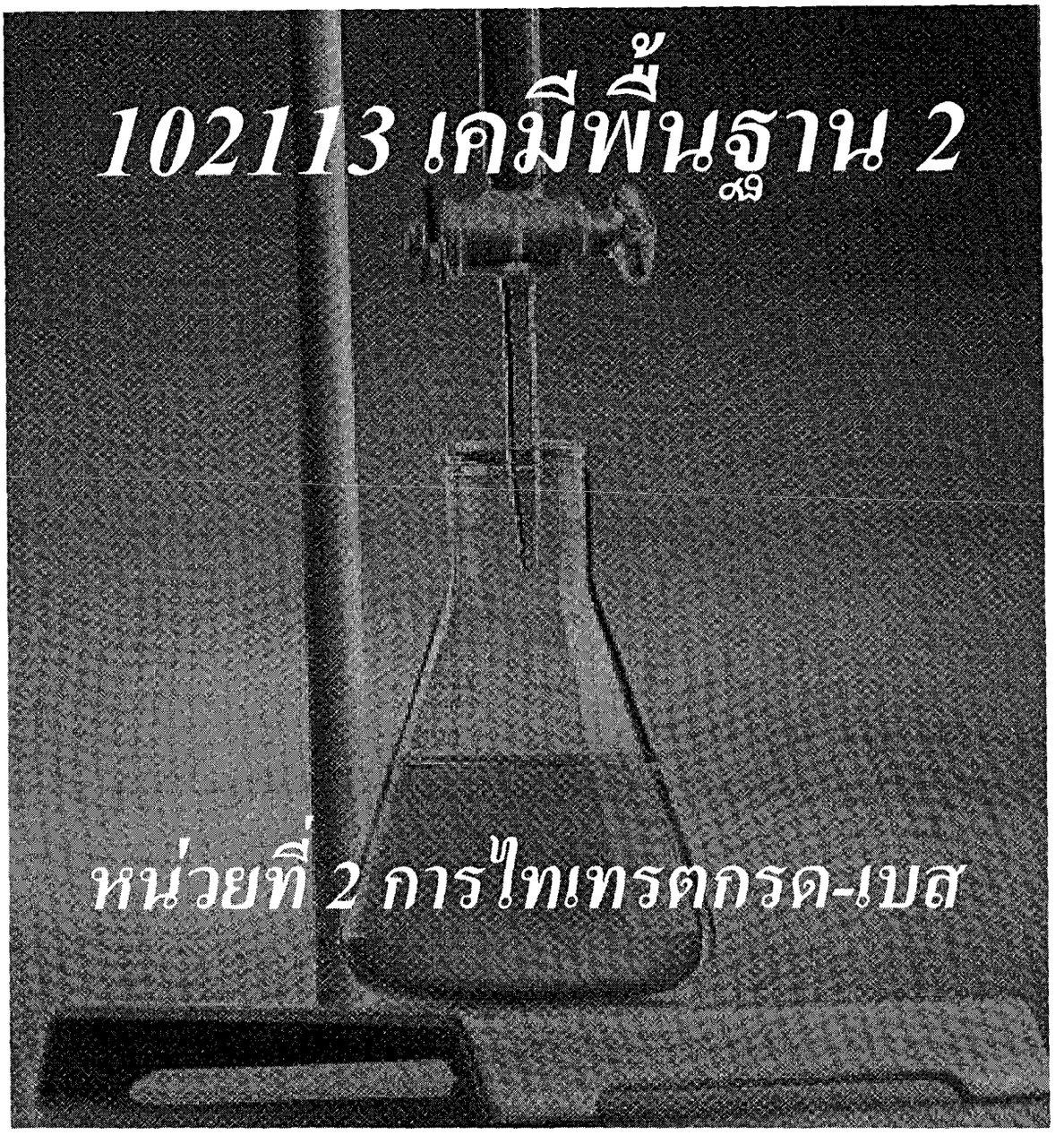
สาขาวิชาเคมี
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



102113 เคมีพื้นฐาน 2

หน่วยที่ 2 การไทเทรตกรด-เบส

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนพร แม่นยำ

1. บทนำ

เรื่องการไทเทรตกรด-เบสที่จะได้ศึกษาต่อไปนี้ มีเนื้อหาต่อเนื่องมาจากหน่วยที่ 1 โดยจะครอบคลุมแนวคิดและการคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรตกรด-เบสประเภทต่างๆ เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและพิจารณาที่อุณหภูมิ 25°C ควบคู่ไปกับการสร้างกราฟของการไทเทรตหรือกราฟ pH และการเลือกอินดิ-เคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตกรด-เบส เพื่อให้เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายที่เกิดขึ้น ณ จุดต่างๆ ของการไทเทรต ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งการไทเทรตสิ้นสุดลง นักศึกษาจะต้องมีความรู้เกี่ยวกับคำนวณ pH ของสารละลายกรดและเบส การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เนื่องจากในระหว่างการไทเทรตจะมีสารละลายบัฟเฟอร์เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ตลอดจนความรู้เกี่ยวกับปริมาณสัมพันธ์และการคำนวณความเข้มข้นของสารต่างๆ ในปฏิกิริยาสะเทิน

2. การไทเทรตกรด-เบส (acid-base titration)

การไทเทรตเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการหาปริมาณของกรดหรือเบสที่มีอยู่ในสารละลาย โดยใช้เบสหรือกรดที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนตามลำดับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการไทเทรตกรดและเบส คือปฏิกิริยาสะเทิน เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือและน้ำ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาสะเทินระหว่าง HCl และ NaOH ดังสมการ (1)

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) \qquad (1)$$

เมื่อเขียนให้อยู่ในรูปของสมการไอออนิก (ionic equation) จะได้ดังนี้

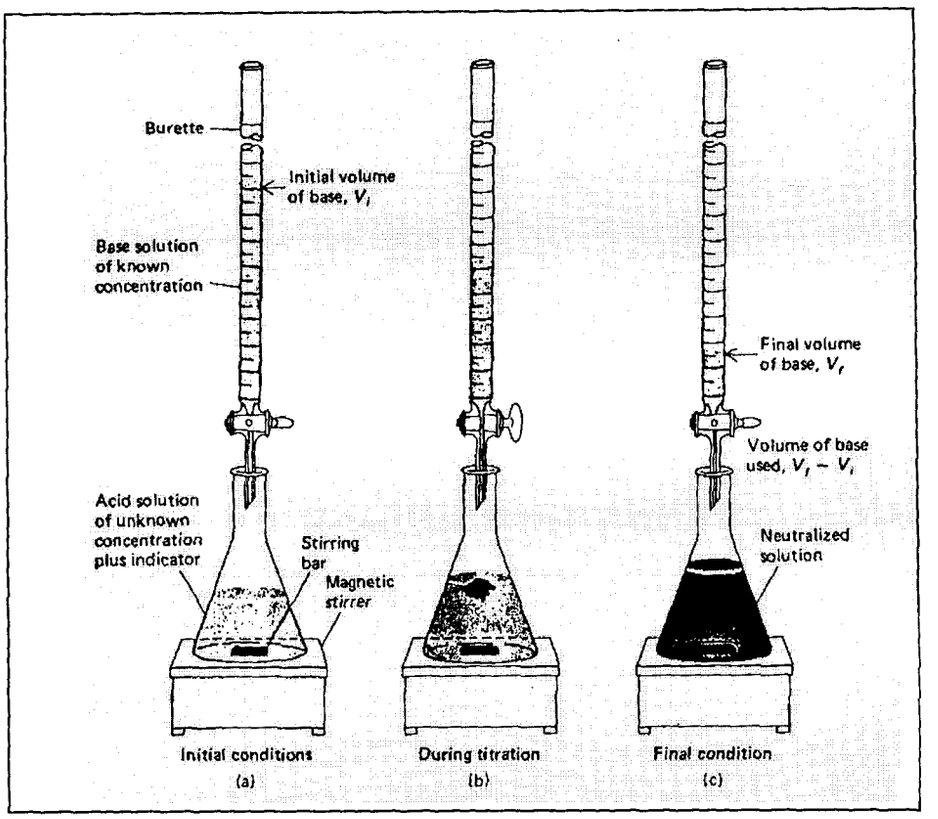
$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

