซเดียม

ไฮดรอกไซด์ ดังนั้นในการคำนวณสามารถใช้การคำนวณจากเบสที่มากเกินไป โดยถือว่า  
 แอซีเตตมีผลน้อยมากจนตัดทิ้งได้

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

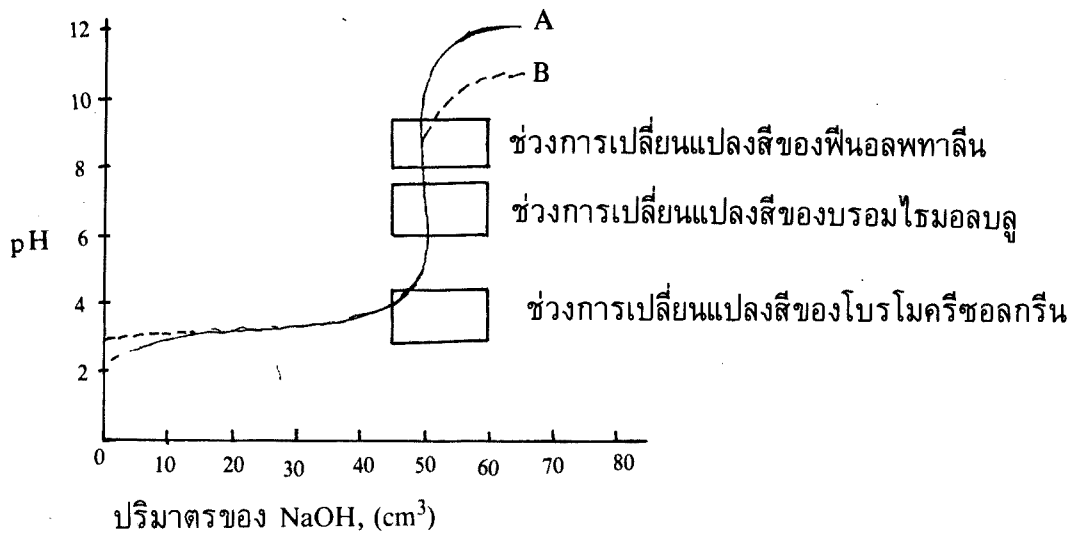
$$= 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 4$$

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

ตารางที่ 9.2 ตารางการเปลี่ยนแปลง pH ระหว่างการไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่

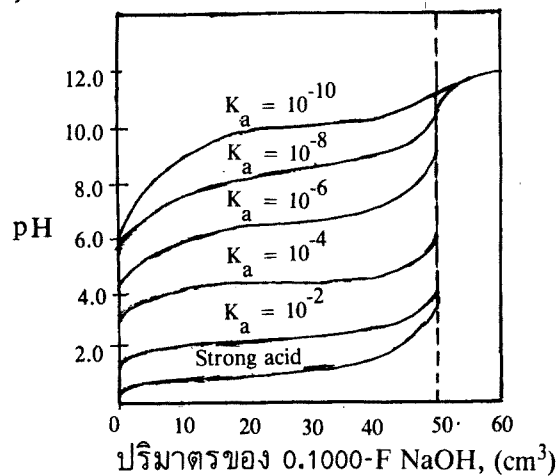
ปริมาตร NaOH (cm <sup>3</sup> )	50.00 ลบ.ชม. ของ 0.1000 F HOAc ถูกไทเทรตด้วย 0.1000 F NaOH (pH)	50.00 ลบ.ชม. ของ 0.00100 F HOAc ถูกไทเทรตด้วย 0.00100 F NaOH (pH)
0.00	2.88	3.91
10.00	4.16	4.30
25.00	4.76	4.80
40.00	5.36	5.38
49.00	6.45	6.45
49.90	7.46	7.46
50.00	8.73	7.73
50.10	10.00	8.00
51.00	11.00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



รูปที่ 9.3 เคอร์ฟของการไทเทรตกรดแอซิดิกด้วย NaOH เคอร์ฟ A คือการไทเทรต 0.1000 F ของกรดด้วย 0.1000 F ของเบส เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.00100 F ของกรดด้วย 0.00100 F ของเบส

จากรูปที่ 9.3 เป็นการสร้างกราฟ จากข้อมูลในตารางที่ 9.2 จะเห็นได้ว่า pH เริ่มต้นของเคอร์ฟ B สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่จุดสมมูลของเคอร์ฟ B ต่ำกว่าเคอร์ฟ A ทั้งนี้ เพราะสารละลายของเคอร์ฟ B เจือจางกว่า แต่อย่างไรก็ตาม pH จะต่างกันเล็กน้อยเท่านั้น ในจุดเริ่มต้นเคอร์ฟ B จะมี pH สูงกว่าเคอร์ฟ A แต่ช่วงถัดมาจะเท่ากัน ซึ่งเป็นช่วงของบัฟเฟอร์ และจะเป็นการชี้ให้เห็นว่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาไทเทรต

รูปที่ 9.4 คือ เคอร์ฟของการไทเทรต สารละลาย 0.1000 F ของกรดที่มีค่าคงที่ของการแตกตัวต่าง ๆ กัน



รูปที่ 9.4 ผลของการไทเทรตจะขึ้นอยู่กับความแรงของกรด

แสดงให้เห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูล จะแคบลงเมื่อเป็นสารละลายของกรดอ่อนมากขึ้น จะเห็นได้ว่าถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวน้อยกว่า  $1 \times 10^{-8}$  แล้ว ไม่สามารถไทเทรตหาปริมาณได้ ต้องใช้วิธีการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำแทน (ดูรายละเอียดบทที่ 10)

**การเลือกอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต** จากรูปที่ 9.3 และ 9.4 แสดงให้เห็นว่าอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดอ่อน จะมีข้อจำกัดมากกว่าการไทเทรตกรดแก่ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต 0.1000 F ของกรด HOAc บรอมไธมอลบลู จะเหมาะสมมากกว่าโบรโมครีซอลกรีน เพราะว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงสีของบรอมไธมอลบลูจะอยู่ระหว่าง 4.7-5.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH ที่เติมลงไป ส่วนของโบรโมครีซอลกรีนจะต่ำกว่า ซึ่งใช้ไม่ได้ ดังนั้นควรไทเทรตโดยใช้บรอมไธมอลบลู ถ้าจะให้ผลที่ถูกต้องควรให้สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏเป็นจุดยุติเป็นสีของเบสฟอร์มมากกว่าเป็นสีที่อยู่ในช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ในการไทเทรต ควรทำมาตรฐานของสีอินดิเคเตอร์บรอมไธมอลบลู ที่อยู่ในสารละลายที่เป็นเบสไว้คอยเปรียบเทียบสีในการไทเทรต จะทำให้ผลที่ได้ถูกต้องกว่า ถ้าจะให้ผลในการไทเทรตถูกต้องควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงที่เป็นเบส เช่น ฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดในการไทเทรตนี้

สำหรับการไทเทรต 0.00100 F ของกรด HOAc (เคอร์ฟ B ในรูปที่ 9.3) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลแคบกว่า เคอร์ฟ A อินดิเคเตอร์ทั้งฟีนอล์ฟทาลีนและโบรโมไธมอลบลู จะใช้ได้ผลดีก็ต่อเมื่อต้องทำมาตรฐานของสีอินดิเคเตอร์ไว้เปรียบเทียบในการไทเทรต

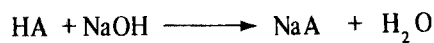
ในการไทเทรตถ้าสารละลายเป็นกรดอ่อนมากขึ้นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลก็จะแคบลง ทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์มีข้อจำกัดมากขึ้น มีโอกาสเลือกใช้ได้น้อยลง กรดที่มีค่า  $K_a$  ต่ำ ความเข้มข้นของสารละลายที่จะใช้ไทเทรตควรมีมาก จึงจะทำให้ผลที่ได้ถูกต้อง

ในกรณีของตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น การคำนวณ pH หลังจากที่ได้เติมเบสเกินจุดสมมูล จะคำนวณจากเบสที่เติมเกินลงไปเท่านั้น เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นจะไม่นำมาคิดด้วย แต่ถ้าเป็นกรณีที่ปริมาตรของเบสที่เติมลงไปเกินจุดสมมูลเพียงเล็กน้อยเท่านั้นต้องนำเกลือของกรดมาคิดด้วย จะตัดทิ้งไปไม่ได้ หรือถ้าเป็นกรณีที่กรดเป็นกรดอ่อนมาก ( $K_a$  มีค่าน้อยมาก) จะทำให้เกลือของกรดอ่อนที่เกิดขึ้นมีความเป็นเบสมาก จึงต้องนำมาคิดด้วยทุกครั้ง

**ตัวอย่างที่ 9.5** จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ผสมด้วย 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F

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

วิธีทำ



$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรรวมทั้งหมด} &= 50.00 + 50.05 \\ &= 100.05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NaA}} &= \frac{50.00 \times 0.100}{100.05} \\ &\cong 0.0500 \text{ F} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NaOH}} &= \frac{50.05 \times 0.100 - 50.00 \times 0.100}{100.05} \\ &\cong 5.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เนื่องจาก  $\text{A}^-$  ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ



ให้

$$[\text{HA}] = y = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^-] = 0.0500 - y$$

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

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

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

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

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

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

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

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

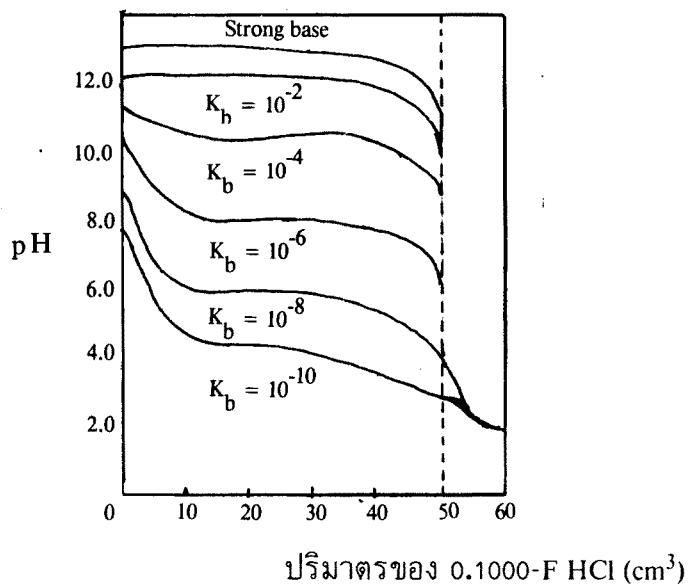
$$\text{pOH} = 4$$

$$\text{pH} = 10$$

## เคอร์ฟของการไทเทรตเบสอ่อน

### (Titration curves for weak bases)

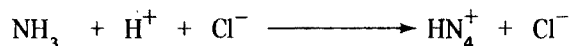
การคำนวณหาค่า pH และการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจะคล้ายคลึงกับของกรดอ่อน แต่ลักษณะกราฟที่ได้จะตรงข้ามกัน ความเข้มข้นของสารละลายและ  $K_b$  จะมีผลต่อเคอร์ฟ เช่นเดียวกัน ดังรูปที่ 9.5



รูปที่ 9.5 ผลของการไทเทรตขึ้นอยู่กับความแรงของเบส

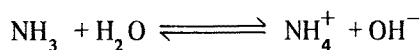
ตัวอย่างที่ 9.6 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{NH}_3$  ด้วย 0.10 M HCl

วิธีทำ



pH ที่จุดเริ่มต้น

ในสารละลายมีเพียง 0.10 M  $\text{NH}_3$



$$0.10 - y \qquad \qquad \qquad y \qquad y$$

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

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

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

$$\text{pOH} = -\log 1.33 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

$$\text{pH} = 11.12$$

เมื่อเติม HCl = 10.00 ลบ.ซม.

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

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

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

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

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

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

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

$$= 3.80$$

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

เมื่อเติม HCl = 50.00 ลบ.ซม.

ที่จุดนี้คือจุดกึ่งกลางของการไทเทรต

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

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

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

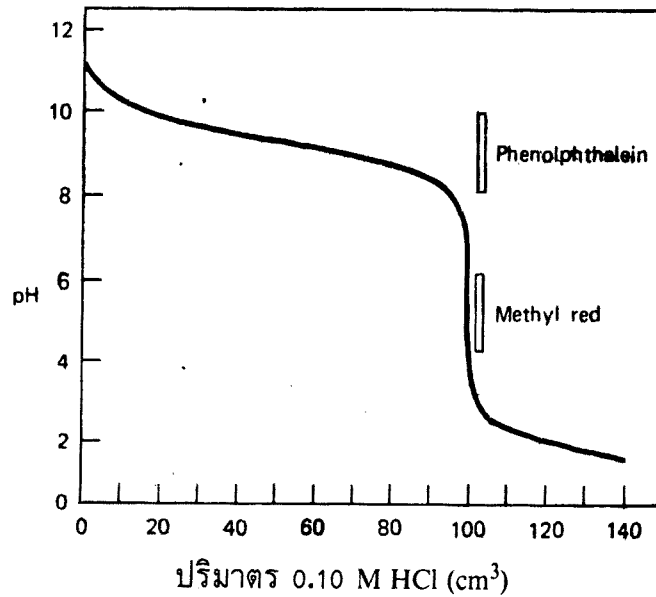
$$= 4.75$$

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

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลสามารถคำนวณ pH ได้แบบเดียวกัน







รูปที่ 9.6 เคอร์ฟของการไทเทรต 100 ลบ.ซม. ของ 0.10 M NH<sub>3</sub> ด้วย 0.10 M HCl

2.1 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่  
 ในการไทเทรตกรดอ่อน HA ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C<sub>A</sub> ด้วยเบสแก่  
 NaOH ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C<sub>B</sub> สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการ  
 ไทเทรตได้ดังนี้

สมการประจุสมดุล ณ จุดต่าง ๆ ที่ทำการไทเทรต คือ

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \dots \dots (9.9)$$

สมการมวลสมดุล คือ

$$C_A = [HA] + [A^-] = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.10)$$

$$C_B = [Na^+] = \frac{C_B^0 V_B}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.11)$$

แทนค่า C<sub>B</sub> = [Na<sup>+</sup>] ลงในสมการที่ 9.9

$$C_B + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \dots \dots (9.12)$$

นำค่า  $C_A$  หาดตลอด

$$\frac{C_B}{C_A} + \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots\dots (9.13)$$

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

$$\therefore \frac{x + [H_3O^+]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots\dots (9.14)$$

ย้ายข้าง

$$x = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} \quad \dots\dots (9.15)$$

นำ 1 ลบออกทั้งสองข้าง

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} + \frac{[A^-]}{C_A} - 1 \quad \dots\dots (9.16)$$

จากสมการที่ 9.10

$$C_A - [A^-] = [HA] \quad \dots\dots (9.17)$$

$$1 - \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{[HA]}{C_A} \quad \dots\dots (9.18)$$

$$\frac{[A^-]}{C_A} - 1 = -\frac{[HA]}{C_A} \quad \dots\dots (9.19)$$

แทนค่าสมการที่ 9.19 ลงในสมการที่ 9.16

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \frac{[HA]}{C_A} \quad \dots\dots (9.20)$$

$$(x - 1) = \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_0 \quad \dots\dots (9.21)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ} \quad \alpha_0 &= \frac{[HA]}{C_A} \\ &= \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \end{aligned}$$

เทอม  $x-1$  คือ ความผิดพลาดของการไทเทรต สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_0 \right) \times 100 \quad \dots \dots (9.22)$$

**ตัวอย่างที่ 9.7** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตกรดแอสซิติคเข้มข้น 0.150 M จำนวน 25.0 ลบ.ซม. ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.200 M โดยใช้เมธิลเรด (Methyl red) เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 5.0 ( $pK_a$  ของกรดแอสซิติค = 4.76)

**วิธีทำ**

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

$$\therefore \text{ปริมาตรรวมของสารละลาย ณ จุดสมมูล} = 25.0 + 18.75 = 43.75$$

$$\text{นั่นคือ} \quad C_A = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} = \frac{0.150 \times 25.0}{43.75} = 0.0875 \text{ M}$$

จากสมการที่ 9.22

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C_A} - \alpha_0 \right) \times 100$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5.0}$$

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

$$\begin{aligned}\alpha_o &= \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \\ &= \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 10^{-4.76}} = \frac{10^{-5.0}}{10^{-5.0} + 1.74 \times 10^{-5}} \\ &= 0.365\end{aligned}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการของ % titration error

$$\begin{aligned}\therefore \% \text{ titration error} &= \left[ \frac{(10^{-9.0} - 10^{-5.0})}{0.0857} - 0.365 \right] \times 100 \\ &= (-1.17 \times 10^{-4} - 0.365) \times 100 \\ &= -0.365 \times 100 \\ &= -36.5\end{aligned}$$

การคำนวณได้เครื่องหมายเป็นลบแสดงว่าจุดยุติถึงก่อนจุดสมมูล จะเห็นได้ว่าการไทเทรตที่เลือกใช้อินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสมจะมีผลทำให้มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นมาก ตัวอย่างที่ 9.8 จากตัวอย่างที่ 9.7 ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้อินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งจุดยุติสังเกตเห็นเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 9.0 จะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่าไร

**วิธีทำ** เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 9.7

$$C_A = 0.0857$$

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

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

$$\alpha_o = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

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

แทนค่า  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $C_A$  และ  $\alpha_0$  ลงในสมการที่ 9.22

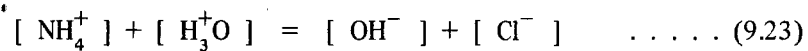
$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left[ \frac{(10^{-5} - 10^{-9})}{0.0857} - 5.75 \times 10^{-5} \right] \times 100 \\ &= (11.67 \times 10^{-5} - 5.75 \times 10^{-5}) \times 100 \\ &= (5.92 \times 10^{-5}) \times 100 \\ &= 5.92 \times 10^{-3} = 0.0059 \end{aligned}$$

จากตัวอย่างที่ 9.7 และ 9.8 สรุปได้ว่าควรใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ สำหรับการไทเทรตกรดแอสติคกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพราะมีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นน้อยเพียง 0.0059% ในขณะที่ใช้เมธิลเรดจะมีความผิดพลาดถึง -36.5%

## 2.2 การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่

ในการไทเทรตเบสอ่อนแอมโมเนีย ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_B^0$  ด้วยกรดแก่ HCl ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ  $C_A^0$  สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

สมการประจุสมดุล



สมการมวลสมดุล

$$C_B = [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{C_B^0 V_B}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.24)$$

$$C_A = [Cl^-] = \frac{C_A^0 V_A}{V_A + V_B} \quad \dots \dots (9.25)$$

แทนค่า  $C_A$  ลงในสมการ 9.23 แล้วนำ  $C_B$  หาคancel จะได้

$$\frac{[NH_4^+]}{C_B} + \frac{[H_3O^+]}{C_B} = \frac{[OH^-]}{C_B} + \frac{C_A}{C_B} \quad \dots \dots (9.26)$$

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

$$\therefore x = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} \quad \dots \dots (9.27)$$

จากสมการที่ 9.24

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= C_B - [\text{NH}_3] \\ \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_B} &= \frac{C_B - [\text{NH}_3]}{C_B} \quad \dots \dots (9.28) \end{aligned}$$

แทนค่าสมการ 9.28 ลงในสมการ 9.27

$$x - 1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} \quad \dots \dots (9.29)$$

เพราะว่า

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{NH}_3]}{C_B} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \\ \therefore (x - 1) &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \quad \dots \dots (9.30) \end{aligned}$$

$$\% \text{ titration error} = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \quad \dots \dots (9.31)$$

**ตัวอย่างที่ 9.9** จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต 0.222 M  $\text{NH}_3$  จำนวน 500 ลบ.ซม. ด้วย 0.115 M HCl เมื่อใช้ฟีนอลฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งสังเกตเห็นจุดยุติเมื่อสารละลายมี  $\text{pH} = 8.50$  ( $\text{p}K_b \text{ NH}_3 = 4.74$ )

**วิธีทำ** ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาใช้ HCl ไปเท่ากับ  $\frac{50 \times 0.222}{0.115} = 71.61$  ลบ.ซม.

$$\text{ปริมาตรรวมที่จุดสมมูล} = 50 + 71.61 = 121.61 \text{ ลบ.ซม.}$$

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

จากโจทย์ สารละลายมี pH = 8.50

$$\therefore [H_3O^+] = 10^{-8.50} \quad , \quad [OH^-] = 10^{-5.50}$$

จากสมการที่ 9.31

$$\begin{aligned} \% \text{ titration error} &= \left( \frac{[H_3O^+] - [OH^-]}{C_B} - \alpha_0 \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{[H_3O^+] - [OH^-]}{C_B} - \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_b} \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{10^{-8.50} - 10^{-5.50}}{0.0913} - \frac{10^{-5.50}}{10^{-5.50} + 10^{-4.74}} \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{-10^{-5.50}}{0.0913} - 0.148 \right) \times 100 \\ &= -14.8 \end{aligned}$$

### 3) เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน (Titration curves of solution of salts of weak acids or bases)

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

1. ก่อนเติมไทเทรนต์สารละลายเป็นสารละลายของเกลืออย่างเดียว ให้คิด pH จากสารละลายนี้
2. เมื่อเติมไทเทรนต์กรดแก่หรือเบสแก่ลงไปยังไม่ถึงจุดสมมูล สารละลายจะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ คำนวณ pH ได้จากเกลือที่เหลือกับกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น



3. ที่จุดสมมูลสารละลายมีเพียงกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นเท่านั้น ให้คำนวณ pH จากความเข้มข้นของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้น

4. เมื่อเติมไทแทนต์เกินจุดสมมูล สารละลายจะประกอบด้วยกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่เกิดขึ้นกับกรดแก่ หรือเบสแก่ที่เติมลงไปมากกว่าจุดสมมูล ให้คำนวณ pH จากกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมเกินลงไปนั้น

ตัวอย่างที่ 9.10 สารละลาย 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F ของ NaCN ถูกไทเทรตด้วย 0.100 F HCl จงคำนวณหา pH หลังจากเติม

(1) 0.00, (2) 10.00, (3) 25.00 และ (4) 26.00 ลบ.ซม. ของกรด

วิธีทำ (1) เมื่อเติม 0.100 F HCl จำนวน 0.00 ลบ.ซม.

ไซยาไนด์ ( $\text{CN}^-$ ) คือเกลือของกรดอ่อนที่มีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนสามารถคำนวณหา pH ของสารละลายได้แบบเดียวกับตัวอย่างที่ 8.16 หน้า 300

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b C_{\text{NaCN}}} \\ &= \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaCN}}} \\ &= \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} \times 0.05} \\ &= \sqrt{2.38 \times 10^{-7}} \\ &= 4.88 \times 10^{-3} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.88 \times 10^{-3}} \\ \text{pH} &= 10.69 \end{aligned}$$

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

การเติม HCl ก่อนถึงจุดสมมูลจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้น

$$\begin{aligned} C_{\text{NaCN}} &= \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} \\ &= \frac{1.500}{60.00} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 8.85$$

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

เมื่อเติมกรดเกลือจำนวน 25.00 ลบ.ซม. จะทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส NaCN ในสารละลายจะมีกรดอ่อน HCN เกิดขึ้น



$$C_{\text{HCN}}^{\text{ที่เกิดขึ้นทั้งหมด}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00}$$

$$= 0.0333$$

การคำนวณหา pH ของสารละลายสามารถใช้สมการที่ 8.42 หน้า 288

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

$$= 8.37 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.08$$

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

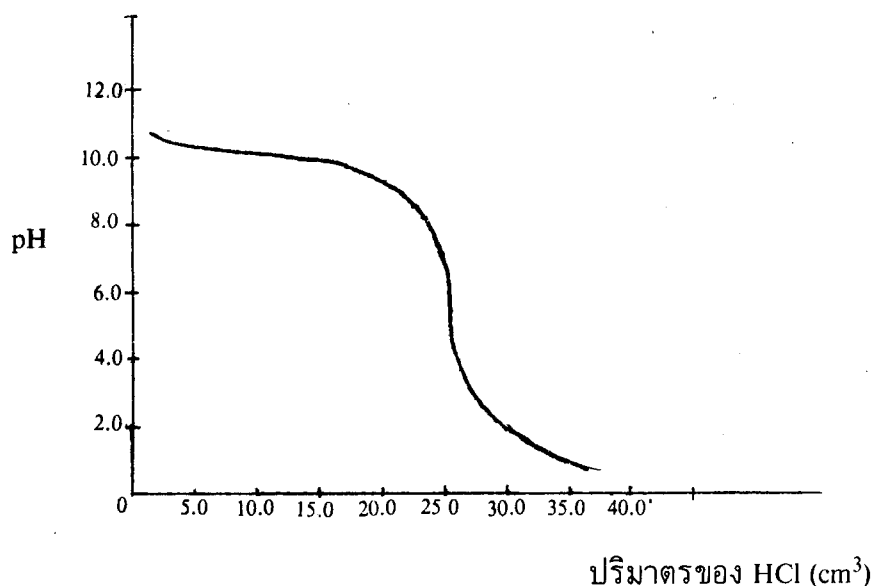
ในสารละลายจะมีกรดแก่ HCl มากเกินพอ ความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  จึงเนื่องมาจาก HCl เป็นส่วนใหญ่ที่มาจาก HCN จะน้อยมากจนตัดทิ้งได้

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{76.00}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.88$$

ถ้าคำนวณ pH หลาย ๆ จุดของการไทเทรต เมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.7



รูปที่ 9.7 เคอร์ฟของการไทเทรต 0.0500 F NaCN 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.100 F HCl

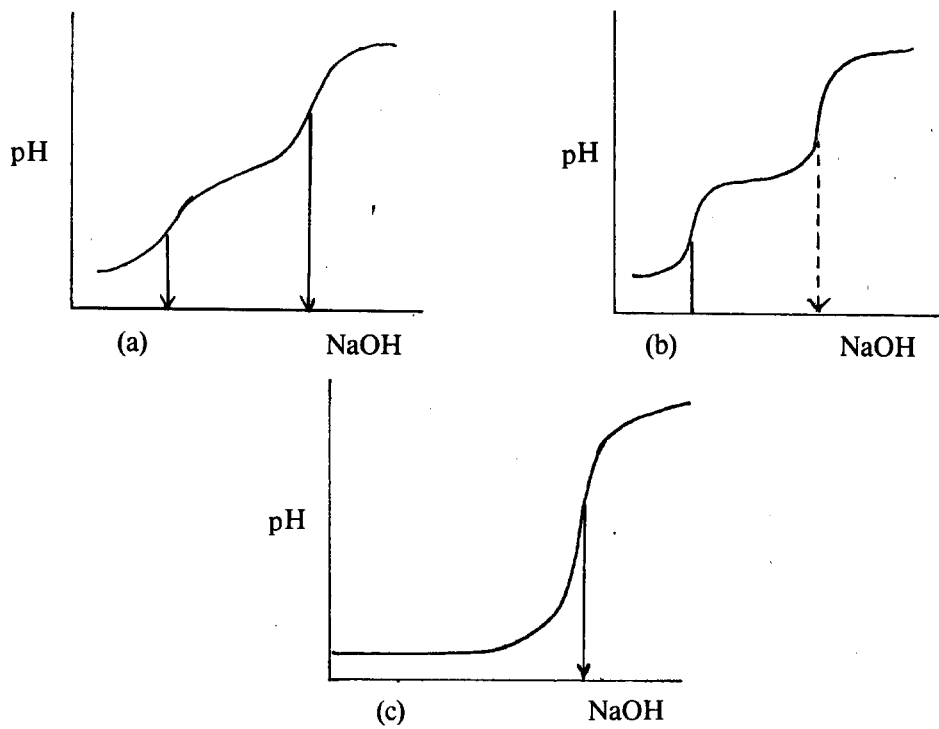
### เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

#### (Titration curves for polyprotic acids)

เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายที่เป็นกรดหลายโปรตอนจะซับซ้อนกว่ากรดหนึ่งโปรตอน โดยจะเกิดช่วงเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว (inflection point หรือ equivalence point region) มากกว่าหนึ่งช่วงซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอนของกรดที่สามารถแตกตัว และทำปฏิกิริยากับเบส ถ้าเป็นกรดที่มีโปรตอน 2 ตัว ก็จะมีช่วงที่เปลี่ยนแปลง

pH อย่างรวดเร็วอยู่ 2 ช่วง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนนั้นต้องขึ้นอยู่กับอัตราส่วน  $K_{a1}/K_{a2}$  ของกรด ซึ่งควรมีค่ามากกว่า  $10^3$  ถ้าอัตราส่วนมีค่าน้อยกว่านี้พบว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วของการแตกตัวครั้งแรกไม่ชัดเจน ถ้าต้องการหาจุดสมมูลในช่วงนี้จะมีข้อผิดพลาดมาก

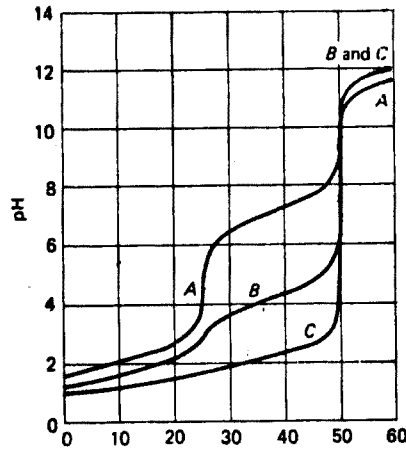
เมื่อกรดชนิดสองโปรตอน  $H_2A$  ถูกนำมาไทเทรตกับ  $NaOH$  จะมีจุดสมมูลเกิดขึ้น 2 จุด จุดแรกจำนวนมิลลิโมลของ  $NaOH$  มีค่าเท่ากับจำนวนมิลลิโมลของ  $H_2A$  จุดสมมูลจุดที่สองต้องใช้ปริมาณของ  $NaOH$  เป็นสองเท่าของ  $H_2A$  ที่มีอยู่ ลักษณะและรูปร่างของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรต จะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับค่า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ของ  $H_2A$  ถ้าค่า  $K_{a1}$  มีค่าต่างจาก  $K_{a2}$  ไม่ถึง  $10^3$  เท่า ลักษณะของเคอร์ฟสามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วได้ 2 จุด แต่ไม่ชัดเจนนัก การหาจุดสมมูลยังมีข้อผิดพลาดดังแสดงในรูปที่ 9.8 (a) แต่ถ้า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ต่างกันมาก ๆ (มากกว่า  $10^4$  เท่า) ลักษณะของเคอร์ฟสามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วทั้ง 2 ช่วงอย่างชัดเจนดังรูปที่ 9.8 (b) อย่างไรก็ตามค่า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไป คือไม่ควรน้อยกว่า  $10^{-8}$  ถ้าค่า  $K_a$  มีค่าน้อยกว่า  $10^{-8}$  แล้ว จะทำให้ไม่สามารถหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรต และถ้า  $K_{a2}$  มีค่าใกล้เคียงกับ  $K_{a1}$  ทำให้ในขณะที่  $[H_3O^+]$  จากการแตกตัวครั้งแรกถูกไทเทรตยังไม่หมด ก็สามารถเกิดการแตกตัวครั้งที่สองให้  $[H_3O^+]$  ได้ทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะที่สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 9.8 (c) กรณีของกรดสามโปรตอน ก็เช่นเดียวกัน ถ้าค่า  $K_{a1}$  มีค่ามากพอ ๆ กับ  $K_{a2}$  และต่างจาก  $K_{a3}$  ก็จะมีจุดสมมูลที่ 2 กับ 3 หรือ  $K_{a1}$  ต่างจาก  $K_{a2}$  และ  $K_{a3}$  มีค่าน้อยเกินไปคือน้อยกว่า  $10^{-8}$  ก็จะมีจุดสมมูลที่ 1 และ 2 เท่านั้น เช่นกรด  $H_3PO_4$  ในช่วงการไทเทรตกรด  $H_2A$  ก่อนถึงจุดสมมูลทั้งสองจุด สารละลายจะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ โดยที่ช่วงแรกเป็นบัฟเฟอร์ที่เกิดจากกรดและเกลือ  $H_2A/HA^-$  ส่วนช่วงที่สองเป็นสารละลายบัฟเฟอร์เนื่องจากกรดและเกลือ  $HA^-/A^{2-}$  pH ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตของจุดสมมูลครั้งแรกมีค่าเท่ากับ  $pK_{a1}$  และที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่สองมีค่าเท่ากับ  $pK_{a2}$



รูปที่ 9.8 ลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต แบบต่างๆ

- a)  $K_{a_1} > K_{a_2}$  เล็กน้อย
- b)  $K_{a_1} > K_{a_2}$  มากกว่า  $10^4$  เท่า
- c)  $K_{a_1} \cong K_{a_2}$  และมีค่าสูง

ตัวอย่างของการไทเทรตกรด  $H_2C_2O_4$ ,  $H_2SO_4$  และ  $H_3PO_4$  จะเป็นตัวอย่างที่ทำให้เข้าใจถึงลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามที่อธิบายข้างต้นได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 9.9



ปริมาตรของ 0.1000 F NaOH (cm<sup>3</sup>)

รูปที่ 9.9 กราฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน

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

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

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

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

เคอร์ฟ B คือการไทเทรต 0.1000 F H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ด้วย 0.1000 F NaOH สำหรับอัตราส่วน K<sub>a1</sub>/K<sub>a2</sub> ของกรดออกซาลิก มีค่าประมาณ 10<sup>3</sup> เคอร์ฟของการไทเทรตจึงแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ได้ชัดเจนทั้งสองช่วงแต่ช่วงการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลช่วงแรกมีการเปลี่ยนแปลง pH ไม่มากพอที่จะทำให้การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ผลดี คือไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน ทำให้จุดสมมูลจุดนี้ใช้ประโยชน์ไม่ได้จุดสมมูลชุดที่สองเท่านั้นที่จะเป็นประโยชน์ในการหาปริมาณ (K<sub>a1</sub> = 1.2 × 10<sup>-2</sup>, K<sub>a2</sub> = 6.1 × 10<sup>-5</sup>)

เคอร์ฟ C คือการไทเทรต 0.1000 F H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ด้วย 0.1000 F NaOH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เป็นกรดแก่ซึ่งการแตกตัวครั้งแรกจะเกิดขึ้นทั้งหมด 100% และเนื่องจากค่า K<sub>a2</sub> ยังมีค่ามาก

อยู่ สามารถแตกตัวให้โปรตอนทำปฏิกิริยากับเบสได้ในขณะที่โปรตอนตัวแรกยังทำปฏิกิริยาไม่หมด จึงทำให้ไม่สามารถเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วช่วงแรกได้ด้วย  
ตัวอย่างที่ 9.11 จงสร้างกราฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาลิกด้วย 0.1000 F โซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ ที่จุดเริ่มต้น การคำนวณใช้วิธีการคำนวณคล้ายตัวอย่างที่ 8.39 หน้า 337 โดยคิดว่าการแตกตัวครั้งที่สองจะน้อยมาก เมื่อเทียบกับการแตกตัวครั้งที่หนึ่งให้ตัดทิ้งได้

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

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

เมื่อคำนวณหาค่า  $x(H_3O^+)$  แล้วคำนวณหาค่า pH จะได้ค่า  $pH = 1.54$   
pH เมื่อเติม NaOH 5.00 ลบ.ซม. จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอ่อน  $H_2M$  และเกลือของกรดอ่อน  $HM^-$

$$C_{H_2M} = \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{30.00}$$

$$= 6.67 \times 10^{-2}$$

$$C_{NaHM} = \frac{5.00 \times 0.1000}{30}$$

$$= 1.67 \times 10^{-2}$$

จากสมการที่ 8.101 หน้า 303 บทที่ 8

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

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

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

จะเห็นได้ว่า  $[H_3O^+]$  ไม่ได้น้อยกว่า  $C_{H_2M}$  และ  $C_{NaHM}$  อยู่มาก ดังนั้นในการคำนวณจะตัดค่า  $[H_3O^+]$  ทิ้งไม่ได้ ต้องใช้สมการที่ 8.99 หน้า 303 บทที่ 8

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]$$

$$\frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1.2 \times 10^{-2} = K_{a_1}$$

$$[H_3O^+]^2 + 2.87 \times 10^{-2} [H_3O^+] - 8.00 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1.74 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.76$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูลครั้งแรกจะใช้วิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้

จุดสมมูลจุดแรก (เมื่อเติม NaOH 25.00 ลบ.ซม.) ในสารละลายจะมีแต่เกลือ NaHM เกิดขึ้น ซึ่งทำให้สารละลายเป็นสารละลายแอมฟิโพรติก แสดงฤทธิ์ได้ทั้งเป็นกรดและเบสสามารถคำนวณ  $[H_3O^+]$  ได้เช่นเดียวกับสมการที่ 8.127 หน้า 330 บทที่ 8

$$[HM^-] = \frac{2.500}{50.00} = 5.0 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} C_{HM^-} + K_{a_1} K_w}{K_{a_1} + C_{HM^-}}} \\ &= \sqrt{\frac{1.20 \times 10^{-2} \times 5.96 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-2} + 1.20 \times 10^{-2} \times 1.00 \times 10^{-14}}{1.20 \times 10^{-2} + 5.0 \times 10^{-2}}} \\ &= 7.60 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$pH = 4.12$$

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

$$\begin{aligned} C_{Na_2M} &= \frac{(25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50} \\ &= \frac{0.050}{50.50} \end{aligned}$$



$$C_{\text{NaHM}} = \frac{25.00 \times 0.1000 - (25.50 - 25.00) \times 0.1000}{50.50}$$

$$= \frac{2.45}{50.50}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]}$$

$$5.69 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][0.050/50.50]}{[2.45/50.50]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.92 \times 10^{-5}$$

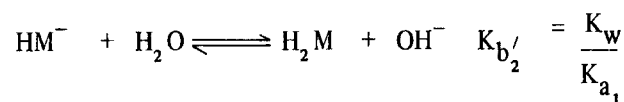
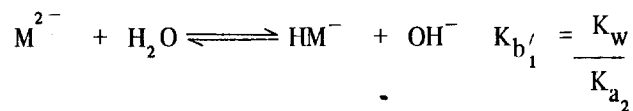
จะเห็นว่าค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  มีค่าน้อยกว่า  $C_{\text{Na}_2\text{M}}$  และ  $C_{\text{NaHM}}$  อยู่มาก แสดงว่าการคำนวณวิธีนี้ให้ผลถูกต้อง

นั่นคือ  $\text{pH} = 4.54$

จุดสมมูลครั้งที่ 2 (เมื่อเติม NaOH 50.00 ลบ.ซม.)

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

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



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

$$K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HM}^-]}{[\text{M}^{2-}]}$$

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

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

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

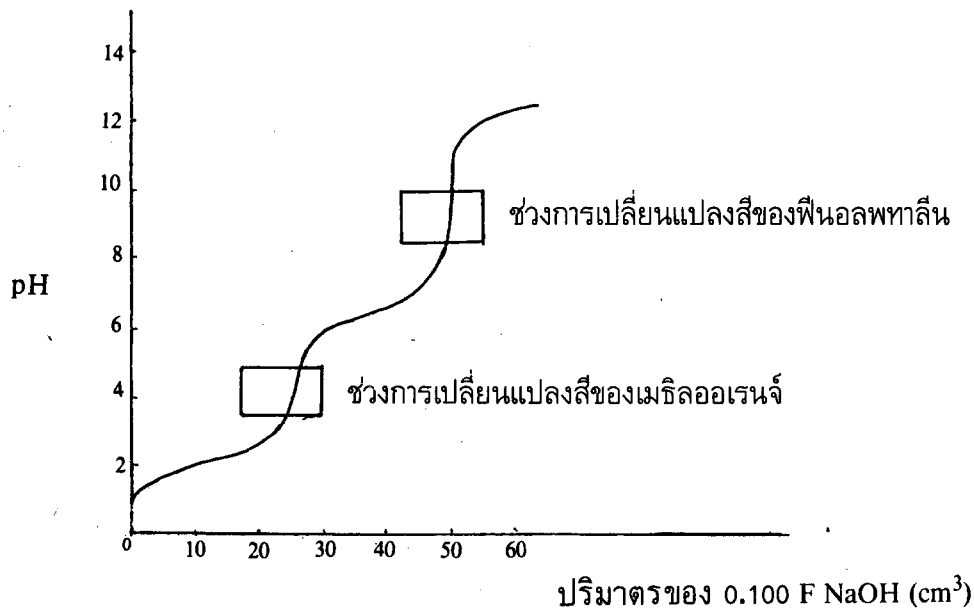
$$[\text{OH}^-] = 2.36 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14.00 - (-\log 2.36 \times 10^{-5}) \\ &= 9.73 \end{aligned}$$

### คำนวณ pH เมื่อเกินจุดสมมูลครั้งที่ 2

การคำนวณ pH ให้คำนวณจากปริมาณของสารละลาย NaOH ที่เติมเกินจุดที่ทำปฏิกิริยาพอดี

การไทเทรตสามารถสร้างกราฟได้ดังแสดงในรูป 9.10 ข้างล่างนี้จะปรากฏจุดยุติ 2 จุด ในการไทเทรตถ้าจะให้เห็นจุดยุติแต่ละจุดจะต้องเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม โดยเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงสีที่มี pH ตรงกับช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วที่จุดสมมูล



รูปที่ 9.10 เคอร์ฟของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F กรดมาเลอิก

### การไทเทรตสารละลายผสมของกรดหรือเบส

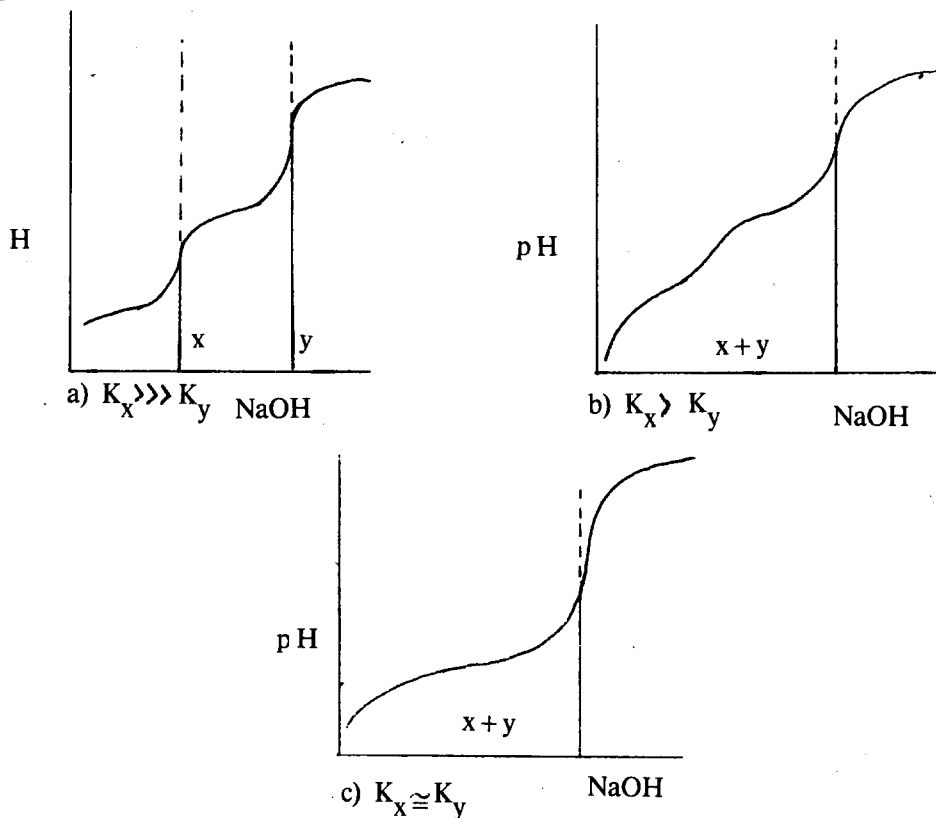
#### (Titration of a Mixture of Acids of Bases)

การไทเทรตสารละลายผสมของกรด 2 ชนิดที่มีค่า  $K_a$  ต่างกันจะได้ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตเหมือนกับการไทเทรตกรดสองโปรตอน เช่น มีกรด 2

ชนิดผสมกันอยู่ คือ HX และ HY ถูกนำมาไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH ถ้า HX เป็นกรดที่แรงกว่า HY พบว่าเบสส่วนแรกที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับกรด HX ก่อน โดยที่ HY ยังไม่ถูกทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะดำเนินไปเช่นนี้เรื่อย ๆ จนกระทั่ง HX ถูกทำปฏิกิริยาหมด เมื่อ HX หมดแล้ว HY จึงจะถูกทำปฏิกิริยาซึ่งอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX กับ HY จะต้องมีค่ามาก (มากกว่า  $10^4$  เท่า) จึงจะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็วชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 9.11 (a) ทั้งนี้ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HY ต้องมีค่าไม่น้อยจนเกินไปด้วย

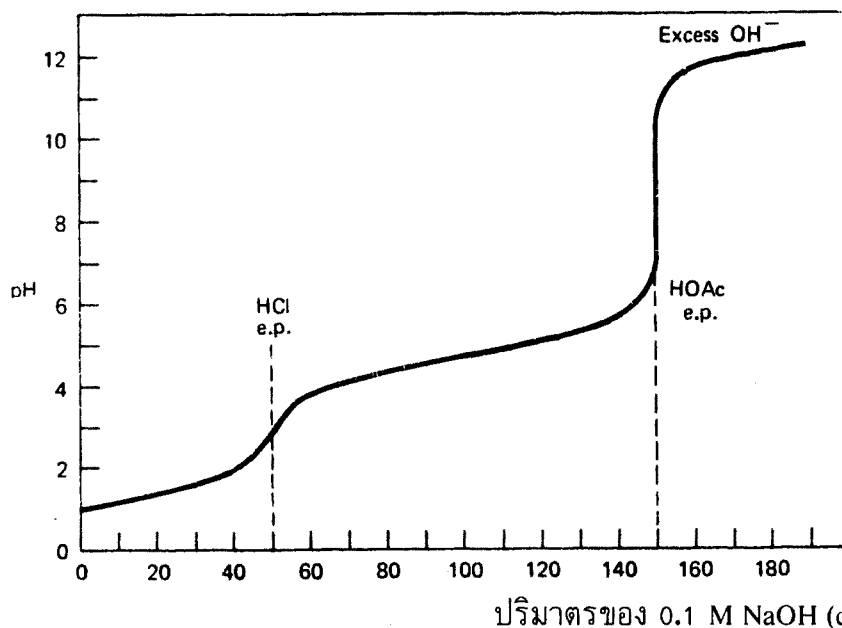
ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX มากกว่า HY เพียงเล็กน้อยจะพบว่า NaOH ที่เติมลงไปสามารถทำปฏิกิริยากับ HY ได้ในขณะที่ HX ยังไม่หมด เคอร์ฟที่ได้จะไม่ชัดเจน ไม่สามารถหาจุดสมมูลของกรด HX ได้ เมื่อมี HY ปนอยู่ด้วย ดังแสดงในรูป 9.11 (b) หาได้แต่จุดสมมูลของ  $HX + HY$

ถ้าค่าคงที่ของการแตกตัวของ HX ใกล้เคียงกับ HY มากช่วงการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว ของกรดทั้งสองจะไม่สามารถแยกออกจากกันได้สามารถหาจุดสมมูลจุดที่สองได้เพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูป 9.11 (c)



รูปที่ 9.11 การไทเทรตสารละลายผสมของกรด HX และ HY ด้วย NaOH

ตัวอย่างสารผสมของกรดเกลือ ซึ่งเป็นกรดแก่นำมาผสมกับกรดแอซีติก ซึ่งเป็นกรดอ่อน สามารถถูกไทเทรตเป็นขั้นได้ด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไฮโดรเจนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของกรด HCl จะเป็นตัวทำให้ HOAc แตกตัวได้ยากขึ้นตามหลักของอิทธิพลของไอออนในสารประกอบ ดังนั้นในขั้นแรกไฮโดรเจนไอออนจากกรดเกลือจะถูกไทเทรตก่อน เมื่อการไทเทรตกรดเกลือสมบูรณ์ pH ของสารละลายจะสูงขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของกรดน้ำส้ม และสามารถถูกไทเทรตต่อไปด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ รูปที่ 9.12 คือ เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสมที่มี 0.1 M HCl และ 0.2 M HOAc จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M NaOH ช่วงที่เคอร์ฟมีความชันช่วงแรกคือ จุดสมมูลของกรด HCl ส่วนช่วงที่ 2 คือจุดสมมูลของ HOAc จากลักษณะของเคอร์ฟ จะเห็นว่าจุดสมมูลของ HCl ไม่ชัดเจนเท่าไร ทั้งนี้เพราะว่าเมื่อถึงจุดสมมูลของ HCl แล้วเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อไปอีก จะเกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ระหว่าง  $OAc^-$  กับ HOAc ขึ้น ซึ่งทำให้ pH ลดต่ำลงเป็นเหตุให้การเปลี่ยนแปลง pH ในช่วงนี้ไม่มากเท่าที่ควรจะเป็น เคอร์ฟจึงมีความชันน้อย



รูปที่ 9.12 เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสม 0.1 M HCl และ 0.2 M HOAc จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.10 M NaOH

ถ้าเป็นการไทเทรตสารละลายผสมของกรด 2 ชนิดที่เป็นกรดแก่เหมือน ๆ กัน หรือกรดอ่อนเหมือนกัน การไทเทรตจะไม่เห็นจุดสมมูลแยกจากกันจะเห็นจุดสมมูลเพียงจุดเดียว ซึ่งเป็นของกรดทั้งสองชนิดรวมกัน ซึ่งลักษณะของเคอร์ฟจะคล้ายคลึงกับการไทเทรตกรดซัลฟิวริก

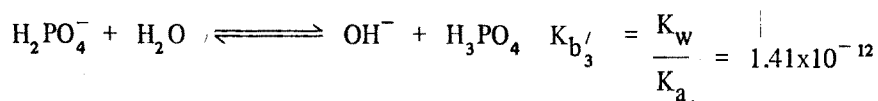
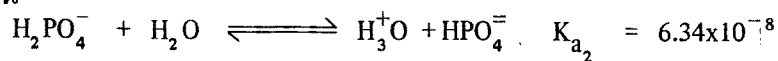
การไทเทรตสารละลายผสมของเบสก็เช่นเดียวกับกรด เช่นมีเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ผสมกับแอมโมเนีย หรือไฮดราซีน (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ถูกนำมาไทเทรตกับกรดเกลือ (HCl) ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะคล้ายคลึงกับการไทเทรต HCl + HOAc ด้วย NaOH แต่จะกลับข้างกัน

สำหรับไฮดรอกไซด์ของแคลเซียมที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง ยกเว้นไฮดรอกไซด์ของแอลคาไลน์เอิร์ท (เช่น Ca, Sr, Ba) โดยปกติจะเป็นเบสอ่อนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นการที่จะไทเทรตตะกอนไฮดรอกไซด์ด้วยกรดจึงทำได้ยาก เพราะว่าปฏิกิริยาจะถึงสมดุลได้ช้ามากเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไป เราจึงไม่ทำการไทเทรตเบสที่ละลายน้ำยากด้วยกรด ถ้าต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีนี้ต้องใช้วิธีการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) คือเติมสารละลายมาตรฐานของกรดลงไปให้มากเกินไป และทิ้งไว้ให้นานพอที่ทำปฏิกิริยากันโดยสมบูรณ์ หลังจากนั้นจึงไทเทรตกรดที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐานเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีการนี้ใช้ได้กับเบสทุกชนิดรวมทั้งพวกเบสอ่อนของสารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจน (weak organic nitrogen base) เช่น อะนิลีน (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) และ ฟีนิลไฮดราซีน (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>)

### การไทเทรตสารประกอบพวกแอมฟิโพรติก (Titration of amphiprotic substance)

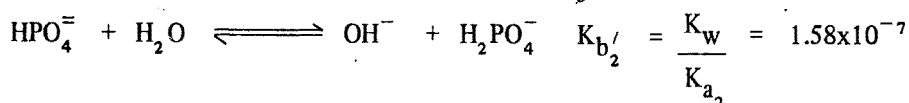
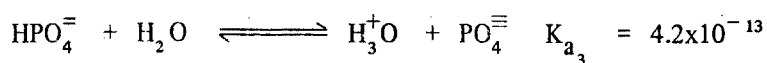
ดังที่กล่าวมาแล้ว สารประกอบพวกแอมฟิโพรติก หมายถึงสารที่แสดงฤทธิ์ได้ทั้งเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อน เมื่อละลายในสารละลายที่เหมาะสม ซึ่งสารละลายนี้อาจถูกไทเทรตได้ทั้งกรดแก่และเบสแก่

ตัวอย่างเช่น



จะเห็นได้ว่า K<sub>b3</sub> มีค่าน้อยกว่า K<sub>a2</sub> อยู่มาก ดังนั้นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งควรจะถูกไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของเบสแก่

เมื่อพิจารณาเกลือไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต



จะเห็นได้ว่า K<sub>a3</sub> มีค่าน้อยกว่า K<sub>b2</sub> อยู่มาก ดังนั้นสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสจึงควรไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานของกรดเกลือ

## แบบฝึกหัดบทที่ 9

- 1) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรต 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 N ของกรดด้วย 0.1000 N ของเบส เมื่อเติมเบสดังนี้
- (1) 5.00 ลบ.ซม., (2) 12.50 ลบ.ซม., (3) 17.50 ลบ.ซม., (4) 30.00 ลบ.ซม.
- a) กรดเกลือด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์  
b) กรดเบนโซอิกด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์  
c) โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตด้วยเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เพื่อให้เกิดเป็นไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต)
- 2) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
- a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.12 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.20 M NaOH  
b) 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  + 50 ลบ.ซม. ของ 0.20 M HCl  
c) 3.00 มิลลิโมลของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 40 ลบ.ซม. ของ  $\text{H}_2\text{O}$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.10 M HCl  
d) 40 ลบ.ซม. ของ 0.20 M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  + 20 ลบ.ซม. ของ 0.80 M NaOH  
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  + 50 ลบ.ซม. ของ 0.30 M HCl  
f) 40.00 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 50 ลบ.ซม. ของ 0.080 M NaOH
- 3) (9.1) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M กรดแอสติค ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.250 M โซเดียมไฮดรอกไซด์
- จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม NaOH ลงไป
- a) 0.00 ลบ.ซม.                      b) 5.0 ลบ.ซม.                      c) 25.0 ลบ.ซม.  
d) 49.0 ลบ.ซม.                      e) 50.0 ลบ.ซม.                      f) 50.1 ลบ.ซม.  
g) 51.0 ลบ.ซม.
- ตอบ a) 2.68    b) 3.81    c) 4.76    d) 6.45    e) 8.93    f) 10.60    g) 11.39
- 4) (9.2) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.1500 N แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1200 N HCl จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติม HCl ลงไป
- a) 0.0 ลบ.ซม.                      b) 10.0 ลบ.ซม.                      c) 24.0 ลบ.ซม.  
d) 49.0 ลบ.ซม.                      e) 50.0 ลบ.ซม.                      f) 52.0 ลบ.ซม.
- ตอบ a) 11.11    b) 9.85    c) 9.28    d) 7.56    e) 5.21    f) 2.58

- 5) จงคำนวณหาค่า  $K_a$  ของกรดอ่อนหรือ  $K_b$  ของเบสอ่อน จากข้อมูลที่ให้ดังต่อไปนี้
- สารละลายของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส 40.0 ลบ.ซม. ที่จุดสมมูลแต่ถ้าใช้เบส 30.0 ลบ.ซม. สารละลายจะมี  $\text{pH} = 4.70$
  - $\text{pH}$  ของสารละลายเป็น 5.15 เมื่อไทเทรตได้ 30%
  - สารละลายกรดเข้มข้น 0.100 N ถูกไทเทรตด้วย 0.100 N NaOH ที่จุดสมมูลมี  $\text{pH}$  เท่ากับ 9.55
  - สารละลายเบสอ่อนมี  $\text{pH} 8.20$  เมื่อเติมกรดลงไป 22.0 ลบ.ซม. แต่ถ้าจะให้ถึงจุดสมมูลต้องเติมกรด 33.0 ลบ.ซม.
  - $\text{pH}$  ของสารละลายเป็น 11.30 เมื่อไทเทรตได้ 20.0%
  - เบสอ่อน MOH ถูกไทเทรตด้วย HCl ที่จุดสมมูล  $[\text{M}^+] = 0.500$  และสารละลายมี  $\text{pH} = 4.00$
- 6) (9.3) การไทเทรตต่อไปนี้ จงคำนวณหา  $\text{pH}$  ของสารละลายเมื่อไทเทรตไปได้ 0, 10, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110 เปอร์เซ็นต์ และสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอตระหว่าง  $\text{pH}$  กับเปอร์เซ็นต์ของไทแทรนด์ที่เติม

สารละลายที่ถูกไทเทรต	ไทแทรนด์
a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N HCl	0.0100 N NaOH
b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.001000 N HCl	0.00100 N NaOH
c) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N NaOH	0.0500 N $\text{H}_2\text{SO}_4$
d) 100.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 N NaOH	0.100 N HCl
e) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0.200 N NaOH
f) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0.0200 N $\text{NaOH}^-$
g) 200 ลบ.ซม. ของ 0.0250 N $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3)$	0.250 N HCl
h) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.500 N $\text{NH}_2\text{OH}$	0.500 N HCl
i) 100 ลบ.ซม. ของ 0.100 N $\text{HBO}_2$	0.200 N NaOH
j) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 N KCN	0.100 N HCl
k) 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.0200 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	0.0200 N NaOH
l) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 N $\text{NaBO}_2^-$	0.400 N HCl

- 7) (9.4) สารละลายผสมของ HCl กับ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  จำนวน 25 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.100 N NaOH ได้ดังนี้
- |                          |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ลบ.ซม.ของ NaOH ที่เติม : | 11.35 | 20.00 | 32.00 | 40.00 |
| pH ของสารละลาย :         | 2.0   | 4.27  | 5.50  | 11.88 |
- จงคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl และ  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ในสารละลายผสมนี้
- 8) ไทเทรตสารละลายกรดอ่อน  $\text{HA}$  ( $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$ ) จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ปรากฏว่าต้องใช้เบส NaOH จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย เพื่อให้ถึงจุดยุติที่ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งมี pH ที่จุดยุติเท่ากับ 9.00 จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดอ่อน HA
- 9) สารตัวอย่างประกอบด้วย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{NaHCO}_3$  หนัก 0.500 กรัมเมื่อละลายในน้ำ 50.0 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.70 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในสารตัวอย่าง
- 10) (9.5) สารละลายที่ให้ต่อไปนี้ถูกนำมาไทเทรตกับ NaOH หรือ HCl ตามความเหมาะสม โดยที่ NaOH และ HCl ที่ใช้มีความเข้มข้นเท่ากับของสารละลายที่ให้มา จงคำนวณหา pH ของสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตที่จุดต่าง ๆ คือ
- (1) จุดเริ่มต้น, (2) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งแรก (first equivalence point), (3) จุดสมมูลครั้งแรก, (4) จุดกึ่งกลางของการไทเทรตจุดสมมูลครั้งที่ 2 (second equivalence point), (5) จุดสมมูลครั้งที่ 2
- 0.0300 M oxalic acid
  - 0.200 M tartaric acid
  - 0.0600 M sulfurous acid
  - 0.333 M phthalic acid
  - 0.0500 M hydrosulfuric acid ( $\text{H}_2\text{S}$ )
  - 0.15 M phosphoric acid (คำนวณหา pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)
  - 0.210 M sodium carbonate
  - 0.180 M sodium sulfide
  - 0.240 M sodium sulfite
  - 1.00 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (คำนวณหา pH ที่จุดกึ่งกลางและจุดสมมูลครั้งที่ 3 ด้วย)



- 11) (9.6) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 F ของสาร A ด้วย 0.2000 F ของสาร B โดยคำนวณที่จุดเมื่อเติมสาร B เท่ากับ 0.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 37.50, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00 และ 60.00

	A	B
a)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	HCl
b)	ethylenediamine	HCl
c)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	NaOH
d)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaOH

- 12) 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.100 M NaOH จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อเติมไทแทรนต์ลงไปจำนวน

- |           |           |          |
|-----------|-----------|----------|
| a) 0.00   | b) 10.00  | c) 25.00 |
| d) 50.00  | e) 65.00  | f) 75.00 |
| g) 100.00 | h) 110.00 |          |

จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจากข้อมูลที่คำนวณได้ และเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตที่จุดสมมูลจุดแรกและจุดที่ 2

- 13) จงพิสูจน์สูตรที่ใช้ในการคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดสมมูลจุดแรกของการไทเทรตสารละลายผสมของกรดอ่อน 2 ชนิด (HA และ HB) กรด HA เป็นกรดที่แรงกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น  $K_{a1}$  และความเข้มข้น  $C_1$ ; กรด HB เป็นกรดที่อ่อนกว่ามีค่าสมมูลของการแตกตัวเป็น  $K_{a2}$  และความเข้มข้นเป็น  $C_2$  จะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) - \frac{1}{2} \log \frac{C_2}{C_1}$$