และเขียนให้อยู่ในรูปของสมการไอออนิกสุทธิ (net ionic equation) จะได้ดังสมการ (2)

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad (2)$$

โดยจุดที่กรดและเบสทำปฏิกิริยาสะเทินพอดี เรียกว่า จุดสมมูล (equivalence point) ซึ่งหมายถึงจุดที่จำนวนโมลของ H^+ ที่ได้จากกรดเท่ากับจำนวนโมลของ OH^- ที่ได้จากเบส

ในการทดลองเกี่ยวกับการไทเทรต สารละลายของกรดหรือเบสที่ต้องการวิเคราะห์จะบรรจุอยู่ในขวดรูปชมพู่โดยมีปริมาตรที่แน่นอน และจะใช้บิวเรตในการเติมเบสที่ทราบความเข้มข้นลงไปทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดที่เราต้องการวิเคราะห์ (unknown acid) หรือเติมกรดที่ทราบความเข้มข้นลงไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสที่ต้องการวิเคราะห์ (unknown base) เราเรียกเบสหรือกรดที่บรรจุอยู่ในบิวเรตนี้ว่า ไทแทรนต์ (titrant) ในทางปฏิบัติเราจะไม่สามารถหาจุดสมมูลของการไทเทรตได้ แต่เราสามารถหาจุดยุติ (end point) ของการไทเทรตได้ ซึ่งเป็นจุดที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูล โดยการเติมอินดิเค-เตอร์ที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบสลงในสารละลายของกรดหรือเบสที่ต้องการวิเคราะห์ เมื่อเข้าใกล้จุดสมมูล pH ของสารละลายจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก อินดิเคเตอร์จะเปลี่ยนสี ทำให้เราสามารถบอกได้ว่าเมื่อไรจึงจะหยุดไทเทรต เมื่อเราทราบปริมาตรและความเข้มข้นของกรดหรือเบสที่เติมลงไปจากบิวเรต จะทำให้เราสามารถคำนวณปริมาณของเบสหรือกรดที่เราต้องการวิเคราะห์ตามลำดับได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 **วิธีการไทเทรตกรด-เบส เบส (หรือกรด) ที่ทราบความเข้มข้นจะถูกเติมลงในกรด (หรือเบส) ที่ต้องการวิเคราะห์หยดต่อหยดจากบิวเรต จนกระทั่งอินดิเคเตอร์เริ่มเปลี่ยนสี เมื่อเราทราบปริมาตรของเบส (หรือกรด) ที่ทราบความเข้มข้น เราจะสามารถคำนวณความเข้มข้นของกรด (หรือเบส) ที่ต้องการวิเคราะห์ได้ (a) ก่อนที่จะเริ่มไทเทรต (b) อยู่ในระหว่างการไทเทรต การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายในขวดรูปชมพู่ อาจจะสังเกตได้เมื่อเบสหยดลงในสารละลาย ซึ่งสีจะจางหายไปเมื่อมีการคนสารละลาย (c) การไทเทรตถึงจุดยุติซึ่งเป็นจุดที่สีของสารละลายในขวดรูปชมพู่เปลี่ยนอย่างถาวร**

เราสามารถติดตามความก้าวหน้าของการไทเทรตได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง pH ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์เป็นฟังก์ชันกับปริมาตรของไทแทรนต์ที่เติมลงไป ซึ่งกราฟดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า กราฟ pH (pH curve) หรือ กราฟของการไทเทรต (titration curve)

ในหัวข้อนี้เราจะศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลง pH ที่เกิดขึ้นระหว่างการไทเทรต โดยแบ่งประเภทของการไทเทรตออกเป็น การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดแก่และเบสแก่ กรดอ่อนและเบสแก่ และกรดแก่และเบสอ่อน ซึ่งเราจะใช้ข้อมูลของการเปลี่ยนแปลง pH นี้ในการเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตในแต่ละประเภทต่อไป

2.1 <u>การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดแก่และเบสแก่</u>

สมการไอออนิกสุทธิสำหรับการไทเทรตกรดแก่และเบสแก่ คือ

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

ในการคำนวณ $[H^+]$ ณ จุดต่างๆ ของการไทเทรต เราจะต้องคำนวณปริมาณของ H^+ ที่เหลืออยู่ ณ จุดนั้น หารด้วยปริมาตรรวมของสารละลาย แต่ก่อนที่จะเข้าถึงเนื้อหาของการคำนวณ อยากจะให้นักศึกษาทำความคุ้นเคยกับหน่วยใหม่ คือมิลลิโมล (mmol) ซึ่งมีค่าเป็น $\frac{1}{1000}$ เท่าของโมล โดยเราจะใช้หน่วยมิลลิโมลนี้แทนโมลเพื่อความสะดวกในการคำนวณ เนื่องจากการไทเทรตจะเกี่ยวข้องกับสารปริมาณน้อยๆ (โดยทั่วไปมาตราส่วนบนบิวเรตมีหน่วยเป็นมิลลิลิตร ไม่ใช่ลิตร) โมลจึงเป็นหน่วยที่ใหญ่เกินไป

เท่าที่ผ่านมา เราให้นิยามของโมลาริตี (molarity, M) ในรูปของโมลต่อลิตร (mol/L) แต่สำหรับการคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรต เราจะใช้โมลาริตีในความหมายของมิลลิโมลต่อมิลลิลิตร (mmol/mL) ซึ่งมีที่มาดังสมการ (3)

$$\text{Molarity} = \frac{\text{mol ของตัวถูกละลาย}}{\text{L ของสารละลาย}} = \frac{\frac{\text{mol ของตัวถูกละลาย}}{1000}}{\frac{\text{L ของสารละลาย}}{1000}} = \frac{\text{mmol ของตัวถูกละลาย}}{\text{mL ของสารละลาย}} \qquad (3)$$

เมื่อ $1\ \text{mmol} = 1 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ และ $1\ \text{mL} = 1 \times 10^{-3}\ \text{L}$

ดังนั้นสารละลายที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.0 M จะประกอบด้วยตัวถูกละลาย 1.0 โมลต่อสารละลาย 1 ลิตร หรือตัวถูกละลาย 1.0 มิลลิโมลต่อสารละลาย 1 มิลลิลิตร ในทำนองเดียวกันกับที่เราคำนวณจำนวนโมลของตัวถูกละลายจากผลคูณของปริมาตรในหน่วยลิตรและโมลาริตี เราสามารถคำนวณจำนวนมิลลิโมลของตัวถูกละลายได้จากผลคูณของปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตรและโมลาริตี ดังสมการ (4)

$$\text{จำนวน mmol} = \text{ปริมาตร (mL)} \times \text{M} \qquad (4)$$

ตัวอย่างของการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตกรดแก่และเบสแก่ ได้แก่การไทเทรต HNO_3 เข้มข้น 0.200 M ปริมาตร 50.0 mL (บรรจุอยู่ในขวดรูปชมพู่) ด้วย NaOH เข้มข้น 0.100 M (บรรจุอยู่ในบิวเรต) เราจะคำนวณ pH ของสารละลายในขวดรูปชมพู่ที่จุดต่างๆ ของการไทเทรต เมื่อเติม NaOH ลงไปจำนวนหนึ่ง ดังนี้