- 14) จงคำนวณหา pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้
- 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_a = 4.76$ ) ด้วย 0.100 M NaOH
  - 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_b = 4.74$ ) ด้วย 0.250 M HCl
  - 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.50 M  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  ( $\text{p}K_a = 2.85$ ) ด้วย 0.150 M NaOH
  - 50.0 ลบ.ซม. ของ  $2.50 \times 10^{-3}$  M HOCl ( $\text{p}K_a = 7.55$ ) ด้วย 0.100 M NaOH

- 15) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต (% titration error) ของการไทเทรตในข้อ 14 เมื่อสังเกตจุดยุติที่
- a) pH = 4.50
  - b) pH = 7.00
  - c) pH = 8.50

## 10 การไทเทรต กรด-เบสในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ ACID-BASE TITRATION IN NONAQUEOUS MEDIA

การไทเทรตกรดและเบสอินทรีย์ที่แตกตัวได้น้อยในน้ำหรือกรด-เบสที่มีค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant,  $K_a$ ) น้อยกว่า  $1 \times 10^{-8}$  ไม่สามารถทำได้ เพราะปฏิกิริยาในการไทเทรตเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ และจุดยุติของการไทเทรตไม่ชัดเจนไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ นักเคมีวิเคราะห์ที่ได้พยายามคิดค้นหาวิธีการที่จะทำการวิเคราะห์กรด และเบสเหล่านี้ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1927 จึงได้ค้นพบวิธีการวิเคราะห์โดยใช้ตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำขึ้น มีกรดและเบสหลายตัวที่แตกตัวได้น้อย หรือเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อนเมื่อละลายน้ำ แต่กลับเป็นกรดแก่หรือเบสแก่ขึ้นเมื่อนำมาละลายในตัวทำละลายอื่นเช่นกรดแกลเซียลแอซีติก, ไดออกเซน, อะซิโตไนตริล, เอธิลีนไกลคอลผสมกับไอโซโพรพานอล (1:1), เบนซิน, โคลโรฟอร์ม และเอธิลแอซีเทต เป็นต้น

ตัวทำละลายที่ใช้สำหรับการไทเทรตสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดตามคุณสมบัติ ดังนี้

1) **ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก (Amphiprotic solvents)** คือตัวทำละลายที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดและเบส ตัวทำละลายที่บริสุทธิ์สามารถเกิดการแตกตัวขึ้นเองหรือเกิดอโตโปรโตไลซิส (ดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 8 หน้า 277) ตัวอย่างตัวทำละลายพวกนี้ได้แก่ (1) เมธานอลและเอทานอล เมื่อละลายน้ำแล้วสารละลายค่อนข้างเป็นกลางจะเรียกตัวทำละลายนี้ว่า ตัวทำละลายที่เป็นกลาง (neutral solvent) (2) กรดแอซีติก และฟอร์มิก เมื่อละลายน้ำแล้วแสดงฤทธิ์เป็นกรด ดังนั้นจะเรียกตัวทำละลายนี้ว่าตัวทำละลายกรด (acid solvent) (3) แอมโมเนีย และเอธิลีนไดอามีน เมื่อละลายน้ำแล้วแสดงฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกตัวทำละลายนี้ว่าตัวทำละลายเบส (basic solvent) ตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิดนี้เมื่อนำไปใช้ละลายกรดจะแสดงฤทธิ์เป็นเบสและเมื่อนำมาละลายเบสจะแสดงฤทธิ์เป็นกรด

2) **ตัวทำละลายอะโพรติก (Aprotic or inert solvent)** ตัวทำละลายชนิดนี้ไม่มีคุณสมบัติเป็นกรดหรือเบส และไม่สามารถเกิดอโตโปรโตไลซิส ตัวทำละลายกลุ่มนี้ได้แก่ เบนซิน, คาร์บอนเตตระคลอไรด์, เพนเทน และโคลโรฟอร์ม

3) ตัวทำละลายที่เป็นเบส (Basic solvent) คือตัวทำละลายที่มีความสามารถรับโปรตอนได้ดี แต่ไม่สามารถเกิดอโตโปรโตไลซิส ตัวอย่างเช่น ไพรีดีน, คีโตน, อีเทอร์ และเอสเทอร์

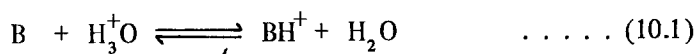


สำหรับตัวทำละลาย 2 ชนิดหลังมีประโยชน์และการใช้น้อยกว่าตัวทำละลายชนิดแรก

### ปฏิกิริยาสะเทินในตัวทำละลายแอมฟิโพรติก

(Neutralization reactions in amphiprotic solvents)

พิจารณาปฏิกิริยาสะเทินที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในน้ำ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างเบสอ่อน B กับกรดแก่

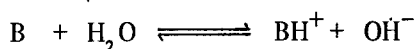


สำหรับสมดุลของปฏิกิริยา ( $K_t$ ) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว จะได้ว่า

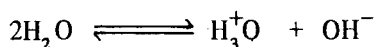
$$K_t = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_b}{K_w} \quad \dots \dots (10.2)$$

### ข้อสังเกต

สมการ (10.2) พิจารณาได้จาก



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$



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

$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \times \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]}$$

$$= \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+]} = K_t$$

ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนและเบสแก่

$$K_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad \dots(10.3)$$

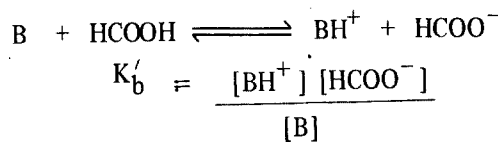
สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายที่ไม่ใช่ น้ำก็คล้ายคลึงกัน ตัวอย่างเช่น การไทเทรตเบสอ่อนกับกรดแก่ในตัวทำละลายกรดฟอร์มิกที่แห้ง



เมื่อ  $\text{HCOOH}_2^+$  คือโปรตอนที่ถูกตัวทำละลาย  $\text{HCOOH}$  ล้อมรอบคล้าย  $\text{H}_3\text{O}^+$

$$K'_t = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] [\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{K'_b}{K_s} \quad \dots(10.4)$$

$K'_b$  คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสในตัวทำละลายกรดฟอร์มิก



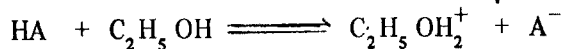
$K_s$  คือ ค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส

การไทเทรตกรดอ่อน HA ด้วยไฮเดียมเอทอกไซด์ ในเอทานอล



$$K'_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K'_a}{K_s} \quad \dots(10.5)$$

$K'_a$  คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดในเอทานอล



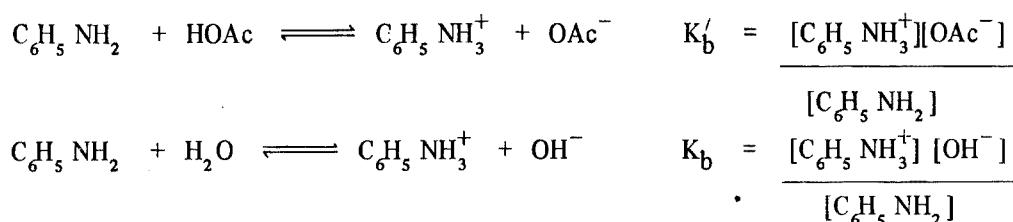
$$K'_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{HA}]}$$

ตัวอย่างที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์นั้นจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวของสารที่ถูกไทเทรตกับค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลาย จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาของการไทเทรต (10.4) (10.5) จะเกิดได้สมบูรณ์ดี

และใช้เป็นประโยชน์ได้ดีเมื่อตัวทำละลายที่ใช้มีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_a$ ) ต่ำ และกรดหรือเบสที่ถูกไทเทรตควรมีค่า  $K'_a$  หรือ  $K'_b$  สูง

### ผลของความเป็นกรดหรือเบสของตัวทำละลายต่อตัวถูกละลาย

ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก เช่น กรดฟอร์มิก, กรดแอสिटิก และกรดซัลฟิวริก จะเป็นตัวทำละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือเป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ตัวอย่างอะนิลีน ( $C_6H_5NH_2$ ) ซึ่งเป็นเบสอ่อนไม่สามารถไทเทรตในสารละลายของน้ำ เพราะว่าค่าคงที่ของการแตกตัว ( $K_b$ ) มีค่าน้อยมากประมาณ  $10^{-10}$  เมื่อนำอะนิลีนมาละลายในกรดแกลเซียลแอซิดิก จะพบว่าอะนิลีนจะเป็นเบสที่แรงขึ้น  $K'_b$  มีค่ามากกว่า  $K_b$



จะเห็นได้ว่าตัวทำละลายที่เป็นกรดสามารถเพิ่มความเข้มข้นของเบสให้แก่เบสอ่อนที่นำมาละลายได้ แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าเอากรดมาละลายในตัวทำละลายที่เป็นกรดจะทำให้กรดมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนกว่าเดิม เช่น HCl ซึ่งเป็นกรดแก่ เมื่อละลายน้ำ แต่จะกลายเป็นกรดอ่อนเมื่อนำมาละลายในกรดแกลเซียลแอซิดิก ถ้าเป็นกรดอ่อนอยู่แล้วเมื่อนำมาละลายก็จะทำให้เป็นกรดอ่อนยิ่งขึ้น

ตัวทำละลาย เช่น เอธิลีนไดอะมีน และแอมโมเนียเหลว จะเป็นตัวทำละลายที่รับโปรตอนได้ดีจัดเป็นตัวทำละลายที่เป็นเบส ตัวถูกละลายที่เป็นกรด เช่น ฟีนอล ซึ่งมีค่าคงที่ของการแตกตัวประมาณ  $10^{-10}$  ในน้ำ จะเป็นกรดแก่เพิ่มขึ้นเมื่อละลายในเอธิลีนไดอะมีน ซึ่งสามารถไทเทรตได้กับสารละลายมาตรฐานของเบส

น้ำและอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล และเอทานอล เป็นตัวทำละลายที่มีฤทธิ์เป็นกลาง จะไม่มีผลต่อตัวถูกละลาย

### อิทธิพลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายที่มีผลต่อตัวถูกละลาย

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายคือแรง หรือพลังงานที่สามารถทำให้ไอออนบวกและไอออนลบแยกออกจากกันได้ ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงได้แก่น้ำ ( $D_{H_2O} = 78.5$ )

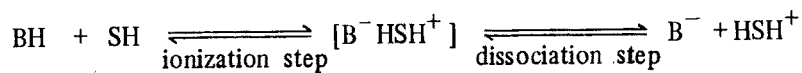
พวกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำได้แก่ กรดแอสिटิก ( $D_{CH_3COOH} = 6.2$ )

ตัวอย่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 10.1

ตารางที่ 10.1 ตารางค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สำหรับตัวทำละลายแอมฟิโพรติกบางตัวที่ 25°C

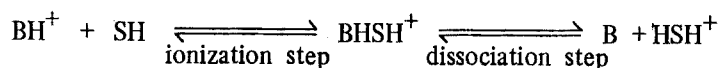
ตัวทำละลาย	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
น้ำ (Water)	78.5
เมทานอล (Methanol)	32.6
เอทานอล (Ethanol)	24.3
กรดฟอร์มิก (Formic acid)	58.5
กรดแอสติก (Acetic acid)	6.2
กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid)	> 84
แอมโมเนีย (Ammonia 50° C)	22
เอธิลีนไดอะมีน (Ethylenediamine)	14.2

ปฏิกิริยาของตัวถูกละลายที่ไม่มีประจุของกรด BH ที่ละลายในตัวทำละลาย SH สามารถอธิบายกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอน คือ การเกิดไอออนในเซชัน (ionization) และ ดิสโซซิเอชัน (dissociation)

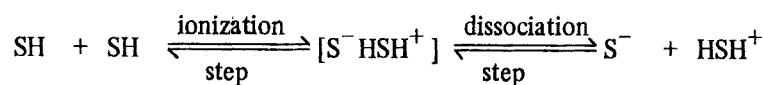


ในขั้นตอนของการไอออนไนซ์โปรตอนของตัวถูกละลายจะถูกย้ายไปให้ตัวทำละลาย SH ให้คู่ไอออน (ion pair)  $\text{B}^- \text{HSH}^+$  ขั้นตอนของ ดิสโซซิเอชัน จะเกิดเมื่อมีโมเลกุลตัวทำละลายเข้าไปล้อมรอบทำให้  $\text{B}^-$  และ  $\text{HSH}^+$  แยกออกจากกัน ซึ่งแรงที่ทำให้ไอออนที่มีประจุต่างกันแยกออกจากกันได้นี้จะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายนั้น ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายนี้ จะมีผลต่อความแรงของตัวถูกละลาย เปรียบเทียบการละลายกรดแอสติกในตัวทำละลายน้ำกับเอทานอล ซึ่งตัวทำละลายทั้งสองมีความเป็นเบสพอ ๆ กันแต่น้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าจะพบว่ากรดแอสติกที่ละลายในน้ำจะมีความแรงสูงกว่าที่จะละลายในเอทานอล แต่ถ้ากรดแอสติกมาละลายในเอธิลีนไดอะมีนจะพบว่ากรดแอสติกในเอธิลีนไดอะมีน จะมีความแรงสูงกว่าในน้ำ ทั้งนี้เพราะว่าเอธิลีนไดอะมีนเป็นตัวทำละลายที่เป็นเบสมากกว่าน้ำ ถึงแม้ว่าน้ำจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าก็ตาม

ในกรณีที่ตัวถูกละลายเป็นประจุบวกอยู่แล้ว เช่น  $BH^+$  เมื่อนำมาละลายในตัวทำละลาย พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายจะไม่มีผลเพราะว่าการให้โปรตอนของตัวถูกละลายแก่ตัวทำละลายจะไม่ทำให้เกิดคู่อิออน



ทั้งขั้นตอนของการไอออไนเซชัน และขั้นตอนการเกิดดิสโซซิเอชัน จะไม่เกี่ยวข้องกับ การแยกประจุ เช่น แอมโมเนียไอออน ( $NH_4^+$ ) และ ไพริดีเนียมไอออน ( $C_5H_5NH^+$ ) ออกจาก แอนไอออน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อจะเติม  $NH_4^+$  ลงในตัวทำละลายจะต้องใช้เป็นเกลือแอมโมเนียม ซึ่งแอนไอออนก็จะเกิดเป็นคู่อิออนกับ  $NH_4^+$  และมีผลต่อความแรงของกรดเหมือนกัน แต่กระบวนการนี้จะยุ่งยากกว่าไม่มีรายงานอย่างละเอียดเกี่ยวกับตัวถูกละลายพวกนี้ ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ (SH) จะมีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ของตัวทำละลายเองด้วย



$$K_s = [HSH^+][S^-] = K_{\text{ioniz}} \cdot K_{\text{diss}}$$

ถ้าค่า  $K_{\text{diss}}$  มีค่าน้อยเนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำ ค่า  $K_s$  จะต่ำด้วยจะเห็นได้ชัดกรณีของกรดแกลแล็กซี่ติก ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำเท่ากับ 6.2 ค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) จะมีค่าเพียง  $3.5 \times 10^{-15}$  เมื่อเปรียบเทียบกับกรดฟอร์มิกพบว่ากรดฟอร์มิกมีค่า  $K_s = 6.3 \times 10^{-7}$  ทั้งนี้เพราะกรดฟอร์มิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า ( $D_{\text{HCOOH}} = 58.5$ ) ถึงแม้ว่ากรดทั้งสองจะมีคุณสมบัติทางเคมีคล้าย ๆ กัน น้ำจะเป็นตัวทำละลายชนิดเดียวที่ผิดปกติคือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแต่  $K_s$  ต่ำ

### วิธีการเลือกตัวทำละลายแอมฟิโพรติกสำหรับการไทเทรต

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าปฏิกิริยาการสะเทินจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์นั้นขึ้นอยู่กับค่า  $K_a$  ของกรดและเบสและค่า  $K_s$  ของตัวทำละลายในขณะที่เดียวกันค่า  $K_a$  ของกรดและเบสก็จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายด้วย ดังนั้นจึงสามารถสรุปวิธีการเลือกตัวทำละลายที่ดีในการไทเทรตได้ดังนี้

- 1) ตัวทำละลายที่ดีควรมีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) ต่ำ



2) ตัวทำละลายที่ดีควรเป็นสารที่รับหรือให้โปรตอนที่ดี ถ้าตัวถูกละลายเป็นเบสอ่อน ตัวทำละลายควรเป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ถ้าตัวถูกละลายเป็นกรดอ่อน ตัวทำละลายควรเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี

3) ตัวทำละลายที่ดีควรมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง

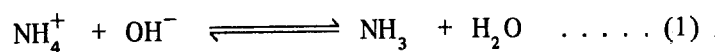
จากหลักในการเลือกตัวทำละลายที่ดีทั้ง 3 ข้อที่กล่าวมานั้น ในการเลือกต้องพิจารณาถึงข้อดี ข้อเสียที่จะได้รับ เช่น ในกรณีของกรดแอสติคมักจะใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการไทเทรตเบสอ่อนมาก ๆ เพราะว่ากรดแอสติคมีคุณสมบัติที่เป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ทำให้ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น และมีค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิสต่ำ ( $K_s = 3.6 \times 10^{-15}$ ) ซึ่งเป็นข้อดีมากกว่าการใช้น้ำ แต่มีข้อเสียก็คือมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำในการพิจารณาจะเห็นได้ว่ามีข้อเสียเพียงข้อเดียว ส่วนอีก 2 ข้อเป็นข้อดี ซึ่งมีน้ำหนักมากกว่า จึงมีการใช้กรดแกลเชียลแอสติค เป็นตัวทำละลายสำหรับเบสอ่อนมาก ๆ อยู่เป็นจำนวนมาก

ตัวอย่างที่ 10.1 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{NH}_4^+$  ที่มีอยู่ที่จุดสมมูลในการไทเทรต  $0.20 \text{ F NH}_4^+$  ด้วย (1)  $0.20 \text{ F NaOH}$  ในสารละลายของน้ำ (2)  $0.20 \text{ F C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  ในเอทานอลที่ปราศจากน้ำ

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

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

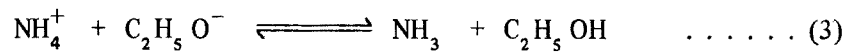
วิธีทำ สำหรับการไทเทรตในน้ำ



ค่าคงที่ของสมดุลสำหรับปฏิกิริยานี้คือ

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

ในทำนองเดียวกันการไทเทรตในเอธานอล คือ



$$K'_t = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = K'_a/K_s \quad \dots\dots (4)$$

$$= \frac{1 \times 10^{-10}}{8 \times 10^{-20}} = 1.2 \times 10^9$$

ที่จุดสมมูลของการไทเทรตทั้งสองชนิด  
สำหรับสารละลายของน้ำ

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

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

แทนค่าลงใน (2)  $\frac{0.1}{[\text{OH}^-]} \approx 6 \times 10^4$

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

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

สำหรับสารละลายของเอธานอล

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

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

แทนค่าลงใน (4)  $\frac{0.10}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^2} \approx 1.2 \times 10^9$

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

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

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

### การหาจุดยุติของการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ

วิธีการที่นิยมในการหาจุดยุติของปฏิกิริยาที่ได้จากกรไทเทรตของสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ คือ ใช้วิธีการวัดความต่างศักย์ของกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) โดยวัดความต่างศักย์ขณะที่ทำการไทเทรต เมื่อเติมไทเทรนต์ปริมาณต่าง ๆ กันแล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมลงไปให้เป็นแกน x กับความต่างศักย์ หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ให้เป็นแกน y จะได้เคอร์ฟของการไทเทรตที่สามารถหาจุดยุติได้

อินดิเคเตอร์ของกรด-เบสหลายตัวที่สามารถนำมาใช้ในการไทเทรตแบบนี้ได้ แต่ต้องแน่ใจว่าคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้ในสารละลายนอนเอควิวสให้ผลดี โดยต้องมีการศึกษาคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ในสารละลายนอนเอควิวสอย่างถี่ถ้วน เพราะคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่มีต่อสารละลายของน้ำจะแตกต่างจากสารละลายนอนเอควิวส ดังแสดงในตารางที่ 10.2

ตารางที่ 10.2 ค่า  $pK_I$  ของอินดิเคเตอร์บางตัวในตัวทำละลายต่าง ๆ

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

จากคุณสมบัติและวิธีการต่าง ๆ ของการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำที่กล่าวมาพบว่าการไทเทรตแบบนี้มีข้อยุ่งยากมากกว่าการไทเทรตในสารละลายของน้ำ แต่อย่างไรก็ตามจะเป็นประโยชน์อย่างมากในการไทเทรตหาปริมาณของกรดและเบสที่มีค่าการแตกตัวน้อย ๆ จากการศึกษาค้นคว้าทำให้สรุปถึงการใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำได้ดังนี้

1) ถ้าทำการไทเทรตพวกเบส ตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่กรดแอสिटิก, ไดออกเซน, อะซิโตนไตรล และ 1:1 เอธิลีนไกลคอล-ไอโซโพรพานิล โดยใช้กรด HCl ที่ละลายใน

ตัวทำละลายเหล่านี้เป็นไทเทรนต์หรือใช้  $\text{HClO}_4$  ละลายในตัวทำละลายเหล่านี้ก็ได้ ในกรณีที่  $\text{HClO}_4$  มีน้ำปนด้วย 28-30% เราสามารถเอาน้ำออกได้โดยเติมแอสติคแอนไฮไดรด์ เพราะว่าแอสติคแอนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้กรดแกลเซียลแอสติค วิธีการนี้เหมาะสมในการไทเทรตเบสพวก อะมีน, กรดอะมิโนและเกลือแอลคาไลของกรดอ่อนคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้เกลืออนินทรีย์อีกหลายชนิด เมื่อนำมาละลายในกรดแกลเซียลแอสติค แล้วแสดงฤทธิ์เป็นเบสสามารถถูกไทเทรตกับกรดได้ สำหรับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้แก่เมธิลออเรนจ์ และเมธิลไวโอเลต

2) การทำการไทเทรตกรด เช่น ซัลโฟนาไมด์, แอลกอฮอล์, กรดคาร์บอกซิลิก, ฟีนอล และเกลือของเบสอ่อน สามารถไทเทรตกับกรดในตัวทำละลายของเบนซีน, เอธิลีนไดอะมีน, บิวทิลามีน และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์ ( $\text{NaOCH}_3$ ) เป็นไทเทรนต์อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ ฟีนอลฟทาลีน, ไทมอลฟทาลีน, ไทมอลบลู และอะโซไวโอเลต

## แบบฝึกหัดบทที่ 10

- 1) (10.1) จงเขียนสมการอโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลายต่อไปนี้
 

a) $H_2O$	d) $CH_3OH$
b) $C_2H_5OH$	e) $HCOOH$
c) $H_2SO_4$	f) $NH_2C_2H_4NH_2$
- 2) (10.2) จงคำนวณหา pH ของสารละลายในโจทย์ข้อ 1 เมื่อ  $pH = -\log [H_3O^+]$   
 $-\log [C_2H_5OH_2^+]$ .....เป็นต้น
- 3) (10.3) ตัวทำละลายแอมฟิโพรติกและอะโพรติกคืออะไร?
- 4) (10.4) a) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N  $HClO_4$  ด้วย 0.100 N  $C_2H_5ONa$  ซึ่งสารทั้งสองละลายในตัวทำละลายเอธานอลที่แห้ง สมมุติว่าทั้งกรดและเบสแตกตัวได้หมดในตัวทำละลาย คำนวณ  $pH(-\log [C_2H_5OH_2^+])$  หลังจกไทเทรต 0.00, 12.5, 24.0, 24.9, 25.0, 25.1, 26.0 และ 30.0 ลบ.ซม. ของเบส  
 b) เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลง pH จาก 24.9 ถึง 25.1 ลบ.ซม. ของการไทเทรต ข้อ (a) กับการไทเทรตโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและใช้เบส  $NaOH$
- 5) (10.5) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 4 เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเมธานอล ( $CH_3OH$ ) และใช้เบส  $NaOCH_3$
- 6) (10.6) จงคำนวณ pH ของสารละลายกรดแอสีติก (acetic acid) ในตัวทำละลายของน้ำ และในเมธานอล ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดแอสีติกใน  $CH_3OH = 3.0 \times 10^{-10}$ 
  - a) 0.200 F acetic acid
  - b) 0.200 F acetic acid และ 0.100 F sodium acetate
  - c) 0.200 F sodium acetate

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

- 7) (10.7) จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ในน้ำและในเอทานอลที่แห้ง ( $\text{pH} = -\log[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$ )  $K_s$  ของอะนิลีน ในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$
- 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
  - 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  และ 0.0200 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
  - 0.0100 F  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
- 8) จงคำนวณหา pH ที่จุดเมื่อทำการไทเทรต 0.01 M กรดแอสซิติค ( $K_a = 4.8 \times 10^{-11}$ ) ใน 100% เอทานอล ( $K_s = 3 \times 10^{-20}$ ) ด้วยโซเดียมเอซอกไซด์ได้ 0, 1, 50, 90, 99, 100 และ 101% และจงอธิบายว่า Neutral red สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ของการไทเทรตนี้ได้หรือไม่ (ดูตารางที่ 10.2)
- ตอบ 6.15, 8.32, 11.27, 12.31, 13.90, 15.48
- 9) กำหนดให้  $K_s$  ของเอทานอลมีค่าเท่า  $3 \times 10^{-20}$  จงคำนวณหา pH ของสารละลายเมื่อทำการไทเทรตได้ 0, 50, 90, 99, 99.9, 100, 100.1 และ 101% ของการไทเทรต 0.01 M โซเดียมเอซอกไซด์ด้วย  $10^{-3}$  M  $\text{HClO}_4$
- ตอบ 3.0, 3.32, 4.03, 5.04, 6.04, 9.76, 13.48, 14.48
10. (10.8) สารละลายโซเดียมเอซอกไซด์ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ) ละลายในเอทานอลที่แห้งเข้มข้น 0.1000 F ใช้ไทเทรตสารละลาย 0.100 F ของอะนิลีนียมคลอไรด์ในเอทานอล ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}^-$ ) จำนวน 50.0 ลบ.ซม.
- จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการคำนวณ pH ( $-\log[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$ ) เมื่อเติม 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 49.0, 49.9, 50.0, 50.1, 51.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ของเบส ( $K_b$  ของอะนิลีนในเอทานอล =  $4.0 \times 10^{-14}$ )
  - เปรียบเทียบข้อมูลของ a) กับการไทเทรตในสารละลายของน้ำโดยไทเทรต 0.1000-F อะนิลีนียมคลอไรด์ด้วย 0.100 F NaOH

## 11 ทฤษฎีของการไทเทรตแบบตกตะกอน

### THEORY OF PRECIPITATION TITRATION

การวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เทคนิคของการตกตะกอนสามารถทำได้ทั้งสองแบบคือ การวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก (Gravimetric Analysis) และการหาปริมาณโดยปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis) สำหรับการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ ใช้ได้กับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไม่กี่ตัว โดยปกติจะใช้กับการไทเทรตไอออนพวกเฮโลเจน (Halogens) และไซยาไนด์ (thiocyanate) ด้วยไอออนเงิน เหตุผลที่การวิเคราะห์แบบนี้ใช้ได้ในการวิเคราะห์ธาตุเพียงไม่กี่ตัว คือ

1. เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ มีตะกอนอีกหลายชนิดที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่จะทำการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการไทเทรตแต่ไม่สามารถทำได้เพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้

2. ในการไทเทรตสารละลายที่เจือจางพบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้ามากจนไม่เหมาะสมในการไทเทรต

3. ในการไทเทรตทุกชนิดที่บริเวณใกล้ถึงจุดสมมูลไอออนที่ถูกไทเทรตจะมีความเข้มข้นน้อยมากทำให้การตกตะกอนเกิดได้ช้ามากจนเป็นเหตุให้ผลที่ได้มีความผิดพลาด

4. บางปฏิกิริยาอาจเกิดการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ทำให้ส่วนประกอบของตะกอนไม่แน่นอน เป็นเหตุให้ทำการคำนวณผลไม่ได้

จากเหตุผลที่กล่าวมาจึงพบว่า มีตะกอนหลายชนิดสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการไทเทรตได้ เช่น สังกะสี, นิกเกิล, โคบอลต์, แมงกานีส, อะลูมิเนียม, เหล็ก, โครเมียม, ตะกั่ว, ทองแดง, บิสมัท และแคดเมียม ไอออนเหล่านี้สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ตะกอนที่ละลายน้ำยาก ดังนั้นน้ำที่จะทำการวิเคราะห์โดยทำการไทเทรตสารละลายของไอออนเหล่านี้ ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ แต่ปรากฏว่าทำไม่ได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับไฮดรอกไซด์ไอออนไว้ที่ผิวของมันได้ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เป็นสัดส่วนที่แน่นอน การวิเคราะห์โดยการไทเทรตแบบตกตะกอนนี้ใช้ได้กับตะกอนของเกลือ

เงิน เพราะสามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ และมีวิธีการแก้ไขข้อผิดพลาดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตดังจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป

### เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน (Titration curves for precipitation reactions)

เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนมีวิธีการสร้างแบบเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส โดยใช้ปริมาตรของไทแทรนด์ ( $\text{Ag}^+$ ) เป็นแกน x และ p-ฟังก์ชัน<sup>(1)</sup> ของ  $[\text{Ag}^+]$  หรือ  $[\text{X}^-]$ <sup>(2)</sup> ( $\text{pAg}$  หรือ  $\text{pX}$ ) เป็นแกน y จากกราฟที่สร้างได้จะมีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาถึงคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตว่าควรจะเป็นอย่างไร และศึกษาถึงจุดสมมูลของการไทเทรต ตัวอย่างต่อไปนี้เป็น การแสดงวิธีการคำนวณเพื่อสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

ตัวอย่างที่ 11.1 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaCl ด้วย 0.100 F  $\text{AgNO}_3$   
 $K_{\text{sp}}$  ของ  $\text{AgCl} = 1.82 \times 10^{-20} \text{ mole}^2/\text{dm}^2$  ที่  $25^\circ \text{C}$

#### วิธีทำ

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

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Cl}^-] &= 0.100 \text{ F} \\ \text{pCl} &= 1 \end{aligned}$$

ณ จุดนี้ไม่มี  $\text{Ag}^+$  อยู่ในสารละลาย จึงไม่สามารถคำนวณ  $\text{pAg}$  ได้

(1) p-ฟังก์ชันของไอออน  $[\text{M}]$  หมายถึง  $-\log[\text{M}]$  เขียนสัญลักษณ์เป็น  $\text{pM}$

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



เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3 = 10.00$  ลบ.ซม.

คลอไรด์จะมีเหลืออยู่ในสารละลายเพราะเติม  $\text{Ag}^+$  ไม่ถึงจุดสมมูลคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับคลอไรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไปกับ  $\text{Ag}^+$  รวมกับคลอไรด์ที่เกิดจากการแตกตัวของตะกอน  $\text{AgCl}$  ที่เกิดขึ้นซึ่งคลอไรด์ส่วนหลังนี้จะมีค่าเท่ากับ  $[\text{Ag}^+]$  ที่มีอยู่ในสารละลาย

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.100 - 10.00 \times 0.100}{60.00} + [\text{Ag}^+] \quad \dots \dots (1)$$

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

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \quad \dots \dots (2)$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{4.00}{60.00} + \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \quad \dots \dots (3)$$

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

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

แทนค่า  $[\text{Cl}^-]$  ลงใน (2)

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

$$\therefore \text{pCl} = 1.17$$

$$\text{pAg} = 8.57$$

เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3 = 49.95$  ลบ.ซม.

ในบริเวณที่ใกล้ถึงจุดสมมูลจะตัด  $[\text{Ag}^+]$  ทิ้งไม่ได้

$$\therefore [\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.100 - 49.95 \times 0.100}{99.95} + [\text{Ag}^+]$$

$$= 5.0 \times 10^{-5} + K_{sp}/[\text{Cl}^-]$$

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

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

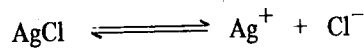
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{5.35 \times 10^{-5}}$$

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

$$p\text{Cl} = 4.27$$

$$p\text{Ag} = 5.47$$

ที่จุดสมมูล เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3 = 50.00$  ลบ.ซม. ในสารละลายจะมีแต่สารประกอบ  $\text{AgCl}$  เท่านั้น



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

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

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

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

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

$$p\text{Ag} = p\text{Cl} = 4.48$$

เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3 = 52.50$  ลบ.ซม.

ในสารละลายจะมี  $[\text{Ag}^+]$  มากเกินพอ และ  $[\text{Ag}^+]$  ยังได้มาจากการแตกตัวของตะกอน  $\text{AgCl}$  ด้วยซึ่งเท่ากับคลอไรด์ แต่ส่วนนี้จะน้อยกว่าส่วนแรกอยู่มาก

$$[\text{Ag}^+] = \frac{52.50 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.1000}{102.5} + [\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$  น้อยมากสามารถตัดทิ้งได้

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.25}{102.5} = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$\therefore p\text{Ag} = 2.62$$

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

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

$$p\text{Cl} = 7.12$$

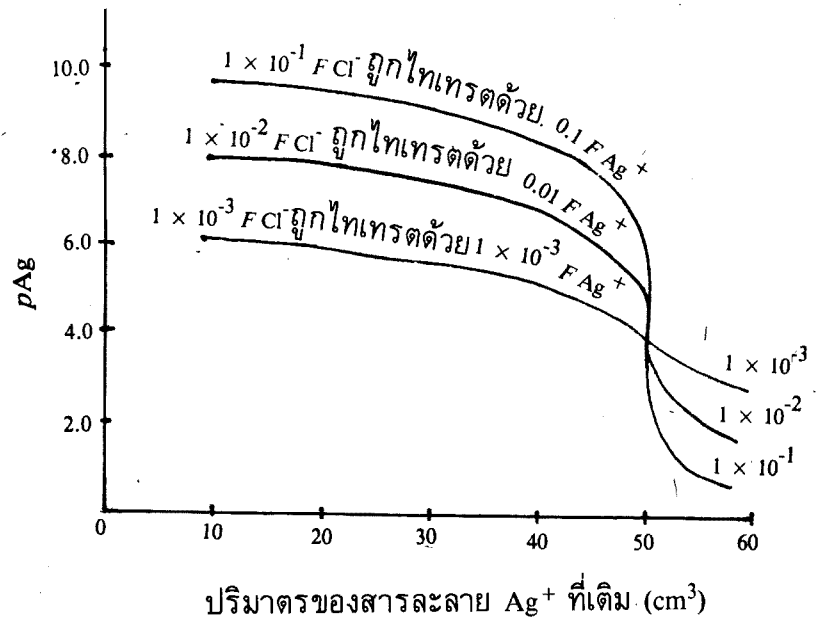
โดยวิธีการคำนวณตามตัวอย่างที่กล่าวมาหลาย ๆ จุดจะได้ผลดังตารางที่ 11.1 และเมื่อนำไปสร้างกราฟจะได้ดังแสดงในรูปที่ 11.1

ตารางที่ 11.1 p-ฟังก์ชันของการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$

ปริมาตร  $50.0 \text{ cm}^3$  ของ  $0.1 \text{ F Cl}^-$      $50.0 \text{ cm}^3$  ของ  $0.01 \text{ F Cl}^-$      $50.0 \text{ cm}^3$  ของ  $0.001 \text{ F Cl}^-$   
 $\text{AgNO}_3$  ถูกไทเทรตด้วย                      ถูกไทเทรตด้วย                      ถูกไทเทรตด้วย  
 $(\text{cm}^3)$      $0.1 \text{ F AgNO}_3$                        $0.01 \text{ F AgNO}_3$                        $0.001 \text{ F AgNO}_3$

	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$
0	—	1.00	—	2.00	—	3.00
10	8.57	1.17	7.57	2.17	6.57	3.17
20	8.37	1.37	7.37	2.37	6.37	3.37
30	8.14	1.60	7.14	2.60	6.14	3.60
40	7.79	1.95	6.79	2.95	5.79	3.95
45	7.46	2.28	6.46	3.28	5.50 <sup>a</sup>	4.24
47.5	7.15	2.59	6.15	3.50	5.27 <sup>a</sup>	4.47
49.0	6.76	2.98	5.78 <sub>a</sub>	3.96	5.05 <sup>a</sup>	4.69
49.9	5.74	4.00	5.05 <sup>a</sup>	4.69	4.88 <sup>a</sup>	4.86
50.0	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87	4.87
50.1	4.00	5.74	4.69	5.05 <sup>a</sup>	4.86	4.88 <sub>a</sub>
51	3.00	6.78	4.20	5.54 <sup>a</sup>	4.64	5.10 <sup>a</sup>
52.5	2.62	7.12	3.62	6.12	4.48	5.26 <sup>a</sup>
55.0	2.32	7.42	3.32	6.42	4.20	5.54 <sup>a</sup>

@ ค่าที่คำนวณได้จากการใช้สมการควอทเดรติก



รูปที่ 11.1 เฟอร์พตามทฤษฎีของการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$

ตัวอย่างที่ 11.2 จงสร้างกราฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.00500 F NaBr ด้วย 0.01000 F AgNO<sub>3</sub>  $K_{sp} \text{ AgBr} = 5.2 \times 10^{-13}$

ที่จุดเริ่มต้น

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

$$\text{pBr} = -\log 0.00500$$

$$= 2.30$$

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

$$[\text{Br}^-] = \frac{50.00 \times 0.00500 - 5.00 \times 0.01000}{50.00 + 5.00} + [\text{Ag}^+]$$

[Ag<sup>+</sup>] น้อยมากตัดทิ้งได้

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

$$\therefore \text{pBr} = 2.439 = 2.44$$

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

$$\text{pAg} + \text{pBr} = \text{p}K_{sp}$$

$$\text{pAg} = \text{p}K_{sp} - \text{pBr}$$

$$= 12.28 - 2.44$$

$$= 9.84$$

เมื่อเติม AgNO<sub>3</sub> ถึงจุดสมมูลพอดี (เติม AgNO<sub>3</sub> = 25.00 ลบ.ซม.)

ที่จุดสมมูล

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

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

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

$$\text{pAg} = \text{pBr} = 6.14$$

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

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

$[\text{Br}^-]$  น้อยมากตัดทิ้งได้

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

$$\text{pAg} = 4.88$$

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

$$= 7.40$$

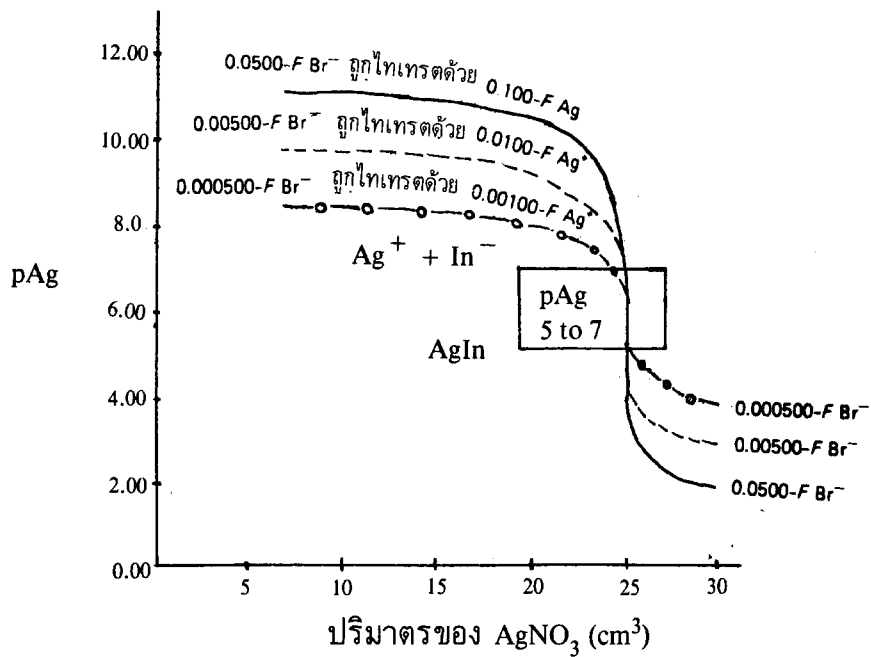
โดยวิธีการคำนวณดังกล่าวข้างต้นจะได้ข้อมูล ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนของไทเทรนต์กับ pAg หรือ pBr ดังตารางที่ 11.2 และเมื่อสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 11.2

ตารางที่ 11.2 การเปลี่ยนแปลง pAg และ pBr ขณะไทเทรต  $\text{Br}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

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

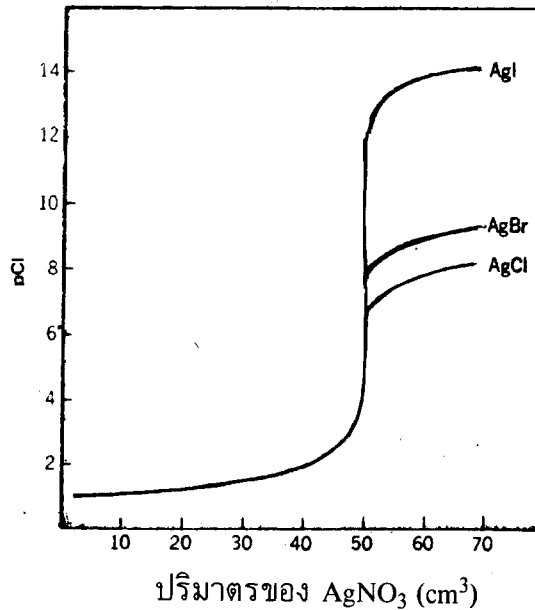
a จำนวนโดยประมาณค่า  $[\text{Ag}^+]$  น้อยมากตัดทิ้งได้

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



รูปที่ 11.2 เคอร์ฟของการไทเทรต  $\text{Br}^-$  ด้วย  $\text{Ag}^+$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากกราฟที่ได้ในรูปที่ 11.1 และ 11.2 เป็นการพลอตระหว่างปริมาณของ  $\text{AgNO}_3$  ที่เติมกับ pAg ในการสร้างเคอร์ฟอาจใช้ pCl แทน pAg ก็ได้ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะเหมือนกัน แต่กลับทิศทางกัน การหาจุดสมมูลจากเคอร์ฟจะได้ที่จุดเดียวกัน รูปที่ 11.3 คือกราฟที่ได้จากการไทเทรต 0.1 M NaCl, NaBr และ NaI จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.1 M  $\text{AgNO}_3$



รูปที่ 11.3 เคอร์ฟของการไทเทรต NaCl, NaBr และ NaI จำนวน 50 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.1 M ด้วย 0.1 M  $\text{AgNO}_3$

## องค์ประกอบที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรต

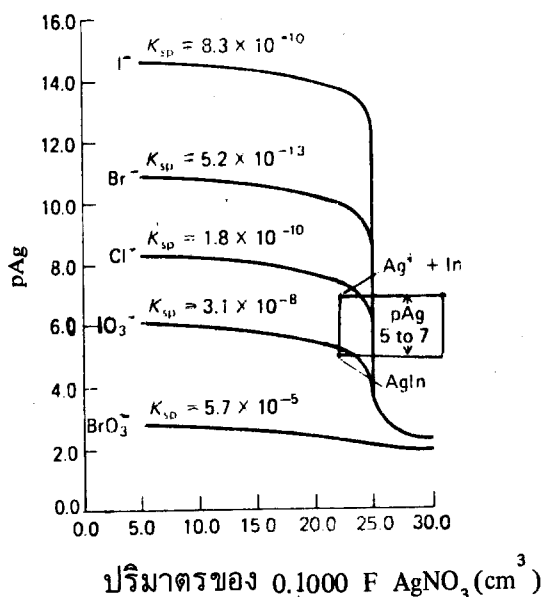
(Factor effecting titration curves)

องค์ประกอบที่สำคัญที่มีผลต่อเคอร์ฟมีดังนี้คือ

1) ความเข้มข้นของสารละลาย (Reagent concentration) จากรูปที่ 11.1 และ 11.2 แสดงให้เห็นว่า ถ้าสารละลายเจือจางจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลแคบกว่า สารละลายที่เข้มข้น เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 11.1 และ 11.2 จะชี้ให้เห็นว่าไม่ว่าความเข้มข้นจะลดลงอย่างไรก็ตาม ผลบวกของ  $pAg + pCl$  และ  $pAg + pBr$  จะคงที่เสมอ และมีค่าเท่ากับ  $pK_{sp}$  และที่จุดสมมูลของการไทเทรตทุกคู่จะมี  $pAg = pCl$  และ  $pAg = pBr$

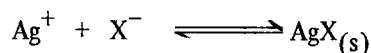
2) ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา (Completeness of reaction)

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์คือมีค่าคงที่ของสมดุลสูง หรือ การละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นต่ำลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตจะชัดเจน คือ มีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ที่จุดสมมูลกว้าง ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์หรือตะกอนมีการละลายสูง กราฟที่ได้จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg แคบดังแสดงในรูปที่ 11.3 และ 11.4 จะเห็นได้ว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ของ AgI มีค่ามากกว่า AgBr และมากกว่า AgCl ทั้งนี้เป็นเพราะว่า AgI มีการละลายน้อยกว่า AgBr และ AgCl นั้นเอง



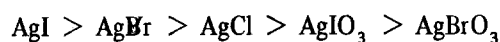
รูปที่ 11.4 ผลของความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาที่มีต่อเคอร์ฟของการไทเทรต แต่ละเคอร์ฟคือการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F ของแอนไอออนด้วย 0.1000 F AgNO<sub>3</sub>

ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาของการไทเทรตแสดงได้ในทอมค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (equilibrium constant,  $K_t$ )



$$K_t = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{X}^-]} = \frac{1}{K_{sp}}$$

ค่า  $K_t$  จะเป็นส่วนกลับของค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ปฏิกิริยาของการไทเทรตที่มีค่า  $K_t$  สูง แสดงว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ เช่น ปฏิกิริยาของการเกิด  $\text{AgI}$  มีค่า  $K_t = 1 \times 10^{16}$ ,  $\text{AgBr} = 2 \times 10^{12}$  และ  $\text{AgCl} = 1 \times 10^{10}$  เป็นต้น ดังนั้นความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาสรุปได้ดังนี้

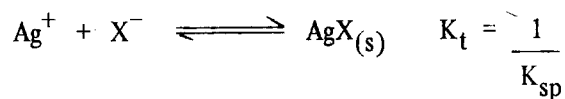


เราสามารถคำนวณหาว่าความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา ( $K_t$ ) ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลง  $p\text{Ag}$  หรือ  $p\text{X}$  ที่จุดสมมูลได้ 2 หน่วย หรือก็หน่วยก็ได้ตามที่ต้องการ

ตัวอย่างที่ 11.3 สารละลาย 0.10 M  $\text{NaX}$  จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{AgNO}_3$  จงคำนวณหาค่า  $K_t$  และค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{AgX}$  ที่ทำให้เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  49.95 ลบ.ซม. แล้วปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และมีการเปลี่ยนแปลง  $p\text{X}$  ( $\Delta p\text{X}$ ) ไป 2 หน่วย เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  เกินจุดสมมูลไป 2-3 หยด (0.05 ลบ.ซม.)

วิธีทำ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



ก่อนถึงจุดสมมูลเมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  เท่ากับ 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ามีความเข้มข้นของ  $\text{X}^-$  เหลือเท่ากับ

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

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

$$p\text{X} = 4.30$$

ถ้า  $\Delta p\text{X}$  มีค่าเท่ากับ 2.00 แสดงว่า  $p\text{X}$  เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  เกินไป 2-3 หยด จะมีค่า

เท่ากับ



$$4.30 + 2.00 = 6.30$$

$$pX = 6.30$$

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

ความเข้มข้นของ  $[Ag^+]$  ที่เติมเกินมา ณ. จุดนี้คือ

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

$$K_t = \frac{1}{[Ag^+][X^-]}$$

$$= \frac{1}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})}$$

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

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

ให้นักศึกษาลองทดสอบการคำนวณในลักษณะเดียวกันแต่ให้มีการเปลี่ยนแปลง  $pX$  ( $\Delta pX$ ) เท่ากับ 1.00 คำตอบที่ได้คือ  $K_t = 4 \times 10^9$

### เคอร์ฟของการไทเทรตสารละลายผสม

(Titration curves for mixture)

วิธีการไทเทรตได้ปรับปรุงจนสามารถนำมาใช้กับสารละลายที่เกิดตะกอนที่มีการละลายต่าง ๆ กันกับไทเทรนต์ได้ ตัวอย่างการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารละลายผสมระหว่าง 0.0800 F ไอโอไดด์ไอออน กับ 0.1000 F คลอไรด์ไอออน ( $Cl^-$ ) ด้วย 0.2000 F  $AgNO_3$

เพราะว่าเงินไอโอไดด์มีการละลายน้อยกว่าเงินคลอไรด์ ดังนั้น  $AgI$  จะตกตะกอนก่อน ซึ่งสามารถคำนวณได้ว่าเมื่อคลอไรด์เริ่มตกตะกอนนั้น ความเข้มข้นของไอโอไดด์ที่ไม่ตกตะกอนมีเหลืออยู่เท่าไร

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนทั้งสอง

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

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$$

ก่อนที่คลอไรด์จะเริ่มตกตะกอนพบว่าจะต้องมีความเข้มข้นของ  $[I^-]$  เหลืออยู่เป็น  $4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$  ซึ่งสามารถหาความเข้มข้นของคลอไรด์ตอนที่เริ่มตกตะกอนได้ดังนี้ เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูลของไอโอดีน  $[I^-]$  จะต้องเติมไทเทรนต์ไปแล้ว 20.0 ลบ.ซม. ดังนั้น ความเข้มข้นของคลอไรด์เริ่มต้นจะถูกทำให้เจือจางลง

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

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

เปอร์เซ็นต์ของไอโอดีน ที่ไม่ตกตะกอนสามารถคำนวณได้ ดังนี้

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

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

จะเห็นได้ว่าเมื่อคลอไรด์  $[Cl^-]$  เริ่มตกตะกอนจะมีไอโอดีน  $[I^-]$  เหลืออยู่เพียง  $5.7 \times 10^{-5} \%$  ซึ่งน้อยมากจนแสดงได้ว่าที่จุดสมมูลของไอโอดีน  $[I^-]$  จะไม่มีเงินคลอไรด์ (AgCl) ตกตะกอนลงมาด้วย ดังรูปกราฟแสดงในรูปที่ 11.5 เมื่อคลอไรด์  $[Cl^-]$  ถูกไทเทรต pAg ก็จะไม่ค่อย ่เปลี่ยนแปลงจนถึงสมมูล pAg ก็จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว การคำนวณ pAg สามารถคำนวณได้จากค่า  $K_{sp}$  ของเงินคลอไรด์ (AgCl) เพียงอย่างเดียวไม่ต้องนำ  $K_{sp}$  ของ AgI มาเกี่ยวข้อง

$$\begin{aligned} \text{เมื่อคลอไรด์เริ่มถูกไทเทรต } [Cl^-] &= 0.0714 \\ [Ag^+] &= \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0714} = 2.55 \times 10^{-9} \\ pAg &= -\log 2.55 \times 10^{-9} \\ &= 8.59 \end{aligned}$$

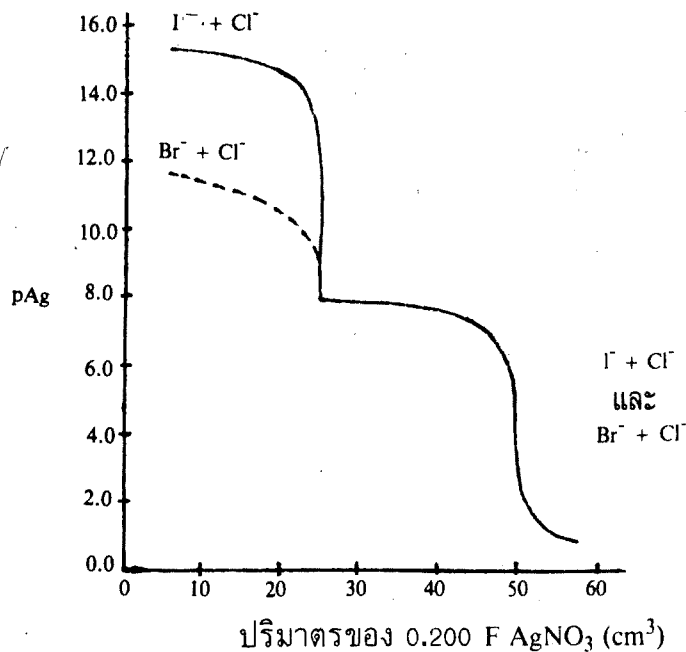
เมื่อเติม  $AgNO_3$  ไปเป็นจำนวน 25.00 ลบ.ซม.

$$C_{Cl^-} \cong [Cl^-] = \frac{(50.00 \times 0.1000 + 50.00 \times 0.0800) - 25.00 \times 0.200}{75.00}$$

$$[Cl^-] = 0.0533$$

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

$$pAg = 8.47$$

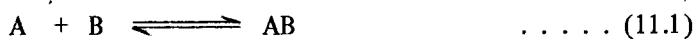


รูปที่ 11.5 การไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสม  $I^- + Cl^-$  และ  $Br^- + Cl^-$  ด้วย  $AgNO_3$

จากรูปที่ 11.5 แสดงให้เห็นว่าในกรณีที่เป็นการผสมที่มีค่าผลคูณของการละลาย  $K_{sp}$  ต่างกัน สารที่มีผลคูณของการละลายต่ำกว่าจะตกตะกอนก่อน และในการไทเทรตจะสามารถแสดงจุดสมมูลได้ทั้งสองจุดถ้าค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกันมาก ๆ สำหรับสารผสมของ  $Br^-$  กับ  $Cl^-$  จะได้  $pAg$  ต่ำกว่าของสารผสม  $I^-$  กับ  $Cl^-$  ในช่วงแรกเพราะว่า  $AgBr$  มีการละลายสูงกว่า  $AgI$

### อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน

การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตเป็นสิ่งจำเป็นมาก อินดิเคเตอร์ควรเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่จุดยุติ (end point) เช่นสารประกอบ A ถูกไทเทรตด้วย B โดยมีอินดิเคเตอร์คือ In เมื่อ A ถูกไทเทรตจนหมดแล้วอินดิเคเตอร์ In สามารถทำปฏิกิริยากับ B ทันที และเกิดการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด



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

พิจารณาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต 3 แบบ ของการไทเทรต ที่แสดงในตารางและรูปที่ 11.2 พบว่าควรใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ที่ pAg มีค่าระหว่าง 7 ถึง 5 ซึ่งตรงกับช่วงจุดสมมูลที่อยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง pAg ระหว่าง 7 ถึง 5 ด้วย แต่ละแบบของการไทเทรตนั้นต้องการปริมาตรของไทแทรนด์ต่างกัน สำหรับช่วงที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 จากตารางที่ 11.2 คอลัมน์ที่ 2 ซึ่งให้เห็นว่าระหว่าง 24.95 และ 25.05 ลบ.ซม.ของ 0.1 F AgNO<sub>3</sub> (0.10 ลบ.ซม.) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง pAg จาก 7 ถึง 5 ซึ่งต่างจากการใช้ 0.001 F AgNO<sub>3</sub> พบว่าใช้ AgNO<sub>3</sub> ระหว่าง 24.5 ลบ.ซม. ถึง 25.8 ลบ.ซม. (1.3 ลบ.ซม.) และ 0.01 F AgNO<sub>3</sub> ใช้น้อยกว่า 0.2 ลบ.ซม. จะเห็นได้ว่าเมื่อลดความเข้มข้นลงความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีมากขึ้น

เมื่อพิจารณาอินดิเคเตอร์ชนิดเดิมที่ให้ผลในช่วง pAg = 7 ถึง 5 กับการไทเทรต ที่แสดงในรูปที่ 11.4 จะเห็นได้ว่าไอโอเดทไอออน และโบรเมทไอออนไม่สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้ แต่ในกรณีของโบรไมด์ และไอโอไดด์ จะใช้ได้ดีจะเกิด AgIn เมื่อถึงจุดสมมูล เมื่อพิจารณาให้ละเอียดจากรูปที่ 11.4 พบว่าที่ pAg = 7 จะอยู่ก่อนถึงจุดสมมูลของโบรไมด์ แต่อยู่เลยจุดสมมูลของไอโอไดด์ ซึ่งแสดงว่าไอโอไดด์ต้องการ Ag<sup>+</sup> มากเกินพอเล็กน้อยจึงจะเกิด AgIn ได้ แต่ส่วนเกินจะประมาณ 0.1 ลบ.ซม. ซึ่งน้อยมากจะไม่ทำให้การไทเทรตผิดพลาด

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

อินดิเคเตอร์ที่ใช้สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนกรณีที่ใช้ Ag<sup>+</sup> เป็นไทแทรนด์มีดังนี้คือ

1) การเกิดตะกอนครั้งที่สอง (The formation of a second precipitate) วิธีนี้เรียกว่าวิธีมอร์ห์ (Mohr method) จะเกิดตะกอนครั้งที่สองที่ให้สีต่างจากตะกอนที่เกิดจากการไทเทรตที่จุดยุติ วิธีนี้ส่วนใหญ่นำมาใช้ในการหาปริมาณของคลอไรด์ และโบรไมด์โดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเงินไนเตรต, อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือโครเมตไอออน ที่จุดยุติจะปรากฏสีแดงอิฐของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ตะกอนของเงินโครเมตมีการละลายดีกว่าตะกอนเงินเฮไลด์ จะไม่มีเงินโครเมตเกิดขึ้นในการไทเทรตจนกว่าเงินเฮไลด์ตกตะกอนหมด ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณของโครเมตที่ต้องใช้เพื่อทำให้เกิดเงินโครเมตที่จุดสมมูลพอดีได้ ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตที่ใช้ไทแทรนตร์ประมาณ 25 ลบ.ซม. ถ้าเกิดความไม่แน่นอนในการไทเทรตเท่ากับ  $\pm 1$  ppt ประมาณ  $\pm 0.025$  ลบ.ซม. ในการไทเทรต  $0.100 \text{ F Cl}^-$  ด้วย  $0.100 \text{ F Ag}^+$  เมื่อเติม  $\text{Ag}^+$  จำนวน 24.975 ลบ.ซม. จะมี  $\text{Ag}^+$  อยู่ในสารละลาย  $4.78 \times 10^{-6} \text{ M}$  และถ้าเติม  $\text{Ag}^+$  จำนวน 25.025 ลบ.ซม. จะมี  $\text{Ag}^+$  อยู่ในสารละลาย  $3.81 \times 10^{-5} \text{ M}$  (วิธีการคำนวณเหมือนกับที่แสดงในหน้า 427) จึงคำนวณหาว่าโครเมตไอออนควรมีช่วงของความเข้มข้นเท่าใด จึงจะสามารถเกิดตะกอน  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ในช่วง  $\pm 0.025$  ลบ.ซม. จากจุดสมมูลได้

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

$$[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 \gg K_{sp} \quad \dots \dots (11.3)$$

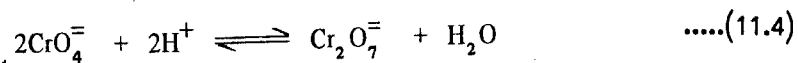
$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} \geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[4.78 \times 10^{-6}]^2} \\ &= 0.048 \cong 0.050 \end{aligned}$$

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

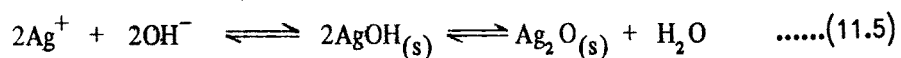
$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &\geq \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(3.81 \times 10^{-5})^2} = 7.6 \times 10^{-4} \\ &\cong 0.0008 \end{aligned}$$

จากการคำนวณชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของ  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  ที่ต้องการในการไทเทรต โดยให้ผลถูกต้อง และมีความไม่แน่นอนเพียง  $\pm 1$  ppt เท่านั้น ควรมีความเข้มข้นในช่วง 0.0008 ถึง 0.05 M แต่ในทางปฏิบัติความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่มากกว่า 0.005 M จะทำให้สีของมันบังสีของตะกอนที่เกิดขึ้นทำให้สังเกตสีที่จุดยุติได้ยาก ดังนั้น

ความเข้มข้นของโครเมตไอออนที่ใช้ควรต่ำกว่า 0.005 M แต่เนื่องจากจำนวนของเงินโครเมตที่สามารถมองเห็นได้ด้วยสายตาจะมากกว่าที่คำนวณ ดังนั้นจึงต้องเติม  $Ag^+$  มากขึ้นเพื่อให้เกิดตะกอน  $Ag_2CrO_4$  ปริมาณมากพอที่จะเห็นได้ ในการทดลองพบว่า จะต้องเติม 0.1 F  $AgNO_3$  ลงไปอีกประมาณ 0.05 ลบ.ซม. จากจุดสมมูล ดังนั้นในการที่จะทำให้การทดลองได้ผลถูกต้องจะต้องทำ อินดิเคเตอร์แบบลงค์ด้วย ซึ่งทำโดยการใช้สารละลายแชนลอยของแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ปราศจากคลอไรด์ปริมาณเท่ากับสารละลายตัวอย่างที่ถูกไทเทรตนั้น และเติมอินดิเคเตอร์จำนวนเท่ากัน การไทเทรตแบบลงค์ จะทำให้เกิดสีของ  $Ag_2CrO_4$  ซึ่งจะใช้เป็นสีมาตรฐานเทียบกับการไทเทรตสารตัวอย่าง สีของสารละลายทั้งสองจะต้องเหมือนกัน หักปริมาณของ  $AgNO_3$  ที่ใช้สำหรับอินดิเคเตอร์แบบลงค์ ออกจากการไทเทรตของสารตัวอย่าง ก็จะได้ปริมาณของ  $AgNO_3$  ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์จริง ๆ วิธีการแก้ไขอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้วิธีของมอร์ ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ  $AgNO_3$  ด้วยสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ  $NaCl$  วิธีนี้ข้อผิดพลาดจะหักลบกันได้พอดี ในวิธีการไทเทรตของมอร์ สารละลายที่ใช้ไม่ควรเป็นกรดมากเกินไป เพราะจะทำให้เกิดปฏิกิริยา

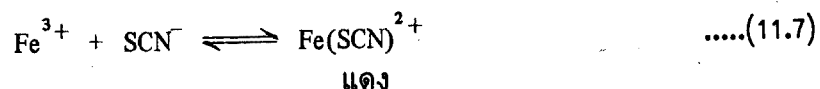
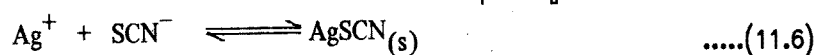


ซึ่งทำให้เกิด  $Ag_2Cr_2O_7$  ที่ละลายได้ดีกว่า  $Ag_2CrO_4$  ทำให้การทดลองผิดพลาดต้องใส่  $Ag^+$  มากขึ้น และสารละลายไม่ควรเป็นเบสมากเกินไปด้วยเพราะจะทำให้เกิดเงินไฮดรอกไซด์



ดังนั้นวิธีการของมอร์ ควรใช้กับสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7 ถึง 10) การเติมโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต, แคลเซียมคาร์บอเนต หรือโบแรก จะเป็นตัวทำให้สารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนที่เหมาะสม (เป็นสารละลายบัฟเฟอร์)

2) การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี (formation of a colored complex) วิธีนี้คือวิธีไวลฮาร์ด (Volhard method) ใช้ไรโอไซยาเนต ( $SCN^-$ ) เป็นสารละลายมาตรฐานไทเทรตกับเงินไอออน โดยใช้เฟอร์ริกไอออน ( $Fe^{3+}$ ) เป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดสารละลายสีแดงของ  $Fe(SCN)^{2+}$  เมื่อเติม  $SCN^-$  เกินพอเล็กน้อยที่จุดสมมูล



การไทเทรตโดยวิธีของโวลฮาร์ด จะได้ผลดีในสารละลายที่เป็นกรด ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิดเหล็กไฮดรอกไซด์ และยังมีผลทำให้คาร์บอเนต, ออกซาเลต และอาร์ซีเนตไม่รบกวนการตกตะกอน เพราะไอออนเหล่านี้จะเกิดตะกอนกับ  $Ag^+$  ในสารละลายที่เป็นกลาง

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

ตัวอย่างที่ 11.4 จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ  $Fe(SCN)^{2+}$  ที่สามารถมองเห็นสีได้ประมาณ  $6.4 \times 10^{-6} M$  ในการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F  $Ag^+$  กับ 0.100 F  $KSCN$  ควรใช้ความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  เท่าไรจึงจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตมีค่าเท่ากับ 0

สำหรับการไทเทรตที่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเท่ากับ 0 สีของ  $Fe(SCN)^{2+}$  ควรเกิดขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ที่จุดสมมูลเท่ากับผลบวกของไฮโอไฮยานเนตทั้งสองสปีชีส์

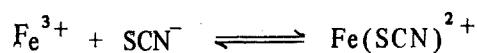
$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

$$= [SCN^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

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

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

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



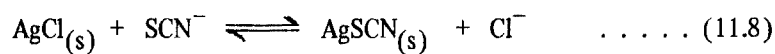
ค่า  $K_f$  ของ  $Fe(SCN)^{2+}$  คือ  $1.4 \times 10^2$

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

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

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

การนำเอาวิธีของโวลฮาร์ด มาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของคลอไรด์ ไอออน ทำได้โดยทำการไทเทรตย้อนกลับโดยเติมสารละลายมาตรฐาน  $Ag^+$  ให้มากเกินไปแล้วไทเทรต  $Ag^+$  ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน  $SCN^-$  (KSCN) เงินคลอไรด์จะต่างจากเงินเฮไลด์ตัวอื่น ๆ ตรงที่ว่ามีการละลายมากกว่าเงินไซโอไซยานेट ( $AgSCN$ ) เล็กน้อย จึงทำให้ที่ใกล้ถึงจุดสมมูลเกิดปฏิกิริยาดังนี้



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

$$\begin{aligned} \frac{0.1 \times 0.01}{100} &= 10^{-5} \text{ F ที่จุดสมมูล} \\ K &= \frac{K_{sp} AgCl}{K_{sp} AgSCN} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][SCN^-]} = \frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} \\ \frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.1 \times 10^{-12}} = 1.65 \times 10^2 \\ [Cl^-] = K[SCN^-] &= 1.65 \times 10^2 \times 10^{-5} \\ &= 1.6 \times 10^{-3} \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.} \end{aligned}$$



จากการคำนวณแสดงว่าที่จุดสมมูล ถ้าสารละลายมีปริมาตรทั้งหมดเป็น 100 ลบ.ซม. จะมี  $[Cl^-]$  เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (11.8) จำนวน  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม. ซึ่งแสดงว่า  $SCN^-$  ที่ถูกใช้ในปฏิกิริยานี้ก็มีค่าเท่ากับ  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม. ด้วย เราสามารถคำนวณหาได้ว่า  $SCN^-$  ที่ต้องเข้าไปจำนวน  $1.6 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม. เป็นที่ลูกบาศก์เซนติเมตร ในเมื่อความเข้มข้นของ  $SCN^-$  ที่ใช้เดิมมีค่าเท่ากับ 0.1 F

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

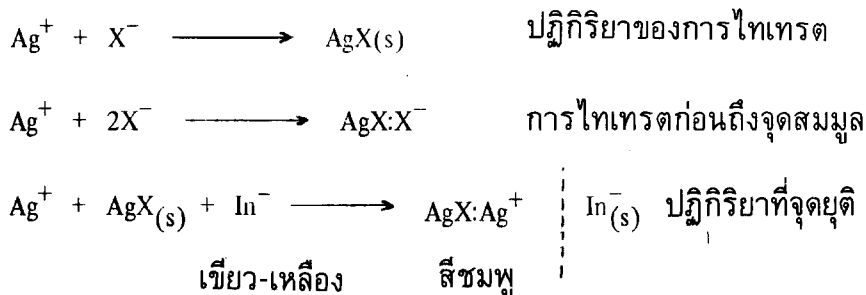
แสดงว่า  $SCN^-$  ที่ใช้เกินความจริง = 1.6 ลบ.ซม.

จะเห็นได้ว่า วิธีการของไวลฮาร์ด เมื่อนำมาใช้กับการหาปริมาณคลอไรด์ จะทำให้ผลที่ได้ผิดพลาดคือต้องใช้  $SCN^-$  มากกว่าความเป็นจริงถึง 1.6 ลบ.ซม. จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์พยายามคิดค้นหาวิธีแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้น เช่น โดยการกรองตะกอน  $AgCl$  ออกมาก่อนไทเทรต แต่วิธีนี้ได้ผลไม่ดีนัก เพราะการกรองทำให้เสียเวลา และอาจทำให้เกิดขึ้นผิดพลาดขณะที่ทำการกรองอีกด้วย วิธีที่ดีและนิยมใช้กันก็คือ วิธีของคาลด์เวลล์และโมเยอร์ (Caldwell and Moyer) คาลด์เวลล์ได้คิดแปลงวิธีการไวลฮาร์ด โดยการเติมไนโตรเบนซินลงไปในการละลายหลังจากที่เติม  $Ag^+$  ที่มากเกินไปแล้ว เพื่อให้ไนโตรเบนซิน ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ฉาบ (coated) ตะกอน  $AgCl$  ทำให้ตะกอน  $AgCl$  ไม่สัมผัสกับสารละลาย จึงทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา  $AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Cl^-$  การทดลองจึงได้ผลถูกต้องขึ้น

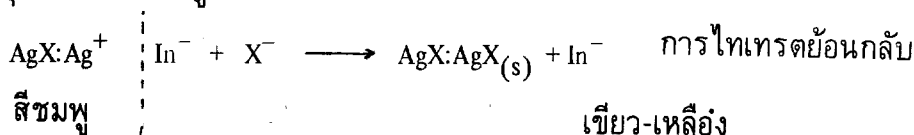
3) วิธีแอดซอร์ชันอินดิเคเตอร์ หรือฟาเจนส์ (Adsorption Indicator or Fajans Method)

อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถถูกดูดซับที่ผิวของตะกอน และทำให้เกิดสีขึ้นภายใต้สภาวะที่แน่นอน และคงที่ที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้กันมากได้แก่ ฟลูออเรสซิน (fluorescein) ซึ่งเป็นกรดอ่อนสารอินทรีย์พวกสีย้อม (weak organic acid dye) ซึ่งใช้ได้ดีกับการไทเทรตหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ ฟลูออเรสซินสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน และไอออนลบที่เรียกว่า ฟลูออเรสซิเนตไอออน ซึ่งมีสีเขียวแกมเหลืองในสารละลาย ฟลูออเรสซิเนตไอออนสามารถรวมตัวกับ  $Ag^+$  ให้เกลือเงินที่ละลายได้น้อย ดังนั้นการใช้อินดิเคเตอร์ตัวนี้ต้องให้มีปริมาณความเข้มข้นที่พอเหมาะ ถ้าความเข้มข้นมากเกินไปจะทำให้ตกตะกอนเงินฟลูออเรสซิเนตได้ เมื่อเริ่มต้นทำการไทเทรตสารละลายจะมีสีของอินดิเคเตอร์ฟลูออเรสซิเนตเป็นสีเขียวแกมเหลือง เมื่อเติม  $Ag^+$  ลงไปทำให้เกิด  $AgCl$  และในสารละลายยังมี  $Cl^-$

มากเกินไปถ้าการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล  $\text{Cl}^-$  จะถูกดูดซับ (adsorp) ที่ผิวของตะกอน ทำให้ตะกอนมีประจุเป็นลบ ฟลูออเรสซิเนตไอออนซึ่งมีประจุเป็นลบเช่นกัน จะไม่ถูกดูดซับในขั้นนี้ เมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูลตะกอนจะเริ่มมีประจุเป็นบวก ฟลูออเรสซิเนตจะเริ่มถูกดูดซับด้วยตะกอนที่ชั้นของแคตไอออนให้สีชมพูของเงินฟลูออเรสซิเนตเกิดขึ้น การดูดซับอินดิเคเตอร์นี้สามารถทำให้มันละลายได้โดยทำการไทเทรตย้อนกลับคือ เติมนคลอไรด์ไอออนลงไป ก็จะทำให้  $\text{Cl}^-$  เข้าไปที่ผิวของตะกอนแทนที่ฟลูออเรสซิเนตไอออน สีชมพูของเงินฟลูออเรสซิเนต ก็จะหายไป



เมื่อถึงจุดสมมูลของการไทเทรตและเติม  $\text{Ag}^+$  เกินอีกเล็กน้อย จะทำให้ตะกอนมีประจุบวก สามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ได้



ตะกอนที่เกิดขึ้นและอินดิเคเตอร์ที่ใช้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1) ตะกอนที่เกิดขึ้นจะต้องไม่จับตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ต้องกระจายอยู่เป็นคอลลอยด์ เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้น เนื่องจากตะกอนจะจับตัวเป็นก้อนใหญ่ เมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูล ในการทดลองมีวิธีการแก้ไขปัญหานี้ได้โดยการเติม 5% สารละลายเดกซ์ทริน (Dextrin solution)

2) ตะกอนต้องดูดซับคอมมอนไอออน ของมันได้ดีกว่าอินดิเคเตอร์ (พิจารณาตารางที่ 11.3) เพื่อป้องกันไม่ให้อินดิเคเตอร์ถูกดูดซับด้วยตะกอนก่อนถึงจุดสมมูล

3) อินดิเคเตอร์ จะต้องมียุคสมบัติที่ชอบอยู่ในชั้นแคตไอออน และเมื่อการไทเทรตถึงจุดสมมูล ก็จะเกิดเป็นสารประกอบที่มีการละลายต่ำกับคอมมอนไอออนของตะกอน

4) อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ ไอออนลบของสีของสารอินทรีย์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน ดังนั้นความเข้มข้นของไอออนลบที่เป็นอินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับ pH ถ้าสารละลาย

เป็นกรดมากเกินไป จะทำให้กรดอ่อนแตกตัวได้น้อยก็จะเกิดไอออนลบที่จะนำมาใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้น้อย ดังนั้นการไทเทรตควรทำในสารละลายที่เป็นกลาง

**ตารางที่ 11.3** ตารางแสดงความสามารถของไอออนลบที่จะถูกดูดซับ ด้วยตะกอน AgX ที่ pH 7 (เรียงจากมากไปน้อย)

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

จากตารางที่ 11.3 พิจารณาได้ว่าฟลูออเรสซินเนดแอนไอออน สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับเฮไลต์ ตัวใดก็ได้ เพราะมีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่า กรณีไดคลอโรฟลูออเรสซิน และกรดแอสติคจะใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับคลอไรด์ไม่ได้ แต่ถ้าลด pH ลงเป็น 4 จะใช้ได้ดีเพราะเมื่อเพิ่มความเป็นกรดจะทำให้ความสามารถของไดคลอโรฟลูออเรสซิน และกรดแอสติคลดลง สำหรับอีริโทรซินแอนไอออน สามารถถูกดูดซับได้ดีที่สุด จึงไม่สามารถนำมาใช้ในการไทเทรตเฮไลต์ได้

**ตารางที่ 11.4** อินดิเคเตอร์ที่สามารถถูกดูดซับบางตัว

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

**การคำนวณเพื่อหาความผิดพลาดของการไทเทรต**

ในการไทเทรตเฮไลต์ไอออนด้วยเงินไนเตรต ทุก ๆ จุดที่ทำการไทเทรตจะมีสมการประจุมวลคือ

$$[Na^+] + [Ag^+] + [H_3O^+] = [X^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \quad \dots\dots (11.9)$$

เมื่อเฮไลต์ไอออนมาจากเกลือโซเดียมเฮไลต์

ถ้าในการไทเทรตกระทำในสารละลายที่เป็นกลาง แสดงว่า

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad \text{นั่นคือ}$$

$$[Na^+] + [Ag^+] = [X^-] + [NO_3^-] \quad \dots\dots (11.10)$$

เมื่อ X คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของเฮไลต์ไอออน

$$\therefore X = \frac{C_{Ag^+} [NO_3^-]}{C_{X^-} [Na^+]} \quad \dots\dots (11.11)$$

ความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ที่ใช้ในการไทเทรตจะมีค่าเท่ากับไนเตรตไอออนด้วย

$$C_{Ag^+} = [NO_3^-] \quad \dots\dots (11.12)$$

และความเข้มข้นของเฮไลต์ไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ก่อนถูกไทเทรตจะมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นของโซเดียมไอออน (เพราะใช้เกลือโซเดียมเฮไลต์)

$$C_{X^-} = [Na^+] \quad \dots\dots (11.13)$$

แทนค่า สมการ 11.12 และ 11.13 ลงในสมการที่ (11.10)

$$C_{X^-} + [Ag^+] = [X^-] + C_{Ag^+} \quad \dots\dots (11.14)$$

ย้ายข้างแล้วนำ  $C_x$  หาดลออก

$$\frac{C_{Ag^+} - C_{X^-}}{C_{X^-}} = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \quad \dots\dots(11.15)$$

$$\frac{C_{Ag^+}}{C_{X^-}} - 1 = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \quad \dots\dots(11.16)$$

ในเมื่อ  $\frac{C_{Ag^+}}{C_{X^-}}$  คือ X

$$\therefore X - 1 = \frac{[Ag^+] - [X^-]}{C_{X^-}} \quad \dots\dots (11.17)$$

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

$$\% \text{ titration error} = \frac{[\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{C_{\text{X}^-}} \times 100 \quad \dots \dots (11.18)$$

ตัวอย่างที่ 11.5 สารละลาย 0.050 M  $\text{KIO}_3$  ถูกไทเทรตกับ 0.050 M  $\text{AgNO}_3$  โดยใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต ถ้าพบว่าที่จุดยุติมีความเข้มข้นของโครเมตไอออนเท่ากับ  $5.0 \times 10^{-3}$  M

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

วิธีทำ จากสมการที่ 11.18

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

ที่จุดยุติ

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

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

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

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

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

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

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

แทนค่าลงในสมการที่ 11.18

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

ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นความผิดพลาดที่จุดยุติเกิดขึ้นก่อนถึงจุดสมมูล

**ตัวอย่างที่ 11.6** 50.0 ลบ.ซม.ของ 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  ถูกเติมลงไป 25.0 ลบ.ซม.ของสารละลายไซเดียมคลอไรด์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด  $\text{Ag}^+$  ที่มากเกินไปถูกไทเทรตด้วย 0.100 M  $\text{KSCN}$  โดยใช้  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นอินดิเคเตอร์ การไทเทรตหยุดเมื่อความเข้มข้นของ  $[\text{FeSCN}^{2+}]$  มีค่าเท่ากับ  $6.0 \times 10^{-6}$  M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่อยู่ในสารละลาย ณ จุดยุติมีค่าเท่ากับ 0.010 M

กำหนดให้

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

$$K_{sp, \text{AgCl}} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp, \text{AgSCN}} = 1.0 \times 10^{-12}$$

### วิธีทำ

สมการมวลสมดุล

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.010 = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \dots \dots (1)$$

สมการประจุสมดุล

$$\begin{aligned} &[\text{Ag}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{FeSCN}^{2+}] \\ &= [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{SCN}^-] + [\text{แอนไอออนของ Fe}^{3+}] \dots \dots (2) \end{aligned}$$

ในเมื่อ  $[Na^+] = C_{Cl^-}$

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

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

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

$$\begin{aligned} \therefore [Ag^+] + C_{Cl^-} + C_{SCN^-} + 3 [Fe^{3+}] + 2 [FeSCN^{2+}] \\ = C_{Ag^+} + [Cl^-] + [SCN^-] + 3 C_{Fe^{3+}} \end{aligned} \dots (3)$$

เพราะว่าการไทเทรตเป็นชนิดการไทเทรตย้อนกลับ ดังนั้นเศษส่วนของการถูกไทเทรตของคลอไรด์ไอออนสามารถให้นิยามได้ดังนี้คือ

$$X = \frac{(C_{Ag^+} - C_{SCN^-})}{C_{Cl^-}} \dots (4)$$

ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ (X-1)

∴ นำค่า -1 หักออกจากสมการที่ 4 ทั้งสองข้าง

$$(X - 1) = \frac{(C_{Ag^+} - C_{SCN^-} - C_{Cl^-})}{C_{Cl^-}} \dots (5)$$

จากสมการที่(1)คูณ 3

$$3 C_{Fe^{3+}} = 3 [Fe^{3+}] + 3 [FeSCN^{2+}] \dots (6)$$

จากสมการที่(6)แทนค่าลงในสมการที่(3)จะได้

$$[Ag^+] + C_{Cl^-} + C_{SCN^-} - [FeSCN^{2+}] = C_{Ag^+} + [Cl^-] + [SCN^-] \dots (7)$$

ย้ายข้างสมการที่(7)

$$C_{Ag^+} - C_{SCN^-} - C_{Cl^-} = [Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}] \dots (8)$$

แทนค่าสมการที่(8)ลงในสมการที่(5)

$$(X - 1) = \frac{[Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}]}{C_{Cl^-}} \dots (9)$$

$$\text{titration error} = \left( \frac{[Ag^+] - [Cl^-] - [SCN^-] - [FeSCN^{2+}]}{C_{Cl^-}} \right) \times 100 \dots (10)$$

จากสมการค่า  $K_f$

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

$$\therefore [\text{SCN}^-] = \frac{6.0 \times 10^{-6}}{0.01 \times 10^{2.20}} = 3.79 \times 10^{-6} \text{ M} \dots\dots (11)$$

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

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

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Cl}^-] &= 3.79 \times 10^{-6} \times 1.0 \times 10^2 \\ &= 3.79 \times 10^{-4} \text{ M} \dots\dots (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.79 \times 10^{-4}} = 2.64 \times 10^{-7} \dots\dots (13) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \therefore C_{\text{Cl}} &= \frac{25.0 \times 0.100}{100} \\ &= 2.5 \times 10^{-2} \dots\dots (14) \end{aligned}$$

แทนค่าสมการที่ (11), (12), (13) และ (14) ลงในสมการที่ (10)

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



การคำนวณข้างบนนี้เป็นการคำนวณความผิดพลาดของการไทเทรตแบบย้อนกลับโดยที่ตะกอนเงินคลอไรด์ที่เกิดขึ้นมีสมดุลอยู่ในสารละลายที่ถูกไทเทรตด้วย พบว่าถ้ามีการกรองตะกอนเงินคลอไรด์ออกหรือป้องกันไว้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ในโตรเบนซินจะทำให้ความผิดพลาดของการไทเทรตลดลง เพราะว่าไม่มีตะกอนเงินคลอไรด์ในสารละลายที่ทำกรไทเทรต จะได้

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

$$[FeSCN^{2+}] = 6.0 \times 10^{-6} \quad M$$

$$[SCN^-] = 3.79 \times 10^{-6}$$

$$[Ag^+] = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{3.79 \times 10^{-6}} = 2.64 \times 10^{-7} \quad M$$

$$C_{Cl} = 0.025 \quad M$$

$$\therefore \% \text{ titration error} = \frac{(2.64 \times 10^{-7} - 3.79 \times 10^{-6} - 6.0 \times 10^{-6})}{0.025} \times 100$$

$$= 0.038$$

## แบบฝึกหัดที่ 11

- 1) ในการหาปริมาณโดยวิธีโวลฮาร์ด ทำไมการหาปริมาณคลอไรด์จึงมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มากกว่าโบรไมด์ และไอโอดีน
- 2) จงสร้างกราฟที่พลอตระหว่าง  $pAg$  กับ  $pCl$  และ  $pAg$  กับ  $pCrO_4$  ในการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยแสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่างกราฟทั้งสอง
- 3) (11.1) สารตัวอย่าง 0.6000 กรัม ประกอบด้วย  $BaCl_2$  และ  $KBr$  เท่านั้น ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 46.20 ลบ.ซม. ของ 0.1200 N  $AgNO_3$  เกิดการตกตะกอนเฮไลต์เป็น  $AgCl$  และ  $AgBr$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $BaCl_2$  ในสารผสมนี้

ตอบ 68.3

- 4) (11.2) สารตัวอย่างที่ประกอบด้วย  $NaCl$ ,  $NaBr$  และ  $NaI$  เท่านั้นหนัก 0.3533 กรัม ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1000 N  $AgNO_3$  จำนวน 45.0 ลบ.ซม. เพื่อตกตะกอนเฮไลต์เป็นเกลือเงิน สารตัวอย่างนี้ขนาดเดิมเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับไดโครเมต ในสารละลายกรดเพื่อออกซิไดส์โบรไมด์ และไอโอดีนเป็นโบรมีนและไอโอดีน แล้วนำสารละลายนี้มาไทเทรตกับสารละลาย  $AgNO_3$  ชนิดเดิม เพื่อตกตะกอนคลอไรด์ ปรากฏว่าใช้  $AgNO_3 = 30.00$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ  $NaCl = 49.30\%$        $NaBr = 27.22\%$        $NaI = 23.43\%$

- 5) (11.3) สารตัวอย่างหนัก 0.7500 กรัม ซึ่งประกอบด้วย  $KClO_3$  กับสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ให้เป็นคลอไรด์ ใช้วิธีของโวลฮาร์ดเพื่อหาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1225 N  $AgNO_3$  เติมลงในสารละลายแล้วไทเทรต  $Ag^+$  ที่มากเกินไปด้วย 0.1080 N  $KSCN$  ปรากฏว่าใช้  $KSCN = 9.60$  ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $KClO_3$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 83.14

- 6) สารตัวอย่างหนัก 0.5000 กรัม ประกอบด้วยไตรโซเดียมฟอสเฟตและมลทินที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ถูกนำมาละลาย และทำให้สะเทินหลังจากนั้นเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.200 N  $AgNO_3$  แล้วกรองตะกอน  $Ag_3PO_4$  ออก สารละลายที่ได้จากการกรองถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.1500 N  $KSCN$  ปรากฏว่าต้องใช้  $KSCN$  เท่ากับ 0.1500 N (วิธีของโวลฮาร์ด) สำหรับตะกอน  $Ag_3PO_4$  ถูกนำมาละลายในกรดไนตริก

แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย KSCN ชนิดเดิมปรากฏว่าใช้ไปเท่ากับ 43.85 ลบ.ซม. จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $P_2O_5$  ในสารตัวอย่าง โดย

- a) จำนวนจากการไทเทรต  $Ag^+$  ที่มากเกินไปในสารละลายที่กรองได้
  - b) จำนวนจากตะกอนที่นำมาละลายแล้วทำการไทเทรต
- 7) เหยี่ยบาท 1 อันหนัก 5.505 กรัมถูกนำมาละลายในกรดไนตริก และทำให้สารละลายมีปริมาตร 250 ลบ.ซม. นำสารละลายมา 25.00 ลบ.ซม. ไทเทรตด้วย 41.00 ลบ.ซม. ของ 0.05100 N KCNS จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในเหยี่ย
- 8) (11.4) 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M คลอไรด์ถูกนำมาไทเทรตกับ 0.1000 M  $AgNO_3$  โดยวิธีมอห์ร์ (chromate indicator) จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้น ถ้าความเข้มข้นตอนสุดท้ายของ  $CrO_4^{2-}$  มีค่า 0.00200 M

ตอบ +0.02

- 9) (11.5) ในการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 M คลอไรด์ด้วย 0.100 M  $AgNO_3$  โดยวิธีมอห์ร์ จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตในเทอมของปริมาตรของ  $AgNO_3$  ที่ต้องการใช้ไปเพื่อทำให้เกิดจุดยุติในสารละลายที่มีสภาวะดังต่อไปนี้
- a) 1.00 มิลลิโมลของ  $K_2CrO_4$  ในสารละลาย
  - b) ความเข้มข้นของ  $CrO_4^{2-}$  ตอนสุดท้าย = 0.100 M
  - c) 1.00 มิลลิโมลของ  $K_2CrO_4$  สารละลายมี pH = 4.00

- 10) (11.6) สีแดงของ  $Fe(SCN)^{2+}$  เป็นสารที่บอกจุดยุติของการไทเทรตโดยวิธีโวลฮาร์ด ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากับ  $6.4 \times 10^{-6}$  M จึงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  ที่ต้องใช้เพื่อทำให้สามารถเห็นจุดยุติที่จุดเดียวกับจุดสมมูล โดยไม่จำเป็นต้องกรองเอาตะกอน  $AgCl$  ออกก่อนไทเทรต  $Ag^+$  ด้วย  $SCN^-$  (แนะ : เมื่อไม่มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นแสดงว่า)

$$[Ag^+] = [Cl^-] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

- 11) (11.7) สารตัวอย่างหนัก 3.133 กรัม เมื่อนำมาละลายแล้วเจือจางให้เป็น 500 ลบ.ซม. จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของคลอไรด์ในสารตัวอย่างจากวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
- a) สารตัวอย่าง 50.00 ลบ.ซม. ตกตะกอนเป็น  $AgCl$  ได้หนัก 0.7562 กรัม
  - b) สารตัวอย่าง 25.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 27.79 ลบ.ซม. โดยวิธีของมอห์ร์ แบลงค์ของไทเทรต = 0.12 ลบ.ซม.

c) สารตัวอย่าง 40.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.09467 N จำนวน 20.29 ลบ.ซม. โดยวิธีฟาเจนส์

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

ตอบ a)  $\text{Cl} = 59.79\%$

- 12) 5.00 มิลลิโมลของ  $\text{NaCl}$  ถูกนำมาละลายใน 50 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  แล้วนำมาไทเทรตด้วย 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  จงคำนวณหาค่า  $p\text{Cl}$  เมื่อ  $\text{AgCrO}_4$  เริ่มตกตะกอน
- 13) สารละลายตัวอย่างของเกลือ  $\text{NaX}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.10 F ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F  $\text{AgNO}_3$  เพื่อเกิดเป็นตะกอน  $\text{AgX}$  จงคำนวณหาค่า  $pX$  หลังจากเติม  $\text{AgNO}_3$  ไป 49.9 ลบ.ซม. โดยคำนวณดังนี้
- ตัดค่าการละลายของ  $\text{AgX}$  ทิ้งไป
  - นำการละลายของ  $\text{AgX}$  มาคิดด้วย
- ให้คำนวณเมื่อ  $\text{AgX}$  มีค่าการละลายดังนี้ (1)  $1 \times 10^{-6}$ , (2)  $1 \times 10^{-8}$ , (3)  $1 \times 10^{-10}$
- 14) โจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 13 แต่เปลี่ยนสารละลายเป็น  $\text{NaI}$
- 15) สารละลาย 0.10 F  $\text{NaBr}$  จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.10 F  $\text{AgNO}_3$  จงคำนวณหาค่าของ  $p\text{Br}$  ที่ 49.9 และ 50.1 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ที่เติมลงไป
- 16) จงคำนวณหาค่า  $p\text{Cl}$  และ  $p\text{Ag}$  ของสารละลายที่เกิดจากการผสม
- 75 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{NaCl}$  + 25 ลบ.ซม. ของ 0.12 F  $\text{AgNO}_3$
  - 40 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{NaCl}$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.15 F  $\text{AgNO}_3$
  - 40 ลบ.ซม. ของ 0.15 F  $\text{NaCl}$  + 60 ลบ.ซม. ของ 0.10 F  $\text{AgNO}_3$
- 17) (11.8) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยการพลอตระหว่าง  $pM$  กับปริมาตรของไทแทรนด์ที่เติมของการไทเทรตต่อไปนี้
- 20.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.0200 F  $\text{NH}_4\text{SCN}$
  - 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.0200 F  $\text{KI}$
  - 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F  $\text{AgNO}_3$  กับ 0.00100 F  $\text{NaCl}$
  - 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  กับ 0.0200 F  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
  - 60.0 ลบ.ซม. ของ 0.0300 F  $\text{BaCl}_2$  กับ 0.0600 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
  - 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F  $\text{NaI}$  กับ 0.200 F  $\text{TlNO}_3$  ( $K_{sp}\text{TlI} = 6.5 \times 10^{-8}$ )

- 18) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  ด้วย 0.1000 F  $\text{KSCN}$  ในสารละลาย 1 F  $\text{HNO}_3$
- 19) สารละลายผสมของ 0.0300 M  $\text{I}^-$ , 0.01500 M  $\text{Br}^-$  และ 0.02500 M  $\text{Cl}^-$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 0.0500 F  $\text{AgNO}_3$  จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตนี้
- 20) 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 M  $\text{NaCl}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  โดยวิธีมอร์ซึ่งใช้โครเมตไอออนเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมตไอออนคือ  $3.00 \times 10^{-3}$  M จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต และถ้าเจือจางสารละลาย  $\text{NaCl}$  และ  $\text{AgNO}_3$  ลง 10 เท่า ความผิดพลาดของการไทเทรตจะมีค่าเท่าไร

$$K_{\text{sp}} \text{ AgCl} = 1.00 \times 10^{-10}$$

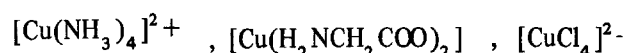
$$K_{\text{sp}} \text{ Ag}_2 \text{ CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-12}$$

- 21) เกลือเงินที่ละลายน้ำยากชนิดหนึ่ง ( $\text{AgX}$ ) ควรมีค่า  $K_{\text{sp}}$  เท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายของ  $\text{X}^-$  เข้มข้น 0.200 M เมื่อถูกไทเทรตกับ 0.100 M  $\text{Ag}^+$  โดยวิธีมอร์แล้วมีความผิดพลาดของการไทเทรตไม่เกิน 2.0% เมื่อมีความเข้มข้นของ  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.5 \times 10^{-3}$  ที่จุดยุติ
- $$K_{\text{sp}} \text{ Ag}_2 \text{ CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-12}$$

## 12 ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน THEORY OF COMPLEXOMETRIC TITRATION

### การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) บางครั้งเรียกว่าสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) ทั้งนี้เป็นเพราะว่าสารประกอบชนิดนี้เป็นสารประกอบที่เกิดจากพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) โดยมีอะตอมของโลหะหรือแคตไอออนที่เรียกว่าอะตอมกลาง (central atom) รั้งคู่ของอิเล็กตรอนจากแอนไอออนหรือโมเลกุลที่เป็นกลางที่เรียกว่าลิแกนด์ (ligand) จำนวนพันธะที่เกิดขึ้นในสารประกอบเรียกว่า โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) ถ้าอะตอมของโลหะกลางสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้โดยรั้งคู่ของอิเล็กตรอนเพียง 2 คู่ จากลิแกนด์ จะเรียกโลหะนั้นว่ามี 2 โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ ถ้าสามารถรั้งอิเล็กตรอนได้ 4 คู่ ก็เรียกโลหะนั้นว่ามี 4 โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ โมเลกุลหรือไอออนที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์จะต้องมีคู่ของอิเล็กตรอนอิสระ เช่น : NH<sub>3</sub> หรือเป็นอะตอมที่มีประจุเป็นลบเช่น Cl<sup>-</sup> ลิแกนด์บางตัวอาจมีอิเล็กตรอนคู่ได้มากกว่าหนึ่งคู่ สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก ประจุลบ หรือเป็นกลาง เช่น



- ลิแกนด์ ที่มีอิเล็กตรอน 1 คู่ เรียกว่า ยูนิเดนเทต ลิแกนด์ (unidentate ligand)
- ลิแกนด์ ที่มีอิเล็กตรอน 2 คู่ เรียกว่า ไบเดนเทต ลิแกนด์ (bidentate ligands)
- ลิแกนด์ ที่มีอิเล็กตรอน 3 คู่ เรียกว่า ไตรเดนเทต ลิแกนด์ (tridentate ligands)
- ลิแกนด์ ที่มีอิเล็กตรอน 4 คู่ เรียกว่า ควอดริเดนเทต ลิแกนด์ (quardridentate ligands)
- ลิแกนด์ ที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ เรียกโดยทั่ว ๆ ไปว่า โพลีเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligands)

ลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้ว



เมื่อเติมสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ (aquo-complex) ปฏิกิริยาจะเกิดไปทางขวามืออย่างรวดเร็ว แต่ถ้าเติมกรดแก่ลงไปในสารละลายเพื่อให้แอมโมเนียสะเทินปฏิกิริยาก็เกิดย้อนกลับได้อย่างรวดเร็ว กลับมาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ช้ามาก ๆ เรียกว่า นอนแลเบิลคอมเพล็กซ์ หรือคอมเพล็กซ์เฉื่อย (inert-complex) สารประกอบเชิงซ้อนทุกตัวที่เกิดจากโคบอลต์ ( $\text{Co}^{3+}$ ) และโครเมียม ( $\text{Cr}^{3+}$ ) เป็นชนิดคอมเพล็กซ์เฉื่อย ส่วนที่เกิดจากโลหะทรานซิชัน กลุ่มแรกเป็นชนิดแลเบิลคอมเพล็กซ์

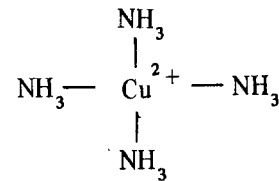
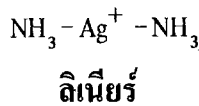
โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนจะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับจำนวนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (N) ของโลหะ เช่น

$N = 2$  โครงสร้างเป็นลิเนียร์ (linear structure) ได้แก่  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$

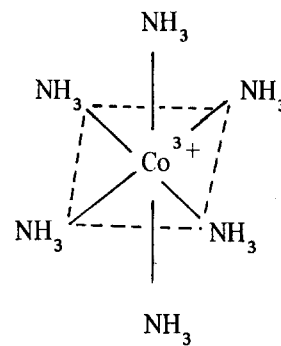
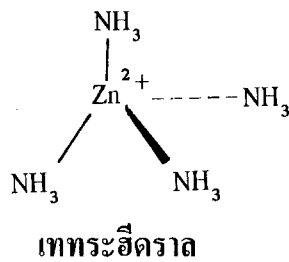
$N = 4$  โครงสร้างเป็นสแควร์พลาเนียร์ (square planar) ได้แก่  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  เททระฮีดรอล (tetrahedral) ได้แก่  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

$N = 6$  โครงสร้างเป็นออกตะฮีดรอล (Octahedral) ได้แก่  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

ตัวอย่างโครงสร้างแบบต่าง ๆ



สแควร์พลาเนียร์



ออกตะฮีดรอล

### การเรียกชื่อสารประกอบเชิงซ้อน

การเรียกชื่อไอออนโดยทั่วไปมีการเรียกลงท้ายด้วยอัซ (-ous) หรืออิก (-ic) ซึ่งแสดงความแตกต่างระหว่างไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ และสูง แต่มิได้เป็นการ



จะพบว่าไอออนนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเท่าใด เช่น คิวปรัส (Cuprous) =  $\text{Cu}^+$ , คิวพริก (Cupric) =  $\text{Cu}^{2+}$  และเฟอร์รัส (Ferrous) =  $\text{Fe}^{2+}$ , เฟอร์ริก (Ferric) =  $\text{Fe}^{3+}$  แต่การเรียกชื่อสารประกอบเชิงซ้อนจะใช้ชื่อเดิมของโลหะแล้ววงเล็บจำนวนเลขออกซิเดชัน เช่น เหล็ก (II), เหล็ก (III), ซีเรียม (III) และซีเรียม (IV) เป็นต้น ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, เป็นกลาง และประจุลบ ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดนี้มีการเรียกชื่อที่ต่างกัน

1) สารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุบวก เมื่อมีการอ่านชื่อธาตุแล้ว ต้องวงเล็บด้วยจำนวนประจุ หรือเลขออกซิเดชันนั้นเบอร์ ถ้าเป็นธาตุที่มีประจุเดียวก็ไม่จำเป็นต้องวงเล็บแสดงจำนวนประจุ เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  เป็นต้น วิธีการอ่านให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อนแล้วตามด้วยชื่อโลหะ ในกรณีที่โลหะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของน้ำจะเรียกสารประกอบเชิงซ้อนนั้นว่า aquo-complex การอ่านชื่อให้อ่านจำนวนของน้ำแล้วตามด้วยชื่อโลหะ เช่น  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  อ่านเป็น hexaaquochromium (III);  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  อ่านเป็น tetra aquozinc (II) ตัวอย่างการอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกแสดงไว้ในตารางที่ 12.1

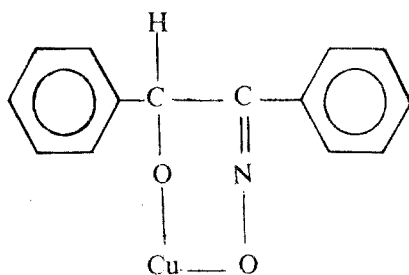
ตารางที่ 12.1 การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวก

Ligand	Ligand stem name used in complex	Example of complex	Name of Complex
Ammonia $\text{NH}_3$	ammine-	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	tetraamminecopper (II) ion
Hydroxide ion $\text{OH}^-$	hydroxo-	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	dihydroxoiron (III) ion
Chloride ion $\text{Cl}^-$	chloro-	$\text{PbCl}^+$	chlorolead (II) ion
Fluoride ion $\text{F}^-$	fluoro-	$\text{CaF}^+$	fluorocalcium ion
Bromide ion $\text{Br}^-$	bromo-	$\text{HgBr}^+$	bromomercury (II) ion
Iodide ion $\text{I}^-$	iodo-	$\text{BiI}_2^+$	diiodobismuth (III) ion
Cyanide ion $\text{CN}^-$	cyano-	$\text{CdCN}^+$	cyanocadmium ion
Sulfate ion $\text{SO}_4^{2-}$	sulfato-	$\text{CrSO}_4^+$	sulfatochromium (III) ion

หมายเหตุ การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนในบทนี้เพื่อความสะดวกและเข้าใจง่าย ขอเขียนเป็นภาษาอังกฤษ

สารประกอบเชิงซ้อนในตารางที่ 12.1 สามารถถูกไฮเดรต (hydrate) ด้วยโมเลกุลของน้ำ โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดโคเวเลนต์กับโลหะได้อีกในขณะที่มีลิแกนด์ตัวอื่นอยู่แล้ว ถ้าทราบจำนวนโมเลกุลของน้ำที่เข้าไปอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนแน่นอน ก็สามารถอ่านชื่อสารประกอบชนิดนี้ได้ เช่น sulfatochromium ( $\text{CrSO}_4^+$ ) ที่เป็นตัวสุดท้ายในตารางที่ 12.1 สามารถมีโมเลกุลของน้ำเข้าไปไฮเดรตได้ 5 โมเลกุล เป็น  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^+$  การอ่านชื่อต้องเรียกชื่อลิแกนด์ที่ไม่ใช่ น้ำก่อน ดังนั้นควรเรียกชื่อเป็น monosulfatopenta-aquochromium (III)

2) สารประกอบเชิงซ้อนที่มีโมเลกุลเป็นกลาง สารประกอบชนิดนี้เกิดเนื่องจากลิแกนด์ มีประจุลบและเกิดพันธะกับโลหะที่มีจำนวนประจุเท่ากัน การเรียกชื่อให้อ่านชื่อของโลหะ แล้วตามด้วยลิแกนด์ เช่น



Copper (II)  $\alpha$ -benzoin oxime complex

หรือการเกิดโมเลกุลที่เป็นกลางของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดจากแคตไอออนเกิดเกลือกับแอนไอออนที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ เช่น  $\text{K}_3\text{CoCl}_6$  (potassium hexachlorocobaltate (III)) การอ่านชื่อให้อ่านชื่อของแคตไอออนก่อน แล้วตามด้วยชื่อของแอนไอออนที่อ่านตามวิธีการอ่านสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในข้อ 3

3) สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ แอนไอออนจำพวก เฮไลต์, ซัลเฟต, ไนเตรต, ฟอสเฟต, เปอร์คลอเรต ฯลฯ สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ การอ่านชื่อให้อ่านจำนวนและชื่อของลิแกนด์ก่อน แล้วตามด้วยชื่อของโลหะตามระบบของลาตินโดยให้ลงท้ายด้วยเอต (ate) แล้ววงเล็บไว้ด้วยจำนวนประจุของโลหะตามด้วยคำว่าไอออน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 12.2

ตารางที่ 12.2 การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบ

Complex	Element name corresponding to symbol	Name of complex
$\text{CrCl}_6^{3-}$	chromium	hexachlorochromate (III) ion
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	ferrum	hexacyanoferrate (II) ion (ferrocyanide)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	ferrum	hexacyanoferrate (III) ion (ferricyanide)
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-$	cuprum	trichloromonoaquocuprate (II) ion
$\text{Ag}(\text{IO}_3)_2^-$	argentum	diiodatoargentate (I) ion
$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$	stannum	tetrahydroxostannate (II) ion
$\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}_5^-$	stibium	monohydroxopentachlorostibate (V) ion (but antimonate is also used)
$\text{AuBr}_2^-$	aurum	dibromoaurate (I) ion
$\text{HgI}_4^{2-}$	hydrargyrum	tetraiodomercurate (II) ion (the form 'hydrargyrate' has not caught on)
$\text{PbCl}_4^{2-}$	plumbum	tetrachloroplumbate (II) ion

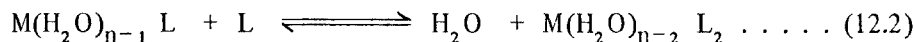
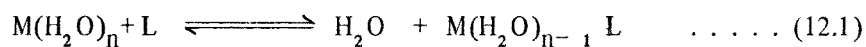
ประจุของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้มีค่าเท่ากับ จำนวนเลขออกซิเดชันของโลหะลบด้วยจำนวนประจุของลิแกนด์

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุสามารถเกิดเกลือได้ ถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุบวก สามารถเกิดเกลือกับแอนไอออน และถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบ สามารถเกิดเกลือกับแคตไอออน เช่น  $\text{K}_3\text{CoCl}_6$  อ่านว่า potassium hexachlorocobaltate (III) ไม่จำเป็นต้องอ่านว่า tripotassium เพราะว่าโพแทสเซียมมีประจุได้ค่าเดียว คือ +1  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BrClO}_4$  อ่านว่า bromotriaquocadmium (II) perchlorate,  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$  อ่านว่า trichlorotriamine chromium (II) การอ่านชื่อแบบนี้ตามสูตรแสดงว่าทั้ง  $\text{NH}_3$  และ  $\text{Cl}^-$  เป็นลิแกนด์เกิดพันธะกับโครเมียม แต่ถ้าสารประกอบมีสูตรเป็น  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  แสดงว่ามีแต่  $\text{NH}_3$  เท่านั้นเป็นลิแกนด์ ส่วน  $\text{Cl}^-$  ทำหน้าที่เป็นแอนไอออนเพื่อทำให้เกิดเกลือ การอ่านชื่อต้องอ่านเป็น hexaaminochromium (III) chloride

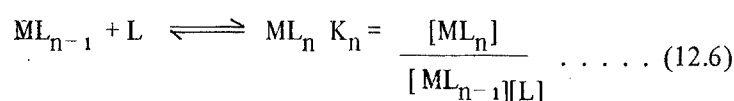
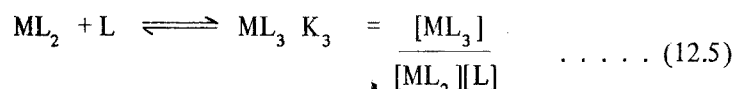
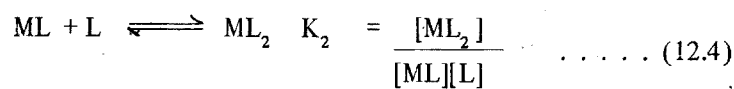
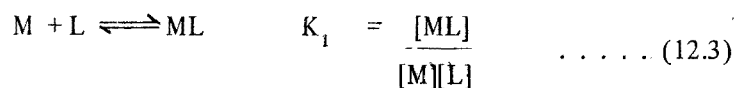
### ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation constant, $K_f$ )

สารประกอบเชิงซ้อนทุกตัว มีโลหะที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ดังนั้นถ้าลิแกนด์เป็นชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นขั้น (step wise) โดยปกติถ้ามีไอออนของโลหะละลายอยู่ในน้ำ โลหะเหล่านั้นจะ

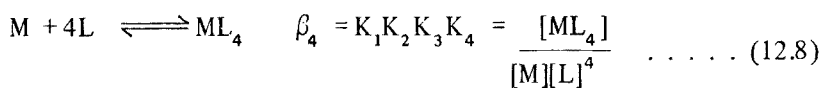
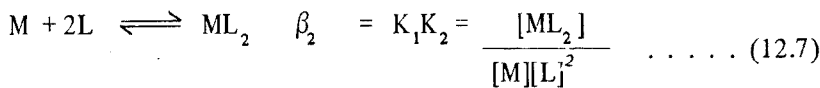
ถูกไฮเดรตด้วยโมเลกุลของน้ำ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนพิจารณาจากปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ที่แรงกว่ากับน้ำดังแสดงในสมการที่ 12.1 และ 12.2 M คือไอออนของโลหะที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ n และ L คือลิแกนด์ที่แรงกว่าน้ำ



ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งเกิด  $ML_n$  เพื่อเป็นการสะดวกในการเขียนสมการจึงไม่จำเป็นต้องเขียนโลหะในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน ที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ โลหะที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอาจมีประจุเป็น +1 หรือ +2 หรือมากกว่าก็ได้ และลิแกนด์อาจจะเป็นกลางหรือเป็นลบก็ได้ ดังนั้นในการเขียนสมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จึงไม่เขียนจำนวนประจุลงไป สามารถเขียนขั้นของการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่แทนปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถแสดงถึงความอยู่ตัว (stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ถ้ามีค่ามากแสดงว่าสารประกอบนั้นมีความอยู่ตัวสูง (high stability) ค่าคงที่ทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา (Overall formation constant) จะให้สัญลักษณ์ว่า  $\beta$  ดังนี้



นั่นคือ

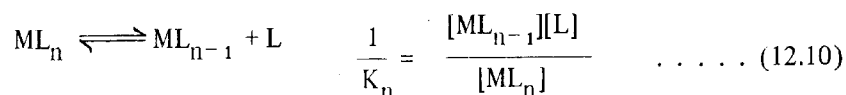
$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_1 \\ \beta_2 &= K_1 K_2 \\ \beta_3 &= K_1 K_2 K_3 \\ \beta_4 &= K_1 K_2 K_3 K_4 \\ \beta_n &= K_1 K_2 K_3 K_4 \dots K_n \end{aligned}$$

ในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะและลิแกนด์ความเข้มข้นรวมทั้งหมดของโลหะจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโลหะที่ไม่ได้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นทุกสปีชีส์

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML]_n \dots (12.9)$$

ในกรณีที่สารละลายมีปริมาณของลิแกนด์มาก ๆ สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ในสารละลายคือ  $ML_n$  ดังนั้นในการคำนวณสามารถตัดสปีชีส์อื่น ๆ ทิ้งได้

กรณีที่ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม หรือสารประกอบเชิงซ้อนแตกตัวเป็นลิแกนด์และโลหะอิสระ ค่าคงที่ของการแตกตัวจะมีค่าเป็นส่วนกลับของค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน



ถ้าค่า  $\frac{1}{K_n}$  มีค่าสูง แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $ML_n$  ไม่ค่อยอยู่ตัว (instability) โดยปกติค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_n$ ) จะมีค่าสูง เลขกำลังมีค่าเป็นบวก เช่น  $1 \times 10^{20}$  ส่วนค่าการแตกตัว ( $\frac{1}{K_n}$ ) จะมีค่าต่ำ เลขกำลังเป็นลบเช่น  $1 \times 10^{-20}$  ตารางแสดงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ มีอยู่ในภาคผนวกที่ 8 ท้ายเล่ม

### เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

(Titration curve for complex-formation reaction)

เคอร์ฟของการไทเทรตสร้างได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง p-ฟังก์ชันของโลหะเป็นแกน y กับจำนวนไทเทรนต์ ลิแกนด์ที่เติมลงไปเป็นแกน x กราฟที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาการไทเทรตอื่น ๆ ถ้าไทเทรนต์สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะได้ในอัตราส่วน 1:1 ลักษณะกราฟที่ได้จะมีช่วงชันของเคอร์ฟเพียงที่เดียว แต่ถ้าเป็น 1:2

ก็จะมีช่วงชั้นของเคอร์ฟ 2 จุด

สมมุติมีไอออนของโลหะที่มีโคออร์ดิเนชัน นัมเบอร์ เท่ากับ 4 ซึ่งจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน กับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ดังนี้

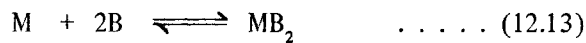
1) ถ้าเป็นควอดริเดนเตต ลิแกนด์ D



$$K_f = \frac{[MD]}{[M][D]} \quad \dots \dots (12.12)$$

$K_f$  คือ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

2) ถ้าเป็นไบเดนเตตลิแกนด์ B



กระบวนการในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเกิดเป็น 2 ขั้นตอน คือ

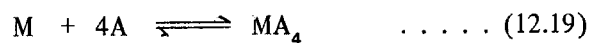


$$K_1 = \frac{[MB]}{[M][B]} \quad \dots \dots (12.16)$$

$$K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][B]} \quad \dots \dots (12.17)$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[MB]}{[M] \cdot [B]} \times \frac{[MB_2]}{[MB] \cdot [B]} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2} \quad \dots \dots (12.18)$$

3) ถ้าเป็นโมโนเดนเตต ลิแกนด์ A



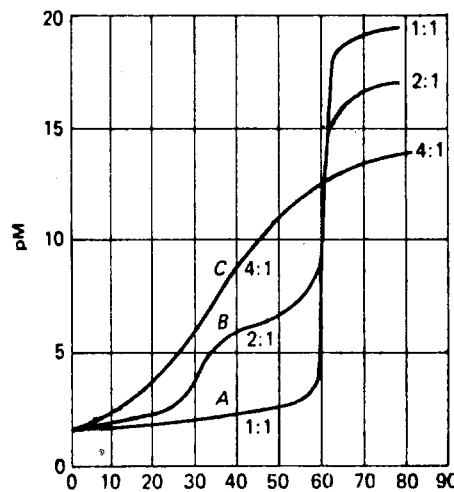
กระบวนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดเป็น 4 ขั้นตอน, ค่าคงที่ของสมดุลคือ  $\beta_4$  มีค่าเท่ากับ  $K_1 K_2 K_3 K_4$  เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตจะเกิดขึ้นดังที่แสดงในรูปที่ 12.1 โดยที่แต่ละเคอร์ฟที่ได้นั้นมีค่าคงที่ของสมดุลทั้งหมด ( $\beta_n$ ) เท่ากับ  $10^{20}$

- เคอร์ฟ A เป็นปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ D ซึ่งมีค่า  $\beta_1 = 1 \times 10^{20}$
- เคอร์ฟ B เป็นปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ B ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี 2

ขั้นตอน โดยที่  $K_1 = 1 \times 10^{12}$  และ  $K_2 = 1 \times 10^8$  ซึ่งจะมีค่า  $\beta_2 = 1 \times 10^{20}$  ค่า  $K_1$  และ  $K_2$  ต่างกันมากพอ จึงทำให้เห็นช่วงชันของเคอร์ฟได้ 2 ครั้ง

- เคอร์ฟ C เป็นปฏิกริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ A ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมี 4 ขั้นตอน โดยที่  $K_1 = 10^8$ ,  $K_2 = 10^6$ ,  $K_3 = 10^4$  และ  $K_4 = 10^2$  ซึ่งจะมีค่า  $\beta_4 = 1 \times 10^{20}$  จากรูปจะเห็นได้ว่า เคอร์ฟไม่สามารถแยกให้เห็นการเกิดปฏิกริยาแต่ละขั้นตอนได้ ทั้งนี้ เพราะค่า K แต่ละค่ามีค่าไม่ต่างกันมากพอ

จากลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ จะสรุปได้ว่าลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ในอัตราส่วน 1:1 จะเป็นไทเทรนต์ที่ดีกว่าลิแกนด์ชนิดอื่น



ปริมาตรของลิแกนด์ที่เติม (ลบ.ซม.)