1. ก่อนที่จะเติม NaOH ลงในสารละลายในขวดรูปชมพู่

เนื่องจาก HNO_3 เป็นกรดแก่ สารละลายจึงมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ H^+ NO_3^- และ H_2O ซึ่ง pH ของสารละลายจะคำนวณได้จาก H^+ ที่ได้จากการแตกตัวของ HNO_3 เนื่องจาก HNO_3 เข้มข้น 0.200 M จะแตกตัวให้ H^+ ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.200 M ดังนั้น

$$[H^+] = 0.200\ \text{M}$$

และ $$\text{pH} = -\log(0.200) = 0.699$$

2. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 10.0 mL

ก่อนเกิดปฏิกิริยา สารละลายในขวดรูปชมพู่จะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ H^+ NO_3^- Na^+ OH^- และ H_2O เนื่องจากทั้ง H^+ และ OH^- มีอยู่ในสารละลายเป็นจำนวนมาก OH^- จำนวน 1.00 mmol (10.0 mL × 0.100 M) ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับ H^+ จำนวน 1.00 mmol เกิดเป็นน้ำดังนี้

	H^+	+	OH^-	⟶	H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol		10.0 mL × 0.100 M = 1.00 mmol		
หลังเกิดปฏิกิริยา	10.0 – 1.00 = 9.0 mmol		1.00 – 1.00 = 0 mmol		

หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายจะประกอบด้วย H^+ NO_3^- Na^+ และ H_2O (OH^- ทำปฏิกิริยากับ H^+ จนหมด) pH ของสารละลายจึงคำนวณได้จาก H^+ ที่เหลืออยู่ดังนี้

$$[H^+] = \frac{\text{mmol ของ } H^+ \text{ ที่เหลือ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย (mL)}} = \frac{9.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 10.0)\text{ mL}} = 0.15 \text{ M}$$

ปริมาตรเริ่มต้นของ HNO_3 + ปริมาตรของ NaOH ที่เติมลงไป

$$\text{pH} = -\log(0.15) = 0.82$$

3. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 20.0 mL

ณ จุดที่ 3 นี้ เราจะพิจารณาถึงการเติม NaOH จำนวน 20.0 mL ลงในสารละลายดั้งเดิมของ HNO_3 แทนที่จะพิจารณาถึงการเติม NaOH จำนวน 10.0 mL ลงในสารละลายจากจุดที่ 2 เพราะถ้าการคำนวณในช่วงแรกๆ เกิดความผิดพลาดจะทำให้การคำนวณในช่วงต่อๆ มาผิดพลาดด้วย วิธีที่ดีที่สุดจึงควรคำนวณจากจุดเริ่มต้นเสมอ ดังนี้

	H^+	+	OH^-	⟶	H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol		20.0 mL × 0.100 M = 2.00 mmol		
หลังเกิดปฏิกิริยา	10.0 – 2.00 = 8.0 mmol		2.00 – 2.00 = 0 mmol		

ดังนั้นหลังเกิดปฏิกิริยา

$$[H^+] = \frac{\text{mmol ของ } H^+ \text{ ที่เหลือ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย (mL)}} = \frac{8.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 20.0)\text{ mL}} = 0.11 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.11) = 0.94$$

4. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 50.0 mL

	H^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol		50.0 mL × 0.100 M = 5.00 mmol		
หลังเกิดปฏิกิริยา	10.0 – 5.00 = 5.0 mmol		5.00 – 5.00 = 0 mmol		

ดังนั้นหลังเกิดปฏิกิริยา

$$[H^+] = \frac{\text{mmol ของ } H^+ \text{ ที่เหลือ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย(mL)}} = \frac{5.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 50.0) \text{ mL}} = 0.050 \text{ M}$$

$$pH = -\log(0.050) = 1.30$$

5. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 100.0 mL

ณ จุดนี้ ปริมาณของ NaOH ที่เติมลงไป = 100.0 mL × 0.100 M = 10.0 mmol

และ ปริมาณเริ่มต้นของ HNO_3 = 50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol

ดังนั้น OH^- ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ H^+ ที่ได้จาก HNO_3 เป็นจุดสมมูลของการไทเทรต ที่จุดนี้องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่ Na^+ NO_3^- และ H_2O เนื่องจาก Na^+ ไม่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส และ NO_3^- เป็นแอนไอออนของกรดแก่ จึงเป็นเบสที่อ่อนมากๆ ทั้ง Na^+ และ NO_3^- จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย ดังนั้นสารละลายจะมีสมบัติเป็นกลาง โดยมี pH = 7.00

6. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 150.0 mL

	H^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol		150.0 mL × 0.100 M = 15.0 mmol		
หลังเกิดปฏิกิริยา	10.0 – 10.0 = 0 mmol		15.0 – 10.0 = 5.0 mmol		

ณ จุดนี้ OH^- ที่เติมลงไปจะมีมากเกินพอ และจะเป็นตัวกำหนด pH ของสารละลาย ดังนี้

$$[OH^-] = \frac{\text{mmol ของ } OH^- \text{ ที่มากเกินพอ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย(mL)}} = \frac{5.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 150.0) \text{ mL}} = 0.025 \text{ M}$$

เนื่องจาก $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.025} = 4.0 \times 10^{-13}$$

และ $pH = -\log(4.0 \times 10^{-13}) = 12.40$

7. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 200.0 mL

	H^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.200 M = 10.0 mmol		200.0 mL × 0.100 M = 20.0 mmol		
หลังเกิดปฏิกิริยา	10.0 – 10.0 = 0 mmol		20.0 – 10.0 = 10.0 mmol		

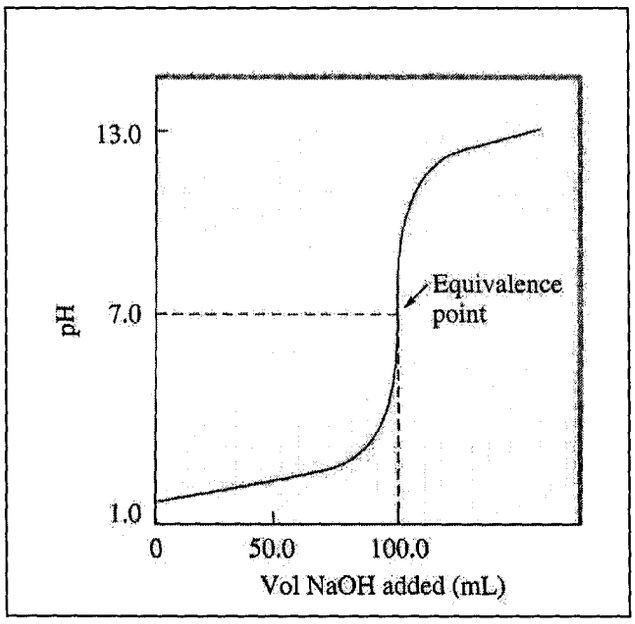
ดังนั้นหลังเกิดปฏิกิริยา

$$[OH^-] = \frac{\text{mmol ของ } OH^- \text{ที่มากเกินพอ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย (mL)}} = \frac{10.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 200.0) \text{ mL}} = 0.040 \text{ M}$$