รูปที่ 12.1 เคอร์ฟของการไทเทรต

- A) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.020 M M กับ 0.020 M ลิแกนด์ D
- B) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.040 M M กับ 0.020 M ลิแกนด์ B
- C) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.080 M M กับ 0.020 M ลิแกนด์ A

### การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอนินทรีย์

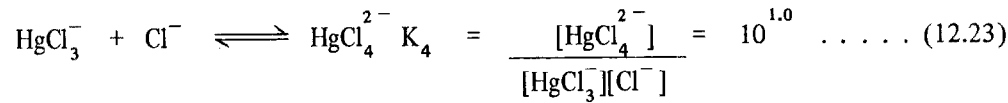
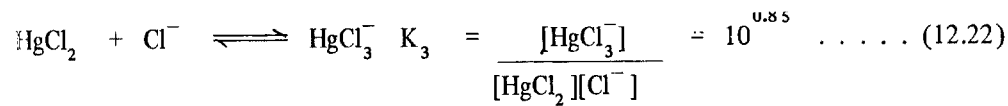
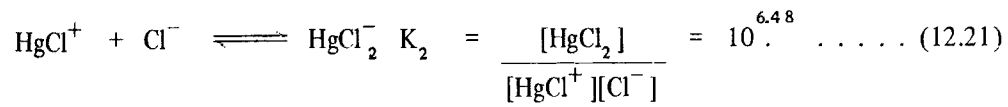
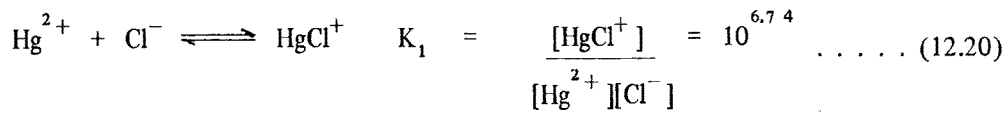
(Titration with Inorganic Ligands)

สารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นลิแกนด์ทั้งหมด คือ ชนิดยูนิเดนเตตลิแกนด์ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกริยาเป็นขั้นในการไทเทรต ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการไทเทรตที่มีปฏิกริยาเกิดเป็นขั้น จะทำให้หาจุดสมมูลได้ยาก เพราะลักษณะของส่วนชันของเคอร์ฟไม่ชัดเจน ดังนั้นการไทเทรตโดยวิธีนี้จึงไม่ค่อยจะมีเพียง 2 ชนิดเท่านั้นที่ใช้กัน คือ การไทเทรต

คลอไรด์ หรือไอโอไดต์ด้วยปรอท และการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน ซึ่งวิธีการทั้งสองนี้เป็นวิธีการที่เก่าแก่ที่สุดในการวิเคราะห์ทางกรวัดปริมาตร (Volumetric analysis)

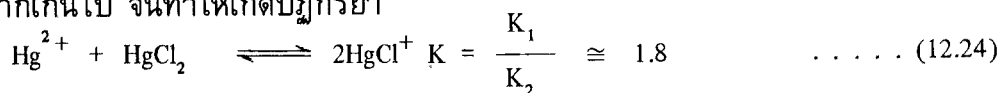
### การไทเทรตคลอไรด์ด้วยปรอท

ปรอทสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคลอไรด์ได้โดยใช้คลอไรด์ 4 ตัว เกิดเป็น  $\text{HgCl}_4^{2-}$  และมีขั้นของการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



คลอไรด์ไอออนสามารถถูกไทเทรตได้ด้วยสารละลายของเกลือเมอร์คิวริกไนเตรต  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$  หรือเมอร์คิวริกเปอร์คลอเรต  $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$  จากค่า  $K_2$  และ  $K_3$  จะเห็นได้ว่าเป็นช่วงที่มีค่าต่างกันมาก ดังนั้นตรงจุดที่ปฏิกิริยาเกิด  $\text{HgCl}_2$  เกือบจะสมบูรณ์ จะมีการเปลี่ยนแปลงค่า  $\text{pHg}$  อย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถหาจุดสมมูลได้จากการไทเทรตขั้นที่ 2 มีอินดิเคเตอร์หลายตัวที่สามารถชี้บอกจุดยุติในการไทเทรตนี้ได้ อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ โซเดียมไนโตรพรัสไซด์  $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  และไดฟีนิลคาร์บาไซน  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{CoN}_2\text{C}_6\text{H}_5]$

อินดิเคเตอร์ไนโตรพรัสไซด์สามารถเกิดตะกอนขาวกับ  $\text{Hg}^{2+}$  จุดยุติสังเกตได้จากตะกอนขาวของเมอร์คิวริกไนโตรพรัสไซด์ที่เกิดขึ้นโดยใช้  $[\text{Hg}^{2+}]$  ส่วนที่เกินพอ การเติมอินดิเคเตอร์ให้เต็มเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ อย่างไรก็ตาม  $[\text{Hg}^{2+}]$  ที่มีอยู่ที่จุดยุติต้องไม่มากเกินไป จนทำให้เกิดปฏิกิริยา



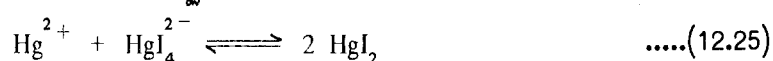
แสดงว่าจุดยุติที่ปรากฏขึ้นนั้นเกินจุดสมมูล คือต้องใช้  $\text{Hg}^{2+}$  เกินพอจึงจะเกิดตะกอน การแก้ไขไม่สามารถทำได้ โดยการใช้อินดิเคเตอร์แบบลงค์ เพราะว่าในสารละลายที่



ทำการไทเทรตจริงที่จุดสมมูลมี  $\text{HgCl}_2$  เกิดขึ้นและอาจเกิดปฏิกิริยาข้างบนนี้ได้ แต่ในสารละลายของแบลงค์ไม่มีสภาพเช่นเดียวกันนี้ ดังนั้นการแก้ไขต้องนำปริมาณของ  $\text{HgCl}_2$  ที่เกิดขึ้น และปริมาตรของสารละลายเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย และนอกจากนี้ pH ของสารละลายยังมีผลด้วย วิธีการแก้ไขที่ดีที่สุดคือ ใช้วิธีของคอลท์ฮอฟฟ์ และสแตงเจอร์ (Kolthoff and Stenger<sup>(1)</sup>) โดยวิธีการนี้พบว่าถ้าสารละลายสุดท้ายของการไทเทรตมีปริมาตร 100 ลบ.ซม. และ  $\text{HgCl}_2$  เข้มข้น 0.025 M ค่าที่ต้องนำมาแก้ไขประมาณ 0.2 ลบ.ซม. การใช้วิธีนี้สารละลายต้องมีฤทธิ์เป็นกรด และเจือจางโดยมีขนาดความเข้มข้นของคลอไรด์ประมาณ 10 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

อินดิเคเตอร์ไดฟีนิลคาร์บาโซน สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีม่วงกับปรอทไอออน การใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ต้องควบคุม pH ของการไทเทรตให้อยู่ในช่วง 3.2 ถึง 3.3 เท่านั้น โดยใช้กรดไนตริก การใช้อินดิเคเตอร์นี้สามารถใช้ได้ดีกับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ในช่วง 1-100 ppm ซึ่งเหมาะกับการหาปริมาณคลอไรด์ในน้ำและในเลือด

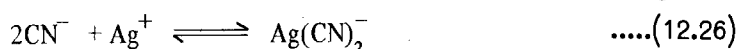
การใช้ปรอทในการไทเทรต (mercurimetric titration) ยังสามารถใช้ในการหาปริมาณของ  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  และ  $\text{I}^-$  ได้อีกด้วย ไนโตรพรัสไซด์ไม่สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตไฮโอไซยาเนตได้ เพราะวาสีของตะกอน  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  จะบังสีของตะกอนเมอร์คิวริกไนโตรพรัสไซด์ ในกรณีนี้อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะทำให้เกิดสีแดงของ  $\text{FeSCN}^{2+}$  การไทเทรตไฮโอไซด์โดยใช้ปรอท ไม่ค่อยนิยมกัน เพราะว่าเมื่อเกิดตะกอน  $\text{HgI}_4^{2-}$  แล้วจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างล่างนี้ตามมา



กรณีที่เกิดปฏิกิริยาข้างบนนี้เราสามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้คือจุดยุติสังเกตได้จากตะกอนของ  $\text{HgI}_2$  ที่เกิดขึ้น แต่มีข้อเสียตรงที่ว่าจุดยุติถึงก่อนจุดสมมูล

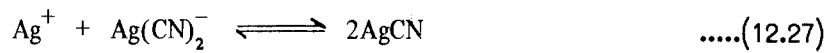
### การไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน

การวิเคราะห์หาปริมาณไซยาไนด์โดยการไทเทรตกับเงินไอออนเรียกว่าวิธีไลบิก (Liebig Method) ซึ่งค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อไลบิก ในปี ค.ศ. 1851 สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตคือ dicyanoargentate (I) ion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

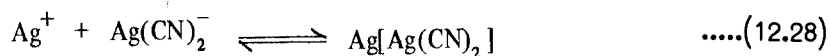


(1) I.M Kolthoff and V.A. Stenger, **Volumetric Analysis**, 2ed, Vol II Interscience Publisher New York, 1947 หน้า 332

ค่าคงที่ของสมมูลของปฏิกิริยาข้างบนมีค่าประมาณ  $10^{21}$  ซึ่งนับว่า  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรมาก โดยปกติจุดยุติสังเกตได้จากตะกอนเงินไซยาไนด์ที่เกิดขึ้นดังนี้



หรือ



ตะกอนของ  $\text{AgCN}$  สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อปริมาณของ  $\text{CN}^-$  ที่ถูกไทเทรตลดลงยังไม่ถึงจุดสมมูล จากค่าคงที่ของสมมูล สามารถแสดงได้ว่าตะกอน  $\text{AgCN}$  สามารถเกิดขึ้นได้ก่อนถึงจุดสมมูลของ  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  โดยมีข้อผิดพลาดเพียง 2% (0.2%) ซึ่งค่านี้นับว่าน้อยมาก ดังนั้นในการไทเทรตไม่ต้องคำนึงถึงข้อผิดพลาดนี้ตามทฤษฎี แต่ในทางปฏิบัติเมื่อหยด  $\text{Ag}^+$  ลงไปจะทำให้บริเวณที่หยด  $\text{Ag}^+$  เกิดการอิมิตัวสามารถเกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  หรือ  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  ขึ้นได้ ซึ่งเป็นเหตุให้เห็นตะกอนก่อนถึงจุดสมมูลมากกว่าความจริงมาก (เกิดข้อผิดพลาดมากกว่า 2%) แต่ถ้าตะกอนสามารถละลายกลับมาได้อีก ข้อผิดพลาดนี้ก็ไม่ใช่ปัญหา แต่ปรากฏว่าตะกอนนี้จะละลายช้ามาก การแก้ไขอาจทำได้โดยการคนสารละลายแรง ๆ ขณะไทเทรต และทำการไทเทรตช้า ๆ เมื่อใกล้ถึงจุดสมมูล แต่การแก้ไขโดยวิธีนี้ก็ยังไม่ใช่วิธีที่ไม่ได้ผลนัก ข้อผิดพลาดอีกข้อหนึ่งที่เกิดขึ้นคือการสังเกตเห็นตะกอน  $\text{AgCN}$  ที่เกิดขึ้นทำได้ยาก

วิธีการแก้ไขปัญหาคือข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อเดนิเจส (Deniges) ทำโดยเติมไอโอดีนลงไปเป็นอินดิเคเตอร์ ตะกอนของ  $\text{AgI}$  สามารถสังเกตเห็นได้ง่ายกว่า เพราะว่ามี การละลายต่ำกว่า ทำให้เกิดตะกอน  $\text{AgI}$  ได้มากกว่า  $\text{AgCN}$  จุดที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  เท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามก็อาจเกิดปัญหาที่เห็นจุดยุติก่อนจุดสมมูลได้ เนื่องจากการหยด  $\text{Ag}^+$  ลงในสารละลาย ทำให้เกิดการอิมิตัวเฉพาะจุดอาจทำให้เกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  ได้ก่อนเหมือนเดิม ด้วยเหตุผลนี้จึงต้องเติมแอมโมเนียลงไปในการไทเทรตด้วย เพื่อทำให้เกิดเป็น  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ที่ละลายน้ำได้ เป็นการป้องกันไม่ให้เกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  แต่ไม่ได้ป้องกันการเกิดตะกอน  $\text{AgI}$  แอมโมเนียที่เติมลงไปไม่ขัดขวางการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  และไม่รบกวนปฏิกิริยาการไทเทรตแต่อย่างใด จุดยุติสามารถเห็นได้ชัดเจน ตะกอน  $\text{AgI}$  ไม่เกิดก่อนถึงจุดสมมูล เพราะถ้าไซยาไนด์ยังถูกไทเทรตไม่หมด  $\text{Ag}^+$  ก็ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{I}^-$  ให้  $\text{AgI}$

ได้ ความเข้มข้นของแอมโมเนียและไอโอไดด์ที่ใช้มีความสำคัญมากถ้าน้อยเกินไป จะทำให้เห็นจุดยุติก่อนจุดสมมูล ถ้ามากเกินไปจะทำให้เห็นจุดยุติหลังจุดสมมูล วิธีที่เหมาะสมที่สุดคือสารละลายควรมีความเข้มข้นของแอมโมเนียเป็น 0.3 M และโพแทสเซียม ไอโอไดด์ควรใช้ประมาณ 0.2 กรัม ต่อสารละลาย 100 ลบ.ซม. ในสภาวะที่เหมาะสม การไทเทรตโดยวิธีนี้จะให้ผลถูกต้องมาก และจุดยุติชัดเจน วิธีการนี้ถูกนำมาใช้มาก เหมือนกันในการทดลอง แต่อย่างไรก็ตามต้องมีความระมัดระวังเป็นพิเศษเพราะสารละลายของไซยาไนด์เป็นพิษ

ตารางที่ 12.3 ตัวอย่างการไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์เป็นสารอินทรีย์

ไทเทรนต์	สารที่ต้องการวิเคราะห์	หมายเหตุ
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> CN <sup>-</sup> , thiourea	ผลที่ได้คือสารประกอบเชิงซ้อนของปรอท (II) ที่เป็นกลาง
AgNO <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>	ผลที่ได้คือ Ag(CN) <sub>2</sub> อินดิเคเตอร์คือ I <sup>-</sup> ไทเทรตจนกระทั่งเกิดตะกอนของ AgI
NiSO <sub>4</sub>	CN <sup>-</sup>	ผลที่ได้คือ Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> อินดิเคเตอร์คือ AgI ไทเทรตจนกระทั่งตะกอนของ AgI หายไป
KCN	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	ผลที่ได้คือ Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Hg(CN) <sub>2</sub> , Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

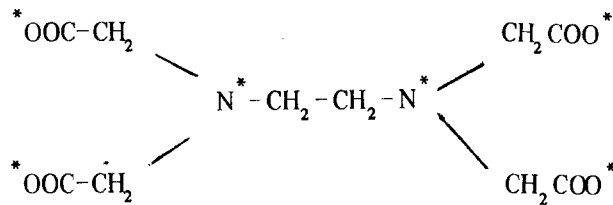
### การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์

(Titration with Organic Ligands)

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าไทเทรตที่ดี โลหะกับลิแกนด์ควรเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในอัตราส่วน 1:1 ดังนั้นลิแกนด์ที่นำมาใช้ไทเทรตจึงต้องเป็นชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ ลิแกนด์ที่เป็นชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ทั้งหมดคือ สารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์ชนิดที่นำมาใช้ในการไทเทรตมากที่สุด คือสารประกอบประเภทอะมีนและกรดอะมิโนโพลีคาร์บอกซิลิก สารประกอบพวกนี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรได้กับโลหะหลายตัวจึงสามารถนำมาใช้ในการไทเทรตได้ สารประกอบที่ใช้กันมากที่สุดคือ กรดเอธิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติก (ethylenediaminetetraacetic acid บางครั้งเรียกชื่อเป็น ethylenedinitrilotetraacetate) มีสูตรเป็น (CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> มีสัญลักษณ์ย่อเป็น EDTA (H<sub>4</sub>Y)

EDTA เป็นสารประกอบประเภทกรดอะมิโนโพลีคาร์บอนซิลิกที่มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนที่มีค่าคงที่ของการแตกตัว ดังนี้  $pK_1 = 2.0$ ,  $pK_2 = 2.67$ ,  $pK_3 = 6.16$  และ  $pK_4 = 10.26$  EDTA สามารถใช้เป็นไทเทรนต์ในการไทเทรตโลหะหลายตัวได้ดีเพราะ

1) เมื่อ EDTA แตกตัวให้โปรตอนไปทั้งหมด 4 ตัว จะทำให้ EDTA เกิดคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่ 6 คู่ ที่สามารถเกิดพันธะชนิดโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ โดยอิเล็กตรอน 2 คู่มาจากไนโตรเจนและอีก 4 คู่ มาจากออกซิเจน (ตรงที่แสดงเครื่องหมาย \* ไว้)

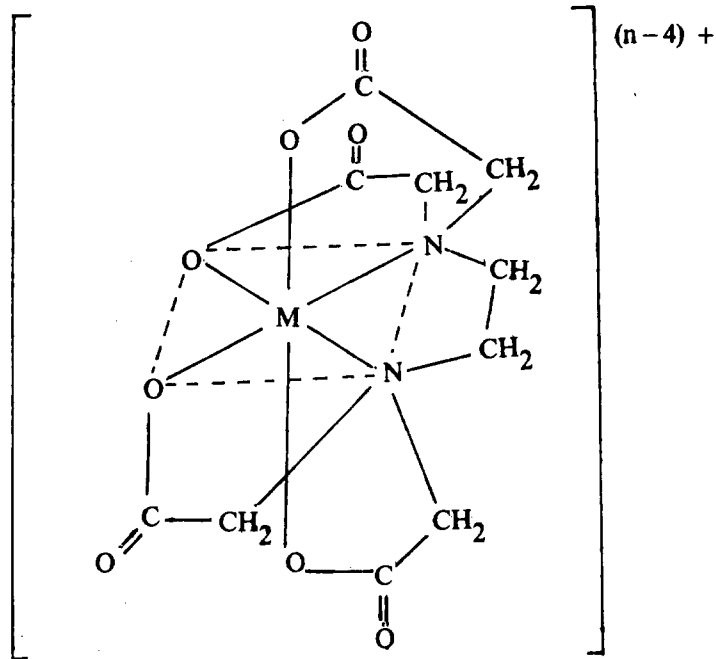


แสดงว่า EDTA เป็นลิแกนด์ชนิดเฮกซะเดนทอลิแกนด์ ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหลายตัวในอัตราส่วน 1:1

2) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะเกิดเป็นวงห้าเหลี่ยม (five member ring) ที่เสถียรมาก



ลักษณะโครงสร้างแสดงไว้ในรูปที่ 12.2



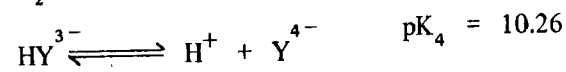
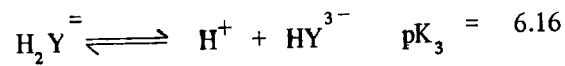
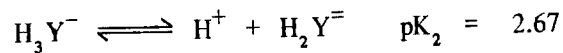
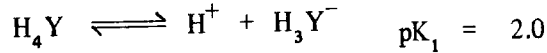
รูปที่ 12.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน M-EDTA

3) ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA (formation constant) มีค่าสูง ดังแสดงในตารางที่ 12.4

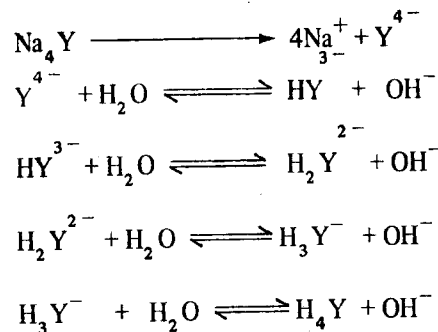
ตารางที่ 12.4 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_f$ ) ของ EDTA กับไอออนของโลหะบางตัว

แคตไอออน	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$	แคตไอออน	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$
Ag <sup>+</sup>	$2.1 \times 10^7$	7.32	Cu <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{18}$	18.80
Mg <sup>2+</sup>	$4.9 \times 10^8$	8.69	Zn <sup>2+</sup>	$3.2 \times 10^{16}$	16.50
Ca <sup>2+</sup>	$5.0 \times 10^{10}$	10.70	Cd <sup>2+</sup>	$2.9 \times 10^{16}$	16.46
Sr <sup>2+</sup>	$4.3 \times 10^8$	8.63	Hg <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{21}$	21.80
Ba <sup>2+</sup>	$5.8 \times 10^7$	7.76	Pb <sup>2+</sup>	$1.1 \times 10^{18}$	18.04
Mn <sup>2+</sup>	$6.2 \times 10^{13}$	13.79	Al <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{16}$	16.13
Fe <sup>2+</sup>	$2.1 \times 10^{14}$	14.33	Fe <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{25}$	25.1
Co <sup>2+</sup>	$2.0 \times 10^{16}$	16.31	V <sup>3+</sup>	$7.9 \times 10^{25}$	25.9
Ni <sup>2+</sup>	$4.2 \times 10^{18}$	18.62	Th <sup>4+</sup>	$1.6 \times 10^{23}$	23.2

4) จากค่าคงที่ของการแตกตัวของ EDTA (acid-dissociation constant) ทั้ง 4 ค่าพิจารณาได้ว่าถ้า  $\text{pH} \approx 11$  EDTA สามารถแตกตัวได้หมด สปีชีส์ส่วนใหญ่ในสารละลายคือ  $\text{Y}^{4-}$  ดังนั้นในการไทเทรตเพื่อหลีกเลี่ยงอิทธิพลของ  $\text{pH}$  ควรทำให้สารละลายที่มี  $\text{pH}$  สูง ๆ หรือเป็นเบสมาก ๆ สารละลายจะประกอบด้วยสปีชีส์ใดของ EDTA นั้น ขึ้นอยู่กับ  $\text{pH}$  ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดของผลของ  $\text{pH}$  ที่มีต่อส่วนประกอบของสปีชีส์ต่าง ๆ ของ EDTA ในหัวข้อถัดไป (1)



5) สารละลายมาตรฐานของ EDTA สามารถเตรียมได้ง่ายและถูกต้อง โดยปกติ EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) เป็นสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ยาก จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาละลายแล้วทำเป็นสารละลายมาตรฐาน จำเป็นต้องใช้เกลือไดโซเดียมของ EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) เพราะสารละลายของเกลือนี้จะมีสภาพอยู่ตัว (stable) อยู่ได้นานเป็นเดือน ถ้าเก็บสารละลายนี้ไว้ในขวดพลาสติก ถ้าใช้เกลือเทตระโซเดียมของ EDTA ( $\text{Na}_4\text{Y}$ ) ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดีมากจะมีข้อเสีย คือ ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นเบสมากเกินไป เพราะเป็นสารละลายเกลือของกรดอ่อนสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้เมื่อละลายน้ำ

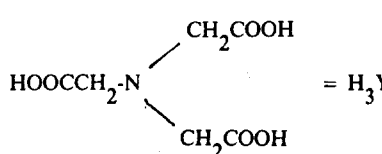
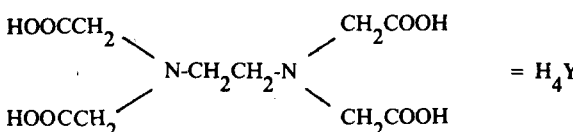


ดังนั้นการเตรียมสารละลายมาตรฐาน EDTA สามารถเตรียมได้โดยใช้เกลือไดโซเดียม ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  M.W. = 372.24) ซึ่งสารนี้มีราคาถูกและมีความบริสุทธิ์สูง

(1) ในบทนี้จะเขียนโปรตอนที่อยู่ในน้ำ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ในรูปของ  $\text{H}^+$  เพื่อความสะดวก

6) เนื่องจากได้มีการใช้ EDTA เป็นไทเทรนต์มาเป็นเวลานานถึง 35 ปีแล้ว ดังนั้นในระยะหลังจึงได้มีการค้นคว้าวิจัย และพัฒนาวิธีการไทเทรตเพื่อให้ได้ผลดีขึ้น และสามารถจัดสิ่งรบกวนได้ดีขึ้น ด้วยผลของการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม ทำให้สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติต่างออกไป และสามารถใช้เป็นไทเทรนต์ได้เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม EDTA ก็ยังเป็นไทเทรนต์ตัวที่เหมาะสมที่สุดในการไทเทรตแบบนี้ ตารางที่ 12.5 เป็นตารางแสดงรายชื่อของลิแกนด์ที่สามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ได้ และตารางที่ 12.6 แสดงถึงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบของโลหะบางตัวกับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 12.5 ชนิดของลิแกนด์ที่สามารถใช้ในการไทเทรตโลหะ

Abbreviation	Chemical name
trien	triethylenetetramine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = \text{Y}$ pK values for $\text{H}_4\text{Y}$ : 3.32, 6.67, 9.20, 9.92
tetren	tetraethylenepentamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = \text{Y}$ pK values for $\text{H}_5\text{Y}$ : 2.6, 4.1, 8.2, 9.2, 10.0
NTA	nitrilotriacetic acid  pK values for $\text{H}_3\text{Y}$ : 1.9, 2.49, 9.73
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid  pK values for $\text{H}_4\text{Y}$ : 2.0, 2.67, 6.16, 10.26

ตารางที่ 12.5 (ต่อ) ชนิดของลิแกนด์ที่สามารถใช้ในการไทเทรตโลหะ

Abbreviation	Chemical name
HEDTA	<p>N-hydroxyethylenediaminetriacetic acid</p> $  \begin{array}{c}  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  = \text{H}_3\text{Y}  $ <p>pK values for H<sub>3</sub>Y : 2.64, 5.33, 9.73</p>
EEDTA	<p>ethyletherdiaminetetraacetic acid</p> $  \begin{array}{c}  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  = \text{H}_4\text{Y}  $ <p>pK values for H<sub>4</sub>Y : 1.90, 2.67, 8.82, 9.49</p>
EGTA	<p>ethyleneglycol-bis-(β-aminoethylether)-N, N'-tetraacetic acid</p> $  \begin{array}{c}  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  = \text{H}_4\text{Y}  $ <p>pK values for H<sub>4</sub>Y : 2.0, 2.68, 8.85, 9.43</p>
DTPA	<p>diethylenetriaminepentaacetic acid</p> $  \begin{array}{c}  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad   \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  = \text{H}_5\text{Y}  $ <p>pK values for H<sub>5</sub>Y : 2.08, 2.41, 4.27, 8.60, 10.55</p>
CyDTA	<p>cyclohexanediaminetetraacetic acid</p> $  \begin{array}{c}  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOOCCH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{CH-CH} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2  \end{array}  = \text{H}_4\text{Y}  $ <p>pK values for H<sub>4</sub>Y : 2.40, 3.52, 6.12, 11.70</p>



ตารางที่ 12.6 ตารางแสดงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ 25°C

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

Chelon	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
trien	negl	negl	negl	negl	4.9	7.8	-	11.0	14.0	20.1	11.9	10.8	25.0	negl	10.4
tetren	negl	negl	negl	negl	7.0	-	-	15.1	17.8	22.9	15.4	14.0	27.7	negl	10-11
NTA	5.4	6.4	5.0	4.8	7.4	8.8	15.8	10.4	11.5	12.6	10.5	9.8	-	-	11.1
EDTA	8.7	10.7	8.7	7.9	13.8	14.4	25.1	16.3	18.6	18.8	16.5	16.5	22.1	16.1	17.9
HEDTA	7.0	8.0	6.8	6.2	10.7	11.6	-	14.4	17.0	17.4	14.5	13.0	20.1	-	15.5
EEDTA	8.3	10.0	8.6	8.2	13.2	-	-	14.7	14.7	17.8	15.3	16.3	23.1	-	14.4
EGTA	5.4	10.9	8.5	8.4	12.3	-	-	12.3	13.6	17.8	13.0	16.7	23.8	-	14.6
DTPA	9.0	10.7	9.7	8.6	15.5	16.7	27.5	19.0	20.2	21.0	18.8	19.0	27.0	-	18.6
CyDTA	10.3	12.3	10.0	8.0	16.8	-	-	18.9	19.4	21.3	18.6	19.2	24.4	17.6	19.7

### ส่วนประกอบของสารละลาย EDTA ขึ้นอยู่กับ pH

(Composition of EDTA solutions as a function of pH )

ในสารละลายของ EDTA ในน้ำจะมีสปีชีส์ของ EDTA อยู่ทั้งหมด 5 ชนิดคือ H<sub>4</sub>Y, H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, HY<sup>3-</sup> และ Y<sup>4-</sup> ในสารละลายจะมีสปีชีส์ใดอยู่เท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ซึ่งสามารถคำนวณหาเศษส่วนของสปีชีส์ต่าง ๆ (α<sub>n</sub>) ที่ขึ้นอยู่กับ pH ได้ (วิธีการคล้ายคลึงกับการคำนวณองค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนขึ้นอยู่กับ pH ในบทที่ 8 หน้า 341)

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T} \quad \dots(12.29)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T} \quad \dots(12.30)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T} \quad \dots(12.31)$$

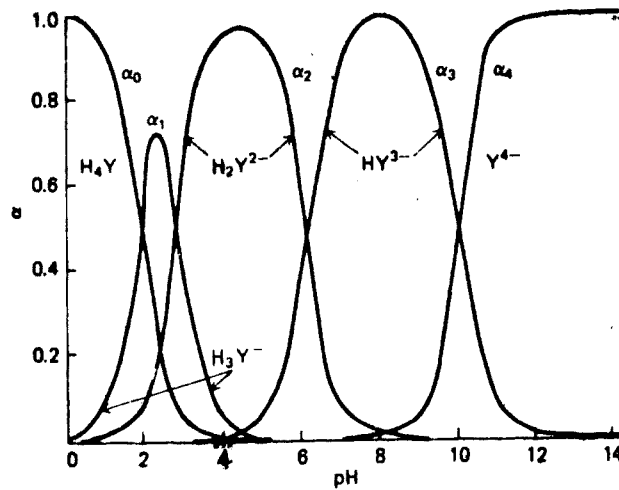
$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T} \quad \dots(12.32)$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad \dots(12.33)$$

$\alpha_n$  คือเศษส่วนของ EDTA แต่ละสปีชีส์ในสารละลาย

$C_T$  คือ ผลรวมของความเข้มข้นของ EDTA ทุกสปีชีส์ในสารละลาย

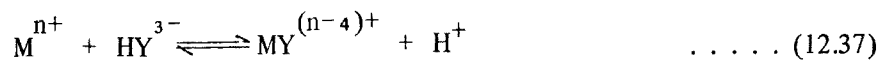
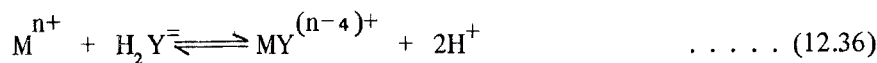
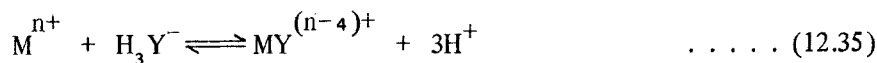
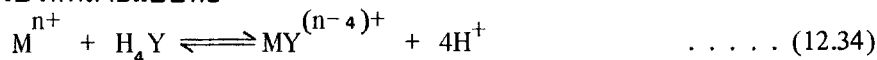
เมื่อคำนวณหา  $\alpha_n$  ที่ขึ้นอยู่กับ pH ได้แล้วนำมาพลอตเคอร์ฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH และ  $\alpha$  จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 12.3



รูปที่ 12.3 ส่วนประกอบของ EDTA แต่ละสปีชีส์ที่ขึ้นอยู่กับ pH

จากรูป 12.3 นี้สรุปได้ว่า ในช่วงที่มี pH เป็นกรดมากสปีชีส์ส่วนใหญ่จะเป็น H<sub>4</sub>Y และ H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup> ในช่วงที่เป็นกรดเพียงเล็กน้อย (pH 3 ถึง 6) สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> ในช่วง pH 6 ถึง 10 สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ HY<sup>3-</sup> ถ้า pH มากกว่า 10 สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ Y<sup>4-</sup>

ในเมื่อสารละลายของ EDTA จำเป็นต้องมีสปีชีส์ทั้งหมดอยู่ในสารละลายโดยที่จะมีสปีชีส์ใดมาก หรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับ EDTA จึงเป็นไปได้หลายแบบคือ

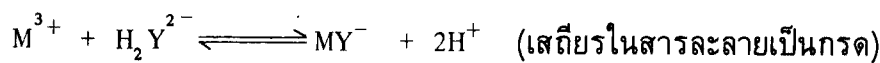
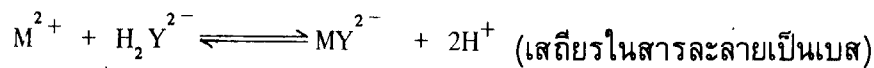


จะเห็นได้ว่าค่าสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปได้หลายค่า ค่าคงที่ของสมการ (12.34)-(12.37) จะมี  $[H^+]$  เข้ามาเกี่ยวข้องกับจึงไม่สะดวกในการที่จะแสดงค่าคงที่เหล่านี้ไว้ ตารางค่าคงที่ที่แสดงไว้ในหนังสือเคมีวิเคราะห์ทั้งหมดเป็นค่าคงที่ที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่ (12.38) คือ

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \dots(12.39)$$

ตัวอย่างค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะบางตัวกับ EDTA แสดงไว้ในตารางที่ 12.4

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารละลาย EDTA เตรียมได้จากการใช้เกลือ  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  และ EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายตัว โดยไม่เกี่ยวข้องกับประจุของโลหะเลย พบว่าโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันต่างกันเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA แล้วจะเสถียรในสภาวะที่สารละลายมี pH ต่างกันดังนี้คือ



### การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยใช้ EDTA

(Derivation of EDTA Titration curves)

เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับไอออนของโลหะกับ EDTA มีลักษณะคล้ายคลึงกับเคอร์ฟของการไทเทรตกรด-เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอน ลักษณะของเคอร์ฟ นอกจากจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและค่า  $K_f$  แล้วยังขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายและความเข้มข้นของตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย (auxiliary complexing agent) อีกด้วย

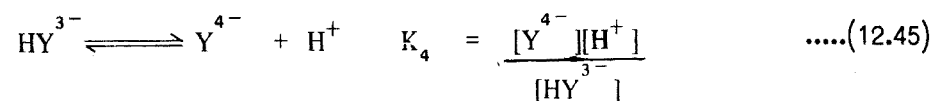
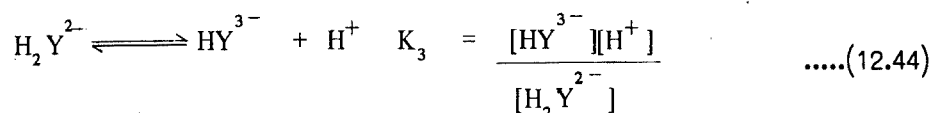
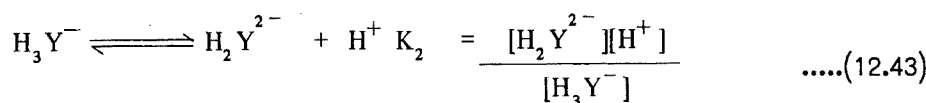
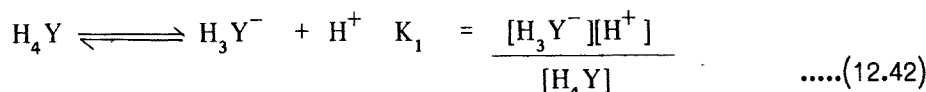
1. ผลของ pH (Effect of pH) สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะขึ้นอยู่กับ pH ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเหมาะสำหรับการไทเทรตแคตไอออน  $Ca^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ถ้าสารละลายเป็นกรดเล็กน้อยสามารถใช้ได้กับแคตไอออน  $Zn^{2+}$  และ  $Ni^{2+}$  (รูป 12.5) ดังนั้นในการไทเทรตเรื่องการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้ จำเป็นต้องใช้สารละลายบัฟเฟอร์เพื่อรักษาให้

pH ของสารละลายคงที่ การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยที่ pH มีอิทธิพลด้วยจำเป็น  
ต้องใช้เทอม  $\alpha_4$  เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยในการคำนวณ เพื่อหา pM ที่จุดเมื่อเติมไทแทรนต์  
(EDTA) ในปริมาณต่าง ๆ กัน

จากสมการที่ 12.33

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad \dots(12.40)$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \quad \dots(12.41)$$



จากสมการ (12.42), (12.43), (12.44), (12.45) จะได้

$$[H_3Y^-] = \frac{[H_4Y] K_1}{[H^+]} \quad \dots(12.46)$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H_3Y^-] K_2}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 [H_4Y]}{[H^+]^2} \quad \dots(12.47)$$

$$[HY^{3-}] = \frac{[H_2Y^{2-}] K_3}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 K_3 [H_4Y]}{[H^+]^3} \quad \dots(12.48)$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[HY^{3-}] K_4}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [H_4Y]}{[H^+]^4} \quad \dots(12.49)$$

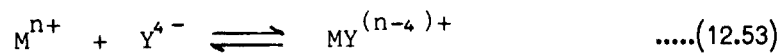
แทนค่า (12.46), (12.47), (12.48), (12.49) ลงในสมการ (12.41)

$$C_T = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [H_4 Y]}{[H^+]^4} + \frac{K_1 K_2 K_3 [H_4 Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_1 K_2 [H_4 Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 [H_4 Y]}{[H^+]} + [H_4 Y] \quad (12.50)$$

$$= \frac{[K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4] [H_4 Y]}{[H^+]^4} \quad (12.51)$$

แทนค่า  $C_T$  จาก (12.51) และ  $Y^{4-}$  จาก (12.49) ลงในสมการที่ (12.40)

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \quad \dots(12.52)$$



$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \dots(12.54)$$

แทนค่า  $[Y^{4-}] = \alpha_4 C_T$  ลงใน (12.54)

$$\therefore K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \alpha_4 C_T} \quad \dots(12.55)$$

$$K_{MY} = K_{MY} \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] C_T} \quad \dots(12.56)$$

$K'_{MY}$  เรียกว่าค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข (conditional หรือ effective formation constant) ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับ pH

จากสมการที่ 12.52 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเศษส่วนของ EDTA ในรูปของ  $Y^{4-}$  จะขึ้นอยู่กับ pH เท่านั้น ถ้า pH สูงขึ้นก็จะทำให้ค่า  $\alpha_4$  มีค่าสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 12.7

ตารางที่ 12.7 ค่า  $\alpha_4$  ของ EDTA ในสารละลายที่มี p ต่าง ๆ กัน

pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2.0	$3.7 \times 10^{-14}$	7.0	$4.8 \times 10^{-4}$
3.0	$2.5 \times 10^{-11}$	8.0	$5.4 \times 10^{-3}$
4.0	$3.6 \times 10^{-9}$	9.0	$5.2 \times 10^{-2}$
5.0	$3.5 \times 10^{-7}$	10.0	$3.5 \times 10^{-1}$
6.0	$2.2 \times 10^{-5}$	11.0	$8.5 \times 10^{-1}$
		12.0	$9.8 \times 10^{-1}$

ตัวอย่างที่ 12.1 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต ในการไทเทรต 0.0100 F  $\text{Ca}^{2+}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.0100 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH เท่ากับ 10.0 ( $K_{\text{CaY}^{2-}} = 5.0 \times 10^{10}$ )

**วิธีทำ**

คำนวณค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข ( $K'_{\text{MY}}$ )

จากตารางที่ 12.7  $\alpha_4$  ที่ pH 10 มีค่า =  $3.5 \times 10^{-1}$

$$K_{\text{CaY}^{2-}} = K_{\text{CaY}^{2-}} \cdot \alpha_4 = 5.0 \times 10^{10} \times 3.5 \times 10^{-1} = 1.75 \times 10^{10}$$

ที่จุดเริ่มต้น (เมื่อยังไม่ได้เติมไทเทรนต์)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0100 \text{ F}$$

$$\text{pCa} = -\log 0.0100$$

$$= 2.00$$

**คำนวณ pCa ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล**

$[\text{Ca}^{2+}] = \text{Ca}^{2+}$  ส่วนที่ยังไม่ถูกไทเทรต +  $\text{Ca}^{2+}$  ที่แตกตัวมาจากคอมเพลกซ์ (ซึ่งเท่ากับ  $C_T$ )

$C_T$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับส่วนที่ไม่ถูกไทเทรต

ตัวอย่างเมื่อเติม EDTA = 25.0 ลบ.ซม.

$$[Ca^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.0100 - 25.0 \times 0.0100}{75.0} + \cancel{C_T} \quad \text{ตัดทิ้งได้}$$

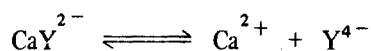
$$\cong 3.33 \times 10^{-3}$$

$$-\log[Ca^{2+}] = -\log 3.33 \times 10^{-3}$$

$$pCa = 2.48$$

### การคำนวณที่จุดสมมูล

ในสารละลายจะมี  $CaY^{2-}$  เกิดขึ้นเท่ากับ EDTA ที่เติมลงไปหรือ  $Ca^{2+}$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นลบด้วยปริมาณที่แตกตัวไปได้บ้างของคอมเพลกซ์ซึ่งปริมาณของ EDTA ที่ได้จากการแตกตัวก็คือ  $C_T$  นั่นเอง



$$\therefore [Ca^{2+}] = C_T$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{50.0 \times 0.01}{100.0} - C_T$$

$$= 0.005 - C_T \quad (C_T \text{ จะน้อยมาก})$$

$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$= \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] [Ca^{2+}]} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\therefore [Ca^{2+}]^2 = \frac{0.005}{1.75 \times 10^{10}}$$

$$[Ca^{2+}] = 5.35 \times 10^{-7}$$

$$pCa = 6.27$$

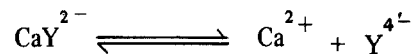
### การคำนวณช่วงที่เกินจุดสมมูล

ที่เกินจุดสมมูลเช่นเติมไทแทนด์ EDTA ปริมาณ 60.0 ลบ.ซม. สามารถคำนวณความเข้มข้นของ  $[CaY^{2-}]$  ที่เกิดขึ้น และความเข้มข้นของ EDTA ที่เหลืออยู่ได้

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50.0 \times 0.0100}{110} = 4.55 \times 10^{-3}$$

$$C_{EDTA} = \frac{(60.0 - 50.0) \times 0.0100}{110} = 9.1 \times 10^{-4}$$

เนื่องจากในสารละลายคอมเพล็กซ์ที่เกิดขึ้นสามารถแตกตัวได้บ้าง



ดังนั้นความเข้มข้นของสารคอมเพล็กซ์และ EDTA ที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าดังนี้

$$[CaY^{2-}] = 4.55 \times 10^{-3} - [Ca^{2+}] \cong 4.55 \times 10^{-3}$$

$$C_T = 9.1 \times 10^{-4} + [Ca^{2+}] \cong 9.1 \times 10^{-4}$$

เพราะความเข้มข้นของ  $[Ca^{2+}]$  จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{CaY^{2-}}$  และ  $C_{EDTA}$  แทนค่า  $[CaY^{2-}]$  และ  $C_T$  ลงในสมการของค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\frac{4.5 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 9.1 \times 10^{-4}} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 2.86 \times 10^{-10}$$

$$pCa = 9.54$$

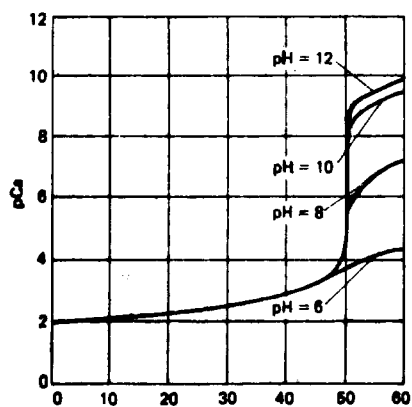
เมื่อทำการคำนวณตามแบบอย่างที่กำลังกล่าวมาหลาย ๆ จุดที่เติมไทเทรนต์ลงไปจะได้ข้อมูลดังตารางที่ 12.8



ตารางที่ 12.8 ข้อมูลของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F Ca<sup>2+</sup> ด้วย 0.0100 F EDTA

(cm <sup>3</sup> ).EDTA	[Ca <sup>2+</sup> ]	pCa	% Ca <sup>2+</sup> (reacted)
0.0	0.0100	2.00	0.0
10.0	0.0067	2.17	20.0
20.0	0.0043	2.37	40.0
30.0	0.0025	2.60	60.0
40.0	0.0011	2.96	80.0
49.0	1.0x10 <sup>-4</sup>	4.00	98.0
49.9	1.0x10 <sup>-5</sup>	5.00	99.8
50.0	5.2x10 <sup>-7</sup>	6.28	100.0
50.1	2.8x10 <sup>-8</sup>	7.55	100.0
60.0	2.8x10 <sup>-10</sup>	9.55	100.0

นำค่า pCa ที่คำนวณได้มาสร้างกราฟโดยให้ปริมาณของ EDTA ที่เติมเป็นแกน x และค่า pCa เป็นแกน y ได้กราฟดังแสดงในรูป 12.4

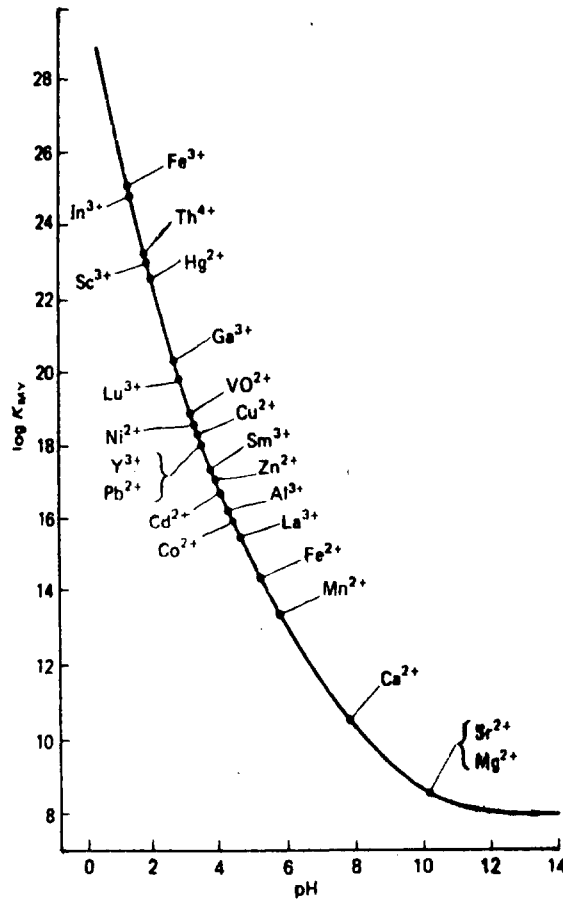


ปริมาตรของ 0.0100 F EDTA

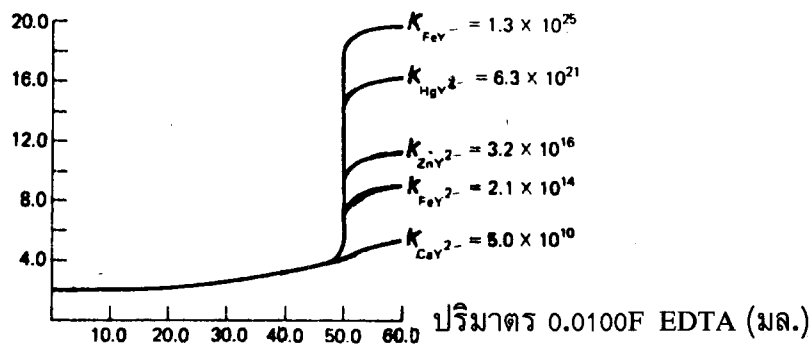
รูปที่ 12.4 ผลของ pH ที่มีต่อการไทเทรต 0.0100 F Ca<sup>2+</sup> ด้วย 0.0100 F EDTA

จากรูปที่ 12.4 จะแสดงการไทเทรต Ca<sup>2+</sup> ด้วย EDTA ในสารละลายที่มี pH ต่าง ๆ กัน pH ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตคือ pH ที่มากกว่า 8 เป็นต้นไป pH ที่ต่ำ

กว่า 8 ไม่เหมาะสมกับการหาปริมาณ  $\text{Ca}^{2+}$  ตรงกับกราฟที่แสดงในรูปที่ 12.5 ซึ่งได้แสดงถึง pH ที่ต่ำที่สุดที่เหมาะสมในการหาปริมาณโลหะชนิดต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ pH สูง ๆ เหมาะสำหรับพวกโลหะไดวาเลนต์เป็นส่วนใหญ่ แต่จะมีโลหะไดวาเลนต์บางตัวที่สามารถหาปริมาณได้ในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย



รูปที่ 12.5 pH ต่ำสุดที่ต้องการในการไทเทรต แคตไอออนต่าง ๆ ด้วย EDTA



รูปที่ 12.6 การไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F แคตไอออน ด้วย 0.0100 F EDTA ที่ pH 6.0

ตัวอย่างที่ 12.2 สารละลาย  $M^{2+}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.010 M ถูกไทเทรตด้วย 0.010 M EDTA จงคำนวณหาค่า  $K_{MY}$  ที่ทำให้เมื่อเติมไทเทรนต์ไปได้ 49.95 ลบ.ซม. แล้วปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ และ pM เปลี่ยนแปลงไปได้ 2.00 หน่วย เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม.)

วิธีทำ เมื่อเติม EDTA ไป 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ายังมี  $[M^{2+}]$  เหลือ

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= \frac{50 \times 0.01 - 49.95 \times 0.01}{99.95} \\ &= 5 \times 10^{-6} \\ \therefore \text{pM} &= 5.30 \end{aligned}$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pM ไป 2.00 หน่วย ( pM = 2.00) แสดงว่า pM ต้องเปลี่ยนไปเป็น 7.30 หรือ  $[M^{2+}] = 5 \times 10^{-8}$  เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไป 50.05 (49.95+0.10 ลบ.ซม.)

$$\begin{aligned} C_T &= \frac{50.05 \times 0.010 - 50.00 \times 0.01}{100.05} \\ &\cong 5 \times 10^{-6} \\ [MY^{2-}] &\cong \frac{50.00 \times 0.01}{100} = 5 \times 10^{-3} \\ K'_{MY} &= \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] C_T} \\ &= \frac{5 \times 10^{-3}}{(5 \times 10^{-8})(5 \times 10^{-6})} \\ &= 2 \times 10^{10} \\ \therefore \text{ค่า } K'_{MY} \text{ หรือ } K_t &= 2 \times 10^{10} \end{aligned}$$

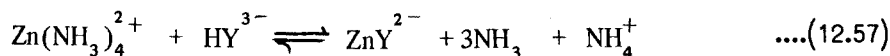
นั่นคือสารตัวอย่าง  $M^{2+}$  ที่ใช้ควรเป็นชนิดที่เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA แล้วมีค่า  $K'_{MY}$  เท่ากับ  $2 \times 10^{10}$  จึงจะทำให้การไทเทรตเกิดได้สมบูรณ์เมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. และมีการเปลี่ยนแปลง pM ถึง 2.00 หน่วย

ให้นักศึกษาลองคำนวณด้วยตนเองในกรณีที่ต้องการให้  $\Delta \text{pM} = 1.00$  หน่วย คำตอบที่ได้คือ  $K'_{MY} = 2 \times 10^9$

## 2) ผลของการเติมตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย (Effect of auxiliary

complexing agents)

ในการไทเทรตโลหะด้วย EDTA นอกจากต้องมีการบัฟเฟอร์สารละลายให้มี pH ตามต้องการ ในบางครั้งจะต้องเติมรีเอเจนต์ที่สามารถทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วยขึ้นก่อนด้วย ซึ่งเติมเข้าไปเพื่อเป็นตัวช่วยไม่ให้โลหะที่ต้องการหาปริมาณเกิดตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออน ถ้าการไทเทรตนั้นต้องการ pH ที่เป็นเบส เช่น ในการไทเทรตหาปริมาณของ Zn จำเป็นต้องทำในสารละลายที่มีปริมาณ  $\text{NH}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  อยู่สูง ทั้งนี้เพื่อเป็นการบัฟเฟอร์สารละลาย และยังเป็นการช่วยไม่ให้ Zn ตกตะกอนเป็น  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  เพราะ Zn จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{NH}_3$  ได้อะมีนคอมเพลกซ์ที่อยู่ตัว และหลังจากนั้นจึงถูกไทเทรตด้วย EDTA



จากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า ไม่ได้ขึ้นอยู่กับ  $[\text{H}^+]$  เพียงอย่างเดียวยังขึ้นอยู่กับ  $[\text{NH}_3]$  ด้วย จึงต้องมีเทอมความเข้มข้นของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{NH}_3$  เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

ให้  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  คือเศษส่วนของ  $\text{Zn}^{2+}$  ที่มีอยู่ในสารละลายและ  $C_M$  คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของ  $\text{Zn}^{2+}$  ทุกรูปที่ยังไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad \dots(12.58)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_M} \quad \dots(12.59)$$

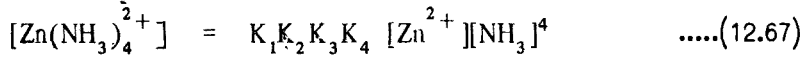
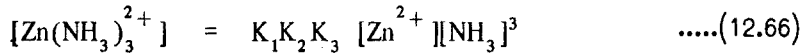
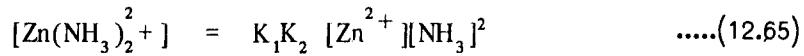
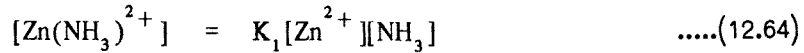
$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \quad \dots(12.60)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \quad \dots(12.61)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \quad \dots(12.62)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} \quad \dots(12.63)$$

หาค่า  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  ต่าง ๆ ในเทอมของค่า K แล้วแทนค่าเพื่อหาค่า  $C_M$  จากนั้นแทนค่าลงในสมการของ  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  ได้ผลดังนี้



$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] (1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4) \quad (12.68)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad \dots(12.69)$$

เทอมค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข สำหรับ Zn(II) กับ EDTA ในสารละลายของระบบแอมโมเนีย-แอมโมเนียมคลอไรด์ คือ

$$K_{\text{ZnY}}'' = K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} \times \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_T} \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_M} \quad (12.70)$$

$$= \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_T \cdot C_M} \quad \dots(12.71)$$

$K_{\text{ZnY}}''$  เป็นค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขตัวใหม่ที่ขึ้นกับ pH และความเข้มข้นของแอมโมเนีย

**ตัวอย่างที่ 12.3** จงคำนวณหา pZn ของสารละลายที่เตรียมโดยการผสม 0, 40.0, 50.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F EDTA กับ 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F  $\text{Zn}^{2+}$  โดยสมมุติว่าสารละลายของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ EDTA ที่ผสมกันนี้อยู่ในสารละลายของ 0.100 F  $\text{NH}_3$  และ 0.176 F  $\text{NH}_4\text{Cl}$  โดยมี pH ที่คงที่เท่ากับ 9.0 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Zn- $\text{NH}_3$  คือ

$$K_1 = 1.9 \times 10^2, K_1 K_2 = 4.2 \times 10^4, K_1 K_2 K_3 = 1.04 \times 10^7 \text{ และ } K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.14 \times 10^9$$

**วิธีทำ**

1) การคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข ค่า  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  สามารถคำนวณได้จากสมการ (12.69) โดยแทนค่า  $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ F}$  และแทนค่า  $K_1, K_2, K_3$  และ  $K_4$  ลงในสมการจะได้

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1.04 \times 10^4 + 1.14 \times 10^5} = 8.0 \times 10^{-6}$$

ค่า  $\alpha_4$  ที่  $\text{pH} = 9$  ตามตารางที่ 12.7 มีค่าเท่ากับ  $5.2 \times 10^{-2}$

$$\begin{aligned} \therefore K_{\text{ZnY}^{2-}}^{\text{II}} &= K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= 3.2 \times 10^{16} \times 5.2 \times 10^{-2} \times 8.0 \times 10^{-6} \\ &= 1.33 \times 10^{10} \end{aligned}$$

2) การคำนวณหา  $\text{pZn}$  ที่จุดเริ่มต้นเมื่อยังไม่เติม EDTA

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}} &= \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_M} \\ C_M &= 0.00100 \text{ F} \\ \alpha_{\text{Zn}^{2+}} &= 8.0 \times 10^{-6} \\ \therefore [\text{Zn}^{2+}] &= 0.00100 \times 8.0 \times 10^{-6} \\ &= 8.0 \times 10^{-9} \\ \text{pZn} &= 8.1 \end{aligned}$$

3) การคำนวณหา  $\text{pZn}$  หลังจากเติม 40.0 ลบ.ซม. ของ EDTA ปริมาณของ Zn สปีชีส์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับ EDTA มีเหลืออยู่  $= C_M$

$$\begin{aligned} C_M &\approx \frac{50.0 \times 0.00100 - 40.0 \times 0.00100}{90.0} \\ &= 1.11 \times 10^{-4} \\ [\text{Zn}^{2+}] &= C_M \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (1.11 \times 10^{-4})(8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 8.9 \times 10^{-10} \\ \text{pZn} &= 9.05 \end{aligned}$$

4) การคำนวณหา  $\text{pZn}$  หลังจากเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ EDTA (ที่จุดสมมูล)

ปริมาณของ  $\text{ZnY}^{2-}$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ  $\frac{0.00100 \times 50.00}{100} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ F}$

และความเข้มข้นของ  $Zn^{2+}$  ที่ไม่ได้รวมกับ EDTA จะมีค่าเท่ากับ EDTA ที่ไม่ได้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (ได้มาจากการแตกตัวของ  $ZnY^{2-}$ )

$$\therefore C_M = C_T$$

$$[ZnY^{2-}] = 5.00 \times 10^{-4} - C_M \cong 5.00 \times 10^{-4}$$

แทนค่าลงในสมการ (12.71) หน้า 488

$$\begin{aligned} K''_{ZnY^{2-}} &= 1.33 \times 10^{10} = \frac{5.00 \times 10^{-4}}{C_M^2} \\ C_M &= 1.94 \times 10^{-7} \\ [Zn^{2+}] &= C_M \alpha_{Zn^{2+}} = (1.94 \times 10^{-7}) (8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 1.55 \times 10^{-12} \\ pZn &= 11.81 \end{aligned}$$

5) การคำนวณหา pZn หลังจากเติม 60.0 ลบ.ซม. ของ EDTA สารละลายจะมี EDTA มากเกินพอ

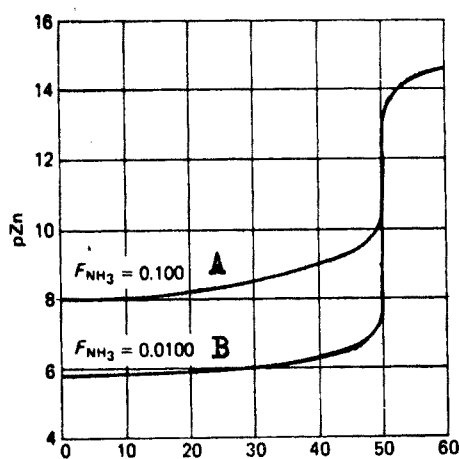
$$\begin{aligned} C_{EDTA} = C_T &= \frac{60.0 \times 0.00100 - 50.0 \times 0.00100}{110} \\ &= 9.1 \times 10^{-5} \\ [ZnY^{2-}] &= \frac{50.0 \times 0.00100}{110} \\ &= 4.55 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

แทนค่าลงในสมการ 12.71 หน้า 488

$$\begin{aligned} K''_{ZnY^{2-}} &= 1.33 \times 10^{10} = \frac{4.55 \times 10^{-4}}{C_M \times 9.1 \times 10^{-5}} \\ C_M &= \frac{4.55 \times 10^{-4}}{(1.33 \times 10^{10}) (9.1 \times 10^{-5})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 3.76 \times 10^{-10} \\
 [\text{Zn}^{2+}] &= C_M \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (3.76 \times 10^{-10}) (8.0 \times 10^{-6}) \\
 &= 3.01 \times 10^{-15} \\
 \text{pZn} &= 14.52
 \end{aligned}$$

เมื่อนำค่า pZn ที่คำนวณได้มาสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตจะได้กราฟที่มีลักษณะดังแสดงในรูป 12.7



ปริมาตร 0.0010 F EDTA (cm<sup>3</sup>)

รูปที่ 12.7 ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียที่มีต่อการไทเทรต 0.0010 F Zn<sup>2+</sup> ด้วย 0.00100 F EDTA

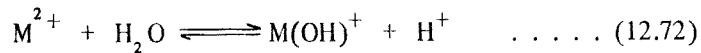
ตามรูปที่ 12.7 นี้แสดง 2 เคอร์ฟตามทฤษฎีของการไทเทรต Zn (II) ด้วย EDTA ที่ pH 9.0 เคอร์ฟ A เป็นการไทเทรตในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> = 0.100 F ส่วน B มีความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> = 0.0100 F จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย NH<sub>3</sub> ที่มีความเข้มข้นต่างกัน ช่วงของการเปลี่ยนแปลง pZn ที่จุดสมมูลก็จะต่างกันด้วย ถ้าความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> มีค่าน้อยจะทำให้การเปลี่ยนแปลง pZn ที่จุดสมมูลเปลี่ยนไปได้มากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> มาก ดังนั้นในการไทเทรตควรใช้ความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ให้น้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยที่ปริมาณที่ใช้นั้นจะต้องเพียงพอที่จะป้องกันไม่ให้ Zn เกิดไฮดรอกไซด์ได้ ในช่วงที่เกินจุดสมมูลจะเห็นได้ว่า  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  ไม่มีผลต่อ pZn



เพราะลักษณะเคอร์ฟที่ได้จะเป็นเส้นเดียวกัน ซึ่งตรงกันข้ามกับผลของ pH ซึ่งจะมีผลต่อเคอร์ฟเมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูลดังแสดงไว้ในรูปที่ 12.4

### 3) ผลของการแยกสลายด้วยน้ำ (Effect of hydrolysis)

ไอออนของโลหะหลายตัวที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้ดีพอ ๆ กับเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA การแยกสลายด้วยน้ำจะเกิดมากขึ้นเมื่อ pH สูงขึ้นเพราะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวามือ



การแยกสลายด้วยน้ำทำให้เกิดตะกอนของโลหะไฮดรอกไซด์ขึ้น ซึ่งทำให้การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง  $M^{2+}$  กับ EDTA ช้าลง ปกติไม่สามารถคำนวณผลที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำได้ถูกต้องแต่จะได้ผลจากประสบการณ์ของผู้ทำการทดลองที่จะตัดสินใจว่าควรใช้ pH ในการไทเทรตสูงเท่าไร จึงจะทำให้ไม่เกิดตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ขึ้น ค่าผลคูณของการละลายของตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ช่วยทำให้พิจารณาได้ว่าเมื่อไรตะกอนจึงจะสามารถเกิดขึ้นได้

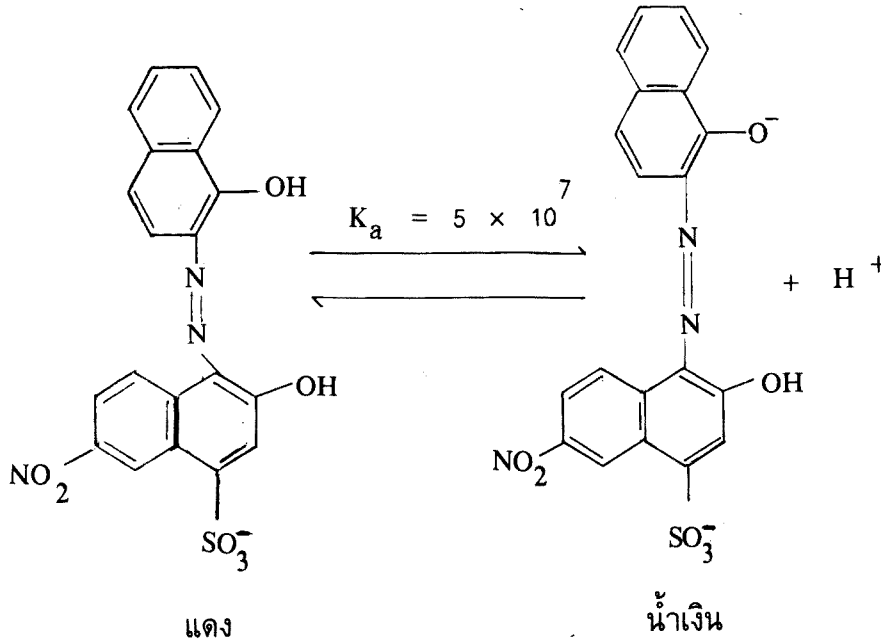
บางครั้งการตกตะกอนก็มีประโยชน์ในการทำให้ไม่เกิดการรบกวนในการไทเทรตเช่นที่ pH 10 ทั้ง  $Ca^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  สามารถถูกไทเทรตได้ด้วย EDTA แต่ถ้าเพิ่ม pH ให้มากกว่า 12 จะเกิดตะกอน  $Mg(OH)_2$  ขึ้น  $Ca^{2+}$  จึงถูกไทเทรตเพียงตัวเดียวโดยที่  $Mg^{2+}$  ไม่รบกวนการไทเทรตแต่อย่างใด

### อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตโดยใช้ EDTA

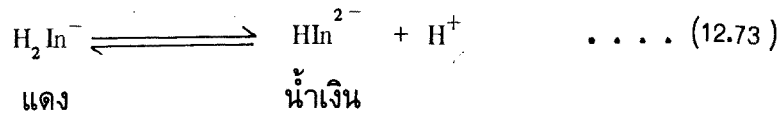
อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติสำหรับการไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA เป็นพวกสีย้อมทางอินทรีย์ที่สามารถเกิดซีเลตคอมเพล็กซ์กับไอออนของโลหะได้ในช่วง pM ต่าง ๆ แล้วแต่ชนิดของโลหะกับชนิดของสีย้อม ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะต้องมีความเข้มข้นของสีที่ตาของคนสามารถมองเห็นได้ในช่วงของความเข้มข้นเพียง  $10^{-6}$  ถึง  $10^{-7}$  M เท่านั้น

ปกติอินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้กับการไทเทรตนี้เป็นพวกสีย้อม (dye) ที่มีพันธะ (bond) กับโปรตอนด้วย ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติแบบเดียวกับอินดิเคเตอร์ของกรด-เบส คือถ้ามีการเปลี่ยนแปลง pH จะทำให้สีของอินดิเคเตอร์เปลี่ยนไปได้เหมือน ๆ กับการเปลี่ยนแปลง pM เมื่อยังไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะสีของอินดิเคเตอร์จะต่างจากสีที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่ใช้กันมากได้แก่ อีริโอโครมแบล็ค-ที (Eriochrom

black-T) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังแสดงข้างล่างนี้ ในสารละลายที่มี pH ต่างกัน อินดิเคเตอร์จะเกิดสมดุลของกรด-เบสได้ดังนี้

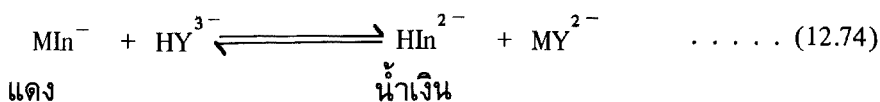


อินดิเคเตอร์เมื่ออยู่ในรูปของกรดมีสีแดง แต่เมื่อมีการสูญเสียโปรตอนจากกลุ่มฟีโนลิกไฮดรอกไซด์ (phenolic-OH group) จะทำให้เกิดเป็นสีน้ำเงิน และเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ  $M^{n+}$  โดยที่โลหะ  $M^{n+}$  รับผิดชอบอิเล็กตรอนจากออกซิเจนของฟีโนลิกไฮดรอกไซด์ จะได้สารประกอบเชิงซ้อนเป็นสีแดง ถ้าให้สัญลักษณ์ย่อของอินดิเคเตอร์ในรูปของกรดเป็น  $H_2In^-$  นั่นคือ



ทั้งสองสปีชีส์  $H_2In^-$  และ  $HIn^{2-}$  จะมีอยู่มากในสารละลายตามค่าสมดุลของปฏิกิริยา สารละลายมี pH สูง ๆ  $HIn^{2-}$  จะแตกตัวให้  $In^{3-}$  ซึ่งมีสีส้มและมีค่า  $pK_a = 11.6$

สารประกอบ  $M-In^-$  โดยปกติจะมีสีแดงที่ pH 7 หรือสูงกว่านี้เล็กน้อย ที่จุดยุติจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังนี้

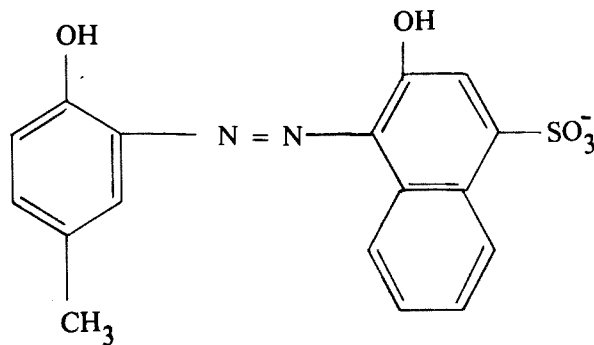


การไทเทรตนี้ควรให้มี pH อยู่ในช่วง 8-10 เพราะในช่วงนี้ทำให้อินดิเคเตอร์อยู่ในรูป  $HIn^{2-}$  ที่มีสีน้ำเงิน

อีริโอโครมแบล็ค-ที สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีแดง กับไอออนของโลหะ ได้มากกว่า 24 ตัว แต่จะมีโลหะไม่กี่ตัวที่สามารถให้ผลิตภัณฑ์เสถียรที่จุดยุติได้ ในการไทเทรตไอออนของโลหะกับ EDTA นั้นค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $M-In^-$  ควรจะน้อยกว่าค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $M-EDTA$  10 เท่า

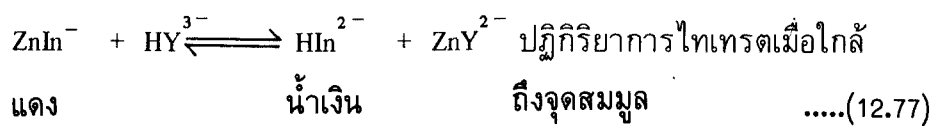
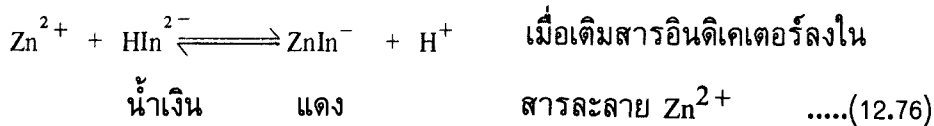
$$K_{MIn} \leq \frac{1}{10} K_{MY} \quad \dots \dots (12.75)$$

อินดิเคเตอร์อีริโอโครมแบล็ค-ที เมื่อเตรียมเป็นสารละลายแล้ว มีข้อเสียคือ สลายตัวได้ง่ายเมื่อตั้งทิ้งไว้ คาลมาไจท์ (calmagite) จะเป็นอินดิเคเตอร์ที่มีคุณสมบัติคล้ายกับ อีริโอโครมแบล็ค-ที และสูตรโครงสร้างคล้ายกันด้วย แต่มีข้อดีกว่าคือ ไม่สลายตัวง่าย



สูตรโครงสร้างของคาลมาไจท์

อีริโอโครมแบล็ค-ที เหมาะสมมากในการใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตหาปริมาณ  $Zn^{2+}$  ด้วย EDTA โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ของแอมโมเนียที่มี pH = 9 เพราะค่าสมดุลของปฏิกิริยาระหว่าง  $Zn^{2+}$  กับอินดิเคเตอร์มีค่าประมาณ 22



จาก (1276)

$$\frac{[\text{ZnIn}^-][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HIn}^{2-}]} = 22$$

หรือ

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{ZnIn}^-][\text{H}^+]}{22[\text{HIn}^{2-}]}$$

ที่จุดยุติเมื่อต้องการเห็นสีของ  $\text{HIn}^{2-}$  อัตราส่วนของ  $[\text{ZnIn}^-]/[\text{HIn}^{2-}]$  ต้องมีค่าประมาณ  $1/10$  ที่  $\text{pH} = 9$

$$\therefore [\text{Zn}^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-9}}{22 \times 10}$$

$$= 5 \times 10^{-12}$$

$$\text{pZn} = 11.3$$

จะเห็นว่าจุดที่เราสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์เป็นจุดที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Zn}^{2+}$  เหลือเพียง  $5 \times 10^{-12} \text{M}$  เท่านั้น การไทเทรตที่มีความเข้มข้นของสารตัวที่สนใจเหลืออยู่เพียง  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  ก็ถือได้ว่าการไทเทรตนั้นสมบูรณ์ แสดงว่าการใช้วิธีไอโครมเบลลิก-ที สำหรับการไทเทรต  $\text{Zn}^{2+}$  จะได้ผลถูกต้องมาก

### เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

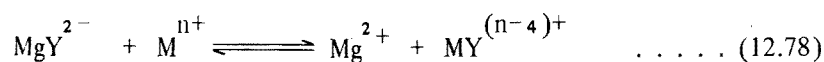
(Techniques of Complexometric Titrations)

วิธีการของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้ EDTA มีอยู่ 4 วิธีคือ

1) การไทเทรตโดยตรง (Direct titration) เป็นวิธีการไทเทรตโลหะกับ EDTA โดยตรงซึ่งโลหะต้องสามารถทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างรวดเร็ว และมีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ เมื่อถึงจุดสมมูล โดยปกติวิธีการนี้ต้องมีการควบคุม pH และการเติมตัวทำให้เกิดคอมเพล็กซ์ช่วย เพื่อป้องกันการตกตะกอนเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ วิธีการของการไทเทรตโดยตรง สามารถวิเคราะห์ได้กับโลหะต่อไปนี้ อะลูมิเนียม, แบเรียม, บิสมัท, แคลเซียม, แคลเซียม, ซีเรียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, แกลเลียม, อินเดียม, เหล็ก, ตะกั่ว, แมกนีเซียม, แมงกานีส, ปรอท, นิกเกิล, สแกนเดียม, สทรอนเชียม, แทเลียม, ทอเรียม, สังกะสี และเซอร์โคเนียม

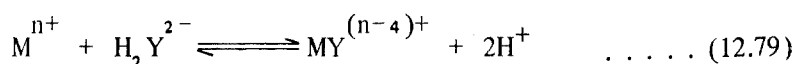
2) การไทเทรตย้อนกลับ (Back titration) มีโลหะบางตัวที่ทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้ช้า หรือสามารถเกิดตะกอนได้ถ้าไทเทรตโดยวิธีตรง หรือในการไทเทรตโดยวิธีตรงไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ วิธีการไทเทรตย้อนกลับจะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้ วิธีการไทเทรตย้อนกลับจะใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มากเกินไป และทราบปริมาณที่แน่นอนเติมลงในสารละลายตัวอย่าง แล้วไทเทรต EDTA ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน  $Zn^{2+}$  หรือ  $Mg^{2+}$  โดยใช้อีโรโครมแบล็ค-ที เป็นอินดิเคเตอร์ วิธีการนี้จะใช้ได้เมื่อ M-EDTA ของสารตัวอย่างเสถียรกว่า Mg-EDTA หรือ Zn-EDTA วิธีการไทเทรตย้อนกลับสามารถวิเคราะห์โลหะดังต่อไปนี้ นิกเกิล, อะลูมิเนียม, โคบอลต์, ตะกั่ว, แมงกานีส, พรอท และแคลเซียม

3) การไทเทรตแบบแทนที่ (Displacement titration) วิธีการนี้จะเติมสารละลายของคอมเพล็กซ์ Mg-EDTA หรือ Zn-EDTA ลงในสารละลายตัวอย่างที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ Mg-EDTA จะเสถียรน้อยกว่า metal-EDTA ดังนั้นเมื่อเติม Mg-EDTA ลงไปในสารละลายของไอออนของโลหะจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ขึ้น



เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้วจึงไทเทรต  $Mg^{2+}$  ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA วิธีการนี้ เหมาะสำหรับการไทเทรตที่หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมโดยตรงไม่ได้

4.) การไทเทรตด้วยเบส (Alkalimetric titration) เพราะว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ  $M^{n+}$  กับ EDTA ทำให้เกิดไฮโดรเจนไอออนได้



ปริมาณของ  $H^+$  ที่เกิดขึ้นจะสมมูลกับ  $M^{n+}$  โดยถ้ามี  $M^{n+}$  1 โมล สามารถให้  $H^+$  ได้ 2 โมล ซึ่ง  $H^+$  ที่เกิดขึ้นนี้สามารถไทเทรตหาปริมาณได้โดยใช้สารละลายมาตรฐานเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีการนี้ต้องแน่ใจว่าในสารละลายไม่มีสารบัฟเฟอร์ผสมอยู่

**ความสามารถในการเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน- (Selectivity in complexometric titration)**

ตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นว่า EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้ทุกตัว ดังนั้นถ้ามีสารละลายผสมของโลหะอยู่หลาย ๆ ตัว แล้วต้องการวิเคราะห์เพียงตัวใดตัวหนึ่ง จะมีวิธีการที่ทำให้เกิดการเลือกไทเทรตเฉพาะตัวที่สนใจได้ (selectivity) ดังต่อไปนี้

1) **วิธีการแยกทางเคมี (Chemical separation)** โดยการใช้วิธีการทางเคมีแยกเอาสปีชีส์ตัวที่สนใจออกมาจากสารตัวอย่าง วิธีการที่ใช้มีดังต่อไปนี้คือ วิธีการตกตะกอน, การสกัด และโครมาโทกราฟี วิธีการเหล่านี้นักศึกษาจะได้ศึกษารายละเอียดในกระบวนการของวิชาเคมีวิเคราะห์ขั้นสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคนี้เข้ามาช่วยในการวิเคราะห์ก็ยังมีข้อเสียอยู่บ้างคือ อาจแยกออกได้ไม่สมบูรณ์ หรือในบางกรณีต้องผ่านขั้นตอนทางเคมีหลายขั้นตอน เพื่อเปลี่ยนสปีชีส์ที่สนใจให้อยู่ในรูปที่สามารถไทเทรตได้ อาจทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้มาก

2) **ควบคุมความเป็นกรด (Control of acidity)** ตามที่ได้กล่าวรายละเอียดถึงอิทธิพลของ pH ที่มีต่อไอออนของโลหะในการไทเทรตมาแล้วข้างต้น จะเห็นได้ว่าถ้ามีโลหะหลายตัวผสมกันอยู่ และแต่ละตัวสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ที่เสถียรได้ที่ pH ต่าง ๆ กัน ก็จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะที่สนใจได้โดยการควบคุม pH ลองพิจารณาการวิเคราะห์หาปริมาณของนิกเกิล (II) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของแอมโมเนีย = 1F และ pH = 10 ค่าคงที่มีเงื่อนไขของ  $\text{Ni-EDTA}$  ( $K''_{\text{NiY}^{2-}}$ ) =  $1.72 \times 10^8$  แสดงว่า  $\text{Ni}^{2+}$  สามารถวิเคราะห์ได้ถูกต้องโดยการไทเทรตกับ EDTA ที่ pH นี้ แต่ถ้าในสารละลายตัวอย่างนี้มีแคดไอออนพวกแอลคาไลน์เอิร์ท เช่น แมกนีเซียม, แคลเซียม, สทรอนเซียม และแบเรียม ผสมอยู่ (ซึ่งสปีชีส์เหล่านี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับแอมโมเนีย) จะถูกไทเทรตร่วมด้วยกับ  $\text{Ni}^{2+}$  เพราะว่าที่ pH = 10 แคดไอออนเหล่านี้จะมีค่าคงที่มีเงื่อนไขเท่ากับ  $1.77 \times 10^8$ ,  $1.77 \times 10^{10}$ ,  $1.41 \times 10^8$  และ  $2.23 \times 10^7$  ตามลำดับ ในการวิเคราะห์สามารถแก้ไขไม่ให้แคดไอออนที่เป็นตัวรบกวนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้โดยการทำให้สารละลายตัวอย่างมี pH = 5 โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ของกรดแอสติติก-แอสติเทต เมื่อคำนวณหาค่าคงที่มีเงื่อนไขของการเกิดคอมเพลกซ์ระหว่าง EDTA กับนิกเกิล, แมกนีเซียม, แคลเซียม, สทรอนเซียม และแบเรียม ที่ pH 5 จะได้อัตราเท่ากับ  $1.41 \times 10^{12}$ , 177,  $1.77 \times 10^4$ , 141 และ 22.3 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่านิกเกิลจะมีค่าคงที่มีเงื่อนไขมากกว่าโลหะตัวอื่น ๆ หลายเท่า ดังนั้น EDTA ทำปฏิกิริยากับนิกเกิลก่อนตัวอื่น ๆ จะเห็นได้ว่าวิธีการควบคุม pH นี้จะช่วยขจัดการรบกวนจากแคดไอออนตัวอื่น ๆ ได้เป็นอย่างดี

โดยเหตุผลอันเดียวกันนี้โลหะตัวอื่น ๆ เช่น อะลูมิเนียม, แคดเมียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, ตะกั่ว, แมงกานีส และสังกะสี สามารถวิเคราะห์หาปริมาณในสารละลายที่มีพวกแอลคาไลน์เอิร์ท ผสมอยู่ได้โดยการไทเทรตที่ pH = 5 เช่นกัน ถ้าเป็นโลหะพวกไตรวาเลนต์

และเทอร์วาเลนซ์สปีซีส์ เช่น บิสมัท (III), อินเดียม (III), เหล็ก (III), สแกนเดียม (III), ทอเรียม (IV), ยูเรเนียม (IV) หรือวาเนเดียม (III) สามารถวิเคราะห์ได้ถ้าในสารละลาย มีสิ่งรบกวนพวกไดวาเลนซ์ของโลหะหนักผสมอยู่โดยใช้ pH 1-2

3) การใช้มาสกิงเอเจนต์ (Use of masking agent) นิกเกิล (II) สามารถไทเทรตกับ EDTA ถ้ามีพวกแอลคาไลน์เอิร์ทผสมอยู่ได้ถ้าควบคุม pH ให้เหมาะสมแต่การควบคุม pH ไม่สามารถใช้ได้กับการวิเคราะห์แมงกานีส (II) ที่มีไดวาเลนซ์ของโลหะหนักตัวอื่น เช่น แคดเมียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, พรอท, นิกเกิล และสังกะสี ปนอยู่ แต่สามารถทำให้เกิดความสามารถในการเลือกไทเทรตได้โดยใช้มาสกิงเอเจนต์ ซึ่งเป็นสารที่เมื่อเติมลงไปแล้วจะป้องกันไม่ให้แคดไอออนที่เป็นตัวรบกวนทำปฏิกิริยากับ EDTA ไซยาไนต์ไอออนเป็นมาสกิงเอเจนต์ ที่ใช้กันมากที่สุดในการวิเคราะห์หาปริมาณแมงกานีส (II) เพราะแคดไอออนตัวอื่นจะเกิดไซยาโนคอมเพลกซ์ที่เสถียรเช่น  $Cd(CN)_4^{2-}$ ,  $Co(CN)_6^{4-}$ ,  $Cu(CN)_3^-$ ,  $Hg(CN)_4^{2-}$ ,  $Ni(CN)_4^{2-}$  และ  $Zn(CN)_4^{2-}$  ซึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยากับไทเทรนต์ EDTA ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์หาปริมาณแมงกานีส (II) จะต้องเติมโพแทสเซียมไซยาไนต์เป็นมาสกิงเอเจนต์เติมโพแทสเซียมทาทเรตเป็นตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของแมงกานีส (II) ไฮดรอกไซด์ ให้เติมกรดแอสโคบิก (เป็นตัวรีดิวซ์) เพื่อป้องกันการออกซิไดส์ของอากาศทำให้แมงกานีส (II) กลายเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ และเติมแอมโมเนีย-แอมโมเนียคลอไรด์เป็นบัฟเฟอร์ทำให้สารละลายมี pH = 10 และในการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน EDTA ควรทำที่อุณหภูมิ 70° ถึง 80 °C

**ตารางที่ 12.5** มาสกิงเอเจนต์บางตัวที่ใช้ในการไทเทรตด้วย EDTA

**มาสกิงเอเจนต์**

ไซยาไนต์, $CN^-$	ก) ใช้ในการไทเทรตตะกั่วในสารละลายแอมโมเนียคอลลทาร์เทรต ที่มี Cu หรือ Co เป็นสิ่งรบกวน ข) ไทเทรต Ca ที่ pH 10 ที่มีไดวาเลนซ์ของโลหะหนัก ค) ไทเทรต In ในสารละลายแอมโมเนียคอลลทาร์เทรต ที่มี Cd, Co, Cu, Hg, Ni และ Zn ปนอยู่
ไตรเอทานอลามีน $N(CH_2CH_2OH)_3$	ก) ไทเทรต Ni ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al, Fe และ Mn ปนอยู่ซึ่งจะถูกมาสกิงเป็นไตรเอทานอลามีนคอมเพลกซ์

ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

---

มาตักิงเอเจนต์

---

- ข) ไทเทรต Mg ในสารละลายแอมโมเนียที่มี pH 10 และมี Al ปนอยู่
- ค) ไทเทรต Zn หรือ Cd ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al ปนอยู่
- ฟลูออไรด์,  $F^-$  ก) ไทเทรต Zn ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al ปน ซึ่งจะถูกละลายเป็น  $AlF_6^{3-}$  หรือมี Mg และ Ca ปนอยู่
- ข) ไทเทรต Ga ในกรดแกลเลียมแอซีติก ที่ pH 2.8 เมื่อมี Al ปนอยู่
- 2, 3 ไดเมอร์แคปโต โพรพานอล ก) ไทเทรต Mg ในสารละลายแอมโมเนียที่มี Bi, Cd, Cu, Hg และ Pb ปนอยู่
- CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> ข) ไทเทรต Th ที่ pH 3 ในสารละลายที่มี Bi และ Pb ปนอยู่  
|     |     |  
OH   SH   SH
-



## แบบฝึกหัดบทที่ 12

- 1) อธิบายความของคำต่อไปนี้
  - 1) complex
  - 2) chelate complex
  - 3) ligand
  - 4) labile complex
  - 5) masking agent
- 2) ทำไมจึงทำการไทเทรต  $\text{Cu}^{2+}$  ด้วยแอมโมเนียไม่ได้ แต่ทำการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Hg}^{2+}$  ได้
- 3) สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 0.4206 กรัม นำมาละลายด้วย  $\text{HCl}$  แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม. ปรากฏว่าสารละลายนี้ 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย EDTA จำนวน 38.84 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA และคำนวณว่าต้องใช้  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 372.2) จำนวนกี่กรัมเพื่อเตรียมเป็นสารละลาย EDTA นี้จำนวน 1 ลบ.ดม.  
ตอบ 0.01082, 4.027
- 4) สารตัวอย่างน้ำจำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 12.24 ลบ.ซม. ของสารละลาย EDTA ในโจทย์ข้อ 3 จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำในหน่วย ppm ของ  $\text{CaCO}_3$
- 5)  $\text{MgCO}_3$  ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA มีค่าเท่ากับ  $1.240 \text{ mg/cm}^3$  จงคำนวณ
  - a) ความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของสารละลาย EDTA
  - b)  $\text{CaCO}_3$  ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA นี้  
ตอบ a) 0.0147, b) 1.472
- 6) (12.1) น้ำในแม่น้ำจำนวน 50.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 25.33 ลบ.ซม. ของ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งสารละลาย  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  มีคลอไรด์ไตเตอร์เท่ากับ  $0.150 \text{ mg/cm}^3$  จงคำนวณหาความเข้มข้นของคลอไรด์ในแม่น้ำเป็น ppm  
ตอบ 76.00 ppm
- 7) (12.2) สารตัวอย่างแร่เงินหนัก 7.25 กรัม เมื่อแยกมลทินออกไปแล้วทำสารละลายให้เจือจางเป็น 500 ลบ.ซม. เมื่อนำมาไทเทรตสารละลายผสมของ 0.0980 กรัม ของ  $\text{NaCN}$ , 0.050 กรัมของ  $\text{KI}$  และ 7.5 มิลลิโมลของ  $\text{NH}_3$  ปรากฏว่าใช้สารละลายตัวอย่าง = 37.5 ลบ.ซม. จึงจะถึงจุดยุติของ  $\text{AgI}$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในแร่  
ตอบ 19.8%
- 8) สารตัวอย่าง  $\text{NaCN}$  หนัก 0.6250 กรัม เมื่อนำละลายน้ำแล้วเติมแอมโมเนียเข้มข้นกับ

KI เล็กน้อย แล้วนำมาไทเทรตกับ 0.1033 M AgNO<sub>3</sub> ปรากฏว่าใช้ AgNO<sub>3</sub> ไปเท่ากับ 24.32 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCN ในสารตัวอย่าง

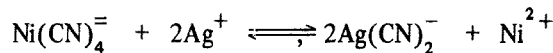
ตอบ 39.40

9) สารตัวอย่างหนัก 0.4340 กรัม ประกอบด้วย NaCN และ KCN เท่านั้นทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1022 M AgNO<sub>3</sub> จำนวน 38.42 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ CN<sup>-</sup> ในสารตัวอย่าง

10) (12.3) สารตัวอย่างของน้ำประปา 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ EDTA ที่มี CaCO<sub>3</sub> ไตเตอร์เท่ากับ 1.05 mg/cm<sup>3</sup> จำนวน 20.4 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำทั้งหมดในเทอมของ CaCO<sub>3</sub> เป็น ppm

ตอบ 428 ppm

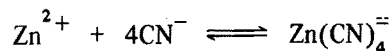
11) (12.4) สารตัวอย่างเงินไอออนจำนวน 25.0 ลบ.ซม. ถูกเปลี่ยนให้เป็น dicyanoargentate (I) ion โดยการเติม 0.0800 F Ni(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup> จำนวน 30.0 ลบ.ซม.



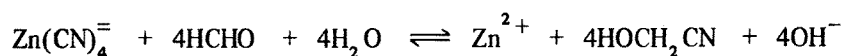
Ni<sup>2+</sup> ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างบนเมื่อนำมาไทเทรตกับ 0.0240 F EDTA ปรากฏว่าใช้ EDTA = 43.7 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของเงินในสารตัวอย่าง

ตอบ 0.0839 F

12) (12.5) สารตัวอย่าง 0.408 กรัม ประกอบด้วยตะกั่ว, แมกนีเซียม และสังกะสี เมื่อนำมาละลาย และทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นดังนี้



นำสารละลายนี้มาทำการไทเทรตตะกั่วกับแมกนีเซียมจะใช้ 42.4 ลบ.ซม. ของ 0.0206 F EDTA เสร็จแล้วเติม BAL (2,3-dimercaptopropanol) ลงไปตะกั่วจะถูกดึงมาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ EDTA ถูกปล่อยเป็นอิสระไทเทรต EDTA ที่ถูกปล่อยจากตะกั่วด้วยสารละลาย 0.00765 F แมกนีเซียม ปรากฏว่าใช้สารละลายแมกนีเซียมไปเท่ากับ 19.3 ลบ.ซม. ตอนสุดท้ายเติมฟอร์มาลดีไฮด์ลงไปเพื่อดึงสังกะสีออกจาก Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ดังนี้



Zn<sup>2+</sup> ที่ถูกปล่อยออกมาจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.0206 F EDTA จา

นวน 28.6 ลบ.ชม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโลหะทั้งสามในสารตัวอย่าง

ตอบ Pb 7.51%, Zn 9.44%, Mg 4.29%

13) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Zn(NH_3)_2^{2+}$  และ  $Zn(NH_3)_3^{2+}$  ที่สมดุลของสารที่เกิดจากการผสม 10.0 ลบ.ชม. ของ 0.00200 F  $Zn(NO_3)_2$  กับ 40.0 ลบ.ชม. ของ 0.200 F  $NH_3$

$$\text{ตอบ } Zn(NH_3)_2^{2+} = 7.85 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}$$

14) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ของเงิน [ $Ag^+$ ,  $Ag(NH_3)^+$ , และ  $Ag(NH_3)_2^+$ ] ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.400 F  $NH_3$  และความเข้มข้นรวมของเงินทุกสปีชีส์เท่ากับ 0.00300 M

$$\text{ตอบ } Ag^+ = 1.19 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$Ag(NH_3)^+ = 1.10 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ = 0.00300 \text{ M}$$

15) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสปีชีส์  $Cu(NH_3)^{2+}$ ,  $Cu(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Cu(NH_3)_3^{2+}$  และ  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $Cu^{2+}$  เท่ากับ  $1.50 \times 10^{-4}$  F และ  $NH_3$  เท่ากับ  $2.50 \times 10^{-3}$  F ที่สมดุล

$$\text{ตอบ } Cu(NH_3)^{2+} = 7.65 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$Cu(NH_3)_2^{2+} = 0.0895 \text{ F}$$

$$Cu(NH_3)_3^{2+} = 0.246 \text{ F}$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} = 0.123 \text{ F}$$

17) จงคำนวณหาความเข้มข้นของแมกนีเซียมที่ไม่ได้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ในสารละลายที่เกิดจากการผสมของ 0.200 F EDTA กับ 0.100 F  $Mg(NO_3)_2$  ที่มีปริมาตรเท่ากัน สมมุติให้สารละลายมี pH = 9.00

$$\text{ตอบ } 3.92 \times 10^{-8} \text{ M}$$

18) จงคำนวณหาความเข้มข้นของนิกเกิล (II) ที่ไม่ได้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในสาร

ละลายที่เกิดจากผสม 0.150 F EDTA กับ 0.100 F  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ที่มีปริมาตรเท่ากัน โดย  
บัฟเฟอร์ให้สารละลายมี  $\text{pH} = 10.50$  และสารละลายบัฟเฟอร์ไม่เกิดสารประกอบ  
เชิงซ้อนกับ  $\text{Ni}(\text{II})$

ตอบ  $7.55 \times 10^{-19} \text{ M}$

19) (12.6) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข (conditional constants) ของการเกิดคอมเพลกซ์  
ของ EDTA กับ  $\text{Mn}^{2+}$  ที่

a)  $\text{pH} 6.0$

ตอบ  $1.4 \times 10^9$

b)  $\text{pH} 8.0$

ตอบ  $3.3 \times 10^{11}$

c)  $\text{pH} 10.0$

ตอบ  $2.2 \times 10^{13}$

20. (12.7) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของการเกิดคอมเพลกซ์ของ EDTA กับ  $\text{Sr}^{2+}$   
ที่

a)  $\text{pH} 7.0$

b)  $\text{pH} 9.0$

c)  $\text{pH} 11.0$

21) (12.8) ค่า  $K_f$  ของอะมีนคอมเพลกซ์ ของแคดเมียมคือ 320, 91, 20 และ 6.2 ตามลำดับ  
จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{Cd}^{2+}$  กับ  $\text{Y}^{4-}$  เมื่อ

a)  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.050 F และมี  $\text{pH} 9.0$

ตอบ  $8.1 \times 10^{12}$

b)  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.050 F และมี  $\text{pH} 11.0$

ตอบ  $1.3 \times 10^{14}$

c)  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.50 F และมี  $\text{pH} 9.0$

ตอบ  $5.0 \times 10^9$

d)  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.50 F และมี  $\text{pH} 11.0$

ตอบ  $8.1 \times 10^{10}$

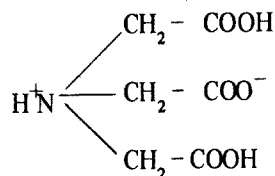
22) จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของ  $\text{Ni}(\text{II})$ -EDTA ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.500  
M แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ กับ 0.500 F  $\text{NH}_3$  อิสระ

ตอบ  $5.62 \times 10^{10}$

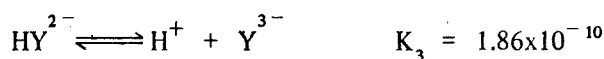
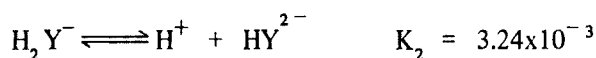
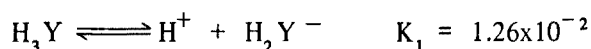
23) a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.010 F ของแคดไอออน  $\text{N}^{2+}$  ถูกไทเทรตกับ 0.010 F EDTA  
จงคำนวณหาค่า  $K_{MY}$  ของการเกิด  $\text{NY}^{2-}$  เมื่อ 49.95 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ ถูก  
เติมลงไปแล้วสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ โดยมีการเปลี่ยนแปลง  $\text{pN}$   
ไป 1.00 หน่วยในการเติมไทแทรนด์เพิ่มขึ้นอีก 0.10 ลบ.ซม.

b) โดยโจทย์ลักษณะเดียวกันแต่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.10 F

24) Nitritotriacetic acid (NTA)



เป็นกรดอ่อนชนิดสามโปรตอน ซึ่งมีค่าคงที่ของการแตกตัวดังนี้



- จงสร้างกราฟที่แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า  $\alpha$  ที่ pH ต่าง ๆ ของ NTA แต่ละสปีชีส์
- pH ในช่วงใดที่ทำให้สปีชีส์  $\text{H}_2\text{Y}^-$  มีมากที่สุดในการละลาย และที่ pH ในช่วงใดที่ทำให้  $\text{HY}^{2-}$  มีมากที่สุด
- จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NTA แต่ละสปีชีส์ในการละลายที่มีความเข้มข้นรวมของ NTA เท่ากับ 0.01500 F และมี pH = 4.12

25)(12.9) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F  $\text{Sr}^{2+}$  กับ 0.02000-F EDTA ในการละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH = 11.0 จำนวน pSr หลังจากเติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทเทรนต์

26)(12.10) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0150 F  $\text{Fe}^{2+}$  กับ 0.0300 F EDTA ในการละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH 7.0 จำนวน pFe หลังจากเติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทเทรนต์

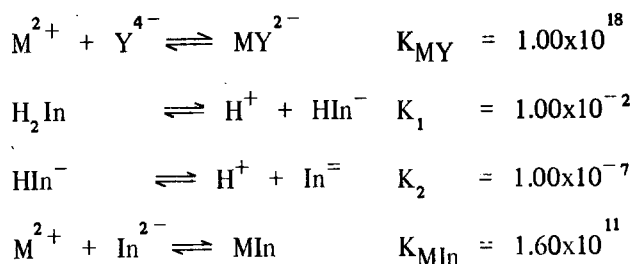
27) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 M Cu(II) ด้วย 0.1000 M EDTA สมมุติว่าในการละลายของทองแดงประกอบด้วย 0.400 F  $\text{NH}_3$  และ 0.200 F  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu(II) กับ  $\text{NH}_3$  เปิดดูได้ในภาคผนวกที่ 8)

28)(12.11) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{Co}^{2+}$  กับ 0.0500 F  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  ในการละลายที่มี pH 9.00 โดยใช้  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  เป็นบัฟเฟอร์ สมมุติว่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_3$  มีค่าคงที่ตลอดการไทเทรต คือเท่ากับ 0.0400 F จงคำนวณหา

pCo หลังจากเติมไทเทรนต์ลงไป 0.00, 5.00, 10.00, 18.00, 20.00, 22.00 และ 30.0  
 ลบ.ชม. ตามลำดับ

29)(12.12) จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ชม. ของ 0.0200 F Ni<sup>2+</sup> กับ 0.0100  
 F Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y ในสารละลายที่มี pH = 10.0 โดยใช้ NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> เป็นบัฟเฟอร์ สมมติว่ามี  
 ความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> = 0.100 M ตลอดการไทเทรต จงคำนวณหาค่า pNi หลังจาก  
 เติมไทเทรนต์ 0.0, 10.0, 25.0, 40.0 50.0, 55.0 และ 60.0 ลบ.ชม. ตามลำดับ

30) สมมติว่าทำการไทเทรตโดยตรงระหว่าง EDTA กับสารละลาย M<sup>2+</sup> ที่เข้มข้น 0.0100  
 M ซึ่งใช้กรดแอสติก-โซเดียมแอสเตต บัฟเฟอร์ให้สารละลายมี pH = 5.00 และใช้  
 อินดิเคเตอร์ H<sub>2</sub>In สมมติว่าทราบค่าต่าง ๆ ดังนี้



และสมมติว่า M<sup>2+</sup> ไม่เกิดเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ และไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน  
 กับแอสเตตไอออนที่ pH 5.00 ถ้าจุดยุติสามารถสังเกตได้เมื่อความเข้มข้นของ MIn  
 กับ อินดิเคเตอร์อิสระทุกรูป (In<sup>=</sup>, HIn<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>In) มีค่าเท่ากัน จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์  
 ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี ให้ปริมาตรเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ  
 50.0 ลบ.ชม. และไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขณะไทเทรต

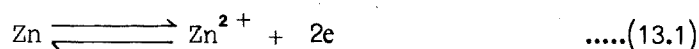
ตอบ + 0.45%

## 13 ทฤษฎีของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน OXIDATION-REDUCTION THEORY

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณทางการวัดปริมาตรได้คืออีกวิธีหนึ่ง และนอกจากนี้ยังเป็นพื้นฐานของการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) ทั้งนี้เพราะในปฏิกิริยารีดอกซ์ มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น เมื่อเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้า (electric current) เข้ามาเกี่ยวข้อง การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณใช้ได้กว้างขวางกว่าวิธีการอื่น ๆ เพราะธาตุ หรือสารประกอบทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ดังนั้นจึงมีการศึกษาค้นคว้า และวิจัยอีกมาก เพื่อคิดค้นหาวิธีการ และเทคนิคต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณ จนทำให้เกิดแขนงวิชาเคมีขึ้นใหม่ เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี (electroanalytical chemistry) สำหรับการศึกษาในขั้นนี้เป็นการศึกษาทฤษฎีขั้นพื้นฐานของเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะเป็นประโยชน์สำหรับการศึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมีของวิธีโพเทนชิอเมตรี, คูลอมป์, อิเล็กโตรกราวิเมตรี, โวลเทอรัมเมตรี และคอนดักติเมตรี ในขั้นสูงต่อไป

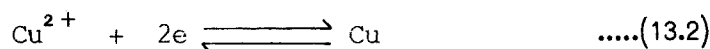
ในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ จำเป็นต้องเข้าใจความหมายของคำต่อไปนี้เป็นอย่างดี

**ออกซิเดชัน (Oxidation)** หมายถึง ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน เช่น



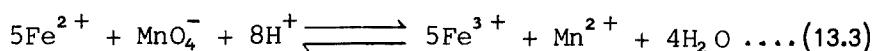
**ตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent)** หมายถึง สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนได้ ปฏิกิริยาข้างบน ตัวออกซิไดส์คือ  $\text{Zn}^{2+}$

**รีดักชัน (Reduction)** หมายถึง ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน

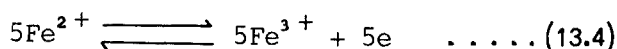


ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) หมายถึง สารที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ ปฏิกริยาข้างบน ตัวรีดิวซ์คือ Cu

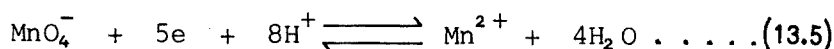
การแยกเขียนปฏิกริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน ออกจากกัน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแต่ ละส่วนจะเรียกว่าครึ่งปฏิกริยา (half reaction) เมื่อนำแต่ละครึ่งปฏิกริยามารวมกันจะได้ ปฏิกริยารีดอกซ์ โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่รับในปฏิกริยารีดักชัน ต้องเท่ากับจำนวน อิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกริยาออกซิเดชัน เช่น ปฏิกริยา



ปฏิกริยานี้จะได้มาจากการรวมกันของครึ่งปฏิกริยาของปฏิกริยาออกซิเดชันของ Fe(II)



รวมกับ ครึ่งปฏิกริยาของปฏิกริยารีดักชันของแมงกานेट



สมการออกซิเดชันของ Fe(II) จำเป็นต้องเอา 5 คูณตลอด เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ ของปฏิกริยารีดักชัน แล้วจึงนำทั้งสองสมการมารวมกัน

### การทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล (Balancing Redox Reaction)

ในการคำนวณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์จำเป็นอย่างยี่งที่ต้องดุลสมการทางเคมีที่ เกิดขึ้นให้ได้ วิธีการดุลสมการรีดอกซ์มีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้ และมีประโยชน์มากกว่าวิธีอื่น ๆ คือวิธีการของครึ่งปฏิกริยา (half reaction method) วิธีการนี้ต้องแบ่งปฏิกริยาเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่เกิดปฏิกริยาออกซิเดชัน และส่วนที่เกิดปฏิกริยารีดักชัน แล้วปฏิบัติตาม ขั้นตอนดังนี้

1. เขียนครึ่งปฏิกริยาที่เกิดออกซิเดชันและทำสมการให้สมดุล
2. เขียนครึ่งปฏิกริยาที่เกิดรีดักชัน และทำสมการให้สมดุล
3. นำตัวเลขลงตัวน้อยๆ คูณสมการทั้งสองจนได้จำนวนอิเล็กตรอนของทั้งสอง

ปฏิกริยาเท่ากัน

4. รวมครึ่งปฏิกริยาทั้งสองเข้าด้วยกัน

ในการทำครึ่งปฏิกริยาให้สมดุล โดยไม่จำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับค่าออกซิเดชัน นัมเบอร์ของสารสามารถทำได้โดยมีกฎเกณฑ์ดังนี้คือ

1. เขียนชื่อสารที่มีอยู่ในสารละลายในรูปไอออนถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ และเขียน



ในรูปของโมเลกุล ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน สัญลักษณ์ที่แสดงประจุหมายถึงไอออนของสารที่ไม่แสดงประจุหมายถึงธาตุ เช่น  $Zn^{+2}$  หมายถึงไอออนของโลหะสังกะสี แต่ถ้าเขียน Zn หมายถึง อะตอมของธาตุสังกะสี และ  $Cr_2O_7^-$  หมายถึงไดโครเมตไอออน แต่ถ้าเขียนเป็น  $Cr_2O_7$  หมายถึงสูตรโมเลกุลของโครเมียมเฮปทอกไซด์ ดังนั้นการเขียนสัญลักษณ์ต่าง ๆ ลงในครึ่งปฏิกิริยาต้องให้ตรงกับความจริงที่มีอยู่ในสารละลายว่าเป็นไอออน หรือธาตุ หรือโมเลกุลของสาร โดยในตอนเริ่มต้นให้เขียนไอออนหรือธาตุหรือโมเลกุลของสารที่เป็นตัวเปลี่ยนเลขออกซิเดชันลงไปครึ่งปฏิกิริยาก่อน

2. ทำจำนวนอะตอมของธาตุที่เปลี่ยนเลขออกซิเดชันในสมการให้สมดุล

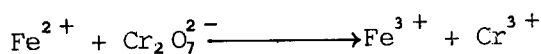
3. ในการทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลในครึ่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมโมเลกุลของน้ำลงไปข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา

4. การทำให้จำนวนไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยาสมดุล ทำได้โดยเติมจำนวนโปรตอน ( $H^+$ ) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของครึ่งปฏิกิริยา ถ้าสารละลายเป็นเบสให้เติมไฮดรอกไซด์ไอออน [ $OH^-$ ] ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เกิดการสะเทินขึ้นกับโปรตอนได้โมเลกุลของน้ำ ( $H_2O$ ) ทำให้ในปฏิกิริยาต้องเขียนโมเลกุลของน้ำเพิ่มขึ้น หรือลดลงได้ในการทำให้สมการสมดุล

5. ทำให้ประจุสมดุล โดยการเติมจำนวนอิเล็กตรอน ( $e$ ) ลงในข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยา

หลังจากที่ทำให้ครึ่งปฏิกิริยาสมดุลแล้ว คูณด้วยจำนวนตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้แต่ละครึ่งปฏิกิริยามีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน แล้วนำมาบวกกัน จะพบว่ามีการตัวอื่น ๆ ที่ไม่เกี่ยวข้องกับตัวที่เกิดปฏิกิริยาปรากฏอยู่ข้างใดข้างหนึ่งของปฏิกิริยาได้เช่น  $H^+$ ,  $OH^-$ , และ  $H_2O$  เป็นต้น

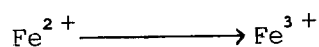
ตัวอย่างที่ 13.1 จงทำสมการที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง  $Fe^{2+}$  กับ  $Cr_2O_7^{2-}$  ในสารละลายที่เป็นกรดให้สมดุล



วิธีทำ

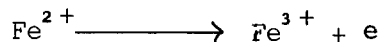
ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน

1. ทำให้อะตอมสมดุล



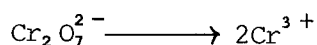
ปฏิกิริยานี้ไม่มีออกซิเจน และไฮโดรเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง

2. ทำประจุของสมการให้สมดุล

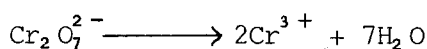


ดุลสมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดรีดักชัน

1. ทำให้อะตอมที่เกิดปฏิกิริยาสมดุล



2. ทำให้จำนวนออกซิเจนสมดุลโดยการเติมน้ำ เพราะว่าทางซ้ายมือมีออกซิเจน 7 ตัว ข้างขวามือจึงต้องเติม  $7\text{H}_2\text{O}$



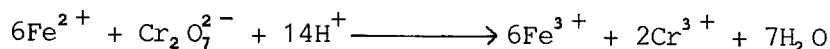
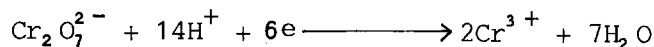
3. ทำให้จำนวนไฮโดรเจนสมดุลโดยการเติม  $\text{H}^+$  เพราะว่ามีโปรตอน 14 ตัวทางขวามือ ดังนั้นต้องเติม  $14\text{H}^+$  ทางซ้ายมือ



4. ทำให้ประจุสมดุลโดยเติมอิเล็กตรอน จะเห็นว่าทางซ้ายมือมีประจุ +12 และขวามือมี +6 ดังนั้นต้องเติม  $6e$  ลงทางซ้ายมือ

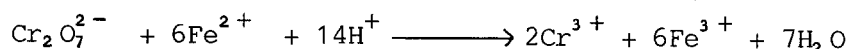


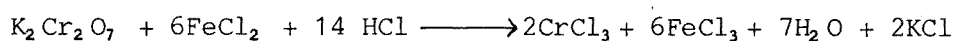
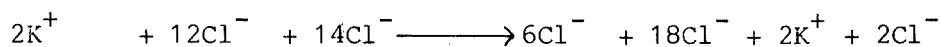
ต้องทำให้ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน และรีดักชันมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน ดังนั้นครึ่งปฏิกิริยาของออกซิเดชันต้องคูณด้วย 6 แล้วจึงนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน



ควรมีการเช็คดูว่าสมการถูกต้องหรือไม่ โดยดูว่าจำนวนของ Fe, Cr, O, H และประจุของทั้งสองข้างเท่ากัน

ถ้าต้องการเขียนปฏิกิริยาในรูปของโมเลกุลของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยากัน สามารถเขียนได้ดังนี้



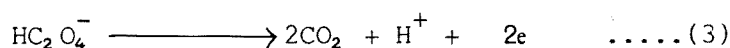
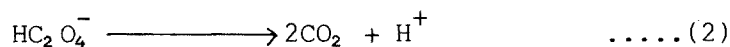
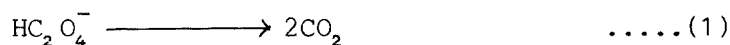


**ตัวอย่างที่ 13.2** จงดุลสมการของการไทเทรตแคลเซียมออกซาเลต ด้วยเปอร์แมงกาเนต  
วิธีการวิเคราะห์ทำโดยนำแคลเซียมออกซาเลตมาละลายในกรดซัลฟิวริกและต้ม ก่อนนำมา  
ไทเทรตกับเปอร์แมงกาเนต ออกซาเลตที่ถูกไทเทรตจะอยู่ในรูปของไบออกซาเลต  
( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) เพราะว่าสารละลายเป็นกรด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อยังไม่ได้ทำให้สมดุลคือ

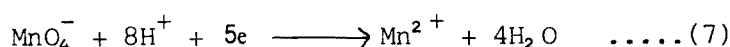
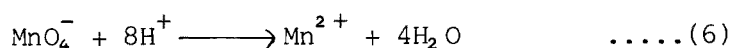
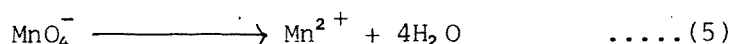
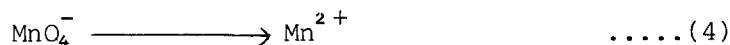


### วิธีทำ

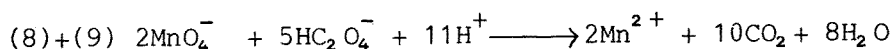
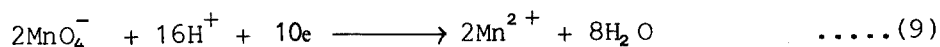
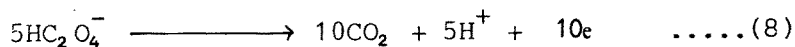
#### ดุลสมการออกซิเดชัน



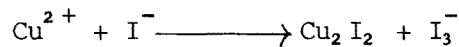
#### ดุลสมการรีดักชัน



ก่อนที่จะนำครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมาบวกกัน ต้องทำให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากันก่อน นั่น  
คือ นำสมการ (3)  $\times$  5 และ (7)  $\times$  2

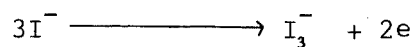


ตัวอย่างที่ 13.3 จงทำปฏิกิริยาระหว่างคิวปริกไอออน กับไอโอด์ไอออนให้สมดุล ผลที่ได้ของปฏิกิริยาคือ ไตรไอโอด์ และคิวปรัสไอโอด์

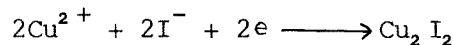
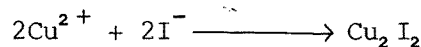
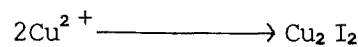
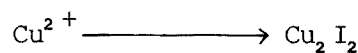


วิธีทำ

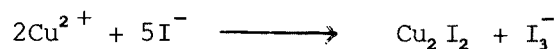
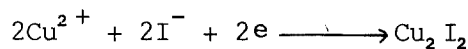
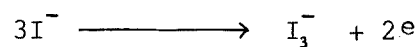
ดุลสมการออกซิเดชัน



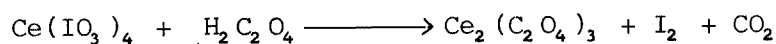
ดุลสมการรีดักชัน



รวมสมการออกซิเดชันกับรีดักชัน

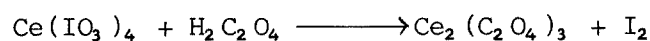


ตัวอย่างที่ 13.4 จงทำปฏิกิริยานี้ให้สมดุล



วิธีทำ ในปฏิกิริยาแสดงว่า ทั้ง Ce และ I ถูกรีดิวซ์ (จาก +4 → +3 และ +5 → 0 ตามลำดับ) โดยที่ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ถูกออกซิไดส์ไปเป็น CO<sub>2</sub> (จาก +3 → +4) ในปฏิกิริยานี้ จำเป็นต้องทราบว่ากรดออกซาลิกส่วนหนึ่งถูกออกซิไดส์แต่อีกส่วนหนึ่งไม่ถูกออกซิไดส์ ส่วนที่ไม่ถูกออกซิไดส์จะทำปฏิกิริยากับ Ce(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

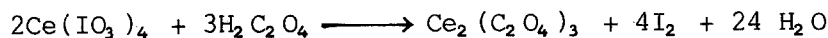
เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



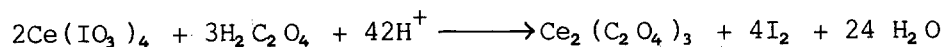
1. ทำอะตอมของ Ce และ I ให้สมดุล



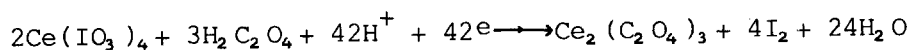
2. ทำออกซิเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 36O แต่ข้างขวามี 12O



3. ทำไฮโดรเจนให้สมดุล จะเห็นได้ว่าข้างซ้ายมี 6H แต่ข้างขวามี 48H



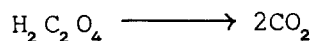
4. ทำให้ประจุสมดุล



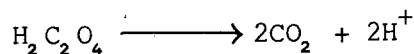
เขียนครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดออกซิเดชัน



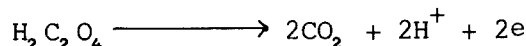
1. ทำให้อะตอมของ C สมดุล



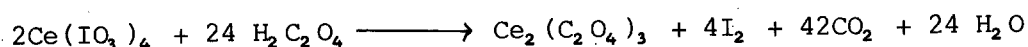
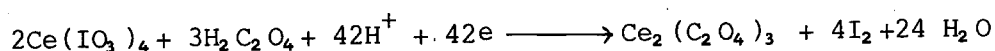
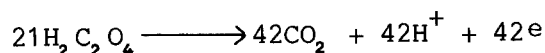
2. ทำให้อะตอมของ H สมดุล



3. ทำให้ประจุสมดุล

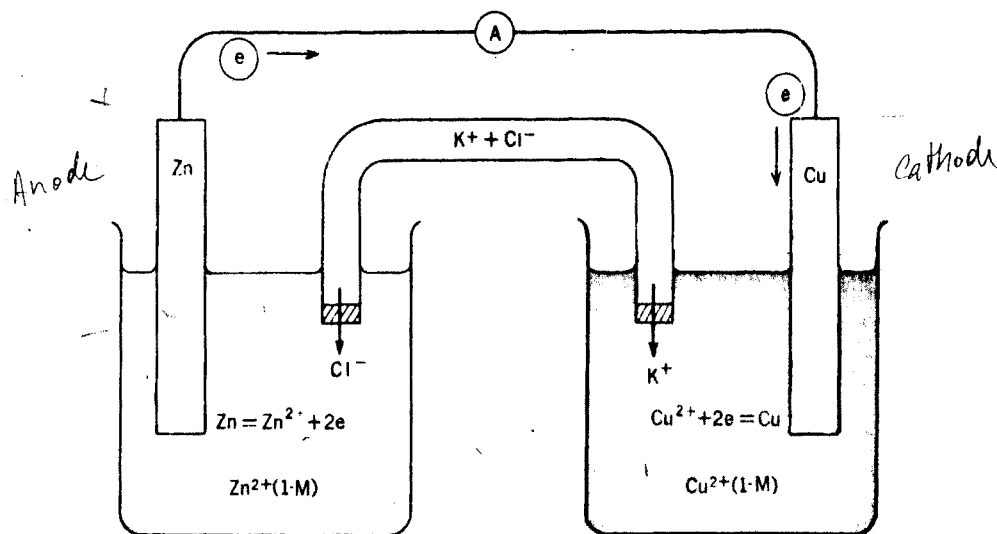


คูณสมการด้วย 21 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับปฏิกิริยารีดักชัน



### เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Cells)

ถ้าเรานำสารละลาย 2 ชนิดเข้าทำปฏิกิริยากัน โดยที่มีสารตัวหนึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ อีกตัวหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ ภายในสารละลายที่สารสองตัวนั้นทำปฏิกิริยากัน จะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ถ้าสารละลายที่ทำปฏิกิริยากันไม่มีสี และผลที่เกิดขึ้นก็เป็นสารที่ไม่มีสี เราจะไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ แต่ถ้าเรานำสารละลายนั้นมาทำเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยทำให้ครบวงจรดังแสดงในรูปที่ 13.1 จะพบว่ามีการไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ที่เราสามารถมองเห็นและอ่านค่าได้



รูปที่ 13.1 กัลวานิกเซลล์ (Galvanic cell)

ส่วนประกอบตามรูปที่ 13.1 นี้เรียกว่าเซลล์ (cell) ซึ่งประกอบด้วยครึ่งเซลล์ (half cell) ของ Zn และครึ่งเซลล์ของ Cu เชื่อมกันด้วยสะพานเกลือ (salt bridge) ขั้ว (electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Zn เรียกว่าแอโนด. (Anode) ขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลาย Cu เรียกว่าแคโทด (cathode)

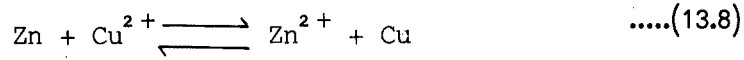
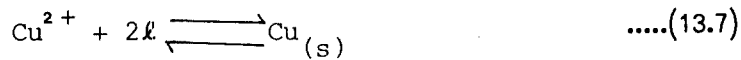
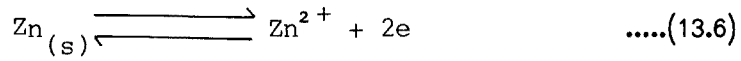
แคโทด (Cathode) หมายถึงขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

แอโนด (Anode) หมายถึงขั้วเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

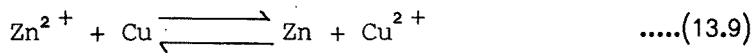
สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อต่อครบวงจรแล้ว สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และให้พลังงานไฟฟ้า (electric energy) หรือกระแสไฟฟ้าขึ้นเองได้เรียกเซลล์ชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ หรือ โวลตาอิกเซลล์ (galvanic cell หรือ Voltaic cell) ถ้าเป็นเซลล์ที่ต้องการพลัง

งานไฟฟ้าภายนอก (external source of electric energy) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นได้ เรียกว่าเซลล์ชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell)

ดังตัวอย่างเซลล์ในรูป 13.1 คือกัลวานิกเซลล์โดยขั้วของ Zn จะเกิดออกซิเดชันและขั้ว Cu เกิดรีดักชัน



แต่ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม คือ



จะต้องสร้างเซลล์โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้ว Cu ใช้เป็นแอโนดแล้วให้พลังงานภายนอกแก่เซลล์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้ ซึ่งเซลล์ชนิดนี้เรียกว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและไหลไปตามเส้นลวด สามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้ เช่น ทำให้เกิดความร้อน หรือทำให้เกิดความเย็นภายในบ้าน หรือใช้เป็นพลังงานต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม หน่วยที่แสดงลักษณะของการไหลของกระแสไฟฟ้ามีอยู่ 3 หน่วย คือ

1. แอมแปร์ (Ampere, A) เป็นหน่วยของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากจำนวนอิเล็กตรอนที่ผ่านจุด ๆ หนึ่งภายใน 1 หน่วยเวลา
2. โวลต์ (Volt, V) เป็นหน่วยที่แสดงกำลังการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งรู้จักกันดีในความหมายของศักย์ไฟฟ้า (potential) หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force, emf)
3. โอห์ม (Ohm,  $\Omega$ ) คือหน่วยความต้านทานการไหลของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำ หน่วยทั้งสามมีความสัมพันธ์กันตามกฎหมายของโอห์ม (Ohm's Law) ดังนี้

$$E = IR \quad \dots(13.10)$$

E คือ ศักย์ไฟฟ้าที่มีหน่วยเป็นโวลต์, I คือกระแสไฟฟ้าเป็นแอมแปร์ และ R คือ ความต้านทานเป็นโอห์ม หน่วยทั้งสามนี้ แต่ละหน่วยสามารถให้ความหมายในเทอมของอีกหน่วยหนึ่งได้ดังนี้

1 V คือ ศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการไหลของกระแสไฟฟ้า 1 A ผ่านลวดความต้านทาน 1  $\Omega$

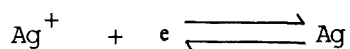
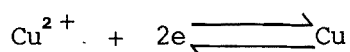
1 A คือ กระแสไฟฟ้าที่ผ่านจุดที่มีศักย์ไฟฟ้า 1 V และความต้านทาน 1  $\Omega$

1  $\Omega$  คือความต้านทานที่สามารถให้กระแสไฟฟ้าผ่านได้ 1 A ภายใต้ศักย์ไฟฟ้า 1 V

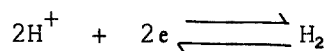
การที่เกิดกระแสไฟฟ้าไหลภายในวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้เนื่องจากมีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ขั้ว แอโนด ให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่านเส้นลวดไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันรับอิเล็กตรอนขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วของแคโทด และแอโนดมีได้หลายชนิดแล้วแต่ชนิดของสารที่มีอยู่ที่ขั้ว

1) ปฏิกิริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด (Some typical cathodic reaction)  
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

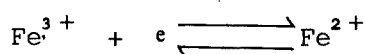
ก) เกิดการเกาะของโลหะที่ผิวของขั้วโดยไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะที่สามารถเกาะที่ขั้ว



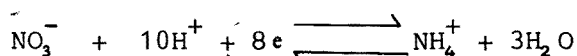
ข) เกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้ว ถ้าสารละลายมีความเป็นกรด และไม่มีไอออนอื่นที่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า  $\text{H}^+$  ทำให้  $\text{H}^+$  ที่มีอยู่ในสารละลายถูกรีดิวซ์เป็นแก๊ส  $\text{H}_2$



ค) เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายได้ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลงเช่น



ง) เกิดแอมโมเนียมไอออนขึ้น ถ้าในสารละลายมี  $\text{NO}_3^-$  และมีความเป็นกรด

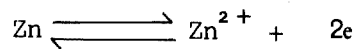
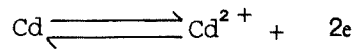




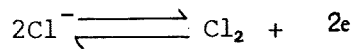
2) ปฏิกิริยาบางชนิดที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด (Some common anodic reaction)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีเกิดได้หลายแบบดังนี้คือ

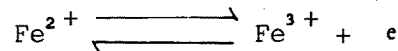
ก) เกิดการออกซิไดส์โลหะที่ใช้เป็นขั้ว ทำให้เกิดเป็นไอออนของโลหะขึ้น ในกรณีเช่นนี้ ขั้วที่ใช้จะถูกกัดกร่อนไปเรื่อย ๆ



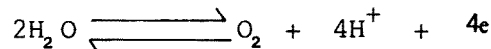
ข) เกิดการออกซิไดส์เฮไลต์ไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ถ้าโลหะที่ใช้ทำขั้วเป็นโลหะเฉื่อย (inert metal)



ค) เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของไอออนทำให้มีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น



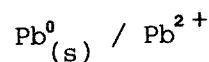
ง) เกิดแก๊สออกซิเจนโดยที่น้ำสามารถถูกออกซิไดส์ได้ที่ขั้ว



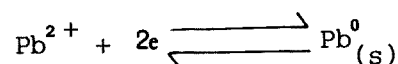
ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode potential, E)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยขั้ว 2 ชนิด คือขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ซึ่งขั้วมีความหมายได้ดังนี้

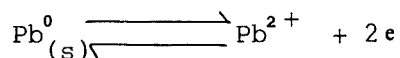
ก) หมายถึงโลหะที่สามารถนำไฟฟ้าได้ และจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนของโลหะนั้นอยู่ ตัวอย่างเช่น โลหะของตะกั่ว (Pb) จุ่มอยู่ในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของตะกั่วที่ละลายได้



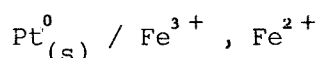
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยารีดักชัน คือ



ถ้าเขียนอยู่ในรูปของปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ

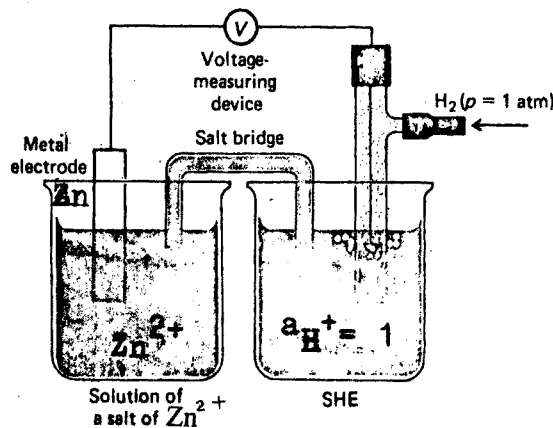


ข) หมายถึงโลหะเฉื่อย เช่น Pt ที่จุ่มอยู่ในสารละลายของคู่ของไอออนที่จะเกิดออกซิเดชัน และรีดักชัน ตัวอย่างใช้ลวดแพลตินัมจุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วยเฟอร์ริกและเฟอร์รัสไอออน



ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองของเซลล์ ถ้าเราสามารถหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วได้ ก็จะทำให้สามารถหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เช่นกัน ศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีค่าเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดออกซิเดชัน และรีดักชันที่ขั้วนั้น ซึ่งมีหน่วยเป็นโวลต์ (Volt) โดยปกติเราไม่สามารถวัดความสามารถของขั้วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชันได้โดยตรงต้องมีขั้วมาตรฐานมาเปรียบเทียบ เราจะบอกได้ว่าขั้วนั้นมีความสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี หรือเลวกว่าขั้วมาตรฐานอยู่ที่โวลต์ ดังนั้นจึงได้ตกลงกันและตั้งเป็นกฎที่ยอมรับและใช้กันทั่วโลกว่าขั้วที่เกิดจากการรีดิวซ์โปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ( $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ ) ที่สภาวะที่มีความเข้มข้นของโปรตอน 1 หน่วยแอกติวิตี และความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บรรยากาศที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 V ซึ่งเรียกว่าขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) ดังนั้นถ้าต้องการหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วชนิดอื่น ๆ สามารถทำได้โดยนำขั้วชนิดนั้นมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน โดยใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแอโนด และขั้วที่ต้องการวัดเป็นแคโทด ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้คือศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่ต้องการวัดนั่นเอง ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเป็นบวก แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงกว่าโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) ถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เป็นลบ แสดงว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่เลวกว่าโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) เช่น ถ้าต้องการหาศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn ทำได้โดยใช้ขั้ว Zn เป็นแอโนด และขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เป็นแคโทดต่อเซลล์ไฟฟ้าให้ครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 13.2 ปรากฏว่าค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ +0.76 V แสดงว่าขั้วของ Zn มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.76V ( $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ ) หรือครึ่งปฏิกิริยา  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$  มีค่า  $E = -0.76\text{V}$  แสดงว่า  $\text{Zn}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่เลวกว่า  $\text{H}^+$  แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับกันคือให้ขั้ว Zn เป็นแคโทด และขั้วไฮโดรเจนเป็น

แอนโนด ค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่วัดได้เท่ากับ  $-0.76$  ซึ่งคือค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn นั้นเอง ซึ่งสามารถอธิบายความหมายได้แบบเดียวกัน แต่โดยปกติแล้วจะพยายามต่อเซลล์ไฟฟ้าให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นค่า + หรือเป็นกัลวานิกเซลล์ นั่นคือในการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า  $H^+$  จะใช้ SHE เป็นแอนโนด ถ้าวัดขั้วที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่เร็วกว่า  $H^+$  จะใช้ SHE เป็นแคโทด



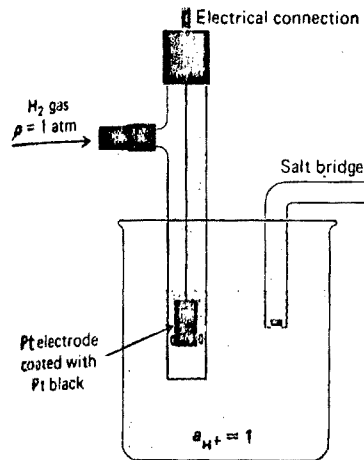
รูปที่ 13.2 แผนผังแสดงการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn โดยเทียบกับ SHE

ในการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (E) โดยวิธีการที่กล่าวมาถ้าเป็นการวัดที่อุณหภูมิ  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  และความเข้มข้นของไอออนมีค่าเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี ค่าที่วัดได้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (Standard electrode potential,  $E^{\circ}$ ) ค่า  $E^{\circ}$  เป็นค่าคงที่เฉพาะครึ่งปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ดังนั้นในภาคผนวกของหนังสือเคมีวิเคราะห์ทุกเล่มจึงมีตารางแสดงค่า  $E^{\circ}$  ของครึ่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ไว้ ดังแสดงในภาคผนวกที่ 7 ของหนังสือเล่มนี้

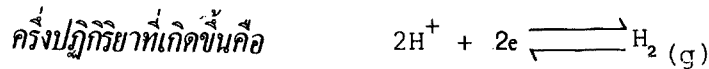
### ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)

SHE จะถูกนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิง (reference electrode) มากที่สุด โดยเฉพาะในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วต่าง ๆ เพราะศักย์ไฟฟ้าของ SHE มีค่า =  $0.00\text{V}$  ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วอีกอันหนึ่งที่น่ามาวัดคู่กับ SHE นั่นเอง ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่วนประกอบของขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) ประกอบด้วยแผ่นแพลทินัม ซึ่งฉาบด้วยโลหะอะมอร์ฟัสแพลทินัม (platinum black) ที่สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ โดยจุ่มอยู่ในสารละลายภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่คงที่ 1 บรรยากาศ

และสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี ณ อุณหภูมิ 25 °C ดังแสดงในรูปที่ 13.3 ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วนี้เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่ามีค่าเท่ากับ 0.000 V

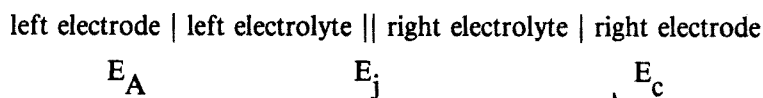


รูปที่ 13.3 ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE)



**เซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell and Cell Potential)**

ในการเขียนเซลล์ไฟฟ้าเคมี ถ้าเขียนให้เป็นรูปของเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 13.1 จะทำให้ยุ่งยากและเสียเวลา เราสามารถเขียนสัญลักษณ์แทนเซลล์ไฟฟ้าเคมี และสามารถอธิบายความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้นได้อย่างดี การเขียนสัญลักษณ์เขียนได้ดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับผลบวกของศักย์ไฟฟ้าทุกชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_j + E_A \qquad \dots(13.11)$$

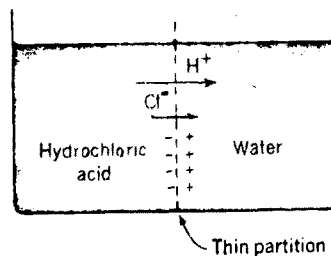
$$E_A = \text{ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด}$$

$$E_c = \text{ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด}$$

- $E_j$  = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (Liquid junction potential)  
 | = เส้นตั้ง 1 ซีด แสดงถึงส่วนที่ผิวของขั้วสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์  
 ของขั้วนั้น  
 || = เส้นตั้ง 2 ซีด เป็นเส้นที่แสดงถึงส่วนที่อิเล็กโทรไลต์ทั้งสองของแต่ละขั้ว  
 สัมผัสกัน โดยมีเมมเบรนบาง ๆ หรือมีสะพานเกลือ (salt bridge) เป็นตัว  
 เชื่อม

ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองในเซลล์ไฟฟ้าเคมีสัมผัสกัน โดยใช้เมมเบรน  
 บาง ๆ เป็นตัวเชื่อมแล้ว พบว่าค่า  $E_j$  จะมีค่าสูง การใช้สะพานเกลือซึ่งเชื่อมด้วยอิเล็กโทรไลต์  
 จะช่วยลดค่า  $E_j$  แต่อย่างไรก็ตามค่า  $E_j$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นจึงไม่มีผลในการ  
 คำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มากนักเราจึงสามารถตัดค่า  $E_j$  ออกจากการคำนวณได้ในการ  
 คำนวณขั้นต้น

สมมุติว่าเรามีสารละลายของกรดเกลือกับน้ำสัมผัสกัน โดยมีแผ่นเมมเบรนบาง ๆ  
 ที่สามารถให้อิออนผ่านได้กันไว้ ดังแสดงในรูปที่ 13.4



รูปที่ 13.4 แสดงการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย

ไฮโดรเจนไอออน และคลอไรด์ไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังน้ำ ตามกฎของการแพร่กระจาย  
 (diffusion) คือไอออนจะเคลื่อนที่จากสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังสารละลายที่มีความ  
 เข้มข้นต่ำ ปรากฏว่าคลอไรด์ไอออน และไฮโดรเจนไอออนเคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วที่ต่างกัน  
 ไฮโดรเจนไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า ดังนั้นทำให้ส่วนของน้ำมีประจุบวกมาก และ  
 ส่วนของสารละลายกรดเกลือมีประจุลบมาก จึงทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างรอยต่อ  
 ของสารละลายทั้งสอง ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย  
 (liquid junction potential) แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นใช้สะพานเกลือที่มีความเข้มข้นของแคตไอออน

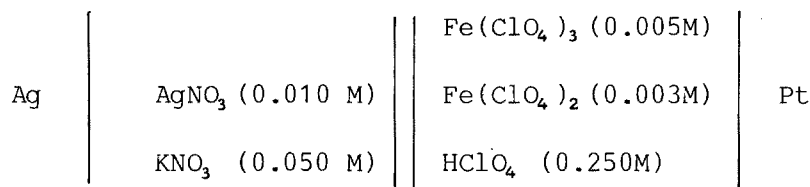
และแอนไอออนอยู่สูง เช่นใช้สารละลาย KCl อิ่มตัว เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของ  $H^+$  และ  $Cl^-$  ที่แตกต่างกันก็จะมีผลทำให้เกิดความแตกต่างกันระหว่างไอออนบวก และลบเพราะว่าในสะพานเกลือมีไอออนต่าง ๆ อยู่มาก ดังนั้นการใช้สะพานเกลือจึงทำให้เกิด  $E_j$  ขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ นั่นคือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับขั้วแอโนด

$$E_{\text{cell}} = E_c + E_A \quad \dots(13.12)$$

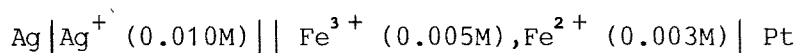
การเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีต้องเขียนรายละเอียดต่าง ๆ เกี่ยวกับส่วนประกอบของเซลล์ ดังตัวอย่างเซลล์ในรูปแบบที่ 13.1 สามารถเขียนสัญลักษณ์เป็น



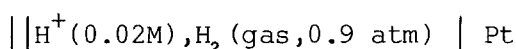
การเขียนต้องบอกความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย ขั้วที่เขียนทางด้านขวามือ ต้องเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์หรือแคโทด ขั้วที่เขียนทางซ้ายมือคือขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือแอโนด ถ้าในสารละลายมีอิเล็กโทรไลต์มากกว่า 1 ชนิด สามารถเขียนสัญลักษณ์ที่แสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์ทั้งหมดได้เช่น



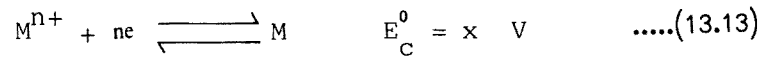
แต่เป็นที่เข้าใจกันอยู่แล้ว โดยทั่วไปว่าสารประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายจะแตกตัวเป็นไอออน ดังนั้นในการเขียนเพื่อให้สะดวกขึ้นควรเขียนเฉพาะไอออน หรือสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้น ในตัวอย่างข้างบน  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^+$  และ  $ClO_4^-$  เป็นไอออนที่ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นสามารถเขียนสัญลักษณ์ให้ง่ายขึ้นเป็น



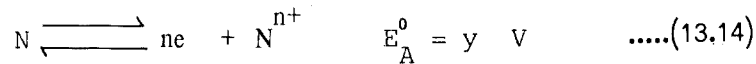
ถ้าในเซลล์มีแก๊สเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ต้องบอกความดันของแก๊สนั้นด้วย เช่นในครึ่งเซลล์ของขั้วไฮโดรเจนต้องเขียนสัญลักษณ์ดังนี้



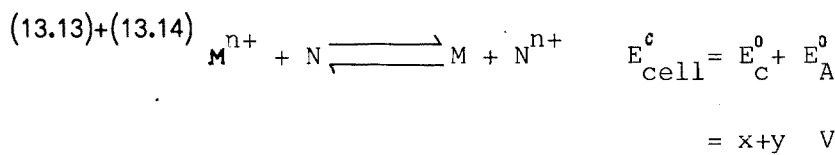
ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากผลบวกของศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด และแอโนด ตามสมการที่ 13.12) ซึ่งมีความหมายว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด ต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน



และค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดต้องเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน



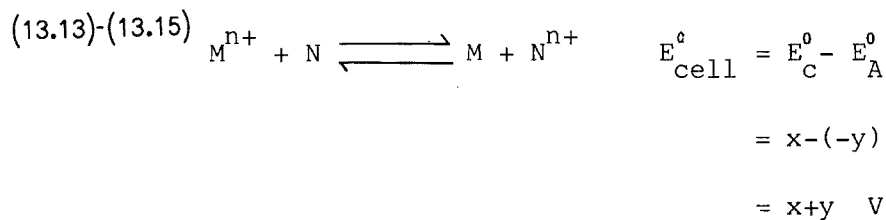
เมื่อนำทั้งสองปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้



แต่ในการเขียนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วต่าง ๆ นิยมเขียนอยู่ในรูปแบบเดียวกันทั้งหมด คือ เขียนในรูปของรีดักชัน ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่เขียนในรูปที่แตกต่างกัน จะยังคงมีค่าเท่ากัน แต่แตกต่างกันที่เครื่องหมาย เช่น ถ้าเขียนครึ่งปฏิกิริยาที่ (13.14) ให้อยู่ในรูปของรีดักชันเหมือนกันจะได้



เมื่อต้องการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่เกิดจากสมการที่ (13.13) และ (13.15) ต้องนำทั้งสองสมการนี้มาลบกัน



จะเห็นได้ว่าคำตอบที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ  $x + y \text{ V}$

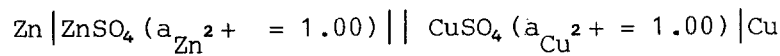
ดังนั้นในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะคำนวณโดยใช้สูตรใดก็ได้ แต่ต้องมีความเข้าใจในความหมายของสูตรให้ลึกซึ้ง ถ้าคำนวณโดยใช้สูตร  $E_{\text{cell}} = E_C + E_A$  หมายความว่าต้องเขียนปฏิกิริยาให้ตรงกับความเป็นจริงคือ ปฏิกิริยาของ  $E_C$  เกิดรีดักชันค่า

ศักย์ไฟฟ้าคือ ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction potential) ปฏิกริยาของ  $E_A$  เกิดออกซิเดชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าคือศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation potential) แต่ถ้าใช้สูตร  $E_{\text{cell}} = E_c - E_A$  หมายความว่าทั้งสองปฏิกริยาต้องเขียนอยู่ในรูปรีดักชัน ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าของศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน

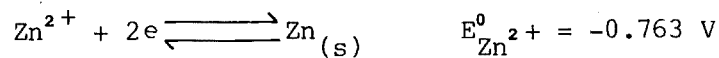
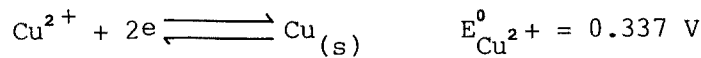
ตามที่กล่าวมาแล้วว่าการเขียนค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานจะเขียนอยู่ในรูปรีดักชันแบบเดียว ดังนั้นการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จึงนิยมใช้สูตร

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_A \quad \dots(13.16)$$

ตัวอย่างที่ 13.5 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

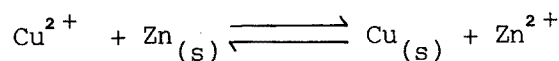


วิธีทำ ค่าแอกติวิตีของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  มีค่า = 1 แสดงว่าครึ่งเซลล์ของ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นครึ่งเซลล์มาตรฐาน สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^\circ$ ) ในภาคผนวกที่ 7

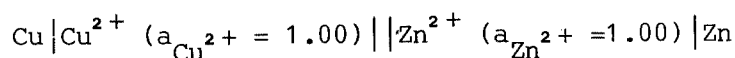


$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^0 &= E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}}^0 \\ &= 0.337 - (-0.763) \\ &= +1.100 \text{ V} \end{aligned}$$

เมื่อคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ค่าเป็น + แสดงว่าเซลล์ชนิดนี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



แต่ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้ากลับทิศทางบ้าง

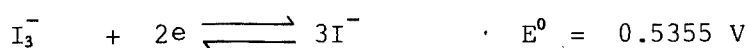
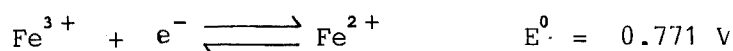




$$E_{\text{cell}}^0 = -0.763 - (+0.337)$$

$$= -1.100 \text{ V}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ  $\text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(s)}$  ปฏิกิริยานี้ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ เซลล์ชนิดนี้คือ อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell) ซึ่งถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกมากกว่า 1.100 V ตัวอย่างที่ 13.8 จากตารางในภาคผนวกที่ 7 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาต่อไปนี้ มีค่าดังนี้



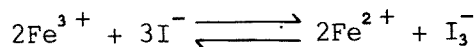
จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วทั้งสองที่เป็นชนิดกัลวานิกเซลล์วิธีทำ จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานแสดงว่า  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ได้ดีกว่า  $\text{I}_3^-$  ดังนั้นควรใช้ขั้วของ  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นแคโทด และขั้ว  $\text{I}_3^-$  เป็นแอโนด

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{C}}^0 - E_{\text{A}}^0$$

$$= 0.771 - 0.5355$$

$$= +0.235 \text{ V}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

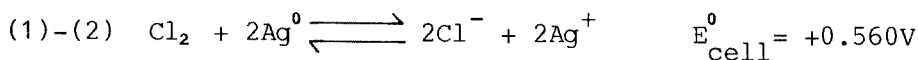
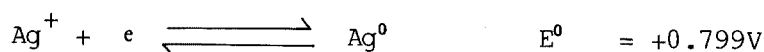
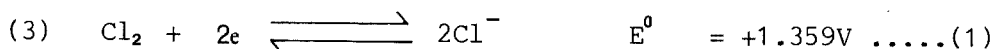
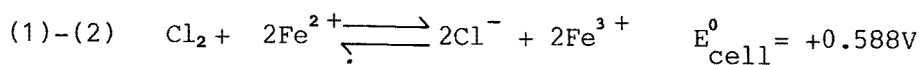


ปฏิกิริยาทั้งสองของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{I}_3^-$  สามารถนำมาลบกันได้ เมื่อต้องคูณสมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย 2 เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน จะเห็นได้ว่าไม่ต้องนำ 2 ไปคูณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน

**สรุปข้อตกลงต่าง ๆ จากการประชุม (Conventions)**

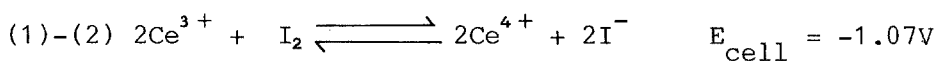
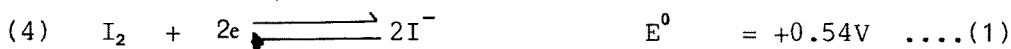
ในการศึกษาเคมีไฟฟ้า ต้องมีค่ามาตรฐานและเครื่องหมายต่าง ๆ ในการอธิบายความหมาย จึงได้มีการประชุมกัน และสร้างกฎเกณฑ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ยอมรับเป็นกฎใช้กันโดยทั่วไป การประชุมได้จัดโดยสมาคม International Union





ให้สังเกตว่าเมื่อครึ่งปฏิกิริยาต้องคูณด้วยตัวเลขลงตัวน้อย ๆ เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของอีกครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะนำมาลบกัน ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณ  $E^0$  ของครึ่งปฏิกิริยานั้น ทั้งนี้เพราะค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว ( $E^0$ ) จะสัมพันธ์กับแรงผลักดันของปฏิกิริยาหรือพลังงานศักย์ที่มีอยู่ในสารเคมีนั้นๆ และทิศทางของปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับปริมาณของสาร ดังนั้น ถ้าเพิ่มปริมาณของ  $\text{Fe}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{2+}$  เป็น 2 เท่าจะไม่ทำให้  $E^0$  เปลี่ยนแปลง

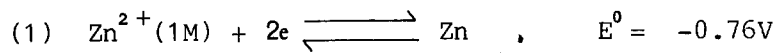
จากตัวอย่างข้อ 1, 2 และ 3 ที่ยกมาสามารถคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ (complete reaction) หรือ  $E_{\text{cell}}$  ได้เครื่องหมายเป็น + แสดงว่าถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้า โดยให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะได้เซลล์ไฟฟ้าชนิดที่เรียกว่ากัลวานิกเซลล์



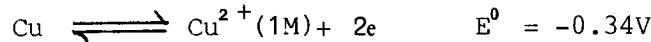
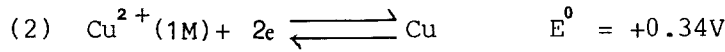
จากตัวอย่างข้อ 4 ซึ่ให้เห็นว่าถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้าให้ขั้ว  $\text{I}_2$  เป็นแคโทด และให้  $\text{Ce}^{3+}$  เป็นแอโนด จะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เป็นลบ แสดงว่าเซลล์นี้เป็นชนิดที่เรียกว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์

นั่นคือเครื่องหมาย + หรือ - ของศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถแสดงทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาได้

4) การเขียนค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะต้องมีเครื่องหมายแสดงด้วยเหมือนกัน จะใช้เครื่องหมาย + แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) ที่แรงกว่าไฮโดรเจนไอออน และใช้เครื่องหมาย - แสดงถ้าไอออนนั้นเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงน้อยกว่าไฮโดรเจนไอออน เช่น

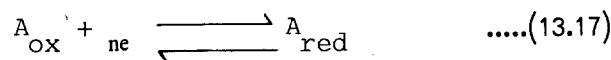


ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าเป็น - แสดงว่า  $\text{Zn}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่เร็วกว่าไฮโดรเจนไอออน  $\text{Zn}^{2+}$  ชอบเป็นตัวรีดิวซ์มากกว่า ถ้าให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทางกลับกันจะได้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ + 0.76 V



### สมการของเนินสต์ (Nernst Equation)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วและของเซลล์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์เป็น 1 หน่วยแอกติวิตี ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^{\circ}$ ) ถ้าความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์เปลี่ยนไปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หรือของเซลล์ก็จะมีค่าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนินสต์ (Nernst equation) เนินสต์เป็นผู้คิดสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และความเข้มข้นในปี ค.ศ. 1889 พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad \dots(13.18)$$

$$a_{\text{red}} \text{ คือแอกติวิตีของตัวรีดิวซ์} = f_{\text{red}} [\text{A}_{\text{red}}]$$

$$a_{\text{ox}} \text{ คือแอกติวิตีของตัวออกซิไดส์} = f_{\text{ox}} [\text{A}_{\text{ox}}]$$

$$\text{นั่นคือ} \quad E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{f_{\text{red}} [\text{A}_{\text{red}}]}{f_{\text{ox}} [\text{A}_{\text{ox}}]} \quad \dots(3.19) \quad f_{\text{red}} \approx f_{\text{ox}}$$

$$= E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} \quad \dots(13.20)$$

E คือ ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นโวลต์

$E^{\circ}$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นโวลต์

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) มีค่าเท่ากับ  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

T คือ องศาสัมบูรณ์ ( $^{\circ}\text{K}$ ) มีค่าเท่ากับ  $273 + ^{\circ}\text{C}$

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

F คือ ค่าของฟาราเดย์ (Faraday constant) มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์

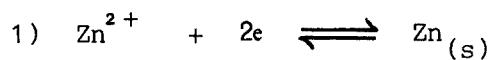
$[A_{\text{ox}}]$  คือ ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดส์

$[A_{\text{red}}]$  คือ ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

ที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$  และแทนค่าคงที่ต่าง ๆ ในสมการของเนินส์ท์จะได้สมการดังนี้

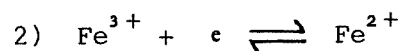
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]}$$

จากสมการของเนินส์ท์ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

แอคติวิตีของ  $\text{Zn}_{(s)}$  มีค่าเท่ากับ 1

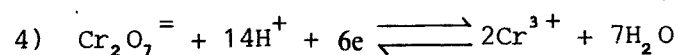


$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



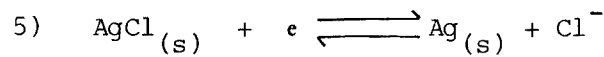
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^{+}]^2}$$

$P_{\text{H}_2}$  หมายถึง ความดันของแก๊สไฮโดรเจน ต้องแทนค่าเป็นหน่วยบรรยากาศ โดยปกติแล้วค่า  $P_{\text{H}_2}$  จะมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ



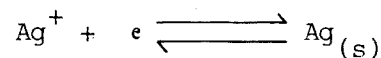
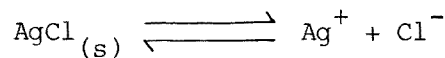
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^{+}]^{14}}$$

สารละลายนี้ค่าศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายด้วย



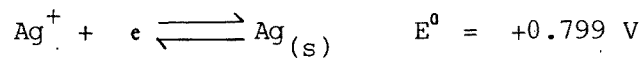
$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{1}$$

ครึ่งปฏิกิริยาข้างบนนี้เหมือนกับกรณีที่จุ่ม Ag(s) ลงในสารละลายของ Cl<sup>-</sup> ที่อิ่มตัวอยู่ด้วย AgCl ซึ่งมาจากปฏิกิริยาข้างล่างนี้ 2 ปฏิกิริยารวมกัน



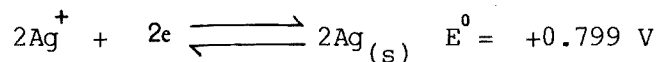
ทั้ง AgCl<sub>(s)</sub> และ Ag<sub>(s)</sub> จะมีค่าแอกติวิตี = 1 เพราะเป็นของแข็ง ดังนั้นค่าของศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับ [Cl<sup>-</sup>]

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่าเมื่อนำตัวเลขไปคูณปฏิกิริยา เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนของอีกปฏิกิริยาหนึ่งก่อนที่จะนำไปลบกันนั้น ไม่ต้องนำตัวเลขนั้นมาคูณค่า E<sup>0</sup> ดังจะชี้ให้เห็นได้จากสมการเนินสต์ ดังนี้



$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \dots(13.21)$$

เมื่อเอา 2 คูณปฏิกิริยา (13.21)



$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[ \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right]^2$$

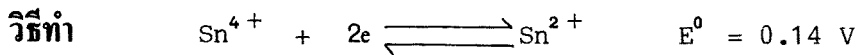
$$= E^0 - \frac{0.059}{2} \times 2 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\therefore E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad \dots(13.22)$$

จะเห็นได้ว่า (13.21) = (13.22)

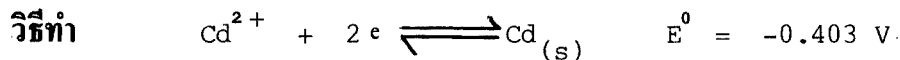
**ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์จากสมการของเนินสต์**

ตัวอย่างที่ 13.7 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มี 0.1 M Sn(IV) และ 0.01 M Sn(II)



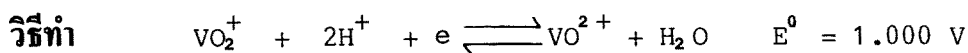
$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \\ &= 0.14 - \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} \\ &= 0.17 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.8 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้ว Cd จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F Cd<sup>2+</sup>



$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]} \\ &= -0.403 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.0100)} \\ &= -0.403 - \frac{0.059}{2} (2.0) \\ &= -0.462 \text{ V} \end{aligned}$$

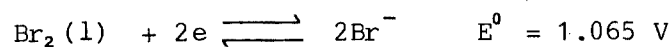
ตัวอย่างที่ 13.9 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.1 M VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 0.1 M VO<sup>2+</sup> และกรดเปอร์คลอริกเข้มข้น 4 M



$$\begin{aligned} E &= 1.000 - 0.059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2} \\ &= 1.00 - 0.059 \log \frac{0.1}{0.1} + (2) \times (0.059) \times (\log 4) \\ &= 1.00 - 0 + 0.071 \\ &= 1.071 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.10 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F ของ KBr ที่อิ่มตัวด้วย Br<sub>2</sub>

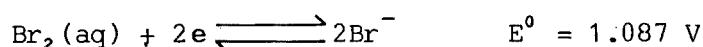
วิธีทำ



ในสารละลายจะอิ่มตัวด้วย Br<sub>2</sub> แสดงว่าความเข้มข้นของ Br<sub>2</sub> เป็น 1 หน่วย  
ดังนั้น

$$\begin{aligned} E &= 1.065 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00} \\ &= 1.065 - \frac{0.059}{2} \log (0.0100)^2 \\ &= 1.065 - \frac{0.059}{2} (-4.00) \\ &= 1.183 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.11 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 0.0100 F KBr และ 1.00×10<sup>-3</sup> F Br<sub>2</sub>



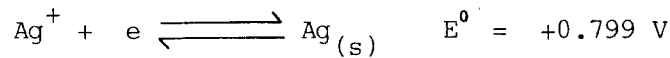
ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (E<sup>0</sup>) ของ Br<sub>2</sub> ในสารละลายของน้ำที่ไม่อิ่มตัว จะมีค่าต่างจากกรณีที่อิ่มตัว ซึ่งค่า E<sup>0</sup> นี้สามารถเปิดดูได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

$$\begin{aligned} E &= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{1.0 \times 10^{-3}} \\ &= 1.087 - \frac{0.059}{2} \log 0.100 \\ &= 1.117 \text{ V} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.12 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงิน (silver electrode) ในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเงินคลอไรด์ และมีความเข้มข้นแอกติวิตีของคลอไรด์ไอออนเท่ากับ 1.00



**วิธีทำ**



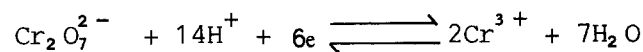
$$E = +0.799 - 0.059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\begin{aligned} E &= +0.799 + 0.059 \log K_{sp} - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= +0.799 + 0.059 \log (1.82 \times 10^{-10}) - 0.059 \log 1.00 \\ &= +0.222 \text{ V} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 13.13** สารละลายของ  $10^{-3} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  และ  $10^{-2} \text{ M Cr}^{3+}$  ถ้ามี pH เท่ากับ 2.0 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยานี้

**วิธีทำ**



$$E = E^0 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}$$

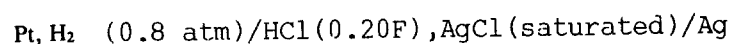
$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log 10^{27}$$

$$= 1.33 - \left(\frac{0.059}{6}\right) 27$$

$$= 1.06 \text{ V}$$

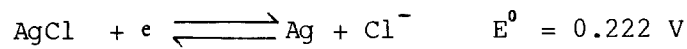
**ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีจากสมการของเนินสท์**

**ตัวอย่างที่ 13.14** จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าตามทฤษฎีของเซลล์



**วิธีทำ**

ครึ่งปฏิกิริยาของเซลล์ที่เกิดขึ้นคือ



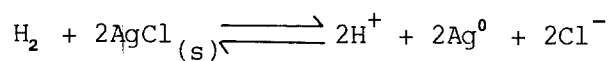
**คำนวณศักย์ไฟฟ้าของแอโนด**

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.8)}{(0.2)^2} \\ &= -0.038 \text{ V} \end{aligned}$$

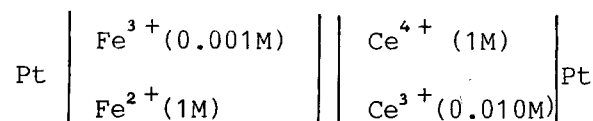
**คำนวณศักย์ไฟฟ้าของแคโทด**

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= 0.222 - 0.059 \log 0.2 \\ &= +0.263 \text{ V} \\ E_{\text{cell}} &= E_{\text{c}} - E_{\text{a}} \\ &= +0.263 - (-0.038) \\ &= +0.301 \text{ V} \end{aligned}$$

แสดงว่าเซลล์นี้เป็นกัลวานิกเซลล์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

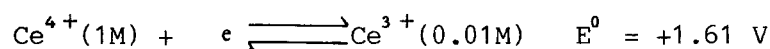


ตัวอย่างที่ 13.15 จงคำนวณหาค่า emf ของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25 °C



**วิธีทำ**

คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของแคโทด

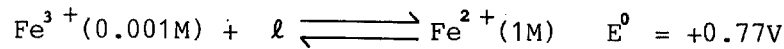


$$E = E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$= 1.61 + 0.059 \log 100$$

$$= +1.73 \text{ V}$$

คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของแอโนด



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$= +0.77 + 0.059 \log 0.001$$

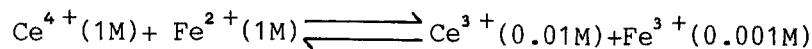
$$= +0.59$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{c}} - E_{\text{a}}$$

$$= 1.73 - 0.59$$

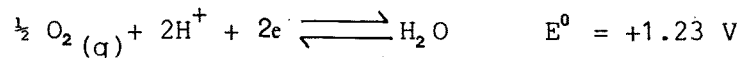
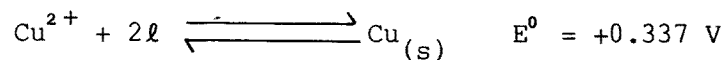
$$= +1.14 \text{ V}$$

หาค่า  $E_{\text{cell}}$  ได้เป็น + แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือกัลวานิกเซลล์



ตัวอย่างที่ 13.18 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากการจุ่มแท่ง Cu ลงในสารละลายที่มี 0.010 M  $\text{CuSO}_4$  และ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ทำให้มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$

โดยปกติแท่ง Cu จะใช้เป็นขั้วแคโทด ถ้าไม่มีสปิชีส์ที่ถูกออกซิไดส์ได้ง่ายกว่าผสมอยู่ที่แอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำแล้วให้แก๊สออกซิเจน



ที่ขั้วของทองแดง (แคโทด)

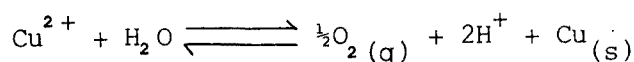
$$E = 0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.010} = +0.278 \text{ V}$$

ถ้าสมมุติว่า  $\text{O}_2$  ที่เกิดขึ้นมีความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วของออกซิเจนจะมีค่าเท่ากับ

$$E = +1.23 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(1.0 \times 10^{-4})^2 (1.0)^{\frac{1}{2}}} = +0.99 \text{ V}$$

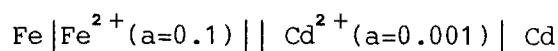
$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= +0.278 - 0.99 \\ &= -0.71 \text{ V} \end{aligned}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

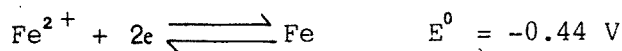
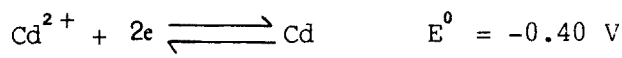


จะเห็นได้ว่าต้องใช้พลังงานจากภายนอกมากกว่า 0.71 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้

ตัวอย่างที่ 13.17 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



วิธีทำ



$$E_{\text{C}} = -0.40 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.001}$$

$$= -0.49 \text{ V}$$

$$E_{\text{A}} = -0.44 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

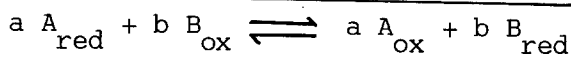
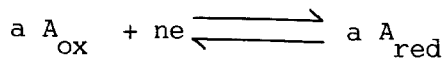
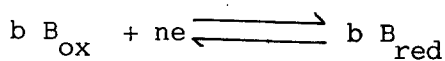
$$= 0.47 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{A}}$$

$$= -0.49 - (-0.47)$$

$$= -0.02 \text{ V}$$

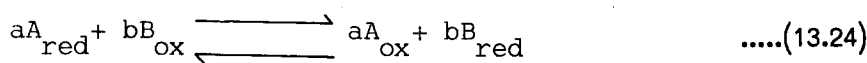
จากตัวอย่างทั้ง 4 (13.14, 13.15, 13.16, 13.17) สามารถสรุปเป็นสูตรในการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ดังนี้ ให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือ



$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{cathode} - E_{Anode} \\ &= \left( E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^b} \right) - \left( E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{red}]^a}{[A_{ox}]^a} \right) \\ &= E_B^0 - E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \\ \therefore E_{cell} &= E_{cell}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \quad \dots(13.23) \end{aligned}$$

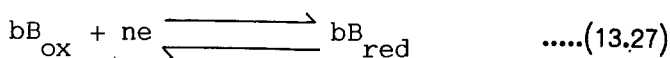
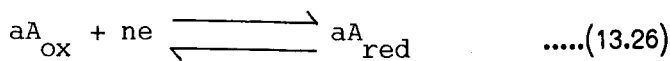
**ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วกับค่าคงที่ของสมดุล**

ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์จะขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว ( $E^0$ ) ของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ และจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท เพื่อแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวมาให้พิจารณาปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังนี้



$$K_{eq} = \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b} \quad \dots(13.25)$$

ครึ่งปฏิกิริยา



เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นจนถึงสมดุลจะวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ = 0

$$E_{cell} = E_c - E_A = 0 \quad \dots(13.28)$$

$$\therefore E_{\text{cathode}} = E_{\text{Anode}} \quad \dots(13.29)$$

หรือ  $E_A = E_B$

$$E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b} \quad \dots(13.30)$$

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}{[A_{\text{red}}]^a [B_{\text{ox}}]^b} \quad \dots(13.31)$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.059} \quad \dots(13.32)$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{cat}}^0 - E_{\text{An}}^0)}{0.059} \quad \dots(13.33)$$

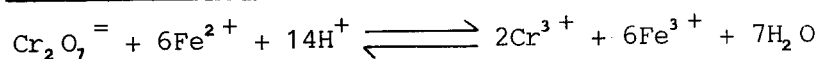
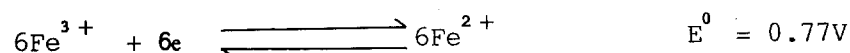
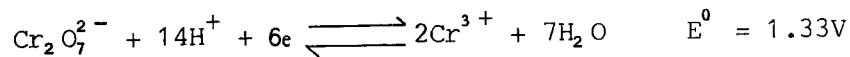
$$= \frac{nE_{\text{cell}}^0}{0.059} \quad \dots(13.34)$$

หรือ

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \quad \dots(13.35)$$

ตัวอย่างที่ 13.18 จงคำนวณหา  $K_{\text{eq}}$  โดยใช้สมการ (13.33) ของปฏิกิริยาโพแทสเซียมไดโครเมต และเฟอร์รัสไอออน

วิธีทำ

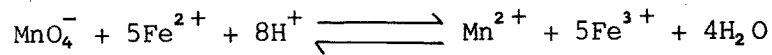


$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq}} &= \frac{n(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}}^0)}{0.059} \\ &= \frac{6(1.33 - 0.77)}{0.059} \end{aligned}$$

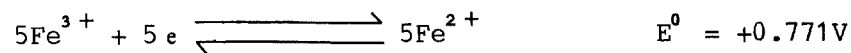
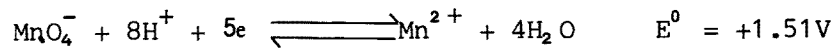
$$= 56.95$$

$$K_{eq} = 10^{56.95}$$

ตัวอย่างที่ 13.19 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล สำหรับปฏิกิริยา



จากตารางของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว



ที่สมดุล

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{MnO}_4^-}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{-0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

ย้ายข้างสมการ

$$\frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}}^0$$

$$\log K_{eq} = \frac{5(1.51 - 0.77)}{0.059}$$

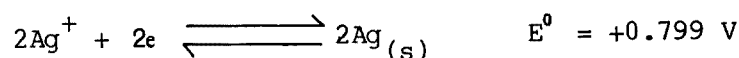
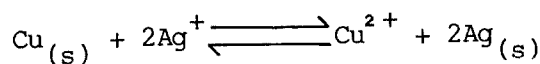
$$= 62.7$$

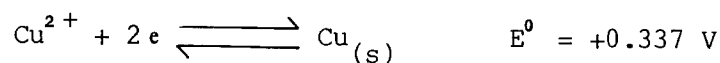
$$K_{eq} = 10^{62.7} = 10^{0.7} \times 10^{62}$$

$$= 5 \times 10^{62}$$

ตัวอย่างที่ 13.20 ชิ้นของทองแดง (Copper) ถูกจุ่มอยู่ในสารละลาย 0.050 F AgNO<sub>3</sub> ให้หาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวในสารละลาย

วิธีทำ





ที่สมดุล

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = E_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2(E_{\text{Ag}^+}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ})}{0.059} = 15.63$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = K_{\text{eq}} = 4.3 \times 10^{15}$$

จำนวน  $\text{Cu}^{2+}$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ  $1/2$  ของ  $\text{Ag}^+$  ที่ลดลง

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2} (0.050 - [\text{Ag}^+])$$

เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แสดงว่า  $[\text{Ag}^+]$  ที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับตอนเริ่มต้น

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx \frac{1}{2}(0.050) = 0.025$$

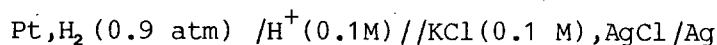
$$\frac{0.025}{[\text{Ag}^+]^2} = 4.3 \times 10^{15}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-9}$$

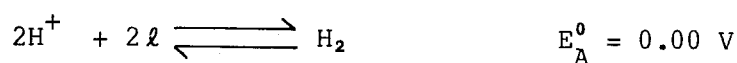
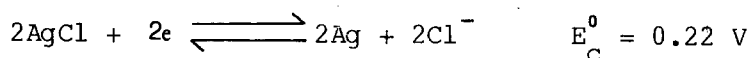
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2}(0.050 - 2.4 \times 10^{-9})$$

$$\approx 0.025$$

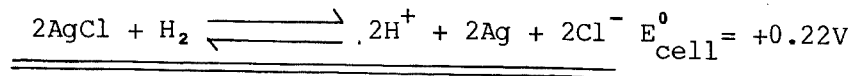
**ตัวอย่างที่ 13.21** จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ข้างล่างนี้ และคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์



วิธีทำ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว







$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2 [Cl^-]^2}{[H_2]} \\ &= 0.22 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.1)^2 (0.1)^2}{(0.9)} \\ &= +0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

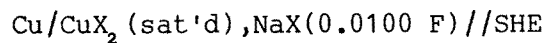
จากสูตรสมการที่ 13.35

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^0 &= \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}} \\ \log K_{\text{eq}} &= \frac{0.22 \times 2}{0.059} \\ &= 7.46 \\ K_{\text{eq}} &= 2.9 \times 10^7 = \frac{[H^+]^2 [Cl^-]^2}{[H_2]} \end{aligned}$$

การคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว, ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และค่าผลคูณของการละลาย จากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

เมื่อทราบค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ทำให้เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของไอออน ที่มีอยู่ในสารละลายได้ เมื่อทราบค่าความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ได้ ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 13.22 สารประกอบของ  $\text{CuX}_2$  ถูกทำให้อิ่มตัวในสารละลาย 0.0100 F ของ NaX หลังจากถึงจุดสมดุลสารละลายนี้ถูกนำมาประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



สมมติว่าความต่างศักย์ของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.0103 โวลต์โดยที่ใช้ขั้วทองแดงเป็นแอโนด จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายของ  $\text{CuX}_2$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{c}} - E_{\text{a}} \\ 0.0103 &= 0.000 - \left[ E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right] \end{aligned}$$

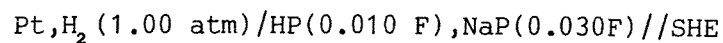
$$= -0.337 - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

เมื่อ  $\text{X}^-$  มีค่าความเข้มข้น = 0.0100 F

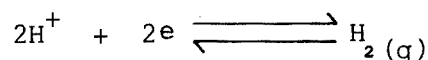
$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Cu}^{2+}][\text{X}^-]^2 \\ &= (1.7 \times 10^{-12})(0.0100)^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 13.23 จงคำนวณค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HP จากเซลล์



ซึ่งมีค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0.295 โวลต์

วิธีทำ ตามที่เขียนแผนผังของเซลล์ ใช้ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจนเป็นแคโทด ดังนั้น  $E_c = 0.000$  โวลต์ สำหรับอีกครึ่งเซลล์คือแอนโนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E_A = 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_A$$

$$0.295 = 0.000 - \left[ 0.000 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{1.00}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= \frac{-2 \times 0.059}{2} \log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$$

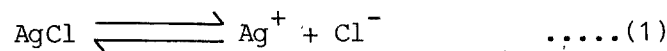
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{P}^-]}{[\text{HP}]}$$

$$\approx \frac{(1.0 \times 10^{-5})(0.030)}{0.010}$$

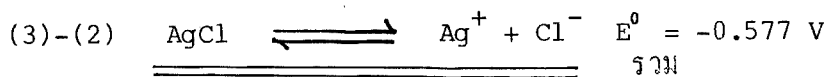
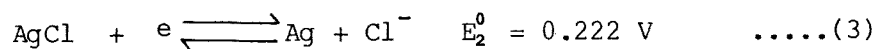
$$= 3.0 \times 10^{-5}$$

**ตัวอย่างที่ 13.24** จากข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ AgCl

**วิธีทำ** ปฏิกิริยาของการละลายของตะกอน AgCl คือ



จากตารางในภาคผนวกที่ 7



สมการ (3) ลบด้วยสมการ (2) คือสมการ (1)

$$E_{\text{รวม}} = E_{\text{รวม}}^0 - \frac{0.059}{1} \log [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

เมื่อปฏิกิริยาถึงสมดุลแสดงว่า  $E_{\text{รวม}} = 0$  และ  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  คือ  $K_{sp}$

$$E_{\text{รวม}}^0 = 0.059 \log K_{sp}$$

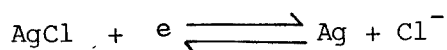
$$\log K_{sp} = \frac{-0.577}{0.059} = -9.760$$

$$\therefore K_{sp} = 1.74 \times 10^{-10}$$

### การคำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา

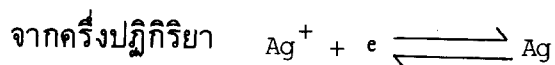
มีครึ่งปฏิกิริยาอีกหลายชนิดที่ไม่ได้รายงานค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานไว้ในตาราง เราสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเหล่านั้นได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่มีอยู่ในตาราง ดังตัวอย่าง

**ตัวอย่างที่ 13.25** กำหนดให้  $E^0$  ของปฏิกิริยา  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  มีค่าเท่ากับ +0.799 V และ  $K_{sp}$  ของ AgCl เท่ากับ  $1.8 \times 10^{-10}$  จงคำนวณหาค่า  $E^0$  ของปฏิกิริยา



วิธีทำ ในครึ่งปฏิกิริยานี้ที่สภาวะมาตรฐานจะมีความเข้มข้นของ  $[Cl^-]$  เท่ากับ 1

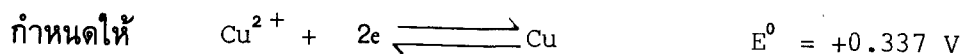
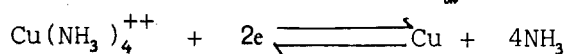
$$\begin{aligned} \therefore [Ag^+] &= \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \\ &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E^0 &= E - \frac{-0.059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \\ &= 0.799 + 0.059 \log 1.8 \times 10^{-10} \\ &= 0.799 + 0.059(-9.74) \\ &= 0.799 - 0.575 = 0.224 \text{ V} \end{aligned}$$

เพราะว่าค่า  $AgCl$ ,  $Ag$  และ  $Cl^-$  มีค่าเป็น 1 แสดงว่าค่า  $E$  ที่คำนวณได้คือ  $E^0$  ของปฏิกิริยา  $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$  ให้เปรียบเทียบกับค่า  $E^0$  นี้กับ  $E^0$  ที่มีอยู่ในตารางที่รายงานไว้ = 0.222 โวลต์

ตัวอย่างที่ 13.26 จงคำนวณหาค่า  $E^0$  ของครึ่งปฏิกิริยา



$$K_f \text{ ของ } Cu(NH_3)_4^{2+} = 1.07 \times 10^{12}$$

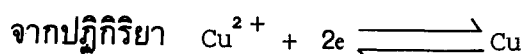
วิธีทำ

ที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า  $E^0$  คือต้องมีความเข้มข้นของ  $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$  และ  $NH_3$  เท่ากับ 1 M

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

$$\therefore \frac{[1]}{[Cu^{2+}][1]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

$$\therefore [Cu^{2+}] = 9.3 \times 10^{-13} \text{ M}$$



$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\
 &= +0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{9.3 \times 10^{-13}} \\
 &= +0.337 + 0.0295(-12.03) \\
 &= +0.337 - 0.355 \\
 &= -0.018 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$E^0$  ของปฏิกิริยา  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$  คือ  $-0.018$  โวลต์

หรือคำนวณโดยใช้หลักที่ว่าที่สมดุลจะมี  $E$  ของปฏิกิริยา  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  เท่ากับ  $E$  ของปฏิกิริยา  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$

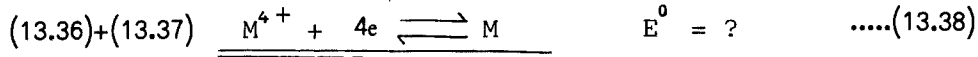
$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\
 E_2 &= E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}
 \end{aligned}$$

$$E_1 = E_2$$

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 &= E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log K_f \\
 &= 0.337 - \frac{0.059}{2} \log 1.07 \times 10^{12} \\
 &= 0.337 - 0.0295(12.03) \\
 &= -0.018 \text{ V}
 \end{aligned}$$

ถ้าปฏิกิริยาที่สนใจหาค่า  $E^0$  มาจากครึ่งปฏิกิริยาที่ทราบค่า  $E^0$  จากตาราง 2 ปฏิกิริยารวมกัน สามารถคำนวณหาค่า  $E^0$  ของปฏิกิริยาที่สนใจได้ เช่น



ค่า  $E^0$  ของปฏิกิริยาจะไม่เท่ากับ  $E_1^0 + E_2^0$  ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา (13.36) และ (13.37) ไม่เท่ากับ (13.38) และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^0$ ) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐานต่อ 1 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)

จาก (13.36)

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.39)$$

(13.39)x2

$$2E_1 = 2E_1^0 - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.40)$$

จาก (13.37)

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} \quad \dots(13.41)$$

(13.41)x2

$$2E_2 = 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{1}{[M^{2+}]} \quad \dots(13.42)$$

ที่สมดุล

$$E_1 = E_2 = E_3$$

(13.40)+(13.42)

$$4E_3 = 2E_1^0 + 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}][M^{2+}]} \quad \dots(13.43)$$

$$= 2E_1^0 + 2E_2^0 - 0.059 \log \frac{1}{[M^{4+}]} \quad \dots(13.44)$$

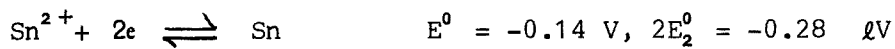
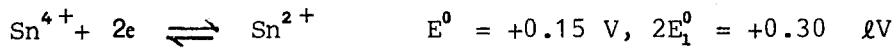
ที่สภาวะมาตรฐาน (Standard state) คือมีความเข้มข้นของ  $[M^{4+}] = 1$  แสดงว่าค่า  $E$  ก็คือค่า  $E^0$  นั่นเอง

$$4 E_3^0 = 2E_1^0 + 2E_2^0 \quad \dots(13.45)$$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{x+y}{2} \text{ V} \quad \dots(13.46)$$

**ตัวอย่างที่ 13.27** จากค่า  $E^\circ$  ของ  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}$  และ  $E^\circ$  ของ  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  จงคำนวณหา  $E^\circ$  ของ  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}$

**วิธีทำ**

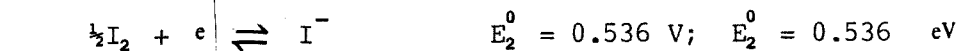
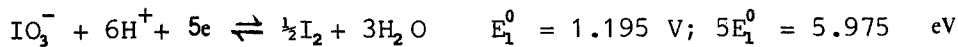


$$\therefore E_3^0 = \frac{+0.02}{4} = +0.005 \text{ V}$$

**ตัวอย่างที่ 13.28** จงคำนวณหา  $E^\circ$  ของปฏิกิริยารีดักชันของ  $\text{IO}_3^-$  ไปเป็น  $\text{I}^-$

ในสารละลาย ของกรด

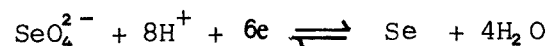
**วิธีทำ**



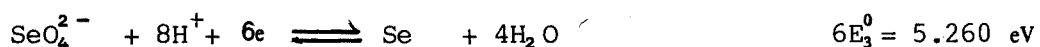
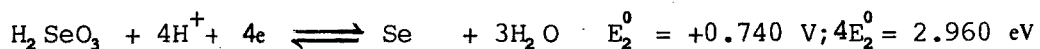
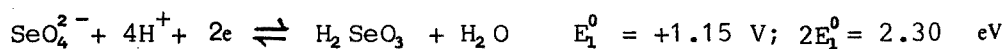
$$\therefore 6E_3^0 = 6.511 \text{ eV}$$

$$E_3^0 = \frac{6.511}{6} = 1.085 \text{ V}$$

**ตัวอย่างที่ 13.29** จงคำนวณหา  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



**วิธีทำ** ปฏิกิริยานี้เกิดจาก 2 ครึ่งปฏิกิริยาข้างล่างรวมกัน



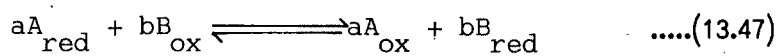
$$6E_3^0 = 5.260 \text{ eV}$$

$$E_3^0 = \frac{5.260}{6} = 0.877 \text{ V}$$

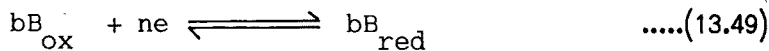
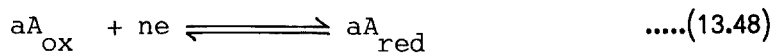
### การคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล

ในการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วได้

ให้พิจารณาปฏิกิริยารีดอกซ์ทั่ว ๆ ไป เช่นเดียวกับสมการ 13.24



ครึ่งปฏิกิริยาคือ



$$E_A = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}]^a}{[A_{\text{ox}}]^a} \quad \text{.....(13.50)}$$

$$= E_A^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]} \quad \text{....(13.51)}$$

$$E_B = E_B^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^b} \quad \text{.....(13.52)}$$

$$= E_B^0 - \frac{0.059}{n} b \log \frac{[B_{\text{red}}]}{[B_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(13.53)}$$

เมื่อไทเทรตถึงจุดสมมูล และปฏิกิริยาถึงสมดุลแล้วจะได้  $E_A = E_B$  ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในอัตราส่วน  $a:b = 1:1$  หรือ  $a = b$  สามารถจะคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลได้ดังนี้

(13.51)+(13.53)

$$2E = E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}] \times [B_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}] \times [B_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(13.54)}$$



จากปฏิกิริยา (13.47) จะพิจารณาความเข้มข้นที่จุดสมมูลได้ดังนี้

$$b[A_{\text{red}}] = a[B_{\text{ox}}] \quad \dots(13.55)$$

$$b[A_{\text{ox}}] = a[B_{\text{red}}] \quad \dots(13.56)$$

ในเมื่อ  $a = b$

$$[A_{\text{red}}] = [B_{\text{ox}}] \quad \dots(13.57)$$

$$[A_{\text{ox}}] = [B_{\text{red}}] \quad \dots(13.58)$$

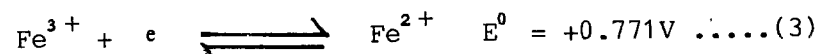
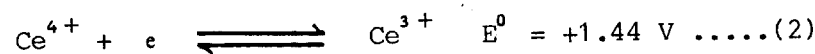
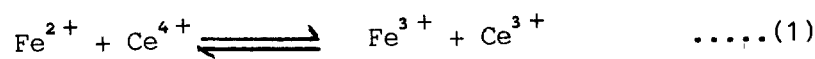
แทนค่า (13.57), (13.58) ลงในสมการ (13.54)

$$2E = E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}][B_{\text{ox}}]}$$

$$= E_A^0 + E_B^0 - \frac{0.059}{n} a \log 1$$

$$E = \frac{E_A^0 + E_B^0}{2} \quad \dots(13.59)$$

ตัวอย่างที่ 13.30 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่  
ละตัวที่จุดสมมูล ในการไทเทรต 0.100 M Fe<sup>2+</sup> ด้วย 0.100 M Ce<sup>4+</sup> ที่ 25 °C



จากสูตรในสมการที่ (13.59)

$$E = \frac{E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Fe}}^0}{2} \quad \dots(4)$$

$$= \frac{+1.44 + 0.771}{2} \quad \dots(5)$$

$$= +1.11 \text{ V} \quad \dots(6)$$

พิจารณาแต่ละครึ่งปฏิกิริยา

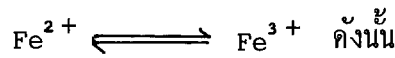
$$E = E_{Fe}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \dots\dots(7)$$

$$1.11 = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \dots\dots(8)$$

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{-0.34}{0.059} = -5.76 \dots\dots(9)$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1.7 \times 10^{-6} \dots\dots(10)$$

เมื่อนำ 0.100 M Fe<sup>2+</sup> ไทเทรตกับ 0.100 M Ce<sup>4+</sup> แสดงว่าที่จุดสมมูลปริมาตรจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้นถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ Fe<sup>3+</sup> ที่เกิดขึ้นควรจะมีค่าเข้มข้นเท่ากับ  $\frac{0.100}{2} = 0.05$  M แต่เนื่องจากปฏิกิริยาจะต้องมีสมดุลระหว่าง



$$[Fe^{3+}] = 0.05 - [Fe^{2+}]$$

แต่เนื่องจาก  $[Fe^{2+}]$  จะน้อยกว่า 0.05 อยู่มาก

$$[Fe^{3+}] \approx 0.05 \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

แทนค่า  $[Fe^{3+}]$  ลงใน (10)

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 1.75 \times 10^{-6} \times 0.05 \\ &= 8.75 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อล.ดม.} \end{aligned}$$

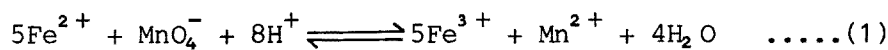
ที่จุดสมมูล

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \approx 8.75 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

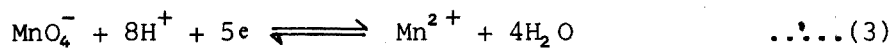
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \approx 0.05 \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

ในกรณีที่ปฏิกิริยายุ่งยากกว่าตัวอย่างข้างบนคือ ปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:1 (a ≠ b) การหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล สามารถคำนวณหาได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 13.31 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



ครึ่งปฏิกิริยาคือ



$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \dots\dots(4)$$

$$E_2 = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(5)$$

ที่สมมูล  $E_1 = E_2$

(5)×5

$$5E_2 = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(6)$$

(4)+(6)

$$6E = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots(7)$$

ที่จุดสมมูลจะได้

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}] \quad \dots\dots(8)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \dots\dots(9)$$

แทนค่า (8) และ (9) ลงใน (7)

$$E = \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log \frac{5[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]}{5[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}}{6} \quad \dots\dots(10)$$

$$= \frac{5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059 \log 1}{6} \quad \dots\dots(11)$$

ตัวอย่างที่ 13.32 จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา



โดยวิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (13.31)

$$7E = E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

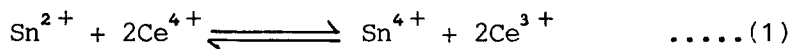
ที่จุดสมมูล

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

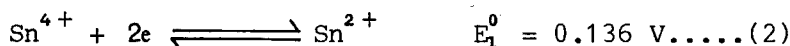
$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0}{7} - \frac{0.059 \log 2[\text{Cr}^{3+}]}{7[\text{H}^+]^{14}}$$

ตัวอย่างที่ 13.33 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลในการไทเทรต  $\text{Sn}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$  วิธีทำ



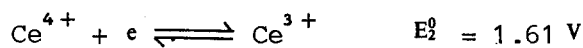
ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \dots\dots(3)$$

(3)x2

$$2E_1 = 2E_1^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \quad \dots\dots(4)$$



$$E_2 = E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad \dots\dots(5)$$

$E_1$  และ  $E_2$  เท่ากันที่สมมูล

(4)+(5)

$$3E = 2E_1^0 + E_2^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

ที่จุดสมมูลจะได้  $[\text{Ce}^{4+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$

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

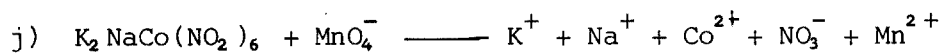
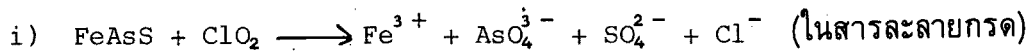
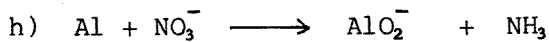
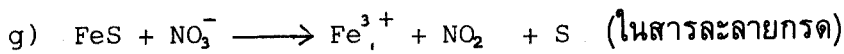
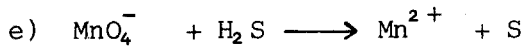
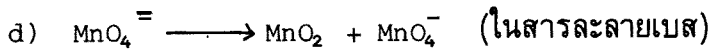
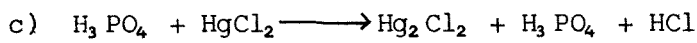
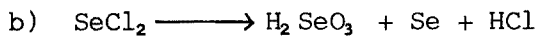
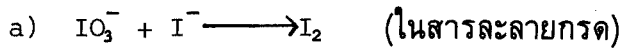
$$E = \frac{2E_1^0 + E_2^0}{3} = \frac{0.272 + 1.61}{3}$$

$$= \frac{1.88}{3} = 0.63 \text{ V}$$

จากตัวอย่างทั้ง 4 (13.30, 13.31, 13.32, 13.33) นี้ จะเห็นได้ว่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วเพียงอย่างเดียว บางปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ  $\text{H}^+$  ด้วย และบางปฏิกิริยาอาจจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนผลิตภัณฑ์ด้วย เช่นตัวอย่างที่ 13.32 ดังนั้นในการคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจำเป็นต้องเข้าใจวิธีการคำนวณ เฉพาะในการคำนวณ