$$pOH = -\log(0.040) = 1.40$$

$$pH = 14.00 - 1.40 = 12.60$$

ผลจากการคำนวณข้างต้นสามารถนำมาสรุปเป็นกราฟ pH ได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.2 โปรดสังเกตว่า pH จะมีการเปลี่ยนแปลงทีละน้อยจนกระทั่งใกล้จุดสมมูลของการไทเทรต และ pH จะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่จุดสมมูล ทั้งนี้เนื่องจาก ในช่วงต้นของการไทเทรต ในสารละลายยังมี H^+ อยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นการเติม OH^- ลงไปทีละน้อยจึงไม่ทำให้ pH เปลี่ยนแปลงมาก ต่อเมื่อจำนวน H^+ ในสารละลายเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยในบริเวณใกล้จุดสมมูล การเติม OH^- เพียงเล็กน้อยจะมีผลทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไปมาก



ภาพที่ 2.2 **กราฟ pH ของการไทเทรต HNO_3 เข้มข้น 0.200 M จำนวน 50.0 mL ด้วย NaOH เข้มข้น 0.100 M โปรดสังเกตว่า จุดสมมูลซึ่งเป็นจุดที่ปริมาณของ OH^- ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยาพอดีกับ H^+ ที่มีอยู่ทั้งหมดในสารละลาย เกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH ลงไปจำนวน 100.0 mL และ pH ที่จุดสมมูลมีค่าเท่ากับ 7 ซึ่งถือได้ว่าเป็นเอกลักษณ์ของการไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสแก่**

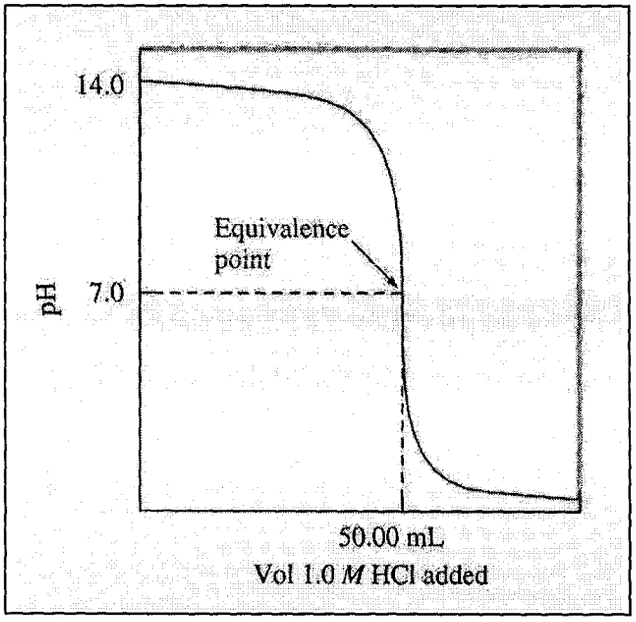
กราฟ pH ในภาพที่ 2.2 ซึ่งเป็นลักษณะทั่วๆ ไปของการไทเทรตกรดแก่ (ในขวดรูปชมพู่) ด้วยเบสแก่ (ในบิวเรต) จะมีลักษณะเฉพาะดังต่อไปนี้

1. ก่อนถึงจุดสมมูล จะสามารถคำนวณ $[H^+]$ ได้โดยการหารจำนวนมิลลิโมลของ H^+ ที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยปริมาตรรวมของสารละลายเป็นมิลลิลิตร

2. ที่จุดสมมูล pH จะมีค่าเท่ากับ 7.00

3. หลังจุดสมมูล จะสามารถคำนวณ $[OH^-]$ ได้โดยการหารจำนวนมิลลิโมลของ OH^- ที่มากเกินพอด้วยปริมาตรรวมของสารละลายเป็นมิลลิลิตร แล้วจึงคำนวณ $[H^+]$

การไทเทรตเบสแก่ (ในขวดรูปชมพู่) ด้วยกรดแก่ (ในบิวเรต) จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ข้างต้น เว้นแต่ว่า ก่อนถึงจุดสมมูล สารละลายจะมี OH^- เหลืออยู่ และหลังจุดสมมูล สารละลายจะมี H^+ ที่มากเกินพอ กราฟ pH สำหรับการไทเทรต NaOH เข้มข้น 0.50 M จำนวน 100.00 mL ด้วย HCl เข้มข้น 1.0 M แสดงไว้ในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 **กราฟ pH ของการไทเทรต NaOH เข้มข้น 0.50 M จำนวน 100.00 mL ด้วย HCl เข้มข้น 1.0 M จุดสมมูลเกิดขึ้นเมื่อเติม HCl ลงไปจำนวน 50.00 mL เนื่องจากเป็นจุดที่ H^+ จำนวน 50.0 mmol ทำปฏิกิริยาพอดีกับ OH^- ที่มีอยู่ในขวดรูปชมพู่จำนวน 50.0 mmol**

2.2 <u>การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดอ่อนและเบสแก่</u>

สมการไอออนิกสุทธิสำหรับการไทเทรตกรดอ่อน HA และเบสแก่ คือ

$$HA(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow A^-(aq) + H_2O(l) \qquad (5)$$

การคำนวณเพื่อสร้างกราฟ pH สำหรับการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดแก่และเบสแก่จะค่อนข้างตรงไปตรงมา เนื่องจากกรดแก่และเบสแก่แตกตัวได้ 100% อย่างไรก็ตาม เมื่อกรดที่นำมาไทเทรตเป็นกรดอ่อน จะมีข้อแตกต่างที่สำคัญคือ ในการคำนวณ $[H^+]$ หลังจากเติมเบสแก่ลงไปจำนวนหนึ่ง เราจะต้องคำนึงถึงสมดุลการแตกตัวของกรดอ่อน จากสมการ (5) จะเห็นว่า ปฏิกิริยาสะเทินที่เกิดขึ้น ทำให้ในสารละลายมีทั้งคู่เบสของกรดอ่อน (A^-) และกรดอ่อน (HA) อยู่ด้วยกัน เราได้ผ่านการคำนวณในลักษณะนี้มาแล้วในเรื่องของสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งแท้ที่จริงแล้วการคำนวณเพื่อสร้างกราฟ pH สำหรับการไทเทรตกรดอ่อน (ในขวดรูปชมพู่) ด้วยเบสแก่ (ในบิวเรต) ในช่วงก่อนจุดสมมูล เป็นการติดตามการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีองค์ประกอบของบัฟเฟอร์ในปริมาณที่แตกต่างกันนั่นเอง สิ่งสำคัญที่จะต้องระลึกไว้เสมอคือ ถึงแม้ว่ากรดจะเป็นกรดอ่อน แต่จะทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์กับ OH^- ซึ่งเป็นเบสที่แรงที่สุดในสารละลาย

การคำนวณเพื่อสร้างกราฟ pH สำหรับการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดอ่อนและเบสแก่ มี 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 เป็นการแก้ปัญหาเชิงปริมาณสัมพันธ์ เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง OH^- และกรดอ่อนจะเกิดอย่างสมบูรณ์ ความเข้มข้นของกรดที่เหลือและความเข้มข้นของคู่เบสที่เกิดขึ้นจะสามารถคำนวณได้

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการแก้ปัญหาเกี่ยวกับสมดุลเคมี ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณ pH ได้

เพื่อแสดงตัวอย่างของการคำนวณ เราจะพิจารณาการไทเทรต CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL (ในขวดรูปชมพู่) ด้วย NaOH เข้มข้น 0.10 M (ในบิวเรต) โดยจะคำนวณ pH ที่จุดต่างๆ เมื่อเติม NaOH ในปริมาณต่างๆ กัน ดังนี้

1. ก่อนที่จะเติม NaOH ลงในสารละลายในขวดรูปชมพู่

เนื่องจาก CH_3COOH เป็นกรดอ่อน สารละลายจะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ CH_3COOH และ H_2O ซึ่ง CH_3COOH จะเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญ สมดุลที่เกี่ยวข้องจึงได้แก่

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad (6)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CH_3COOH]_0 = 0.10$		$[CH_3COOH] = 0.10 - x$
$[CH_3COO^-]_0 = 0$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{\text{x mol/L ของ } CH_3COOH}$	$[CH_3COO^-] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น $$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x \approx 1.3 \times 10^{-3}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 1.3 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log(1.3 \times 10^{-3}) = 2.89$$

2. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 10.0 mL

ก่อนเกิดปฏิกิริยา สารละลายในขวดรูปชมพู่จะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ CH_3COOH Na^+ OH^- และ H_2O OH^- ซึ่งเป็นเบสที่แรงที่สุดจะทำปฏิกิริยากับ CH_3COOH ซึ่งเป็นแหล่งให้ H^+ ที่ดีที่สุด ดังนี้

	OH^-	+ CH_3COOH	$\longrightarrow$ CH_3COO^-	+ H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	10.0 mL × 0.10 M = 1.0 mmol	50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol	0 mmol	
หลังเกิดปฏิกิริยา	1.0 – 1.0 = 0 mmol	5.0 – 1.0 = 4.0 mmol	1.0 mmol	

จะเห็นว่า OH^- ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยาจนหมด สารละลายจะมี CH_3COOH ลดลงและมี CH_3COO^- เกิดขึ้นเท่ากับจำนวน mmol ของ OH^- ที่เติมลงไป หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายจึงประกอบด้วย CH_3COOH CH_3COO^- Na^+ และ H_2O ซึ่ง CH_3COOH และ CH_3COO^- จะควบคุม pH ของสารละลาย ดังนี้

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CH_3COOH]_0 = \frac{4.0 \text{ mmol}}{(50.0+10.0)\text{ mL}} = \frac{4.0}{60.0}$		$[CH_3COOH] = \frac{4.0}{60.0} - x$
$[CH_3COO^-]_0 = \frac{1.0 \text{ mmol}}{(50.0+10.0)\text{ mL}} = \frac{1.0}{60.0}$	x mol/L ของ CH_3COOH แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล $\longrightarrow$	$[CH_3COO^-] = \frac{1.0}{60.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)\left(\frac{1.0}{60.0}+x\right)}{\frac{4.0}{60.0}-x} \approx \frac{(x)\left(\frac{1.0}{60.0}\right)}{\frac{4.0}{60.0}} = \frac{(x)(1.0)}{4.0}$$

$$x \approx \frac{(4.0)(1.8\times10^{-5})}{1.0} = 7.2 \times 10^{-5}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 7.2 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log(7.2 \times 10^{-5}) = 4.14$$

3. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 25.0 mL

ในทำนองเดียวกันกับการคำนวณ ณ จุดที่ 2 จุดที่ 3 สามารถคำนวณได้ดังนี้

	OH^-	+ CH_3COOH	$\longrightarrow$ CH_3COO^- + H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	2.5 – 2.5 = 0 mmol	5.0 – 2.5 = 2.5 mmol	2.5 mmol

หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายจะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ CH_3COOH CH_3COO^- Na^+ และ H_2O สมดุลที่ควบคุม pH ของสารละลายจึงได้แก่

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CH_3COOH]_0 = \frac{2.5\ mmol}{(50.0+25.0)\ mL} = \frac{2.5}{75.0}$		$[CH_3COOH] = \frac{2.5}{75.0} - x$
$[CH_3COO^-]_0 = \frac{2.5\ mmol}{(50.0+25.0)\ mL} = \frac{2.5}{75.0}$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{x\ mol/L\ \text{ของ}\ CH_3COOH}$	$[CH_3COO^-] = \frac{2.5}{75.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)\left(\frac{2.5}{75.0}+x\right)}{\frac{2.5}{75.0}-x} \approx \frac{(x)\left(\frac{2.5}{75.0}\right)}{\frac{2.5}{75.0}}$$

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

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

จุดที่ 3 ของการไทเทรตนี้ ถือได้ว่าเป็นจุดพิเศษ เนื่องจากเป็นจุดที่อยู่กึ่งกลางระหว่างจุดเริ่มต้นและจุดสมมูล ในสารละลายเริ่มต้นจะมี CH_3COOH จำนวน 5.0 mmol (50.0 mL × 0.10 M) ดังนั้นเพื่อให้ถึงจุดสมมูล จะต้องเติม OH^- จำนวนเท่ากับ 5.0 mmol คิดเป็นปริมาตรเท่ากับ 50 mL (5.0 mmol ÷ 0.10 M) เมื่อเติม NaOH จำนวน 25 mL จำนวนครึ่งหนึ่งของ CH_3COOH เริ่มต้น จะถูกเปลี่ยนไปเป็น CH_3COO^- เมื่อดำเนินการไทเทรตมาถึงจุดนี้ $[CH_3COOH]_0$ จะเท่ากับ $[CH_3COO^-]_0$ เราจึงไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงการแตกตัวของ CH_3COOH นั่นคือ

$$[CH_3COOH] = [CH_3COOH]_0 - x \approx [CH_3COOH]_0$$

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COO^-]_0 + x \approx [CH_3COO^-]_0$$

ดังนั้น $$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$$

จาก $K_a = \dfrac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

จะได้ว่า $K_a = [H^+]$ เนื่องจาก $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

และ $pH = pK_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$

4. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 40.0 mL

	OH^-	+ CH_3COOH	$\longrightarrow$ CH_3COO^-	+ H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	40.0 mL × 0.10 M = 4.0 mmol	50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol	0 mmol	
หลังเกิดปฏิกิริยา	4.0 – 4.0 = 0 mmol	5.0 – 4.0 = 1.0 mmol	4.0 mmol	

หลังเกิดปฏิกิริยา องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่ CH_3COOH CH_3COO^- Na^+ และ H_2O ซึ่ง pH ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับสมดุล

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CH_3COOH]_0 = \dfrac{1.0\ mmol}{(50.0+40.0)\ mL} = \dfrac{1.0}{90.0}$		$[CH_3COOH] = \dfrac{1.0}{90.0} - x$
$[CH_3COO^-]_0 = \dfrac{4.0\ mmol}{(50.0+40.0)\ mL} = \dfrac{4.0}{90.0}$	x mol/L ของ CH_3COOH แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล $\longrightarrow$	$[CH_3COO^-] = \dfrac{4.0}{90.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)\left(\frac{4.0}{90.0} + x\right)}{\frac{1.0}{90.0} - x} \approx \frac{(x)\left(\frac{4.0}{90.0}\right)}{\frac{1.0}{90.0}} = \frac{(x)(4.0)}{1.0}$$

$$x \approx 4.5 \times 10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 4.5 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log(4.5 \times 10^{-6}) = 5.35$$

5. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL

จุดนี้เป็นจุดสมมูลของการไทเทรต เนื่องจาก OH^- จำนวน 5.0 mmol ที่เติมลงไป ทำปฏิกิริยาพอดีกับ CH_3COOH จำนวน 5.0 mmol ซึ่งมีอยู่ ณ จุดเริ่มต้น ให้ CH_3COO^- จำนวน 5.0 mmol ดังนั้น องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลาย ณ จุดนี้ ได้แก่ Na^+ CH_3COO^- และ H_2O เนื่องจาก CH_3COO^- เป็น

เบสอ่อนจะทำปฏิกิริยากับ H_2O ซึ่งเป็นแหล่งให้ H^+ เพียงแหล่งเดียวในขณะนี้ เกิดเป็น CH_3COOH และ OH^- ดังสมการ (7)

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \qquad (7)$$

เมื่อ $K_b = \dfrac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \dfrac{K_w}{K_a\text{ของ}\,CH_3COOH} = \dfrac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CH_3COO^-]_0 = \dfrac{5.0\ \text{mmol}}{(50.0+50.0)\,\text{mL}} = 0.050$		$[CH_3COO^-] = 0.050 - x$
$[CH_3COOH]_0 = 0$	$\xrightarrow[\text{ปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล}]{\text{x mol/L ของ } CH_3COO^- \text{ ทำ}}$	$[CH_3COOH] = x$
$[OH^-]_0 \approx 0$		$[OH^-] = x$

ดังนั้น

$$K_b = 5.6\times10^{-10} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(x)(x)}{0.050-x} \approx \frac{x^2}{0.050}$$

$$x \approx 5.3\times10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[OH^-] = x = 5.3\times10^{-6}\ M$$

$$pOH = -\log(5.3\times10^{-6}) = 5.28$$

$$pH = 14.00 - 5.28 = 8.72$$

จะเห็นว่า pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่จะมีค่ามากกว่า 7 ทั้งนี้เนื่องจากแอนไอออนของกรดที่เหลืออยู่ในสารละลายที่จุดสมมูลมีสมบัติเป็นเบส ในทางตรงกันข้าม สำหรับการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ pH ที่จุดสมมูลจะมีค่าเท่ากับ 7 เพราะแอนไอออนของกรดที่เหลืออยู่ในกรณีนี้เป็นเบสที่อ่อนมากๆ จนไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย

6. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 60.0 mL

ณ จุดนี้ OH^- ที่เติมลงไปจะมีมากเกินพอ เนื่องจากเลยจุดสมมูลมาแล้ว การคำนวณในเชิงปริมาณสัมพันธ์จึงได้ผลดังนี้

	OH^-	+ CH_3COOH	$\longrightarrow$ CH_3COO^-	+ H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	60.0 mL × 0.10 M = 6.0 mmol	50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol	0 mmol	
หลังเกิดปฏิกิริยา	6.0 – 5.0 = 1.0 mmol	5.0 – 5.0 = 0 mmol	5.0 mmol	

หลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าอย่างสมบูรณ์ สารละลายจะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ Na^+ CH_3COO^- OH^- และ H_2O ทั้ง CH_3COO^- และ OH^- มีสมบัติเป็นเบส แต่เนื่องจาก CH_3COO^- เป็น

เบสที่อ่อนกว่า OH^- ปริมาณของ OH^- ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง CH_3COO^- และ H_2O จะมีจำนวนน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของ OH^- ที่เติมลงไปมากเกินพอ ซึ่งข้อสรุปดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้โดยเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณ ณ จุดที่ 5 จะเห็นว่า OH^- ที่ได้จาก CH_3COO^- มีความเข้มข้นเพียง 5.3×10^{-6} M ในกรณีของจุดที่ 6 นี้ ปริมาณของ OH^- ที่ได้จาก CH_3COO^- จะยิ่งมีปริมาณน้อยกว่าเนื่องจาก OH^- ที่มากเกินพอจะทำให้สมดุลของสมการ (7) ข้างต้นเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น

ดังนั้น pH ของสารละลายจึงคำนวณได้จาก OH^- ที่มากเกินพอดังนี้

$$[OH^-] = \frac{\text{mmol ของ } OH^- \text{ที่มากเกินพอ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย (mL)}} = \frac{1.0 \text{ mmol}}{(50.0 + 60.0) \text{ mL}} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(9.1 \times 10^{-3}) = 2.04$$

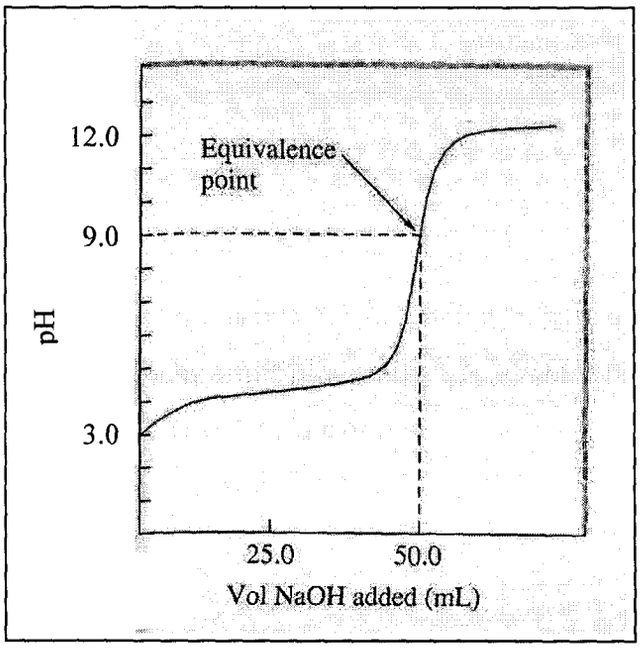
$$\text{pH} = 14.00 - 2.04 = 11.96$$

7. เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 75.0 mL

การคำนวณในกรณีนี้จะมีลักษณะเหมือนกับการคำนวณ ณ จุดที่ 6 ทุกประการ โดย OH^- ที่มากเกินพอมีปริมาณเท่ากับ 2.5 mmol คิดเป็นความเข้มข้นเท่ากับ 0.020 M ดังนั้น