## แบบฝึกหัดบทที่ 13

1) จงเขียนสมการต่อไป่นี้ให้สมบูรณ์และทำให้สมดุล

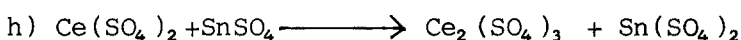
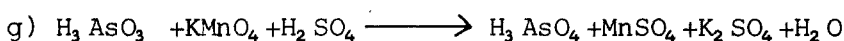
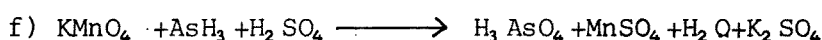
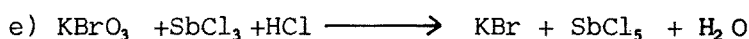
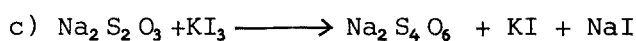
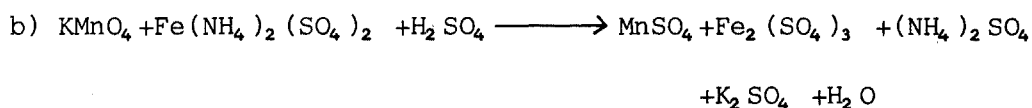
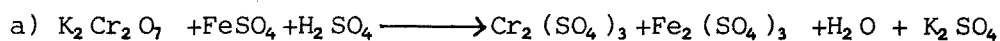


(ในสารละลายกรด)

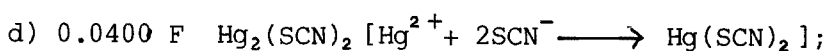
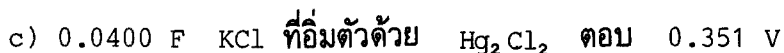
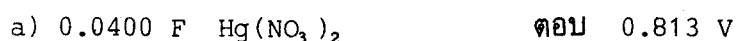
2) จงทำสมการต่อไป่นี้ให้สมดุล และแสดงให้เห็นว่าสารต่าง ๆ ที่อยู่ด้านขวามือมีค่าน้ำหนักกรัมสมมูลเท่าไร

ปฏิกิริยา	สาร
a) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KMnO}_4, \text{MnSO}_4, \text{Mn}$
b) $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{KMnO}_4, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{Mn}$
c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{PbO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}, \text{PbO}_2, \text{PbSO}_4, \text{PbS}, \text{PbO}$
e) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{AsO}_4, \text{As}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{As}$
f) $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{S}, \text{SO}_3, \text{SO}_2$

3) (13.1) จงทำสมการรีดอกซ์ต่อไปนี้ให้สมดุล



4) (13.2) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วปรอท (mercury electrode) ที่อยู่ในสารละลาย

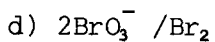
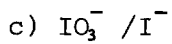
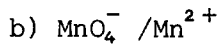
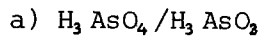


5) (13.6) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของ  $Cr_2O_7^{2-}/2 Cr^{3+}$  ของครึ่งเซลล์ที่มี pH ของสารละลายดังนี้

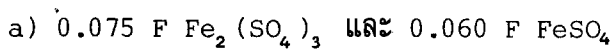
pH	$[Cr_2O_7^{2-}]$	$[Cr^{3+}]$
a) -1	$10^{-7}$	0.05
b) 1	0.05	0.01
c) 3	$10^{-5}$	$10^{-5}$
d) 6	$10^{-1}$	$10^{-1}$
e) 0	$10^{-8}$	0.025

ตอบ (b) 1.22

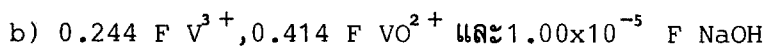
6) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 5 แต่เปลี่ยนเป็นคู่ของ



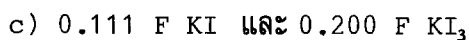
7) (13.33) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลาย



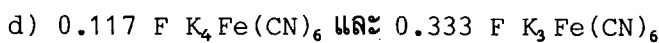
ตอบ 0.777 V



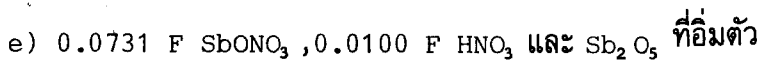
ตอบ -0.689 V



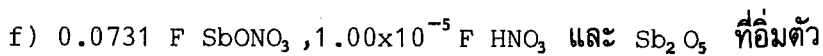
ตอบ 0.600 V



ตอบ 0.39 V



ตอบ 0.437 V

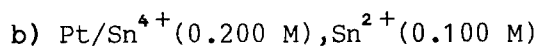


ตอบ 0.171 V

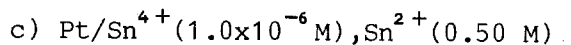
8) (13.4) จงแสดงให้เห็นว่าครึ่งเซลล์ไฟฟ้า (half cell) ต่อไปนี้ควรจะใช้เป็นแอโนด หรือ แคโทด เมื่อคู่กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน (SHE) เพื่อให้เป็นกัลวานิกเซลล์ และจงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้น



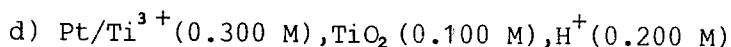




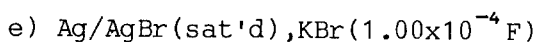
ตอบ แคโทด, 0.119 V



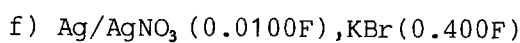
ตอบ แอโนด, +0.014 V



ตอบ แอโนด, +0.01 V

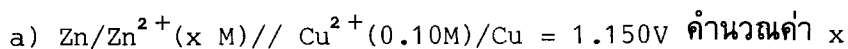


ตอบ แคโทด, 0.331 V

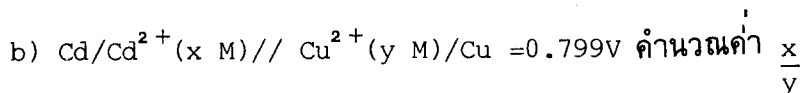


ตอบ แคโทด, 0.119 V

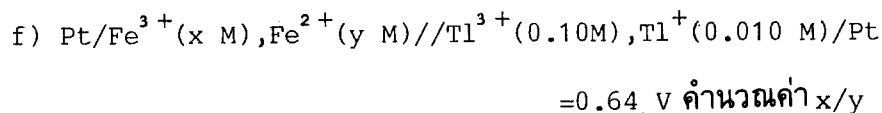
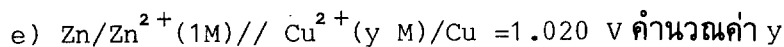
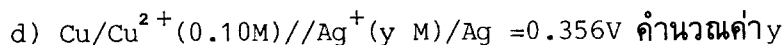
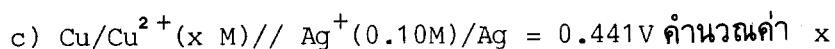
9) (13.5) จากค่า emf ของเซลล์ต่อไปนี้ จงคำนวณหาค่า x และ y



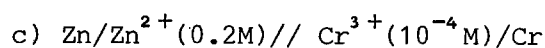
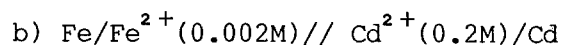
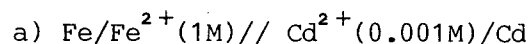
ตอบ  $1.17 \times 10^{-7}$



ตอบ  $5.75 \times 10^{-9}$

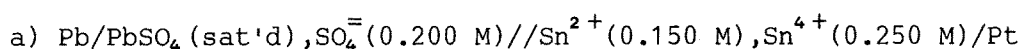


10) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้

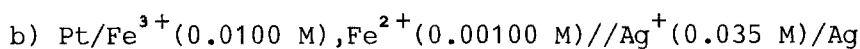


- d)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(0.001\text{M})//\text{Cr}^{3+}(0.1\text{M})/\text{Cr}$   
 e)  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl}(0.01\text{M})/\text{H}_2(1 \text{ atm}), \text{Pt}$   
 f)  $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}(0.1\text{M})+\text{Fe}^{3+}(10^{-5}\text{M})//\text{Cr}^{3+}(10^{-5}\text{M})+\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(0.1\text{M})+\text{H}^+(1\text{M})/\text{Pt}$   
 g)  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl}(1.0\text{M})//\text{KCl}(0.1\text{M}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$   
 h)  $\text{Pt}, \text{H}_2(0.64 \text{ atm})/\text{HCl}(0.01\text{M})/\text{Cl}_2(1 \text{ atm}), \text{Pt}$

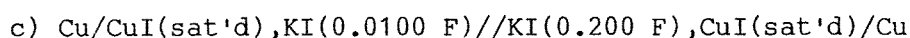
11) (13.7) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (cell potential) ต่อไปนี้ และบอกด้วยว่าเซลล์นั้นเป็นกัลวานิก หรืออิเล็กโทรไลติกเซลล์



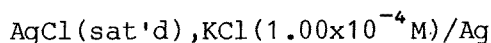
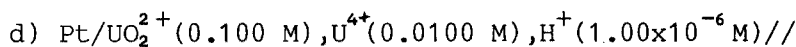
ตอบ 0.496 V



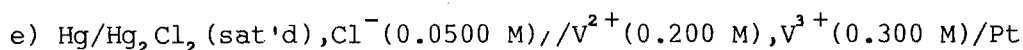
ตอบ -0.117 V



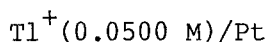
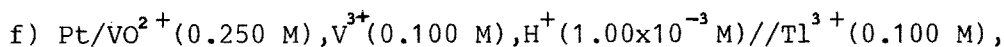
ตอบ -0.077 V



ตอบ 0.804 V

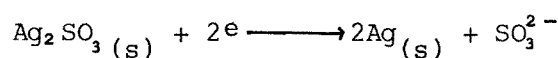


ตอบ -0.589 V



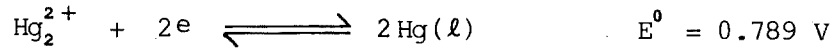
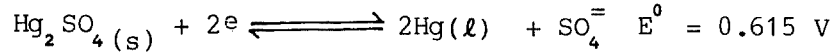
ตอบ 1.23 V

12) (13.8) ผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  เท่ากับ  $1.5 \times 10^{-14}$  จงคำนวณหา  
ค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



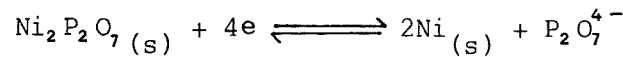
ตอบ 0.391 V

- 13) (13.9) จงคำนวณหาผลคูณของการละลายของ  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่ให้มา

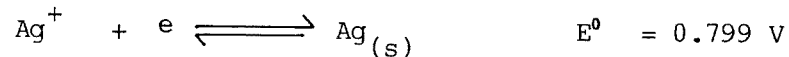
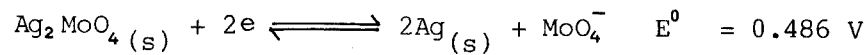


ตอบ  $1.3 \times 10^{-6}$

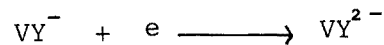
- 14) ค่าผลคูณของการละลายของ  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  คือ  $1.7 \times 10^{-13}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



- 15) จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายของ  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานดังนี้

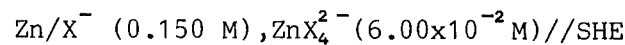


- 16) จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



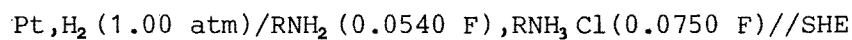
ถ้าค่า  $K_f$  ของ  $\text{V}^{2+}$  กับ EDTA เท่ากับ  $5.0 \times 10^{12}$  และ  $K_f$  ของ  $\text{V}^{3+}$  กับ EDTA เท่ากับ  $7.9 \times 10^{25}$

- 17) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 1.072 V



จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิด  $\text{ZnX}_4^{2-}$  ( $K_f$ )

- 18) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 0.481 V จงคำนวณหาค่า  $K_b$  ของ  $\text{RNH}_2$



เมื่อ  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  คือเกลือของกรดอ่อนอะมีน

- 19) ผสมปริมาตรที่เท่ากันของ 0.100 M  $\text{UO}_2^+$  กับ 0.100 M  $\text{V}^{2+}$  ในสารละลาย 0.10 M จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัมที่จุ่มอยู่ในสารละลายนี้ที่สมดุล

- 20) สารละลายถูกเตรียมโดยการผสมกันของ 30 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $\text{Hg}^{2+}$  กับ 70 ลบ.ซม. ของ 0.10 F EDTA pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 4.00 ในสารละลายนี้จุ่มขั้วปรอท และ SCE เพื่อประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



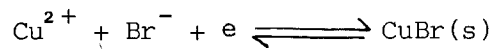
ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดได้เท่ากับ 0.17 V จงคำนวณหาค่า  $K_f$  ของปฏิกิริยา



ตอบ  $4.8 \times 10^{21}$

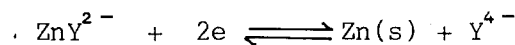
- 21) HCl ที่มากเกินไปถูกเติมลงในสารละลายเงินในเทรต จนในที่สุดมีความเข้มข้นของคลอไรด์เท่ากับ 0.010 M ความเข้มข้นของเงินไอออนหาโดยการจุ่มขั้วเงินลงในสารละลาย แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับ SCE ปรากฏว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 0.05 V โดยได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงินเป็นบวก จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ AgCl

- 22) ให้ค่า  $K_{sp}$  ของ CuBr เท่ากับ  $6 \times 10^{-9}$  จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



ตอบ +0.64 V

- 23) (13.10) จงคำนวณหาค่า  $E^\circ$  ของปฏิกิริยา



เมื่อ  $\text{Y}^{4-}$  คือแอนไอออนของ EDTA

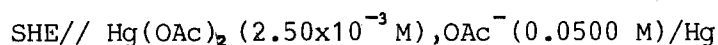
ค่า  $K_f$  ของ  $\text{ZnY}^{2-}$  มีค่าเท่ากับ  $3.2 \times 10^{16}$

ตอบ -1.25 V

- 24) (13.11) ขั้วเงินจุ่มอยู่ในสารละลาย  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ที่เข้มข้น  $1.00 \times 10^{-2}$  และ อิมิตัวด้วย  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  เมื่อประกอบเป็นเซลล์กับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน ปรากฏว่าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.450 V จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$

ตอบ  $1.5 \times 10^{-14}$

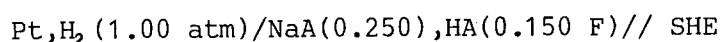
- 25) (13.12) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ มีค่าเท่ากับ 0.605 V



เมื่อ  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลางของ  $\text{Hg}^{2+}$  จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ตอบ  $2.76 \times 10^8$

- 26) (13.13) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้ที่มีค่าเท่ากับ 0.310 V จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว ( $K_a$ ) ของกรด HA



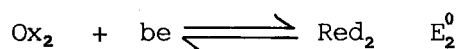
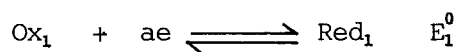
ตอบ  $9.37 \times 10^{-6}$

- 27) (13.14) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาจากโจทย์ข้อ 3

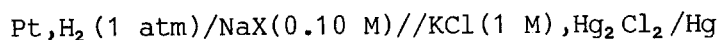
- 28) จงพิสูจน์ว่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $\text{Red}_1$  กับ  $\text{Ox}_2$  คือ

$$E = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a+b}$$

เมื่อ



- 29) เซลล์ต่อไปนี้ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.82 V โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว SCE มีค่าเป็นบวก

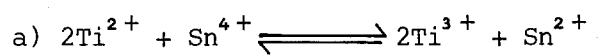


$\text{NaX}$  คือเกลือของกรดอ่อน HA จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $\text{HX} (K_a)$

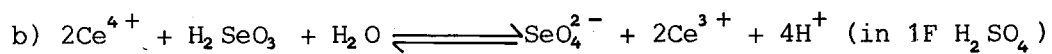
ตอบ  $1 \times 10^{-5}$

- 30) ในเซลล์ชนิดเดียวกับข้อ 29 ถ้าภายในเซลล์มีความเข้มข้นของ  $\text{HX}$  เท่ากับ 0.10 M และ  $\text{NaX}$  เท่ากับ 0.050 M จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

- 31) (13.18) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุดสมมูล สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้ สมมติให้จุดสมมูลมีความเข้มข้นของ  $\text{H}^+ = 0.100 \text{ M}$



ตอบ -0.02 V



ตอบ 1.17 V

32) (13.17) จากครึ่งปฏิกิริยา



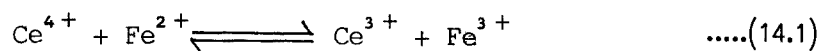
ค่าคงที่ของสมดุลของ  $\text{Ox}_1$  กับ  $\text{Red}_2$  เท่ากับ  $10^{52}$  จงหาค่า n ในครึ่งปฏิกิริยาแรก

ตอบ n = 3

## 14 การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์ REDOX TITRATION

สิ่งที่สำคัญในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการไทเทรตทุกวิธี คือการหาจุดยุติของปฏิกิริยา นอกจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่สายตาสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้แล้ว ยังสามารถใช้วิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต โดยการพลอตกราฟระหว่าง การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลายกับปริมาณไทเทรนต์ที่เติมลงไป แล้วหาจุดยุติจากเคอร์ฟ โดยทั่วไปการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสร้างได้จากการพลอตกราฟระหว่าง p- ฟังก์ชันของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับปริมาณไทเทรนต์ แต่ในกรณีของปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเปลี่ยนแปลง ด้วยเหตุผลนี้ จึงสามารถใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตแทน p- ฟังก์ชันของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเป็นแกน Y และปริมาณของไทเทรนต์ที่เติมเป็นแกน X

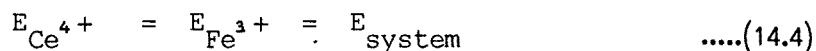
เพื่อความเข้าใจให้พิจารณาการไทเทรต Fe(II) ด้วย Ce(IV)



เริ่มทำการไทเทรตโดยเติม  $\text{Ce}^{4+}$  ลงใน  $\text{Fe}^{2+}$  และเมื่อปฏิกิริยาถึงสมดุลจะได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเท่ากัน



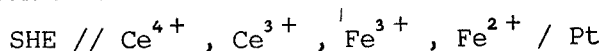
ค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองที่เท่ากันนี้เรียกว่า  $E_{\text{system}}$



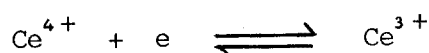
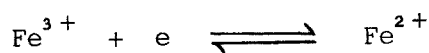
ถ้าในการไทเทรตมีอินดิเคเตอร์ออกซิเดชัน-รีดักชัน อยู่ในสารละลายด้วย ปฏิกิริยาก็จะเกิดกับอินดิเคเตอร์ด้วยเช่นกันจนถึงสมดุล ศักย์ไฟฟ้าของทุกครึ่งปฏิกิริยา

$$E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{system} \quad \dots(14.5)$$

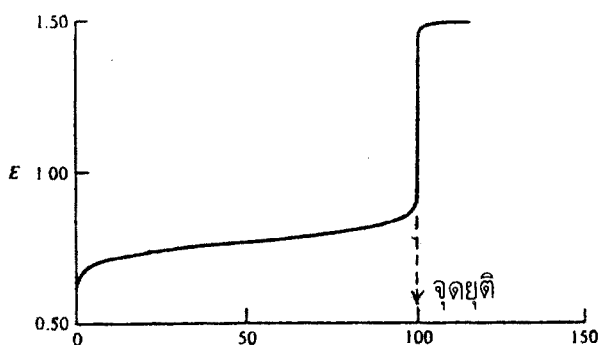
จะมีค่าเท่ากัน ศักย์ไฟฟ้าของระบบ ( $E_{system}$ ) สามารถวัดได้จากการทดลองโดยการวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้า การไทเทรต Fe (II) ด้วย Ce (IV) การวิเคราะห์ทำได้โดยการต่อเซลล์ไฟฟ้าดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแพลทินัม จะเกิดได้จากการถ่ายเทอิเล็กตรอนของทั้งสองปฏิกิริยา



อัตราส่วนของความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์กับตัวรีดิวซ์ จะเปลี่ยนแปลงไปตามการไทเทรต (ปริมาณไทเทรนต์ที่เติม) ดังนั้น  $E_{system}$  ก็จะเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย ถ้าทราบปริมาณและความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตกับความเข้มข้นของไทเทรนต์ เราสามารถคำนวณหาค่า  $E_{Ce^{4+}}$ ,  $E_{Fe^{3+}}$  หรือ  $E_{system}$  เมื่อเติมไทเทรนต์ปริมาณต่าง ๆ ลงไปไทเทรตได้ เมื่อได้ข้อมูลจากการคำนวณก็สามารถสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต ซึ่งเป็นเคอร์ฟตามทฤษฎีจากเคอร์ฟที่ได้สามารถนำมาใช้ศึกษาหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายคู่นี้ได้ โดยอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีคุณสมบัติที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ามากที่สุดของการไทเทรต (inflection point) ในทางการทดลองจะไม่ทราบค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกไทเทรต เพราะเป็นสิ่งที่ต้องการหา เราสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วนำมาสร้างกราฟ จากเคอร์ฟที่ได้ สามารถหาจุดยุติได้ ซึ่งคือจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 14.1



เปอร์เซ็นต์การไทเทรตหรือปริมาณของไทเทรนต์

รูปที่ 14.1 เคอร์ฟของการไทเทรต



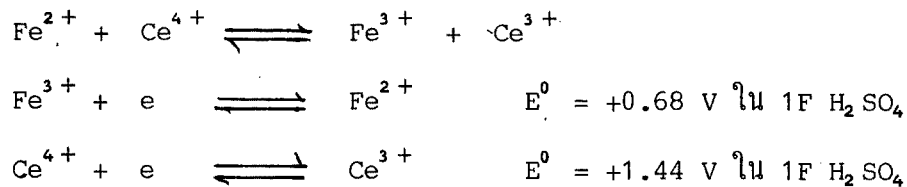
ในบทนี้จะขอกล่าวถึงการสร้างเคอร์ฟที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี และอินดิเคเตอร์ที่ใช้เท่านั้น สำหรับวิธีการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติ โดยใช้เครื่องมือวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เรียกว่า โพลเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน จะกล่าวถึงในขั้นสูง (เคมีวิเคราะห์ 2, CH334)

### การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต

เคอร์ฟของการไทเทรตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน จะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะตัว หรือธรรมชาติของตัวออกซิไดส์ และตัวรีดิวซ์ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ และความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสามารถทำได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

**ตัวอย่างที่ 14.1** จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย 0.1000 N Ce (IV) สมมติว่าสารละลายทั้งสองชนิดมี  $H_2SO_4 = 1.0 F$

**วิธีทำ** ปฏิกิริยาคือ



#### 1) ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น

เมื่อยังไม่ได้เติม  $Ce^{4+}$  ลงในสารละลายของ  $Fe^{2+}$  ก็จะไม่มีการเกิด  $Fe^{3+}$  เกิดขึ้น และไม่มี  $Ce^{4+}$  ในสารละลาย ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้ ณ จุดเริ่มต้นนี้

#### 2) เมื่อไทเทรตด้วย Ce (IV) จำนวน 5.00 ลบ.ซม

เมื่อเติม  $Ce^{4+}$  ยังไม่ถึงจุดสมมูล  $Ce^{4+}$  ที่เหลือในปฏิกิริยาจะน้อยมาก

$$[Ce^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}]$$

$$\approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 5.00 \times 0.100}{55.00} + [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\approx \frac{2.00}{55.00}$$

E ของ system สามารถคำนวณได้จากครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองอันใดอันหนึ่ง

$$E = E_{\text{Ce}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = E_{\text{Fe}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

ถ้าใช้สมการของ  $\text{Ce}^{4+}$  จะพบว่ายังคงติดค่า  $[\text{Ce}^{4+}]$  ทำให้ไม่สามารถคำนวณได้ ดังนั้นควรใช้สมการของ  $\text{Fe}^{3+}$  นั่นคือ

$$E = 0.68 - 0.059 \log \frac{2.00/55.00}{0.500/55.00}$$

$$E = +0.64 \text{ V}$$

### 3) ที่จุดสมมูล

จากสมการ (13.59) หน้า 549

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

$$= \frac{+1.44 + 0.68}{2}$$

$$= 1.06 \text{ V}$$

4) หลังจากเติม 25.10 ลบ.ซม. ของ  $\text{Ce}^{4+}$  สารละลายจะมี  $\text{Ce}^{4+}$  มากเกินพอ  $\text{Fe}^{2+}$  จะถูกไทเทรตไปจนหมด ดังนั้น  $\text{Fe}^{2+}$  จะมีเหลือน้อยมาก เนื่องจากมีสมมูลของสมการจึงได้

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{2+}]$$

$$\approx \frac{0.010}{75.10}$$

การคำนวณศักย์ไฟฟ้าก็สามารถคำนวณได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเช่นกัน แต่ถ้าใช้สมการของ  $Fe^{3+}$  จะทำให้คำนวณค่าไม่ได้ เพราะไม่ทราบความเข้มข้นของ  $[Fe^{2+}]$  ดังนั้น ควรใช้สมการของ  $Ce^{4+}$

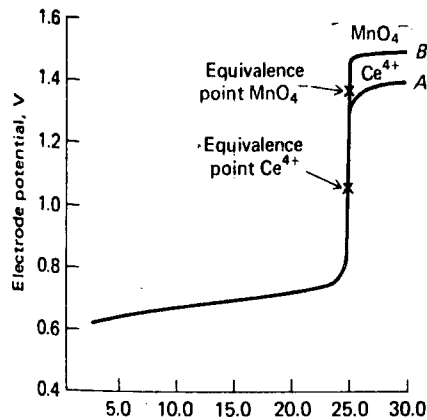
$$E = +1.44 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = +1.44 - 0.059 \log \frac{2.500/75.10}{0.010/75.10}$$

$$= +1.30 \text{ V}$$

เมื่อทำการคำนวณในทำนองที่กล่าวมานี้จะได้ข้อมูลของการไทเทรตดังแสดงในตารางที่ 14.1 และเมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 14.2 ตารางที่ 14.1 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม ของ 0.0500 N Fe (II)

ปริมาตรของ 0.100 N ของไทเทรนต์ (cm <sup>3</sup> )	ศักย์ไฟฟ้าวัดเทียบกับ SHE (โวลต์)	
	ไทเทรตด้วย Ce <sup>4+</sup>	ไทเทรตด้วย MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5.00	0.64	0.64
15.00	0.69	0.69
20.00	0.72	0.72
24.00	0.76	0.76
24.90	0.82	0.82
25.00	1.06	1.37
25.10	1.30	1.48
26.00	1.36	1.49
30.00	1.40	1.50

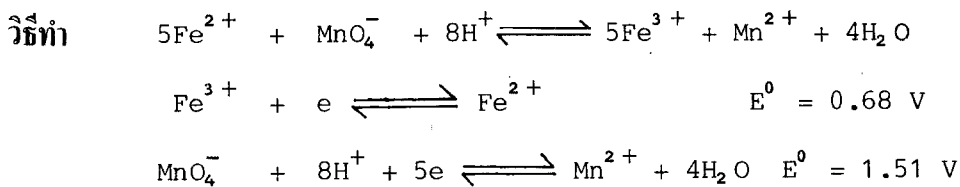


ปริมาตรของไทเทรนต์ (Cm<sup>3</sup>)

รูปที่ 14.2 เคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0500 N Fe(III) ด้วย (A) 0.1000 N Ce (IV) และ (B) 0.1000 N KMnO<sub>4</sub>

ตัวอย่างที่ 14.2 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม ของ 0.0500 N Fe (II) ด้วย 0.10000 N KMnO<sub>4</sub> สมมุติว่าตลอดการไทเทรตสารละลายมีความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เท่ากับ 1.0 หน่วยแอกติวิตี

1.0 หน่วยแอกติวิตี



1) ที่จุดก่อนถึงจุดสมมูล การคำนวณไม่ยุ่งยากจะคำนวณศักย์ไฟฟ้าของระบบได้จากสมการของ Fe<sup>3+</sup> เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 14.1 และผลของการคำนวณจะได้ค่าเท่ากัน

2) ที่จุดสมมูลสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้จากสมการ (11) หน้า 551

$$E = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}} + 5E^0_{\text{MnO}_4^-}}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

$$[\text{H}^+] \approx 1.0$$

$$E = \frac{0.68 + 5(+1.51)}{6} - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{[1.0]^8}$$

$$= 1.37 \text{ V}$$

3) เมื่อเติมไทแทรนด์เกินจุดสมมูล  
(เมื่อเติม 0.1000 N KMnO<sub>4</sub> = 25.10 ลบ.ซม)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(50.00 \times 0.0500)}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{0.500}{75.10}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1}{5} \left[ \frac{(25.10 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500)}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \right]$$

$$\approx \frac{2.0 \times 10^{-3}}{75.10}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}$$

$$= 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{0.500/75.10}{(1.0)^8 (2.0 \times 10^{-3})/75.10}$$

$$= 1.48 \text{ โวลต์}$$

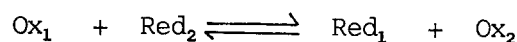
เมื่อคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดเมื่อเติมไทแทรนด์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กันจะได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 14.1 และเมื่อสร้างกราฟจะได้ลักษณะดังที่แสดงในรูปที่ 14.2

ลักษณะของเคอร์ฟจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ากว้างหรือแคบนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย, ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาและความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา การไทเทรตจะให้ลักษณะกราฟที่คมชัด และหาจุดสมมูลได้ควรให้ p-ฟังก์ชัน ของตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างน้อย 2 หน่วยที่จุดสมมูล การที่มีค่า pRed เปลี่ยนไปมากก็จะทำให้ค่า E ของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปได้มากเช่นกัน

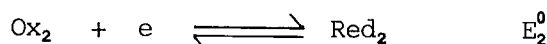
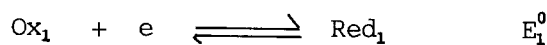
ในการไทเทรตใด ๆ ก็ตามผลที่ได้ควรมีความถูกต้องสูง ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นไม่ควรเกิน 1 ppt % ปฏิกิริยาในการไทเทรตจะเกิดขึ้นสมบูรณ์หรือไม่เพียงใด

ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ที่สมดุลของปฏิกิริยานั้น ๆ เราสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ว่าควรมีเท่าใด จึงจะทำให้การไทเทรตเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

ตัวอย่างที่ 14.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคือ



เมื่อ



a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตดังนี้คือ 50 ลบ.ซม ของ 0.10 M Red<sub>2</sub> ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M Ox<sub>1</sub> เมื่อเติม 49.95 ลบ.ซม. ของไทแทรนต์ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และเมื่อเติมไทแทรนต์ลงไปอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม) จะทำให้ค่า pRed<sub>2</sub> เปลี่ยนไปได้ 2 หน่วย

b) จงหาความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจากค่า K<sub>i</sub>

วิธีทำ

a) เมื่อนำ 0.10 M Red<sub>2</sub> มา 50 ลบ.ซม ผสมกับ 0.10 M Ox<sub>1</sub> 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ามีความเข้มข้นของ Red<sub>2</sub> เหลืออยู่

$$[\text{Red}_2] = \frac{50 \times 0.10 - 49.95 \times 0.10}{99.95}$$

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

$$\text{pRed}_2 = 4.30$$

เมื่อมีการเปลี่ยน pRed<sub>2</sub> 2 หน่วย แสดงว่า pRed<sub>2</sub> จะมีค่าเท่ากับ 6.30

$$\text{pRed}_2 = 6.30$$

$$[\text{Red}_2] = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

แสดงว่าเมื่อมีการเติมไทแทรนต์เป็น 49.95+0.10 = 50.05 ลบ.ซม. จะทำให้มี [Red<sub>2</sub>] = 5 × 10<sup>-7</sup> M และมี [Ox<sub>1</sub>] เท่ากับ

$$[Ox_1] = \frac{50.05 \times 0.10 - 50.0 \times 0.10}{100.05}$$

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

$[Red_1]$  และ  $[Ox_2]$  ที่เกิดขึ้นจะเท่ากัน และเท่ากับปริมาณ  $[Red_2]$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore [Red_1] = [Ox_2] \approx \frac{50 \times 0.10}{100.05} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\therefore K_t = \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red_2][Ox_1]} = \frac{(5 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-2})}{(5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-7})}$$

$$= 1 \times 10^8$$

B) จากสมการที่ 13.35 บทที่ 13 หน้า 538

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.059}{n} \log K_{\text{eq}}$$

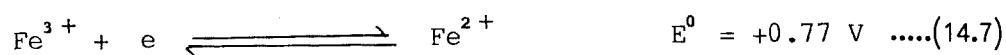
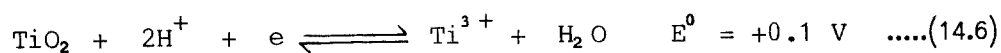
$$\therefore E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{1} \log 1 \times 10^8$$

$$= 0.47 \text{ V}$$

แสดงว่าความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าเท่ากับ 0.47 V

### การไทเทรตสารผสม

สารละลายที่ประกอบด้วยตัวออกซิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์อยู่ 2 ตัว เคอร์ฟของการไทเทรต จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วอยู่ 2 ช่วง ถ้าความแตกต่างกันของศักย์ไฟฟ้าของ 2 สปีชีส์ต่างกันมากกว่า 0.2 โวลต์ ช่วงชันของเคอร์ฟทั้ง 2 ช่วง จะเห็นได้ชัดเจนจากเคอร์ฟ ดังนั้นการสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับการผสมจึงไม่ยุ่งยาก ถ้าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของทั้งสองสปีชีส์มีความแตกต่างกันมาก ๆ ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตสารละลายที่มี Fe(II) ผสมอยู่กับ Ti(III) ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของระบบคือ



เมื่อเริ่มเติมเปอร์แมงกาเนต,  $MnO_4^-$  จะถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับไทเทเนียม (III) ไอออนจนหมด เพราะ  $Ti^{3+}$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า  $Fe^{2+}$  ( $MnO_4^-$  เป็นตัวออกซิไดส์) ช่วงแรกจึงคำนวณศักย์ไฟฟ้า (E) จากสมการของไทเทเนียม ลักษณะกราฟจะเหมือนการไทเทรต  $Ti(III)$  เพียงอย่างเดียว

$$E = +0.1 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO_2][H^+]^2} \quad \dots(14.8)$$

เมื่อไทเทรตจนเกินจุดสมมูลหยดแรกของ  $MnO_4^-$  ที่เติมต่อไปก็จะทำปฏิกิริยากับ  $Fe^{2+}$  การคำนวณศักย์ไฟฟ้าจึงใช้สมการของ  $Fe^{3+}$

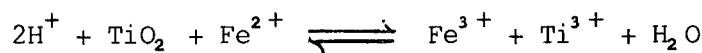
$$E = +0.77 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \dots(14.9)$$

ลักษณะเคอร์ฟที่ได้ในช่วงที่ 2 จะมีลักษณะเหมือนการไทเทรต  $Fe^{2+}$  เพียงอย่างเดียว (คล้ายกับรูป 14.2) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อถึงจุดสมมูล จุดแรกสารละลายก็จะมี  $TiO_2$  เกิดขึ้นผสมอยู่กับ  $Fe^{2+}$  ที่จะถูกไทเทรตด้วย  $MnO_4^-$  ดังนั้นเพื่อความสะดวก และถูกต้องในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลจุดแรกนี้สามารถคำนวณได้จากสมการของเนินส์ ทั้งของ  $Fe(II)$  และ  $Ti(III)$  รวมกันเพราะว่าในระบบของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในสารละลายที่ถึงสมดุลจะมีศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่งปฏิกิริยาเท่ากัน

$$(14.8) + (14.9) \cdot 2$$

$$2E = 0.1 + 0.77 - 0.059 \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO_2][Fe^{3+}][H^+]^2} \quad \dots(14.10)$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่จุดสมมูลจุดแรกคือ



จะเห็นได้ว่า

$$[Fe^{3+}] \approx [Ti^{3+}]$$

จากสมการที่ (14.10) จะได้

$$E = \frac{0.87}{2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO_2][H^+]^2} \quad \dots(14.11)$$

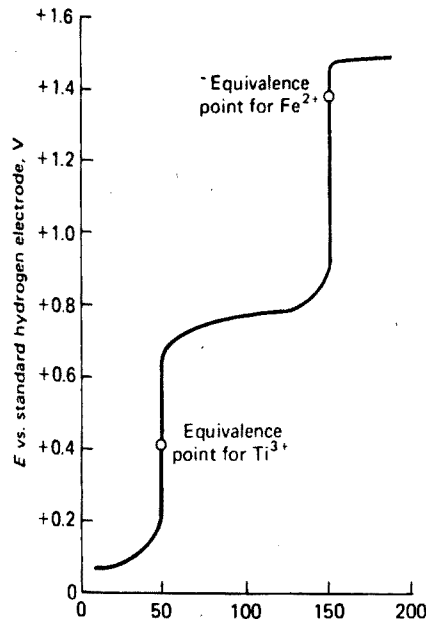
จากสมการนี้จะสามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของจุดแรกได้ โดยที่  $[Fe^{2+}]$



และ  $[\text{TiO}_2]$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของ  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Ti}^{3+}$  เริ่มต้นตามลำดับ

เคอร์ฟของการไทเทรตเหล็ก (II) ที่ผสมกับไทเทเนียม (III) แสดงไว้ในรูปที่

14.3



ปริมาตรของ 0.100  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{cm}^3$ )

รูปที่ 14.3 เคอร์ฟของการไทเทรต 50.00 ลบ.ซม. ของสารผสมที่มี  $\text{Ti}^{3+}$  เข้มข้น 0.100 F และ  $\text{Fe}^{2+}$  0.200 F ด้วย 0.100 N  $\text{KMnO}_4$

### รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox Indicators)

อินดิเคเตอร์ที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า (Visual indicator) ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์มีอยู่หลายชนิดคือ

1) ตัวไทเทรนต์เองเป็นอินดิเคเตอร์ (self indicator) ไทเทรนต์ที่มีสีเข้ม สามารถใช้เป็นตัวชี้บอกจุดยุติได้ ตัวอย่างเช่น 0.02 M  $\text{KMnO}_4$  มีสีม่วงเข้ม ถ้าอยู่ในสารละลายที่เจือจางจะมีสีชมพู ผลที่เกิดจากการรีดิวซ์  $\text{KMnO}_4$  คือ  $\text{Mn}^{2+}$  ที่ไม่มีสี ดังนั้นในการไทเทรตเมื่อเติมไทเทรนต์  $\text{KMnO}_4$  ลงไปสีของ  $\text{KMnO}_4$  จะจางหายไปทันที เพราะเกิดปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์ ได้สารละลายไม่มีสีของ  $\text{Mn}^{2+}$  เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ และเติม 1 หยดของ  $\text{KMnO}_4$  ที่มากเกินไปจะทำให้สารละลายปรากฏเป็นสีชมพู ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจุดยุติที่มองเห็นจะเป็นจุดที่เกินจุดสมมูล แต่ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนี้น้อยมาก และสามารถแก้ไขได้ด้วยการไทเทรตแบลนด์

2) **อินดิเคเตอร์เฉพาะ** (Specific indicator) หมายถึงอินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับรีเอเจนต์ตัวใดตัวหนึ่งของการไทเทรต แล้วให้สีที่มองเห็นได้ สามารถใช้อินดิเคเตอร์นี้ได้เฉพาะเมื่อการไทเทรตนั้นมีรีเอเจนต์ที่มันสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อยู่ด้วยเท่านั้น เช่น น้ำแป้ง (Starch) สามารถเกิดปฏิกิริยาให้สารประกอบเชิงซ้อนกับไอโอดีนที่มีสีน้ำเงินเข้ม ดังนั้นในการไทเทรตใด ๆ ที่มีไอโอดีนมาเกี่ยวข้องด้วย สามารถใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ สีน้ำเงินของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างน้ำแป้งกับไอโอดีนจะปรากฏขึ้นไว้มาก แม้มีปริมาณของไอโอดีนเพียงเล็กน้อย เมื่อทำการไทเทรตตัวรีดิวซ์ด้วยสารละลายไอโอดีนที่จุดสมมูลสารละลายจะยังคงไม่มีสี แต่เมื่อเติมไทเทรนต์ไอโอดีนลงไปเกินพออีก 1 หยด สารละลายจะปรากฏสีน้ำเงินที่เสถียร อีกตัวอย่างหนึ่ง คือใช้โพแทสเซียมไซยาไนด์ (KSCN) เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรต Fe (III) ด้วย Ti (III) ที่จุดยุติสีแดงของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  จะหายไปเพราะ Fe (III) ถูกรีดิวซ์ด้วย Ti (III) กลายเป็น Fe (II) จนหมด

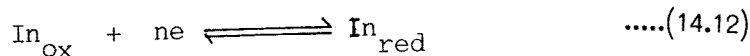
3) **อินดิเคเตอร์ภายนอก** (External or spot test) อินดิเคเตอร์นี้จะอยู่ภายนอกสารละลาย เมื่อทำการไทเทรตสารละลายใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูล ให้นำสารละลายนั้นมาหยดใส่อินดิเคเตอร์ภายนอกจนกว่าจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ แสดงว่าจุดนั้นคือจุดยุติวิธีการนี้ไม่ค่อยดีนัก เพราะต้องเสียสารละลายที่ทำการไทเทรตเพื่อมาทดสอบกับอินดิเคเตอร์ภายนอก ทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้บ้าง อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะใช้เมื่อหาอินดิเคเตอร์ภายในไม่ได้ (Internal indicator) ตัวอย่างเช่น ใช้เฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ไอออน เป็นอินดิเคเตอร์ในการทดสอบเฟอร์รัสไอออน โดยการนำสารละลายของการไทเทรตมาหยดใส่อินดิเคเตอร์เฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ไอออน ที่อยู่ข้างนอก ถ้าสารละลายมีเฟอร์รัสไอออน จะเกิดสีน้ำเงินของเฟอร์รัสเฟอร์ไรต์ไซยาไนด์ (Turnbull's blue)

4) **อินดิเคเตอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์** (True Oxidation-Reduction Indicators)

อินดิเคเตอร์ทั้ง 3 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้น ไม่ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย และสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เฉพาะของมัน อินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถใช้ได้กว้างขวางกว่า เมื่อเราทราบว่าอินดิเคเตอร์แต่ละตัวที่นำมาใช้ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือมีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับเท่าใด และทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของไทเทรตว่ามีค่าเท่าใดก็สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้ถูกต้อง อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ค่าเดียวกับค่า

ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบอินทรีย์พวก สีย้อมที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และให้สีในรูปของตัวออกซิไดส์แตกต่างจาก สีในรูปของตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในตารางที่ 14.2

เราสามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาในการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์ในรูปทั่ว ๆ ไป ได้ดังนี้



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad \text{.....(14.13)}$$

ถ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ  $\text{In}_{\text{red}}$  กับ  $\text{In}_{\text{ox}}$  ได้อย่างสมบูรณ์ ปริมาณของอินดิเคเตอร์ทั้งสองจะต้องต่างกันถึง 10 เท่าคือ

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{จะปรากฏสีของ } \text{In}_{\text{ox}} \quad \text{.....(14.14)}$$

หรือ

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10 \quad \text{จะปรากฏสีของ } \text{In}_{\text{red}} \quad \text{.....(14.15)}$$

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปออกซิไดส์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10} \\ &= E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \end{aligned} \quad \text{.....(14.16)}$$

สภาวะที่จะทำให้สารละลายปรากฏแต่สีของรูปรีดิวซ์ คือ

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1} \\ &= E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \end{aligned} \quad \text{.....(14.17)}$$

นั่นคือสภาวะที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีจาก  $\text{In}_{\text{red}}$  ไปเป็น  $\text{In}_{\text{ox}}$  โดยสมบูรณ์ คือ

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.059}{n} \quad \text{.....(14.18)}$$

ศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์ในช่วง  $E^0 - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^0 + \frac{0.059}{n}$  นี้ เรียกว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า (Transition potential) เนื่องจาก  $\frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากนัก ทำให้ช่วงความแตกต่างระหว่าง  $E^0 - \frac{0.059}{n}$  ถึง  $E^0 + \frac{0.059}{n}$  มีค่าไม่มากไปกว่า  $2(0.059) = 0.12$  V (เมื่อ  $n = 1$ ) หรือเท่ากับ  $2(0.0295) = 0.059$  (เมื่อ  $n = 2$ ) ดังนั้นเพื่อความสะดวกโดยทั่วไปจะรายงานช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของอินดิเคเตอร์เป็นค่า  $E^0$  ของครึ่งปฏิกิริยาของการเกิดรีดักชันของอินดิเคเตอร์นั้นนั่นเอง ในการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่เคอร์ฟชันที่สุดของปฏิกิริยาที่ทำกรไทเทรต เช่นในการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $MnO_4^-$  พิจารณาจากรูปที่ 14.2 จะเห็นว่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จะมีค่าเท่ากับ 0.85-1.45 V ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ควรให้ช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าในช่วงนี้ พิจารณาได้จากตารางที่ 14.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอินดิเคเตอร์ที่ควรใช้คือ 1, 10 ฟีนแอนโทรอลีน เหล็ก (II) หรือเฟอร์โรอิน (Ferrouin) เพราะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า = +1.11 V

ตารางที่ 14.2 ออกซิเดชัน-รีดักชันอินดิเคเตอร์บางตัว

Indicators	Color		Transition Potential V	Conditions
	Oxidized	Reduced		
5-Nitro-1, 10-phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red-violet	+1.25	1-F $H_2SO_4$
2,3-Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+1.12	7-10-F $H_2SO_4$
1,10-Phenanthroline iron (II) complex	Pale blue	Red	+1.11	1-F $H_2SO_4$
Erioglaucin A	Bluish red	Yellow-green	+0.98	0.5-F $H_2SO_4$
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
p-Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+0.53	1-F acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+0.36	1-F acid
Phenosafranin	Red	Colorless	+0.28	1-F acid

<sup>a</sup>Data taken in part from I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2d ed., vol. I. p. 140. New York: Interscience Publishers, Inc., 1942.

ตัวอย่างที่ 14.4 ในการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ในสารละลาย 1 M กรดซัลฟิวริกควรใช้อินดิเคเตอร์ตัวใด

วิธีทำ โดยวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล

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

จากตารางที่ 14.2 จะเห็นได้ว่า 1, 10 พีแนทโวลต์ (II) มีค่าช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.11 V ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรตนี้มากที่สุด จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้มากที่สุด แต่เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลมีค่า 1.06 V ซึ่งน้อยกว่าของอินดิเคเตอร์ที่เท่ากับ 1.11 V และในการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินไปเป็นแดงอย่างชัดเจน จะปรากฏขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 1.11 V นั่นคือในการพิจารณาที่จุดยุติซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า ควรให้มีสมระหว่างน้ำเงินกับแดงโดยให้ออกน้ำเงินมากกว่า

ตัวอย่างที่ 14.5  $\text{Fe}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วยตัวออกซิไดส์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า เท่ากับเท่าไร ซึ่งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ เมื่อมีเฟอร์รัสเหลืออยู่เพียง 0.1% ที่ยังไม่ถูกออกซิไดส์ไปเป็นเฟอร์ริก  
วิธีทำ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริก มีค่าเท่ากับ 0.61 V

เมื่อมีความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  เหลือเพียง 0.1% แสดงว่า

$$1000 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\therefore [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } E &= E^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0.61 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{1000} \times \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0.61 - 0.059 \log \frac{1}{1000} \end{aligned}$$

$$E = 0.61 + 0.18$$

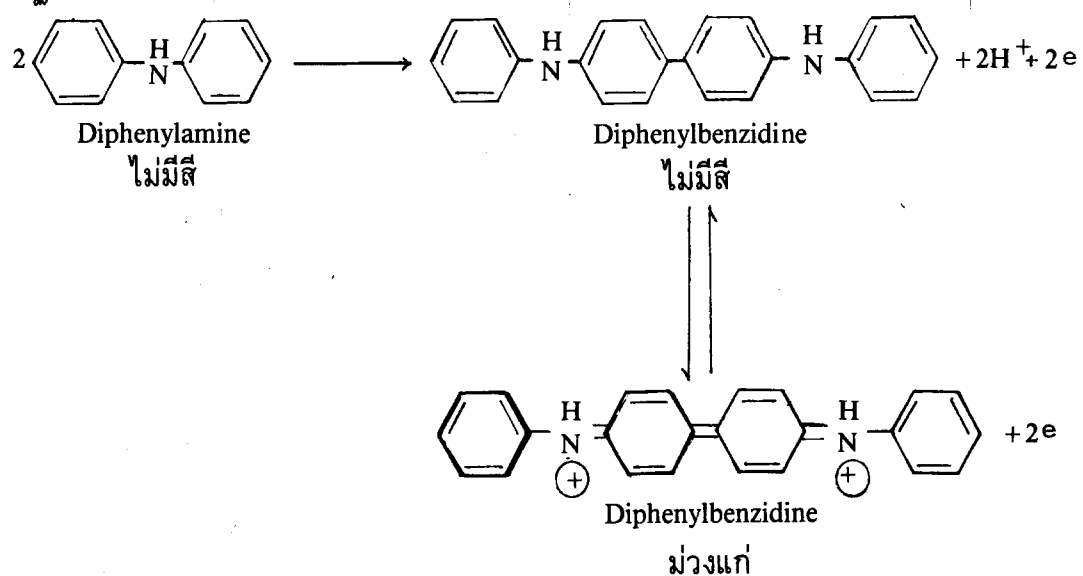
$$= 0.79 \text{ V}$$

แสดงว่า เดิเคเตอร์ที่เหมาะสมคือ อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.79 โวลต์ จากตารางที่ 14.2 อินดิเคเตอร์ที่มีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียง 0.79 โวลต์ ทางที่มากกว่า คือ ไดฟีนิลามีนซัลโฟนิคแอซิด ซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า = 0.85 ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $Fe^{2+}$  เหลือน้อยกว่า 0.1% เราจะไม่เลือกไดฟีนิลามีน ซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.76 โวลต์ ซึ่งใกล้เคียงมากกว่า แต่ใกล้เคียงในทางที่น้อยกว่าเพราะจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้เมื่อมี  $Fe^{2+}$  เหลือมากกว่า 0.1% เล็กน้อย

### สูตรโครงสร้างของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์บางตัว

อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาดอกซ์ที่กล่าวถึงในบทนี้คือ สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้เมื่อถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีน้อยกว่าที่ใช้ในปฏิกิริยารีด-เบส และการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางเคมี ก็ยังมีไม่มาก แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าถ้าโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกออกซิไดส์ หรือถูกรีดิวซ์จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้น จะขอยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ 2 ตัว คือ โซเดียมไดฟีนิลามีนซัลโฟเนต และเฟอร์โรอิน

อินดิเคเตอร์กลุ่มไดฟีนิลามีน เป็นอินดิเคเตอร์ตัวแรกที่ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยปริมาตร เนื่องจากสารประกอบตัวนี้จะละลายน้ำยาก และทั้งสแตนด์ไอออน และเมอร์คิวริกคลอไรด์ สามารถรบกวนการเกิดปฏิกิริยาดังนั้นจึงต้องใช้สารประกอบของเกลือแบเรียม หรือโซเดียมของไดฟีนิลามีนซัลโฟนิคแอซิดในรูปของตัวรีดิวซ์ของอินดิเคเตอร์ตัวนี้ไม่มีสี ส่วนสีในรูปของตัวออกซิไดส์มีสีม่วงแก่ ปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้นดังนี้





โดยพิจารณาหาค่าเศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง (X) ซึ่งในการไทเทรต ปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถหาได้จากสมการของเนินสท์ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M โดยใช้ 1, 10 พีแวนโทรีน เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ สามารถคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตได้ดังนี้

จากตัวอย่างที่ 14.4 คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลของการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  ได้เท่ากับ 1.06 V ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้านี้จะมีค่าเท่ากับ

$$E_{system} = E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} \quad (\text{จากสมการที่ 14.5})$$

แต่ในการไทเทรตถึงจุดยุติเมื่อมีค่าศักย์ไฟฟ้า  $E_{In} = +1.11$  โวลต์ นั่นคือ ที่จุดยุติจะมี

$$E_{In} = E_{Fe^{3+}} = 1.11 \text{ โวลต์}$$

จากสมการของเนินสท์

$$E_{Fe^{3+}} = E_{Fe^{3+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \dots \dots (14.19)$$

ถ้าให้ Y คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลือจากการไทเทรต  
 $\therefore 1-Y$  คือ เศษส่วนโมลของ  $Fe^{3+}$  ที่เกิดขึ้นจากการไทเทรต

$$\therefore \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{Y}{(1-Y)} \quad \dots \dots (14.20)$$

แทนค่าในสมการ (14.20) ลงในสมการ (14.19) เมื่อมี  $E_{Fe^{3+}}^0 = 0.68$  ในสารละลายกรด 1 M  $H_2SO_4$

$$1.11 = 0.68 - \frac{0.095}{1} \log \frac{Y}{1-Y}$$

$$\log \frac{1-Y}{Y} = \frac{1.11 - 0.680}{0.059} = 7.29$$

$$\frac{1-Y}{Y} = 1.95 \times 10^7$$

$$1-Y = 1.95 \times 10^7 Y$$



$$Y = \frac{1}{1.95 \times 10^7}$$

$$= 5.13 \times 10^{-8}$$

จากสมการที่ 7.1 (หน้า 233)

ในเมื่อ X คือเศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง  $Fe^{2+}$

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทแทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

จำนวนโมลของไทแทรนต์  $Ce^{4+}$  ที่เติมจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ  $[Fe^{3+}]$  ที่เกิดขึ้น  
 คูณกับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรตแล้วจำนวนโมลของสารตัวอย่าง  
 เท่ากับจำนวนโมลของ  $[Fe^{3+}]$  ที่เกิดขึ้นรวมกับจำนวนโมลของ  $[Fe^{2+}]$  ที่เหลืออยู่คูณ  
 กับปริมาตรของสารละลายทั้งหมด ณ จุดที่ไทเทรตแล้ว  
 นั่นคือพิจารณาได้ว่า

$$X = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]}$$

$$\frac{1}{X} = \frac{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$= \frac{[Fe^{2+}] + 1}{[Fe^{3+}]} \dots \dots (14.21)$$

แทนค่าสมการที่ 14.20 ลงในสมการที่ (14.21)

$$\frac{1}{X} = \left( \frac{Y}{1 - Y} \right) + 1$$

$$= \frac{1}{1 - Y}$$

$$X = 1 - Y$$

นั่นคือ  $X = 1 - 5.13 \times 10^{-8}$

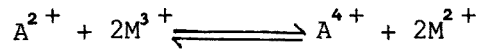
$$\text{ในเมื่อ } \% \quad \text{titration error} = (X - 1) \times 100$$

$$\begin{aligned} \% \quad \text{titration error} &= [ (1 - 5.13 \times 10^{-8}) - 1 ] \times 100 \\ &= - 5.13 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

สรุปได้ว่าความผิดพลาดของการไทเทรต  $\text{Fe}^{2+}$  ด้วย  $\text{Ce}^{4+}$  โดยใช้ 1, 10 พีแวนโทรลีน  
เหล็ก (II) เป็นอินดิเคเตอร์ จะมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยมากเพียง  $-5.13 \times 10^{-6}$   
% เท่านั้น ถ้าการไทเทรตสามารถสังเกตจุดยุติได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +1.06 โวลต์ พบ  
ว่าจะไม่มีความผิดพลาดของการไทเทรตเกิดขึ้นเลย (% titration error = 0).

## แบบฝึกหัดบทที่ 14

1) ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตคือ

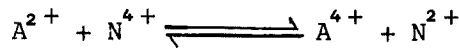


a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยานี้ (equilibrium constant) เมื่อมีสภาวะของการไทเทรตเป็นดังนี้คือ 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 M  $A^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.20 M  $M^{3+}$  เมื่อเติม 49.95 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อเติมไทแทรนด์เพิ่มอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม.) ค่า pA จะเปลี่ยนไป 2 หน่วย

b) จงคำนวณหาความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างบนนี้จากค่าคงที่ของสมดุล ( $K_c$ ) ที่หาได้จากข้อ a

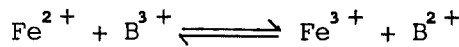
ตอบ a)  $1 \times 10^{11}$ , b) +0.33 V

2) ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 1 จงคำนวณปฏิกิริยา



เมื่อใช้ 0.10 M  $A^{2+}$  กับ 0.10 M  $N^{4+}$

3) a) จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาในการไทเทรต



เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของ  $B^{3+} - B^{2+}$  มีค่าเท่ากับ +1.07 โวลต์ ท่านคิดว่าการไทเทรตนี้เป็นไปได้หรือไม่ (คือสามารถทำการไทเทรตสารสองตัวนี้ได้หรือไม่)

b) จงคำนวณหา มิลลิกรัม ของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลืออยู่ที่จุดยุติเมื่อ 5.0 มิลลิโมลของ  $Fe^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.10 M  $B^{3+}$  โดยเติมให้มากเกินพอเพียง 1 หยด (0.05 ลบ.ซม.) และสารละลายสุดท้ายมีปริมาตร 100 ลบ.ซม.

ตอบ a)  $1 \times 10^5$ , No b) 0.8

4) 8.00 มิลลิโมลของ  $Fe^{2+}$  นำมาละลายเป็นสารละลาย 100 ลบ.ซม. แล้วถูกไทเทรตด้วย 0.10 M  $B^{4+}$  เมื่อ  $B^{4+} + 2e \rightleftharpoons B^{2+}$   $E^0 = +1.28$  V จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้า เมื่อเติมไทแทรนด์ไป

a) 10.0 ลบ.ซม

b) ที่จุดสมมูล

c) 60.0 ลบ.ซม.

- d) จงคำนวณหาอัตราส่วนของ  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  ที่จุดสมมูล  
 e) จงคำนวณหา %  $Fe^{2+}$  ที่ไม่ถูกออกซิไดส์ที่จุดสมมูล
- 5) 3.00 มิลลิโมลของ  $Fe^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.025 M  $Cr_2O_7^{2-}$  ปริมาตรสุดท้ายเป็น 100 ลบ.ซม และความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1 M จงคำนวณหาจำนวน มิลลิกรัมของ  $Fe^{2+}$  ที่เหลืออยู่เมื่อไทเทรตเกินจุดสมมูลไป 0.1 ลบ.ซม.