$$\text{pOH} = -\log(0.020) = 1.70$$

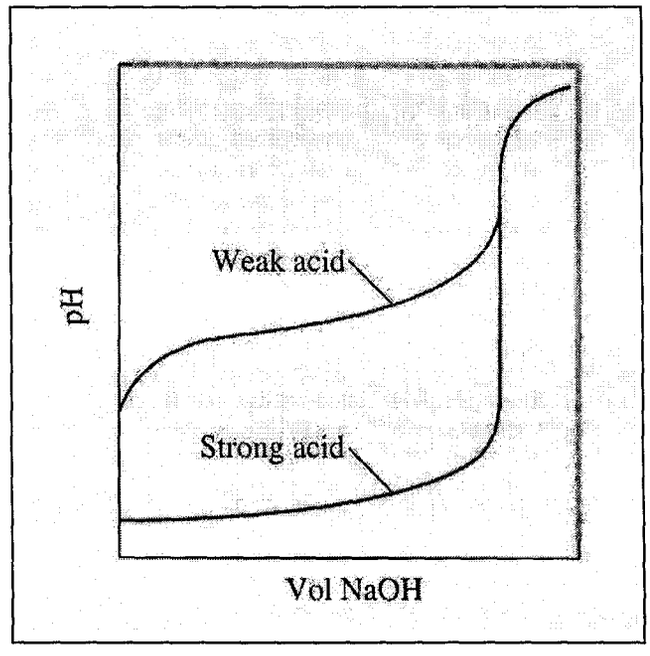
$$\text{pH} = 14.00 - 1.70 = 12.30$$



ภาพที่ 2.4 **กราฟ pH ของการไทเทรต CH_3COOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL ด้วย NaOH เข้มข้น 0.10 M โปรดสังเกตว่า จุดสมมูลซึ่งเป็นจุดที่ปริมาณของ OH^- ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยาพอดีกับปริมาณของกรดที่มีอยู่ ณ จุดเริ่มต้น เกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH ลงไปจำนวน 50.0 mL และ pH ที่จุดสมมูลมีค่ามากกว่า 7.0 เนื่องจาก CH_3COO^- ที่มีอยู่ทำปฏิกิริยากับ H_2O ให้ OH^- สารละลาย ณ จุดนี้จึงเป็นเบส**

กราฟ pH ของการไทเทรตนี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.4 ซึ่งจะมีลักษณะแตกต่างจากกราฟ pH ในภาพที่ 2.2 ช่วงก่อนจุดสมมูล กราฟทั้งสองจะมีรูปร่างแตกต่างกัน แต่จะกลับมาเหมือนกันในช่วงหลังจุดสมมูล (กราฟของกรดแก่และกรดอ่อนจะมีรูปร่างเหมือนกันหลังจุดสมมูลเนื่องจาก OH^- ที่มากเกินพอจะควบคุม pH ของสารละลายในบริเวณนี้ของทั้ง 2 กรณี) ในบริเวณใกล้จุดเริ่มต้นของการไทเทรตของกรดอ่อน pH ของสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากกว่าในกรณีของกรดแก่ (ดูภาพที่ 2.5) และกราฟจะราบลงใกล้บริเวณจุดกึ่งกลางระหว่างจุดเริ่มต้นและจุดสมมูล เพราะสารละลายในช่วงนี้มีสมบัติเป็นบัฟเฟอร์ ทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ โดยเฉพาะที่จุดกึ่งกลาง ซึ่ง [HA] มีค่าเท่ากับ $[A^-]$ บัฟเฟอร์ที่ได้จะมีประสิทธิภาพสูงสุดและหลังจากนั้น pH จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอีกครั้งเมื่อเข้าใกล้จุดสมมูล

ความแตกต่างที่สำคัญอีกประการหนึ่งระหว่างกราฟ pH ของกรดแก่และกรดอ่อนคือ ค่าของ pH ที่จุดสมมูล สำหรับการไทเทรตของกรดแก่นั้น จุดสมมูลจะเกิดขึ้นที่ pH เท่ากับ 7 ส่วนการไทเทรตของกรดอ่อน pH ที่จุดสมมูลจะมีค่ามากกว่า 7 เนื่องจากคู่เบสของกรดอ่อนมีสมบัติเป็นเบสนั่นเอง



ภาพที่ 2.5 **จุดสมมูลของการไทเทรตหาได้จากปริมาณสัมพันธ์ ไม่ใช่จาก pH**

ขอให้เป็นที่เข้าใจตรงกันว่า ปริมาณสัมพันธ์ (ไม่ใช่ pH) จะกำหนดจุดสมมูลของการไทเทรต ซึ่งจุดสมมูลจะเกิดขึ้นเมื่อไทแทรนต์ที่เติมลงไปมีปริมาณพอดีที่จะทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบสที่มีอยู่ทั้งหมดในสารละลายที่นำมาไทเทรตจนหมดพอดี

ตัวอย่างที่ 2.1 เมื่อนำสารละลาย HCN ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL มาไทเทรตกับ NaOH เข้มข้น 0.10 M จงคำนวณ pH ของสารละลาย

ก. หลังเติม NaOH จำนวน 8.0 mL

ข. ที่จุดกึ่งกลางระหว่างจุดเริ่มต้นและจุดสมมูลของการไทเทรต

ค. ที่จุดสมมูลของการไทเทรต

คำตอบ ก. หลังเติม NaOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 8.0 mL

	HCN	+ OH^-	$\longrightarrow$ CN^-	+ H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol	8.0 mL × 0.10 M = 0.80 mmol	0 mmol	
หลังเกิดปฏิกิริยา	5.0 – 0.80 = 4.2 mmol	0.80 – 0.80 = 0 mmol	0.80 mmol	

หลังเกิดปฏิกิริยา องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายคือ HCN CN^- Na^+ และ H_2O ซึ่งตำแหน่งของสมดุล

$$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq)$$

จะกำหนด pH ของสารละลายดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[HCN]_0 = \frac{4.2 \text{ mmol}}{(50.0+8.0)\text{ mL}} = \frac{4.2}{58.0}$		$[HCN] = \frac{4.2}{58.0} - x$
$[CN^-]_0 = \frac{0.80 \text{ mmol}}{(50.0+8.0)\text{ mL}} = \frac{0.80}{58.0}$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{\text{x mol/L ของ HCN}}$	$[CN^-] = \frac{0.80}{58.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

จาก

$$K_a = 4.9 \times 10^{-10} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$= \frac{(x)\left(\frac{0.80}{58.0}+x\right)}{\frac{4.2}{58.0}-x} \approx \frac{(x)\left(\frac{0.80}{58.0}\right)}{\frac{4.2}{58.0}} = \frac{(x)(0.80)}{4.2}$$

$$x \approx 2.6 \times 10^{-9}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 2.6 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$pH = -\log(2.6 \times 10^{-9}) = 8.59$$

ข. ที่จุดกึ่งกลางระหว่างจุดเริ่มต้นและจุดสมมูลของการไทเทรต

ในสารละลายเริ่มต้น มี HCN = 50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol

เนื่องจากจุดกึ่งกลางระหว่างจุดเริ่มต้นและจุดสมมูลของการไทเทรตหรือเรียกสั้นๆ ว่า จุดกึ่งกลางของการไทเทรต คือจุดที่ปริมาณครึ่งหนึ่งของ HCN เปลี่ยนไปเป็น CN^- (เมื่อเติม NaOH = 2.5 mmol หรือคิดเป็นปริมาตรเท่ากับ $\frac{2.5\ \text{mmol}}{0.10\ \text{M}} = 25$ mL) ซึ่งมีผลทำให้ $[HCN] = [CN^-]$ และ $pH = pK_a$ ดังนั้น

$$pH = pK_a = -\log(4.9 \times 10^{-10}) = 9.31$$

ค. ที่จุดสมมูลของการไทเทรต

จุดสมมูลจะเกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH จำนวนเท่ากับ 5.0 mmol หรือคิดเป็นปริมาตรเท่ากับ $\frac{5.0\ \text{mmol}}{0.10\ \text{M}} = 50$ mL ซึ่งจะทำให้ HCN ทำปฏิกิริยาหมด เกิดเป็น CN^- จำนวนเท่ากับ 5.0 mmol ดังนั้นองค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายที่จุดสมมูลจึงได้แก่ CN^- Na^+ และ H_2O ซึ่ง pH ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับสมดุลไฮโดรไลซิสของ CN^- ดังนี้