ตอบ  $1.0 \times 10^{-7}$

- 6) (13.15) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของการไทเทรตสารละลายเมื่อเติมไทแทรนด  $KMnO_4$  เข้มข้น 0.100 N ลงใน 25.00 ลบ.ซม. ของ 0.100 N  $SnSO_4$  ในกรดซัลฟิวริก ดังต่อไปนี้ สมมุติว่าปริมาตรแต่ละครั้งเป็น 100.0 ลบ.ซม. และความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 1.0 M

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| a) 5.00 ลบ.ซม  | f) 25.10 ลบ.ซม. |
| b) 12.50 ลบ.ซม | g) 30.00 ลบ.ซม. |
| c) 20.00 ลบ.ซม | h) 40.00 ลบ.ซม. |
| d) 24.95 ลบ.ซม | i) 50.00 ลบ.ซม. |
| e) 25.00 ลบ.ซม |                 |

ตอบ b) 0.15, g) 1.50

- 7) ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 6 แต่เปลี่ยนคู่ของสารละลายเป็น 0.200 N  $FeSO_4$  ถูกไทเทรตด้วย 0.200 N  $K_2Cr_2O_7$
- 8) a) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไทแทรนดที่เหลืออยู่ในสารละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยาในโจทย์ข้อ 6, a), b), c), d), e), f), g), h) และ i)
- 9) (13.16) ดังโจทย์ต่อไปนี้ สมมุติว่า สารละลายที่ถูกไทเทรตมีความเข้มข้นเท่ากับไทแทรนด ซึ่งเท่ากับ 0.100 N และ  $H^+$  ที่อยู่ในสารละลายถูกบัฟเฟอร์ให้มีค่า = 1 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อไทเทรตไป 10, 20, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 และ 110% และสร้างกราฟระหว่างค่า E และเปอร์เซ็นต์ของการไทเทรต
- a)  $V^{2+}$  ไทเทรตกับ  $Sn^{4+}$  ให้  $V^{3+}$  กับ  $Sn^{2+}$   
 b)  $Fe^{3+}$  ไทเทรตกับ  $Ti^{3+}$  ให้  $Fe^{2+}$  กับ  $TiO^{2+}$   
 c)  $Sn^{2+}$  ไทเทรตกับ  $MnO_4^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $Sn^{4+}$  กับ  $Mn^{2+}$   
 d)  $Sn^{2+}$  ไทเทรตกับ  $Fe^{3+}$  ให้  $Sn^{4+}$  กับ  $Fe^{2+}$   
 e)  $H_2SO_3$  ไทเทรตกับ  $BrO_3^-$  (ในสารละลายกรด) ให้  $SO_4^{2-}$  กับ  $Br^-$

- f)  $\text{HAsO}_2$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ให้  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  กับ  $\text{Ce}^{3+}$
- g)  $\text{H}_2\text{S}$  ไทเทรตกับ  $\text{Ce}^{4+}$  (ในสารละลายกรด  $\text{HCl}$ ) ให้  $\text{S}$  และ  $\text{Ce}^{3+}$
- h)  $\text{Ti}^{3+}$  ไทเทรตกับ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (ในสารละลายกรด) ให้  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- 10) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) ในการไทเทรต  $\text{Fe}^{3+}$  ด้วย  $\text{Sn}^{2+}$  เมื่อใช้ m-bromophenolindophenol ( $E^\circ_{\text{In}} = 0.25 \text{ V}$ ) เป็นอินดิเคเตอร์
- 11) จงคำนวณหาความผิดพลาดของการไทเทรตเมื่อใช้ diphenylamine sulfonic acid เป็นอินดิเคเตอร์ ของการไทเทรตต่อไปนี้
- a) 25.0 ลบ.ซม. ของ  $0.02 \text{ M Fe}^{3+}$  ด้วย  $0.01 \text{ M Sn}^{2+}$
- b) 50.0 ลบ.ซม. ของ  $0.10 \text{ M H}_3\text{AsO}_3$  ด้วย  $0.10 \text{ M Ce}^{4+}$
- c) 30.0 ลบ.ซม. ของ  $0.05 \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ด้วย  $0.10 \text{ M Sn}^{2+}$
- d) 25.0 ลบ.ซม. ของ  $0.10 \text{ M Fe}^{2+}$  ด้วย  $0.10 \text{ M Ce}^{4+}$
- e) 50.0 ลบ.ซม. ของ  $0.10 \text{ M Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ด้วย  $0.01 \text{ M Ce}^{4+}$

สมมุติว่าในสารละลายตลอดการไทเทรตมีความเข้มข้นของ  $\text{HCl} = 1.0 \text{ M}$

## เอกสารอ้างอิง

1. Ayres, G.H. **Quantitative Chemical Analysis**, 2ed. A Haper & Row, New York, 1969.
2. Blaedel, W.J. & V.W. Meloche. **Elementary Quantitative Analysis**, 2ed. A Haper International Edition, 1963.
3. Christian, G.D. **Analytical Chemistry**, 2ed. John Wiley & Sons, 1977.
4. Fernando, Q. and Michael D. Ryan, **Calculations in Analytical Chemistry**, Harcourt Brace Jovanovich Inc. New York, 1982.
5. Fisher, R.B. **Quantitative Chemical Analysis**, 2ed. Philadelpohia: Saunders, 1968.
6. Freiser, H. and Q. Fernando, **Ionic Equilibria in Analytical Chemistry**, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1979.
7. Fritz, J.S. and G.H. Schenk,. **Quantitative Analytical Chemistry**, Boston: Allyn and Bacon, 1966.
8. Harvey Diehl. **Quantitative Analysis**, 2ed. Ames, Iowa, 1974.
9. Hamilton, L.E. and S.G. Simpson. **Quantitative Chemical Analysis**, 12ed. New York : Macmillan, 1964.
10. I.M. Kolthoff and V.A. Stenger. **Volumetric Analysis**, 2ed., Vol II, Interscience Publisher New York, 1947.
11. Kenner C.T. and K.W. Busch. **Quantitative Analysis**, New York : Macmillan, 1979.
12. Laitinen, H.A. and Walter E. Harris. **Chemical Analysis**, 2ed. McGraw-Hill, Inc., 1975.
13. Pecsok, R.L.; L Donald Shields; Thomas Cairms and Ian G. McWilliam. **Modern Methods of Chemical Analysis**, 2ed. John Wiley & Sons, Inc. 1976.
14. Peter, G.D.; John M. Hayes and Gary M. Hieftje. **Chemical Separations and Measurements** W.B. Saunders company, 1974.
15. R.A. Day, Jr. and A.L. Underwood. **Quantitative Analysis**, 3ed. Prentice-Hall Inc. 1974.

16. Richard W. Ramette. **Chemical Equilibrium and Analysis**, Addison-Wesley Publishing Company, 1981.
17. Skoog, D.A. and D.M. West. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 3ed, New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976.
18. Vogel, A.I. **Quantitative Inorganic Analysis**, 3ed. New York : Wiley, 1961.
19. ศัพท์วิทยาศาสตร์ ฉบับราชบัณฑิตยสถาน พิมพ์ครั้งที่ 1 บริษัทเพื่อนพิมพ์  
พ.ศ. 2528

ภาคผนวก



**ภาคผนวกที่ 1**  
**น้ำหนักอะตอมของธาตุ**

**International Atomic Weights**

Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight	Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight
Actinium	Ac	89	(227)	Mercury	Hg	80	200.59
Aluminum	Al	13	26.9815	Molybdenum	Mo	42	95.94
Americium	Am	95	(243)	Neodymium	Nd	60	144.24
Antimony	Sb	51	121.75	Neon	Ne	10	20.183
Argon	Ar	18	39.948	Neptunium	Np	93	(237)
Arsenic	As	33	74.9216	Nickel	Ni	28	58.70
Astatine	At	85	(210)	Niobium	Nb	41	92.906
Barium	Ba	56	137.34	Nitrogen	N	7	14.0067
Berkelium	Bk	97	(247)	Nobelium	No	102	(254)
Beryllium	Be	4	9.0122	Osmium	Os	76	190.2
Bismuth	Bi	83	208.980	Oxygen	O	8	15.9994
Boron	B	5	10.811	Palladium	Pd	46	106.4
Bromine	Br	35	79.909	Phosphorus	P	15	30.9738
Cadmium	Cd	48	112.40	Platinum	Pt	78	195.09
Calcium	Ca	20	40.08	Plutonium	Pu	94	(244)
Californium	Cf	98	(249)	Polonium	Po	84	(210)
Carbon	C	6	12.01115	Potassium	K	19	39.102
Cerium	Ce	58	140.12	Praseodymium	Pr	59	140.907
Cesium	Cs	55	132.905	Promethium	Pm	61	(145)
Chlorine	Cl	17	35.453	Protactinium	Pa	91	(231)
Chromium	Cr	24	51.996	Radium	Ra	88	(226)
Cobalt	Co	27	58.9332	Radon	Rn	86	(222)
Copper	Cu	29	63.54	Rhenium	Re	75	186.2
Curium	Cm	96	(245)	Rhodium	Rh	45	102.905
Dysprosium	Dy	66	162.50	Rubidium	Rb	37	85.47
Einsteinium	Es	99	(254)	Ruthenium	Ru	44	101.07
Erbium	Er	68	167.26	Samarium	Sm	62	150.35
Europium	Eu	63	151.96	Scandium	Sc	21	44.956
Fermium	Fm	100	(252)	Selenium	Se	34	78.96
Fluorine	F	9	18.9984	Silicon	Si	14	28.086
Francium	Fr	87	(223)	Silver	Ag	47	107.870
Gadolinium	Gd	64	157.25	Sodium	Na	11	22.9898
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.62
Germanium	Ge	32	72.59	Sulfur	S	16	32.064
Gold	Au	79	196.967	Tantalum	Ta	73	180.948
Hafnium	Hf	72	178.49	Technetium	Tc	43	(99)
Helium	He	2	4.0026	Tellurium	Te	52	127.60
Holmium	Ho	67	164.930	Terbium	Tb	65	158.924
Hydrogen	H	1	1.00797	Thallium	Tl	81	204.37
Indium	In	49	114.82	Thorium	Th	90	232.038
Iodine	I	53	126.9044	Thulium	Tm	69	168.934
Iridium	Ir	77	192.2	Tin	Sn	50	118.69
Iron	Fe	26	55.847	Titanium	Ti	22	47.90
Krypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.85
Lanthanum	La	57	138.91	Uranium	U	92	238.03
Lawrencium	Lw	103	(257)	Vanadium	V	23	50.942
Lead	Pb	82	207.19	Xenon	Xe	54	131.30
Lithium	Li	3	6.942	Ytterbium	Yb	70	173.04
Lutetium	Lu	71	174.97	Yttrium	Y	39	88.905
Magnesium	Mg	12	24.312	Zinc	Zn	30	65.37
Manganese	Mn	25	54.9380	Zirconium	Zr	40	91.22
Mendelevium	Mv	101	(256)				

Numbers in parentheses indicate mass number of most stable known isotope.

ภาคผนวกที่ ๒  
น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบบางตัว

## Formula Weights

AgBr	187.78	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.10
AgCl	143.32	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	329.26
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	331.73	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	368.38
AgI	234.77	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (phthalate)	204.23
AgNO <sub>3</sub>	169.87	KH(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	389.92
AgSCN	165.95	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	174.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136.09
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	342.14	KHSO <sub>4</sub>	136.17
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.85	KI	166.01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.62	KIO <sub>3</sub>	214.00
BaCO <sub>3</sub>	197.35	KIO <sub>4</sub>	230.00
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	244.28	KMnO <sub>4</sub>	158.04
BaCrO <sub>4</sub>	253.33	KNO <sub>3</sub>	101.11
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	487.14	KOH	56.11
Ba(OH) <sub>2</sub>	171.36	KSCN	97.18
BaSO <sub>4</sub>	233.40	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174.27
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	466.0	La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	663.62
CO <sub>2</sub>	44.01	Mg(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ON) <sub>2</sub>	312.59
CaCO <sub>3</sub>	100.09	MgCO <sub>3</sub>	84.32
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128.10	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	137.35
CaF <sub>2</sub>	78.08	MgO	40.31
CaO	56.08	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	222.57
CaSO <sub>4</sub>	136.14	MgSO <sub>4</sub>	120.37
Ce(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	528.4	MnO <sub>2</sub>	86.94
CeO <sub>2</sub>	172.12	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.88
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	332.25	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	228.81
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	548.23	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	381.37
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O	632.6	NaBr	102.90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151.99	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	82.03
CuO	79.54	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	134.00
Cu <sub>2</sub> O	143.08	NaCl	58.44
CuSO <sub>4</sub>	159.60	NaCN	49.01
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	392.14	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99
FeO	71.85	NaHCO <sub>3</sub>	84.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.69	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA · 2H <sub>2</sub> O	372.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.54	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77.98
HBr	80.92	NaOH	40.00
HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (acetic acid)	60.05	NaSCN	81.07
HC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (benzoic acid)	122.12	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04
HCl	36.46	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 5H <sub>2</sub> O	248.18
HClO <sub>4</sub>	100.46	NH <sub>4</sub> Cl	53.49
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	126.07	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	142.11
H <sub>2</sub> IO <sub>4</sub>	227.94	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80.04
HNO <sub>3</sub>	63.01	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132.14
H <sub>2</sub> O	18.015	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	228.18
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	116.98
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.00	Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	286.91
H <sub>2</sub> S	34.08	PbCrO <sub>4</sub>	323.18
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82.08	PbO	223.19
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	98.08	PbO <sub>2</sub>	239.19
HgO	216.59	PbSO <sub>4</sub>	303.25
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	472.09	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141.94
HgCl <sub>2</sub>	271.50	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	339.69
KBr	119.01	SiO <sub>2</sub>	60.08
KBrO <sub>3</sub>	167.01	SnCl <sub>4</sub>	189.60
KCl	74.56	SnO <sub>2</sub>	150.69
KClO <sub>3</sub>	122.55	SO <sub>2</sub>	64.06
KCN	65.12	SO <sub>3</sub>	80.06
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194.20	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	304.68

**ภาคผนวกที่ 3**  
**สารละลายกรดและเบสเข้มข้นและการเตรียมเป็น 1 F**

รีเอเจนต์	น้ำหนัก โมเลกุล	น้ำหนัก ร้อยละ	ความถ่วง จำเพาะ	ความเข้มข้น (F)	ปริมาตรที่ต้องใช้ จากเป็น 1 ลิตร แล้วมีความ เข้มข้น 1 F
HCl, hydrochloric acid	36.46	37.2	1.19	11.3	89
HNO <sub>3</sub> , nitric acid	63.01	70.4	1.42	15.9	63
HF, hydrofluoric acid	20.0	46.0	1.15	26.5	38
HClO <sub>4</sub> , perchloric acid	100.47	70.5	1.67	11.7	86
CH <sub>3</sub> COOH, acetic acid	60.05	99.8	1.05	17.4	58
HCOOH, formic acid	46.03	90.5	1.20	23.6	43
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sulfuric acid	98.08	96.0	1.84	18.0	56
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , phosphoric acid	98.10	85.5	1.70	13.7	73
NH <sub>3</sub> , ammonia	17.03	28.0	0.90	14.8	69
NaOH, sodium hydroxide	40.00	50.5	1.54	19.4	52
KOH, potassium hydroxide	56.11	45.0	1.46	11.7	86

ภาคผนวกที่ 4  
ค่าผลคูณของการละลาย  
(Solubility product constants<sup>a</sup>)

Substance	Formula	$K_{sp}$
Aluminum hydroxide	Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-32}$
Barium carbonate	BaCO <sub>3</sub>	$5.1 \times 10^{-9}$
Barium chromate	BaCrO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-10}$
Barium iodate	Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.57 \times 10^{-9}$
Barium manganate	BaMnO <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-10}$
Barium oxalate	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2.3 \times 10^{-8}$
Barium sulfate	BaSO <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-10}$
Bismuth oxide chloride	BiOCl	$7 \times 10^{-9}$
Bismuth oxide hydroxide	BiOOH	$4 \times 10^{-10}$
Cadmium carbonate	CdCO <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-14}$
Cadmium hydroxide	Cd(OH) <sub>2</sub>	$5.9 \times 10^{-19}$
Cadmium oxalate	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$9 \times 10^{-8}$
Cadmium sulfide	CdS	$2 \times 10^{-28}$
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-9}$
Calcium fluoride	CaF <sub>2</sub>	$4.9 \times 10^{-11}$
Calcium oxalate	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2.3 \times 10^{-9}$
Calcium sulfate	CaSO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-6}$
Copper(I) bromide	CuBr	$5.2 \times 10^{-9}$
Copper(I) chloride	CuCl	$1.2 \times 10^{-6}$
Copper(I) iodide	CuI	$1.1 \times 10^{-12}$
Copper(I) thiocyanate	CuSCN	$4.8 \times 10^{-15}$
Copper(II) hydroxide	Cu(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-19}$
Copper(II) sulfide	CuS	$6 \times 10^{-36}$
Iron(II) hydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	$8 \times 10^{-16}$
Iron(II) sulfide	FeS	$6 \times 10^{-18}$
Iron(III) hydroxide	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-38}$
Lanthanum iodate	La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$6.2 \times 10^{-12}$
Lead carbonate	PbCO <sub>3</sub>	$3.3 \times 10^{-14}$
Lead chloride	PbCl <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$
Lead chromate	PbCrO <sub>4</sub>	$1.8 \times 10^{-14}$
Lead hydroxide	Pb(OH) <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-16}$
Lead iodide	PbI <sub>2</sub>	$7.1 \times 10^{-9}$
Lead oxalate	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4.8 \times 10^{-10}$
Lead sulfate	PbSO <sub>4</sub>	$1.6 \times 10^{-8}$
Lead sulfide	PbS	$7 \times 10^{-28}$
Magnesium ammonium phosphate	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$3 \times 10^{-13}$
Magnesium carbonate	MgCO <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-5}$
Magnesium hydroxide	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-11}$
Magnesium oxalate	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8.6 \times 10^{-5}$
Manganese(II) hydroxide	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-13}$
Manganese(II) sulfide	MnS	$3 \times 10^{-13}$
Mercury(I) bromide	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-23}$
Mercury(I) chloride	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-18}$
Mercury(I) iodide	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-29}$
Silver arsenate	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-22}$
Silver bromide	AgBr	$5.2 \times 10^{-13}$
Silver carbonate	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.1 \times 10^{-12}$
Silver chloride	AgCl	$1.82 \times 10^{-10}$
Silver chromate	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-12}$
Silver cyanide	AgCN	$7.2 \times 10^{-11}$
Silver iodate	AgIO <sub>3</sub>	$3.0 \times 10^{-8}$
Silver iodide	AgI	$8.3 \times 10^{-17}$
Silver oxalate	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3.5 \times 10^{-11}$
Silver sulfide	Ag <sub>2</sub> S	$6 \times 10^{-50}$
Silver thiocyanate	AgSCN	$1.1 \times 10^{-12}$
Strontium oxalate	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5.6 \times 10^{-8}$
Strontium sulfate	SrSO <sub>4</sub>	$3.2 \times 10^{-7}$
Thallium(I) chloride	TlCl	$1.7 \times 10^{-4}$
Thallium(I) sulfide	Tl <sub>2</sub> S	$1 \times 10^{-22}$
Zinc hydroxide	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-17}$
Zinc oxalate	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7.5 \times 10^{-9}$
Zinc sulfide	ZnS	$4.5 \times 10^{-24}$

Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-13. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963

ภาคผนวกที่ 5  
ค่าคงที่ของการแตกตัวสำหรับกรด  
(Dissociation constant for acids<sup>a</sup>)

Name	Formula	Dissociation Constant, 25°C		
		$K_1$	$K_2$	$K_3$
Acetic	CH <sub>3</sub> COOH	1.75 × 10 <sup>-5</sup>		
Arsenic	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	6.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.05 × 10 <sup>-7</sup>	3.0 × 10 <sup>-12</sup>
Arsenious	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	6.0 × 10 <sup>-10</sup>	3.0 × 10 <sup>-14</sup>	
Benzoic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6.14 × 10 <sup>-5</sup>		
Boric	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5.83 × 10 <sup>-10</sup>		
1-Butanoic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1.51 × 10 <sup>-5</sup>		
Carbonic	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.45 × 10 <sup>-7</sup>	4.7 × 10 <sup>-11</sup>	
Chloroacetic	ClCH <sub>2</sub> COOH	1.36 × 10 <sup>-3</sup>		
Citric	HOOC(OH)C(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	7.45 × 10 <sup>-4</sup>	1.73 × 10 <sup>-5</sup>	4.02 × 10 <sup>-7</sup>
Ethylenediamine-tetraacetic	H <sub>4</sub> Y	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	6.9 × 10 <sup>-7</sup>
			$K_4 = 5.5 \times 10^{-11}$	
Formic	HCOOH	1.77 × 10 <sup>-4</sup>		
Fumaric	<i>trans</i> -HOOCCH : CHCOOH	9.6 × 10 <sup>-4</sup>	4.1 × 10 <sup>-5</sup>	
Glycolic	HOCH <sub>2</sub> COOH	1.48 × 10 <sup>-4</sup>		
Hydrazoic	HN <sub>3</sub>	1.9 × 10 <sup>-5</sup>		
Hydrogen cyanide	HCN	2.1 × 10 <sup>-9</sup>		
Hydrogen fluoride	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	7.2 × 10 <sup>-4</sup>		
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.7 × 10 <sup>-12</sup>		
Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S	5.7 × 10 <sup>-8</sup>	1.2 × 10 <sup>-15</sup>	
Hypochlorous	HOCl	3.0 × 10 <sup>-8</sup>		
Iodic	HIO <sub>3</sub>	1.7 × 10 <sup>-1</sup>		
Lactic	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	1.37 × 10 <sup>-4</sup>		
Maleic	<i>cis</i> -HOOCCH : CHCOOH	1.20 × 10 <sup>-2</sup>	5.96 × 10 <sup>-7</sup>	
Malic	HOOCCHOHCH <sub>2</sub> COOH	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	8.9 × 10 <sup>-6</sup>	
Malonic	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	1.40 × 10 <sup>-3</sup>	2.01 × 10 <sup>-6</sup>	
Mandelic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOHCOOH	3.88 × 10 <sup>-4</sup>		
Nitrous	HNO <sub>2</sub>	5.1 × 10 <sup>-4</sup>		
Oxalic	HOOC <sub>2</sub> COOH	5.36 × 10 <sup>-2</sup>	5.42 × 10 <sup>-5</sup>	
Periodic	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	2.4 × 10 <sup>-2</sup>	5.0 × 10 <sup>-9</sup>	
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1.00 × 10 <sup>-10</sup>		
Phosphoric	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7.11 × 10 <sup>-3</sup>	6.34 × 10 <sup>-8</sup>	4.2 × 10 <sup>-13</sup>
Phosphorous	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1.00 × 10 <sup>-2</sup>	2.6 × 10 <sup>-7</sup>	
<i>o</i> -Phthalic	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	1.12 × 10 <sup>-3</sup>	3.91 × 10 <sup>-6</sup>	
Picric	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH	5.1 × 10 <sup>-1</sup>		
Propanoic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1.34 × 10 <sup>-5</sup>		
Pyruvic	CH <sub>3</sub> COCOOH	3.24 × 10 <sup>-3</sup>		
Salicylic	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOH	1.05 × 10 <sup>-3</sup>		
Sulfamic	H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	1.03 × 10 <sup>-1</sup>		
Sulfuric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	strong	1.20 × 10 <sup>-2</sup>	
Sulfurous	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.72 × 10 <sup>-2</sup>	6.43 × 10 <sup>-8</sup>	
Succinic	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	6.21 × 10 <sup>-5</sup>	2.32 × 10 <sup>-6</sup>	
Tartaric	HOOC(CHOH) <sub>2</sub> COOH	9.20 × 10 <sup>-4</sup>	4.31 × 10 <sup>-6</sup>	
Trichloroacetic	Cl <sub>3</sub> CCOOH	1.29 × 10 <sup>-1</sup>		

Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-21. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

**ภาคผนวกที่ 6**  
**ค่าคงที่ของการแตกตัวสำหรับเบส**  
 (Dissociation constant for base<sup>a</sup>)

Name	Formula	Dissociation Constant, K, 25°C
Ammonia	NH <sub>3</sub>	1.76 × 10 <sup>-5</sup>
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3.94 × 10 <sup>-10</sup>
1-Butylamine	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>
Dimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5.9 × 10 <sup>-4</sup>
Ethanolamine	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	3.18 × 10 <sup>-5</sup>
Ethylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4.28 × 10 <sup>-4</sup>
Ethylenediamine	NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> = 8.5 × 10 <sup>-5</sup> K <sub>2</sub> = 7.1 × 10 <sup>-8</sup>
Hydrazine	H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>-6</sup>
Hydroxylamine	HONH <sub>2</sub>	1.07 × 10 <sup>-8</sup>
Methylamine	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4.8 × 10 <sup>-4</sup>
Piperidine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	1.3 × 10 <sup>-3</sup>
Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1.7 × 10 <sup>-9</sup>
Trimethylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	6.25 × 10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup> Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-21. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

**ภาคผนวกที่ 7**  
**ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว**  
 (Some standard and formal electrode potentials<sup>a</sup>)

Half-Reaction	E <sup>0</sup> , V	Formal Potential, V
F <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2HF(aq)	3.06	
O <sub>3</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ O <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O	2.07	
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.01	
Co <sup>3+</sup> + e ⇌ Co <sup>2+</sup>	1.842	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	1.776	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e ⇌ MnO <sub>2</sub> (s) + 2H <sub>2</sub> O	1.695	
Ce <sup>4+</sup> + e ⇌ Ce <sup>3+</sup>		1.70, 1-F HClO <sub>4</sub> ; 1.61, 1-F HNO <sub>3</sub> ; 1.44, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HClO + H <sup>+</sup> + e ⇌ ½Cl <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O	1.63	
H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> + H <sup>+</sup> + 2e ⇌ IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1.60	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e ⇌ ½Br <sub>2</sub> (l) + 3H <sub>2</sub> O	1.52	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1.51	
Mn <sup>3+</sup> + e ⇌ Mn <sup>2+</sup>		1.51, 7.5-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e ⇌ ½Cl <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O	1.47	
PbO <sub>2</sub> (s) + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.455	
Cl <sub>2</sub> (g) + 2e ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	1.359	
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	1.33	
Tl <sup>3+</sup> + 2e ⇌ Tl <sup>+</sup>	1.25	0.77, 1-F HCl
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2Cl <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 4e ⇌ ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1.24	
MnO <sub>2</sub> (s) + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.23	1.24, 1-F HClO <sub>4</sub>
O <sub>2</sub> (g) + 4H <sup>+</sup> + 4e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	1.229	

ภาคผนวกที่ 7 (ต่อ)  
ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว

(Some standard and formal electrode potentials<sup>a</sup>)

Half-Reaction	$E^\circ, V$	Formal Potential, V
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195	
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.178 <sup>b</sup>	
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15	
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065	1.05, 4-F HCl
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.087 <sup>b</sup>	
$\text{ICl}_2^- + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	1.06	
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.00	1.02, 1-F HCl, HClO <sub>4</sub>
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1.00	
$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s})$	0.987	
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94	0.92, 1-F HNO <sub>3</sub>
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.920	0.907, 1-F HClO <sub>4</sub>
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	0.88	
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI}(\text{s})$	0.86	
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l})$	0.854	
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	0.799	0.228, 1-F HCl; 0.792, 1-F HClO <sub>4</sub> ; 0.77, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l})$	0.789	0.274, 1-F HCl; 0.776, 1-F HClO <sub>4</sub> ; 0.674, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	0.700, 1-F HCl; 0.732, 1-F HClO <sub>4</sub> ; 0.68, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Se}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	0.73	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{quinone}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0.699	0.696, 1-F HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.682	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68	
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$	0.615	
$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.581	
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.564	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.559	0.577, 1-F HCl, HClO <sub>4</sub>
$\text{I}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536	
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355	
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.620 <sup>b</sup>	
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0.521	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$	0.446	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.361	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36	0.71, 1-F HCl; 0.72, 1-F HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0.337	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.334	
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	0.32	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	0.268	0.242, sat'd KCl; 0.282, 1-F KCl
$\text{AgCl}(\text{s}) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	0.222	0.228, 1-F KCl
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17	
$\text{BiCl}_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	0.16	
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154	0.14, 1-F HCl
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153	
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	0.141	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.1	0.04, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{AgBr}(\text{s}) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$	0.095	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	

**ภาคผนวกที่ 7 (ต่อ)**  
**ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว**  
 (Some standard and formal electrode potentials<sup>a</sup>)

Half-Reaction	$E^0$ , V	Formal Potential, V
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.01	
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000	-0.005, 1-F HCl, HClO <sub>4</sub>
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$	-0.126	-0.14, 1-F HClO <sub>4</sub> ; -0.29, 1-F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}(s)$	-0.136	-0.16, 1-F HClO <sub>4</sub>
$\text{AgI}(s) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151	
$\text{CuI}(s) + e \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{I}^-$	-0.185	
$\text{N}_2(g) + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23	
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}(s)$	-0.250	
$\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255	-0.21, 1-F HClO <sub>4</sub>
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}(s)$	-0.277	
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{CN}^-$	-0.31	
$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}(s)$	-0.336	-0.551, 1-F HCl; -0.33, 1-F HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{PbSO}_4(s) + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356	
$\text{Tl}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Tl}^{2+}$	-0.37	
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403	
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41	
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.440	
$2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$	-0.74	
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.763	
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}(s)$	-1.18	
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}(s)$	-1.66	
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$	-2.37	
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}(s)$	-2.714	
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}(s)$	-2.87	
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}(s)$	-2.90	
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}(s)$	-2.925	
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3.045	

<sup>a</sup> Sources for  $E^0$  values: W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions* 2d ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, Inc., 1952; A. J. deBethune and N. A. S. Loud, *Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C*. Skokie, Ill.: Clifford A. Hampel, 1964. Source of formal potentials: E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. W. H. Freeman and Company. Copyright © 1972.

<sup>b</sup> These potentials are hypothetical since they correspond to solutions that are 1.00 M in Br<sub>2</sub> or I<sub>2</sub>. The solubilities of these two compounds at 25°C are 0.21 M and 0.0133 M, respectively. In saturated solutions containing an excess of Br<sub>2</sub>(l) or I<sub>2</sub>(s), the standard potentials for the half-reactions Br<sub>2</sub>(l) + 2e ⇌ 2Br<sup>-</sup> or I<sub>2</sub>(s) + 2e ⇌ 2I<sup>-</sup> should be used. On the other hand, at Br<sub>2</sub> and I<sub>2</sub> concentrations less than saturation, these hypothetical electrode potentials should be employed.



## ภาคผนวกที่ 8

## Stepwise formation constants

Name and Formula, Ligand	Metal Ion	Ionic Strength	$\nu$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	
Acetate, $\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{Ag}^+$	0		$5.4^*$	0.8			
	$\text{Cd}^{2+}$	0		$5.0 \times 10^1$				
Ammonia, $\text{NH}_3$	$\text{Cu}^{2+}$	3		$2.0 \times 10^1$	$1.0 \times 10^1$	1.4	0.38	
	$\text{Hg}^{2+}$	0		$1.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^1$			
	$\text{Pb}^{2+}$	0		$K_1 K_2 = 2.7 \times 10^8$				
	$\text{Ag}^+$	0		$2.7 \times 10^2$	$3.3 \times 10^1$			
	$\text{Cd}^{2+}$	0		$2.0 \times 10^3$	$6.9 \times 10^3$			
	$\text{Co}^{2+}$	0		$3.2 \times 10^2$	$9.1 \times 10^1$			
		0		$9.8 \times 10^1$	$3.2 \times 10^1$	$2.0 \times 10^1$	6.2	
				$K_5 = 1.1$		8.5	4.4	
				$9.8 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3$	$5.4 \times 10^2$	$K_6 = 0.18$	
				$6 \times 10^8$	$5 \times 10^8$	$1.0 \times 10^1$	$9.3 \times 10^1$	
Bromide, $\text{Br}^-$	$\text{Ni}^{2+}$	0		$4.7 \times 10^2$	$1.3 \times 10^2$	$4.1 \times 10^1$	$1.2 \times 10^1$	
				$K_5 = 0.43$				
	$\text{Zn}^{2+}$	0		$1.9 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	$1.1 \times 10^2$	
	$\text{Ag}^+$	0		$\text{AgBr(s)} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_2^-$		$K_{S2} = 2.0 \times 10^{-5}$		
				$\text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_3^{2-}$		$K_3 = 4.6$		
				$1.1 \times 10^9$	$1.9 \times 10^8$	$2.6 \times 10^2$	$1.8 \times 10^1$	
				$1.7 \times 10^1$				
				$\text{AgCl(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$		$K_{S2} = 2.0 \times 10^{-5}$		
				$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$		$K_3 = 1$		
				$1.5 \times 10^2$	$3.6 \times 10^1$	$1.3 \times 10^1$	$1.1 \times 10^2$	
Chloride, $\text{Cl}^-$	$\text{Bi}^{3+}$	2		$1.0 \times 10^2$	5.0	0.26		
	$\text{Cd}^{2+}$	0		$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$		$\beta_2 = 8.7 \times 10^4$		
	$\text{Cu}^+$	0		2.3	1.1			
	$\text{Fe}^{2+}$	2		3.0	1.1			
	$\text{Fe}^{3+}$	0		$3.0 \times 10^1$	4.5	0.1		
	$\text{Hg}^{2+}$	0.5		$5.5 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	8.9	$1.1 \times 10^1$	
	$\text{Pb}^{2+}$	0		$4.0 \times 10^1$	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_3^-$		$\beta_3 = 4.8 \times 10^1$	
	$\text{Sn}^{2+}$	0		$3.2 \times 10^1$	5.4	0.62	0.28	
	$\text{Ag}^+$	0		$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag(CN)}_2^-$		$\beta_2 = 1 \times 10^{20}$		
	$\text{Cd}^{2+}$	3		$5.0 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$4.3 \times 10^4$	$3.5 \times 10^3$	
Ethylenediamine-tetraacetate, $\text{Y}^{4-}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.1		$1.0 \times 10^{18}$	$5 \times 10^{16}$	$7 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	
	$\text{Ni}^{2+}$	0		$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni(CN)}_4^{2-}$		$\beta_4 = 1 \times 10^{22}$		

See Table 13-2

ภาคผนวกที่ 8 (ต่อ)

Fluoride, F <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup>	0.5	1.3 × 10 <sup>6</sup>	1.0 × 10 <sup>5</sup>	7 × 10 <sup>3</sup>	5 × 10 <sup>2</sup>
Hydroxide, OH <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	0.5	1.8 × 10 <sup>5</sup>	1.0 × 10 <sup>4</sup>	1.0 × 10 <sup>3</sup>	K <sub>6</sub> = 5
	Al <sup>3+</sup>	0	6 × 10 <sup>9</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> (s) + OH <sup>-</sup> ⇌ Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		K <sub>54</sub> ~ 10
	Cd <sup>2+</sup>	0.1	~ 10 <sup>4</sup>			
	Cu <sup>2+</sup>	0	~ 10 <sup>6</sup>			
	Fe <sup>2+</sup>	0	~ 10 <sup>6</sup>			
	Fe <sup>3+</sup>	0	1 × 10 <sup>11</sup>	5 × 10 <sup>10</sup>		
	Hg <sup>2+</sup>	0	3 × 10 <sup>11</sup>			
	Ni <sup>2+</sup>	0	~ 10 <sup>4</sup>			
	Pb <sup>2+</sup>	0	7 × 10 <sup>7</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> (s) + OH <sup>-</sup> ⇌ Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>		K <sub>53</sub> = 5 × 10 <sup>-2</sup>
	Zn <sup>2+</sup>	0	1 × 10 <sup>4</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> (s) + 2OH <sup>-</sup> ⇌ Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		K <sub>54</sub> = 0.13
Iodide, I <sup>-</sup>	Cd <sup>2+</sup>	0	1.9 × 10 <sup>2</sup>	4.4 × 10 <sup>1</sup>	1.2 × 10 <sup>1</sup>	1.3 × 10 <sup>1</sup>
	Cu <sup>+</sup>	0	CuI(s) + I <sup>-</sup> ⇌ CuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>			K <sub>52</sub> = 8 × 10 <sup>-4</sup>
	Hg <sup>2+</sup>	0.5	7.4 × 10 <sup>12</sup>	9.0 × 10 <sup>10</sup>	6.0 × 10 <sup>3</sup>	2.1 × 10 <sup>2</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0	1 × 10 <sup>2</sup>	PbI <sub>2</sub> (s) + I <sup>-</sup> ⇌ PbI <sub>3</sub> <sup>-</sup>		K <sub>53</sub> = 2.2 × 10 <sup>-5</sup>
				PbI <sub>3</sub> <sup>-</sup> + I <sup>-</sup> ⇌ PbI <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		K <sub>4</sub> = 1.4 × 10 <sup>-4</sup>
					2 × 10 <sup>3</sup>	
					1 × 10 <sup>4</sup>	
	Oxalate, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>	0	K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> = 1 × 10 <sup>13</sup>		
		Fe <sup>3+</sup>	0	2.5 × 10 <sup>9</sup>	6 × 10 <sup>6</sup>	
		Mg <sup>2+</sup>	0	6.6 × 10 <sup>3</sup>	2.7 × 10 <sup>1</sup>	
	Mn <sup>3+</sup>	2	1.0 × 10 <sup>10</sup>	3.9 × 10 <sup>6</sup>		
	Pb <sup>2+</sup>	0	Pb <sup>2+</sup> + 2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Pb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	7 × 10 <sup>2</sup>		
Sulfate, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>	0	1.6 × 10 <sup>3</sup>	8 × 10 <sup>1</sup>		β <sub>2</sub> = 3.5 × 10 <sup>6</sup>
	Cd <sup>2+</sup>	0	2 × 10 <sup>2</sup>			
	Cu <sup>2+</sup>	0	1.6 × 10 <sup>2</sup>			
	Fe <sup>3+</sup>	0	1.1 × 10 <sup>4</sup>	2 × 10 <sup>1</sup>		
	Ag <sup>+</sup>	0	AgSCN(s) + SCN <sup>-</sup> ⇌ Ag(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>			K <sub>52</sub> = 6 × 10 <sup>-8</sup>
	Cu <sup>+</sup>	5	CuSCN(s) + SCN <sup>-</sup> ⇌ Cu(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>			K <sub>52</sub> = 4 × 10 <sup>-4</sup>
Thiocyanate, SCN <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	0	1.4 × 10 <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>1</sup>		
	Hg <sup>2+</sup>	0	K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> = 1.8 × 10 <sup>17</sup>	5.1 × 10 <sup>2</sup>		6 × 10 <sup>1</sup>

<sup>a</sup> Taken from L. G. Sillén and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London: The Chemical Society, 1964. With permission.

## คำที่ใช้เขียนภาษาไทยทับศัพท์

Activity	แอกติวิตี
Alkali earth	แอลคาไลน์เอิร์ท
Amphiprotic	แอมฟิโพรติก
Anion	แอนไอออน
Anode	แอโนด
Aqueous	เอเควียส
Autoprotolysis	ออโตโปรโตไลซิส
Buffer Capacity	บัฟเฟอร์คาพาซิตี
Buret	บิวเรต
Cathode	แคโทด
Cation	แคตไอออน
Chelate complex	ซีเลตคอมเพลกซ์
Chelating agent	ซีเลติงเอเจนต์
Common ion	คอมมอนไอออน
Complex	คอมเพลกซ์
Coordination	โคออร์ดิเนชัน
Coordination number	โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์
Counter ion	เคาน์เตอร์ไอออน
Covalent bond	โควาเลนต์บอนด์
Curve	เคอร์ฟ
Determinate	ดีเทอร์มิเนท
Dielectric	ไดอิเล็กทริก
Diverse ion	ไดเวอร์สไอออน
Electrolysis	อิเล็กโทรไลซิส, การแยกสลายด้วยไฟฟ้า
Electrolyte	อิเล็กโทรไลต์

Electrolytic cell	อิเล็กโทรไลติกเซลล์
Enthalpy	เอนทาลปี
Factor	แฟกเตอร์
Function	ฟังก์ชัน
Galvanic cell	กัลวานิกเซลล์
Glass electrode	กลาสอิเล็กโทรด
Gravimetric factor	กราวิเมตริกแฟกเตอร์
Hydrate	ไฮเดรต
Hydrogen ion	ไฮโดรเจนไอออน
Hydronium ion	ไฮโดรเนียมไอออน
Hydroxide ion	ไฮดรอกไซด์ไอออน
Hydroxonium ion	ไฮดรอกโซเนียมไอออน
Indeterminate	อินดีเทอร์มิเนท
Indicator	อินดิเคเตอร์
Indicator blank	อินดิเคเตอร์แบลนด์
Ion	ไอออน
Ionize	ไอออไนซ์
Ionization	ไอออไนเซชัน
Isoelectric point	จุดไอโซอิเล็กทริก
Lattice ion	แลตทิซไอออน
Ligand	ลิแกนด์
Linear	ลิเนียร์
Macro	มาโคร
Masking agent	มาสกิงเอเจนต์
Micro	ไมโคร
Nonaqueous	นอนเอควียส
Nucleation	นิวคลีเอชัน

---

Nuclei	นิวคลีไอ
Octahedral	ออกตะฮีดรอล
Oxidation state	ออกซิเดชันสเตต
Optical	ออปติคอล
Peptization	เปปไทเซชัน
Seeding	ซีดดิ้ง
Species	สปีชีส์
Square planar	สแควร์พลาแนร์
Tetrahedral	เททระฮีดรอล
Titer	ไทเตอร์
Titrant	ไทแทรนต์
Titrate	ไทเทรต
Titration	ไทเทรชัน, การไทเทรต
Transition	ทรานซิชัน
Voltaic cell	โวลตาอิกเซลล์
Zwitterion ion	สวิตเทอร์เรียนไอออน

คำทับศัพท์ที่ใช้แต่มีได้นำมารวบรวมไว้คือ ชื่อธาตุ, สารประกอบ และชื่อนักวิทยาศาสตร์ เช่น คลอไรด์, แคลเมียม, อาร์เรเนียส เป็นต้น

---

## คำศัพท์ที่แปล

Absolute	สัมบูรณ์
Absorption	ดูดกลืน
Absorption radiant energy	การดูดกลืนพลังงานแสง
Accuracy	ความถูกต้อง
Activity coefficient	สัมประสิทธิ์แอกติวิตี
Adsorption	การดูดซับ
Approximate	การประมาณ
Aqueous solution	สารละลายของน้ำ (หรือสารละลายเอเควียส)
Aquo-complex	สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ
Arithmetic mean	ตัวกลางเลขคณิต
Atomic Absorption	การดูดกลืนแสงของอะตอม
Auxiliary complexing agent	ตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย
Back Titration	การไทเทรตย้อนกลับ
Balance equation	ดุลสมการ
Bond	พันธะ
Buffer capacity	ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์
Calibrate	วัดขนาด, ทดสอบขนาด
Catalyst	ตัวเร่ง
Central atom	อะตอมกลาง
Charge balance	ประจุสมดุล
Coagulation	การจับตัวเป็นกลุ่มก้อน
Coarse crystal	กลุ่มผลึกใหญ่
Complex compound	สารประกอบเชิงซ้อน
Complex formation constant	ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
Concentration	ความเข้มข้น
Condition	เงื่อนไข
Conditional constant	ค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข

Confidence limit	ระดับความมั่นใจ
Conjugate acid	คู่กรด
Conjugate base	คู่เบส
Conjugate pair	คู่กรด-เบส
Contamination	การปนเปื้อน
Coprecipitation	การตกตะกอนร่วม
Crystal	ผลึก
Decompose	สลายตัว
Degree of supersaturation	องศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด
Deviation	การเบี่ยงเบน
Digestion	การย่อย (ตะกอน)
Dilute	เจือจาง
Dilution Ratio	อัตราส่วนการเจือจาง
Direct titration	การไทเทรตโดยตรง
Displacement titration	การไทเทรตแบบแทนที่
Dissociation constant	ค่าคงที่ของการแตกตัว
Effect	ผล
Electric conductivity	ความนำไฟฟ้า
Electric field	สนามไฟฟ้า
Electroanalytical Method	วิธีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า
Electrochemistry	เคมีไฟฟ้า
Electrode	ขั้ว, อิเล็กโทรด
Electromagnetic radiation	พลังงานแม่เหล็กไฟฟ้า
Electron pair	คู่ของอิเล็กตรอน
Electrostatic force	แรงอิเล็กโทรสแตติก
End point	จุดยุติ
Equilibrium	สมดุล
Equilibrium constant	ค่าคงที่ของสมดุล

Equivalence point	จุดสมมูล
Equivalent weight	น้ำหนักสมมูล
Error	ความผิดพลาด
Fine crystal	กลุ่มผลึกเล็ก
Five member ring	วงห้าเหลี่ยม
Formula weight	น้ำหนักสูตร
Fraction	เศษส่วน
Gravimetric Analysis	การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
Half cell	ครึ่งเซลล์
Half reaction	ครึ่งปฏิกิริยา
Homogeneous solution	สารละลายเนื้อเดียวกัน
Hydrolysis	การแยกสลายด้วยน้ำ
Impurity	มลทิน
Interference	สิ่งรบกวน
Introduction period	ช่วงเวลานำ (เพื่อตกตะกอน)
Ion pair	คู่อิออน
Ionic Strength	ความแรงของไอออน
Law of probability	กฎของความน่าจะเป็น
Liquid junction potential	ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย
Local supersaturation	การอิ่มตัวเฉพาะจุด
Mass balance	มวลสมดุล
Mean activity coefficient	สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย
Molecular weight	น้ำหนักโมเลกุล
Monoprotic acid	กรดหนึ่งโปรตอน
Negligible	ละเลยได้
Neutralize	สะเทิน
Normal error curve	เคอร์ฟการผิดพลาดปกติ



Normal solubility curve	เคอร์ฟการละลายปกติ
Nonaqueous solution	สารละลายที่ไม่ใช้น้ำ
Occlusion	การสอดแทรก
Oxidation number	เลขออกซิเดชัน
Oxidising agent	ตัวออกซิไดส์
Part per million	จำนวนส่วนในล้าน (ppm)
Part per thousand	จำนวนส่วนในพัน (ppt)
pH range	ช่วง pH
Potential	ศักย์ไฟฟ้า
Polyprotic acid	กรดหลายโปรตอน
Precipitation	การตกตะกอน
Precipitant	ตัวตกตะกอน
precision	ความแม่นยำ, ความแน่นอน
Primary layer	ชั้นแรก, ชั้นปฐมภูมิ
Primary standard substance	สารมาตรฐานปฐมภูมิ, สารปฐมภูมิ
Product	ผลิตภัณฑ์, ผลที่ได้
Proton acceptor	ตัวรับโปรตอน
Proton donor	ตัวให้โปรตอน
Reactant	สารที่เข้าทำปฏิกิริยา, สารตั้งต้น
Reacting ion	ไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยา
Reacting ratio	อัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยา
Reference electrode	ขั้วอ้างอิง, อิเล็กโทรดอ้างอิง
Relative	สัมพัทธ์
Relative supersaturation	การอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์
Reprecipitant	การตกตะกอนซ้ำใหม่
Round off number	การปัดตัวเลข
Salt bridge	สะพานเกลือ
Secondary layer	ชั้นที่สอง

Selectivity	ความสามารถในการเลือก
Separation	การแยก
Side reaction	ปฏิกิริยาข้างเคียง
Significant figure	เลขนัยสำคัญ
Solubility	การละลาย
Solubility product	ผลคูณของการละลาย
Solution	สารละลาย
Solvate	ล้อมรอบด้วยตัวทำละลาย
Solvent	ตัวทำละลาย
Stable	เสถียร
Standardization	การหาความเข้มข้นที่แน่นอน
Standard deviation	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
Standard hydrogen electrode	ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน
Standard potential	ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน
Standard solution	สารละลายมาตรฐาน
Standard state	สภาวะมาตรฐาน
Stepwise	เกิดเป็นขั้น
Strength	ความแรง
Strong electrolyte	อิเล็กโทรไลต์แก่
Structure	สูตรโครงสร้าง
Supersaturation	การอิ่มตัวยิ่งยวด
Surface adsorption	การดูดซับที่ผิว
Titration error	ความผิดพลาดของการไทเทรต
Transition pH range	ช่วงการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์
Transition potential	ช่วงการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า
Trial and error method	วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด
Uncertainty	ความไม่แน่นอน

---

Volatilization	การทำให้กลายเป็นไอ
Volume	ปริมาตร
Volumetric Analysis	ปริมาตรวิเคราะห์
Weak electrolyte	อิเล็กโทรไลต์อ่อน
Weight	น้ำหนัก

## ดัชนี

Acid - base (กรด - เบส)	271
- ความหมาย	271
- การคำนวณ	280
- อินดิเคเตอร์	349
Accuracy (ความถูกต้อง)	111
Activity (แอกติวิตี)	9
- แนวความคิดเกี่ยวกับแอกติวิตี	9
- สัมประสิทธิ์แอกติวิตี	10
- สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย	13
Adsorption (การดูดซับ)	
- adsorption indicator	443
- adsorption isotherm	141
- adsorption process	137
Ampere (แอมแปร์)	515
Amphiprotic solvent (ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก)	413
Amphiprotic substance (สารแอมฟิโพรติก)	329
Analytical Chemistry	1
Anode (แอโนด)	514
Anodic reaction (ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด)	517
Aprotic solvent	413
Aqueous solution (สารละลายของน้ำ)	271
Aquo - complex	460
Arsonic acid	152
Auxiliary complexing agent (ตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย)	487
Azo indicator	355

Back titration (การไทเทรตย้อนกลับ)	257
Balancing redox reaction (การทำสมการรีดอกซ์ให้สมดุล)	508
Base (เบส)	272
Basic solvent	414
Benzidine	152
Beta value ( $\beta$ )	310
Bromide, titration with silver ion	430
Bronsted, acid - base theory	274
Buffer	310
- ผลของการเจือจาง	314
- ผลของการเติมกรดแก่หรือเบสแก่	315
- การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์	318
Buffer capacity (ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์)	310
Caldwell and Moyer	443
Cathode (แคโทด)	514
Cathodic reaction (ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด)	516
Cell (เซลล์)	
- Cell potential	520
Central atom (อะตอมกลาง)	457
Chelate complex	458
Chemical equilibrium (สมดุลทางเคมี)	9
Chloride, titration with silver ion	426
Choice of method (การเลือกวิธีวิเคราะห์)	3
Chromate, as indicator in precipitation titration	439
Classical method	4
Classification of Analytical Method (การแบ่งวิธีการวิเคราะห์)	5
Clawlike	458
Coagulation	136,138
Coarse crystal (ผลึกใหญ่)	128

Colloidal aggregate (กลุ่มก้อนของคอลลอยด์)	127
Colloidal particle (อนุภาคคอลลอยด์)	127
Common ion	
- common ion effect	187
Complex formation (การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน)	457
- ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	464
Condition for Analytical Precipitation (เงื่อนไขสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการตกตะกอน)	133
Conditional constant (ค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข)	480, 488
Confidence limit (ระดับความมั่นใจ)	91
Conjugate acid (คู่กรด)	275
Conjugate base (คู่เบส)	275
Conjugate pair (คู่กรด - เบส)	275
Contamination	134
- by true precipitation	135
- by coprecipitation	135
Convention (ข้อตกลง)	525
Coordination number	457
Counter ion (ไอออนต่อไอออน)	138
Covalent bond (โคเวเลนต์บอนด์)	457
Crystalline aggregate (กลุ่มผลึกเล็ก)	128
Curdy precipitate	128
Cyanide, titration with silver ion	468
Debye - Hückle	10
Degree of freedom	89
Degree of supersaturation (องศาการอิ่มตัวยิ่งยวด)	129
Detection of end point	240
Determinate error	101

- personal error	101
- instrumental error	101
- method error	101
Deviation (ค่าเบี่ยงเบน)	88
- average deviation	88
- average deviation of the mean	89
Dichlorofluoresceinate anion	445
Dicyanoargentate (I) ion	468
Dielectric (ไดอิเล็กทริก)	24
Digestion (การย่อยตะกอน)	134
Dilution ratio (อัตราส่วนการเจือจาง)	68
Dimethyl - glyoxime	150
Diphenylbenzidine	578
Dipheny carbazone	467
Dissociation of acid and base (การแตกตัวของกรดและเบส)	276
Diverse ion effect	214
EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid)	470
- สูตรโครงสร้าง	472
- ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA	472
- ส่วนประกอบของ EDTA ขึ้นอยู่กับ pH	476
Effect of - auxiliary complexing agent	487
- hydrogen ion concentration on solubility	194
- hydrolysis	200
- ionic strength on activity coefficient	14
- pH	478
Electroanalytical chemistry (การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี)	507
Electrochemical cell	514
Electrochemistry (เคมีไฟฟ้า)	507
Electrode potential (ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว)	517

Electrolytic cell	515
End point (จุดยุติ)	233
Eosin anion	445
Equilibrium constant (ค่าคงที่ของสมดุล)	16
Equivalence point (จุดสมมูล)	233
Equivalent weight (น้ำหนักสมมูล)	249
Eriochrom black - T	494
Error (ความผิดพลาด)	101
- การคำนวณข้อมูลที่มีข้อผิดพลาด	103
- determinate error	101
- Indeterminate error	101
External indicator (อินดิเคเตอร์ภายนอก)	574
Factor that effecting solubility of precipitate	
- Common ion effect	187
- Effect of hydrogen ion concentration	194
- Effect of hydrolysis	200
- Effect of complex formation	207
- Diverse ion effect	214
Factor effecting titration curve	433
- ผลของความเข้มข้นของสารละลาย	433
- ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา	433
Factor which influence chemical equilibrium	18
- ผลของความเข้มข้น	18
- ผลขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารละลาย	19
- ผลของอุณหภูมิ	22
- ผลของตัวทำละลาย	24
- ผลของความดัน	25
- ผลของตัวเร่ง	26
Fajans	443
Ferric ion, as indicator in titration of silver with thiocyanate	440
CH 233	615



Ferroun	576
Fluorescein	445
Fluoresceinate anion	445
Formality (ฟอร์แมลิตี)	53
Formula weight (น้ำหนักสูตร)	50
Galvanic cell (กัลวานิกเซลล์)	515
Gellatinous precipitate	128
Gram atomic weight	49
Gram formula weight	50
Gram molecular weight	50
Gravimetric Analysis (การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก)	123
- วิธีการตกตะกอน	123
- ขั้นตอนในการวิเคราะห์หาปริมาณ	124
- ตัวทำละลายที่ใช้ในการละลายสารอนินทรีย์	125
Gravimetric calculation (การคำนวณทางการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก)	156
Gravimetric factor	157
Half cell (ครึ่งเซลล์)	514
Half reaction (ครึ่งปฏิกิริยา)	508
Homogeneous solution (สารละลายเนื้อเดียวกัน)	145
Hydrogen electrode (ขั้วไฮโดรเจน)	519
Hydrolysis	146, 296
Hydronium ion	273
8 - Hydroxyquinoline	150
Indeterminate error	101
Indicator	
- สำหรับการไทเทรตกรด - เบส	349
- สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน	437
- สำหรับการไทเทรตโดยใช้ EDTA	492
- รีดอกซ์อินดิเคเตอร์	573

---

Indicator blank	440
Inert complex	459
Inorganic ligand (ลิแกนด์อนินทรีย์)	466
Inorganic precipitating agent (ตัวตกตะกอนอนินทรีย์)	447
Intrinsic solubility	177
Introduction period (ช่วงเวลานำ)	127
Instrumental method (วิธีการใช้เครื่องมือ)	2
Ion concentration product (ICP)	179
Ionic strength (ความแรงของไอออน)	10
Ionization	417
Isoelectric point	333
Isomorphous inclusion	144
Labile complex	458
Labile region	129
Le Châtelier Principle	188
Lewis, acid - base theory	274
Liebig method	468
Ligand (ลิแกนด์)	457
Linear structure	459
Liter (ลิตร)	52
Liquid junction potential (ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย)	521
Local supersaturation	145
Macro crystal	131
Masking agent (มาสกิงเอเจนต์)	498
Material (สารประกอบที่ไม่บริสุทธิ์)	1
Mean and standard deviation (ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน)	88
Metastable region	129

Method of neglecting small quantity (วิธีการตัดค่าที่น้อยทิ้ง)	38
Method of successive approximation (วิธีการประมาณอย่างต่อเนื่อง)	40
Micro crystal	131
Milliliter (มิลลิลิตร)	52
Mohr method	439
Molarity	52
Mole (โมล)	50
Molecular weight (น้ำหนักโมเลกุล)	50
Nernst equation	528
Nonaqueous solution (สารละลายที่ไม่ใช่น้ำ)	413
Normality (นอร์แมลิตี)	59
Normal error curve (เคอร์ฟการผิดพลาดปกติ)	92
Nucleation	127
Nuclei	127
Obtaining the sample (การเก็บสารตัวอย่าง)	3
Occlusion (การสอดแทรก)	143
Octahedral	459
Ohm (โอห์ม)	515
Organic ligand	470
Organic precipitating agent	150
Oxidation (ออกซิเดชัน)	507
Oxidizing agent	507
Oxidation - Reduction indicator	573
Paneth - Fajans - Hahn rule	137
Particle growth	131
Part per million (ppm จำนวนส่วนในล้าน)	66
Peptization	139

Percentage concentration (ความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์)	63
- weight percent	63
- volume percent	63
- Weight - Volume percent	63
pH calculation	280
- กรดแก่หรือเบสแก่	282
- กรดอ่อนหรือเบสอ่อน	286
- กรดอ่อนมาก ๆ หรือเบสอ่อนมาก ๆ ที่เจือจาง	293
- เกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน	296
1, 10 Phenanthroline	579
Phenolphthalein, as acid - base indicator	353
Phthalein indicator	353
pH - range (ช่วง pH)	351
pH - scale	279
Polyprotic acids and bases	
- กรดอ่อนหลายโปรตอน	335
- สารละลายกรดแก่หลายโปรตอน	338
- สารละลายเกลือของกรดหลายโปรตอน	339
- องค์ประกอบสารละลายกรดหลายโปรตอน	341
Potential (ศักย์ไฟฟ้า)	517
Precipitating ion	1
- ของการวิเคราะห์โดยวิธี PFHS	145
- ตัวตกตะกอนสารอินทรีย์	147
- ตัวตกตะกอนสารอินทรีย์	150
Precipitation method (วิธีการตกตะกอน)	123
Precipitation process (กระบวนการตกตะกอน)	126
Precision (ความแน่นอน)	112
Primary Standard Substance (สารปฐมภูมิ)	238

Qualitative Analysis (คุณภาพวิเคราะห์)	1
Quantitative Analysis (ปริมาณวิเคราะห์)	1
Q - test	98
Reacting ratio	245
Reducing agent	507
Reduction	507
Rejection of data (การตัดข้อมูลทิ้ง)	98
Relative supersaturation	129
Reprecipitation	141
Representative	3
Round off number (การปัดตัวเลข)	87
Salt - bridge (สะพานเกลือ)	514
Secondary layer	137
Seeding	129
Selectivity in complexometric titration	496
- วิธีการแยกทางเคมี	497
- ควบคุมความเป็นกรด	497
- การใช้มาสกินเอเจนต์	498
Self dissociation (การแตกตัวขึ้นเอง)	277
Self indicator (ตัวไทเทรนต์เองเป็นอินดิเคเตอร์)	573
Seperation of ion by control of the concentration	217
Significant figure (เลขนัยสำคัญ)	78
- การบวกลบคูณหารเลขนัยสำคัญ	80
- ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์และความไม่แน่นอนสัมพัทธ์	81
Sodium nitropruside	467
Solubility curve	129

Solubility equilibria (สมดุลการละลาย)	177
Solubility product (ผลคูณของการละลาย)	178
Solubility of precipitate (การละลายของตะกอน)	177
Specific indicator (ตัวไทเทรนต์เองเป็นอินดิเคเตอร์)	574
Square planar	459
Standard deviation (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน)	89
Standard deviation of the mean	89
Standardization (การหาความเข้มข้นที่แน่นอน)	235
Standard electrode potential	519
Standard hydrogen electrode (ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน)	519
Standard solution	234
- การเตรียมโดยวิธีตรง	235
- การเตรียมโดยวิธีอ้อม	235
Standard state (สภาวะมาตรฐาน)	177
Strong electrolyte (อิเล็กโทรไลต์แก่)	9
Substance (สารประกอบที่บริสุทธิ์)	1
Sulfonphthalein indicator	354
Super - saturation (การอิ่มตัวยิ่งยวด)	128
Surface adsorption	136
Technique of complexometric titration	495
- การไทเทรตโดยตรง	495
- การไทเทรตย้อนกลับ	496
- การไทเทรตแบบแทนที่	496
- การไทเทรตด้วยเบส	496
Tetrahedral	459
Theory of acid - base reaction	271
Thermodynamic equilibrium constant	16
Titer (ไตเตอร์)	61,260

Titrant	233
Titration	233
- การไทเทรตคลอไรด์ด้วยปรอท	467
- การไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน	468
- การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์	466
Titration curve	
- acid - base	367
- เคอร์ฟของการไทเทรตปฏิกิริยาสะเทินอย่างง่าย	371
- เคอร์ฟของการไทเทรตกรดหลายโปรตอน	396
- สารละลายผสมของกรด-เบส	403
- สารประกอบพวกแอมไฟไพโรติก	406
- สำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน	426
- สำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้ EDTA	478
- สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์	565
Titration error (ความผิดพลาดของการไทเทรต)	
- ความผิดพลาดของการไทเทรตกรด-เบส	387
- ความผิดพลาดของการไทเทรตแบบตกตะกอน	446
- ความผิดพลาดของการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์	579
Trial and error method (วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด)	42
True Oxidation-Reduction indicator (อินดิเคเตอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวซ์)	574
Volatilization Method (วิธีการทำให้ระเหย)	123, 153
- การสลายตัวด้วยความร้อน	153
- การแทนที่ด้วยกรดที่ระเหยได้จากเกลือของมันเอง	154
- การเกิดออกซิเดชัน	154
- การเกิดสารประกอบที่ระเหยได้ชนิดไม่มีขั้ว	155
- วิธีตรง	155
- วิธีอ้อม	156
Volhard	440

---

Volt (โวลต์)	515
Volumetric Analysis (ปริมาตรวิเคราะห์)	233
- หลักทั่ว ๆ ไปในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์	242
- การแบ่งชนิดของวิธีปริมาตรวิเคราะห์	244
Volumetric Calculation (การคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์)	245
- การคำนวณโดยใช้หน่วยโมลาริตี และฟอร์มแมลิตี	245
- การคำนวณโดยใช้หน่วยนอร์แมลิตี	249
Von Weimann Ratio	129
Weak electrolyte (อิเล็กโทรไลต์อ่อน)	9
Zwitterion ion	332



PERIODIC SYSTEM OF THE ELEMENTS

		Transition metals										Nonmetals																																																										
Active metals																																																																						
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Lanthanum series		Actinium series		VII		VIII																																																								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.008	4.003	6.939	9.012	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95	39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.71	63.54	65.37	69.72	72.59	74.92	78.96	79.91	83.80	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	101.1	106.4	107.9	112.4	114.8	121.8	127.6	126.9	131.3	132.9	137.3	138.9	138.9	140.9	140.9	141.9	150.4	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.008	4.003	6.939	9.012	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95	39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.71	63.54	65.37	69.72	72.59	74.92	78.96	79.91	83.80	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	101.1	106.4	107.9	112.4	114.8	121.8	127.6	126.9	131.3	132.9	137.3	138.9	138.9	140.9	140.9	141.9	150.4	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0				

Mass numbers of the most stable or most abundant isotopes are shown in parentheses

FOUR-PLACE TABLE OF LOGARITHMS

No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6386	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

FOUR-PLACE TABLE OF LOGARITHMS (continued)

No	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7992	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9



พิมพ์ที่... สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง  
**Ramkhamhaeng University Press.**



เคมีวิเคราะห์ 1



CH23341162 87.00