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

เมื่อ $K_b = \frac{K_w}{K_a\text{ของ HCN}} = \frac{1.0\times10^{-14}}{4.9\times10^{-10}} = 2.0\times10^{-5} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[CN^-]_0 = \frac{5.0\ \text{mmol}}{(50.0+50.0)\ \text{mL}} = 0.050$		$[CN^-] = 0.050 - x$
$[HCN]_0 = 0$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{\text{x mol/L ของ } CN^-}$	$[HCN] = x$
$[OH^-]_0 \approx 0$		$[OH^-] = x$

ดังนั้น $K_b = 2.0\times10^{-5} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{(x)(x)}{0.050-x} \approx \frac{x^2}{0.050}$

$$x \approx 1.0\times10^{-3}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[OH^-] = x = 1.0\times10^{-3}\ \text{M}$$

$$pOH = -\log(1.0\times10^{-3}) = 3.00$$

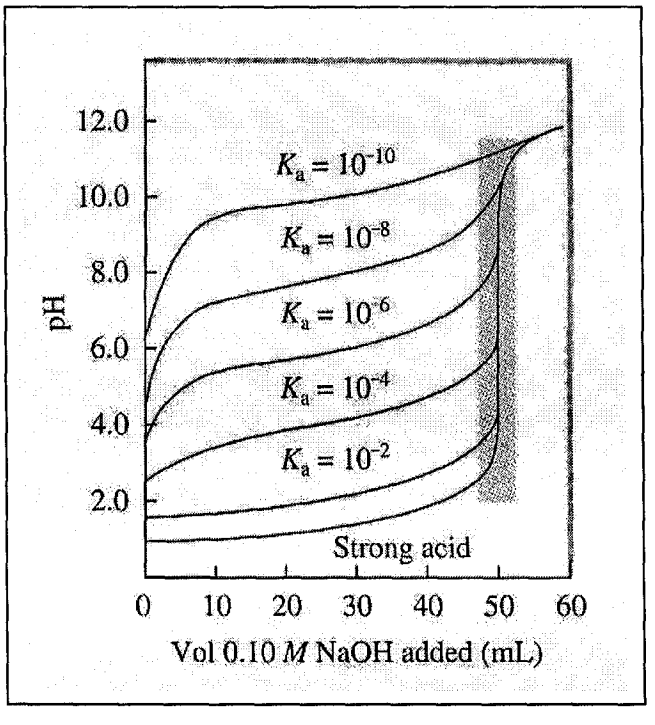
$$pH = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

ข้อสรุป 2 ข้อ ที่ได้จากการเปรียบเทียบการไทเทรตของ CH_3COOH เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL (ซึ่งได้กล่าวถึงในหัวข้อที่ 2.2) และการไทเทรตของ HCN เข้มข้น 0.10 M จำนวน 50.0 mL (จากตัวอย่างที่ 2.1 ข้างต้น) คือ

1. ที่จุดสมมูลของการไทเทรตของทั้ง 2 กรณี จะใช้ NaOH เข้มข้น 0.10 M ในปริมาณที่เท่ากัน เท่ากับ 50.0 mL ถึงแม้ว่า HCN ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) จะเป็นกรดที่อ่อนกว่า CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) แต่ปริมาณของเบสที่ใช้ในการไทเทรตเพื่อให้ถึงจุดสมมูลยังคงเท่ากัน นั่นคือ ปริมาณของกรด ไม่ใช่ความแรงของกรดที่จะกำหนดตำแหน่งของจุดสมมูล

2. ค่า pH ที่จุดสมมูลจะขึ้นอยู่กับความแรงของกรด สำหรับการไทเทรตของ CH_3COOH pH ที่จุดสมมูลมีค่าเท่ากับ 8.72 ส่วนการไทเทรตของ HCN pH ที่จุดสมมูลมีค่าเท่ากับ 11.00 ความแตกต่างที่เกิดขึ้นเป็นผลสืบเนื่องมาจาก CN^- เป็นเบสที่แรงกว่า CH_3COO^- (อย่าลืมว่า คู่เบสของกรดจะกำหนด pH ของสารละลายที่จุดสมมูล) pH ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทรตก็เช่นเดียวกัน การไทเทรตของ HCN จะมี pH ที่สูงกว่าการไทเทรตของ CH_3COOH เพราะ CN^- เป็นเบสที่แรงกว่า CH_3COO^- (หรือเป็นเพราะ HCN เป็นกรดที่อ่อนกว่า CH_3COOH)

ความแรงของกรดอ่อนจะมีผลอย่างยิ่งต่อรูปร่างของกราฟ pH ภาพที่ 2.6 แสดงกราฟ pH ของสารละลายกรดชนิดต่างๆ ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.10 M จำนวน 50 mL โดยนำมาไทเทรตกับ NaOH เข้มข้น 0.10 M จะสังเกตว่าในแต่ละกรณีจะมีจุดสมมูลที่จุดเดียวกันคือเมื่อเติม NaOH จำนวน 50 mL แต่รูปร่างของกราฟจะแตกต่างกันมาก ยิ่งกรดอ่อนมากเท่าใด ค่าของ pH ที่จุดสมมูลจะยิ่งมากขึ้นเท่านั้น นอกจากนี้ช่วง pH ในบริเวณจุดสมมูล (พื้นที่ที่แรเงาของกราฟในภาพที่ 2.6) จะแคบลงเรื่อยๆ เมื่อความแรงของกรดลดลง ทำให้การเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตของกรดที่อ่อนมากๆ อยู่ในวงจำกัด ซึ่งจะได้กล่าวถึงวิธีการเลือกอินดิเคเตอร์ในหัวข้อต่อไป



ภาพที่ 2.6 **กราฟ pH ของการไทเทรตกรด เข้มข้น 0.10 M ที่มีค่า K_a ต่างๆ กัน จำนวน 50 mL ด้วย NaOH เข้มข้น 0.10 M**

นอกจากการไทเทรตจะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของกรดหรือเบสในสารละลายแล้ว ยังสามารถใช้ในการหาค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรดหรือเบสได้ ดังแสดงในตัวอย่างที่ 2.2

ตัวอย่างที่ 2.2 นักเคมีคนหนึ่งได้สังเคราะห์กรดอ่อนโมโนโปรติกขึ้นมา 1 ตัว และต้องการทราบค่า K_a ของกรดนั้น จึงทดลองโดยละลายกรดที่เป็นของแข็งดังกล่าว จำนวน 2.00 mmol ในน้ำจำนวน 100.0 mL และนำสารละลายที่ได้มาไทเทรตกับ NaOH เข้มข้น 0.0500 M หลังจากเติม NaOH ลงไป 20.0 mL เขาพบว่า pH มีค่าเท่ากับ 6.00 จงคำนวณค่า K_a ของกรดนี้

คำตอบ เราจะให้ HA แทนกรดอ่อนโมโนโปรติกดังกล่าว เมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 20.0 mL ผลที่ได้คือ

	HA	+ OH^-	$\longrightarrow$ A^-	+ H_2O
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	2.00 mmol	20.0 mL × 0.0500 M = 1.00 mmol	0 mmol	
หลังเกิดปฏิกิริยา	2.00 – 1.00 = 1.00 mmol	1.00 – 1.00 = 0 mmol	1.00 mmol	

หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ HA A^- Na^+ และ H_2O pH ของสารละลายจึงขึ้นอยู่กับสมดุล

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

ซึ่งมี

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (8)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[HA]_0 = \frac{1.00\ \text{mmol}}{(100.0 + 20.0)\ \text{mL}} = 8.33 \times 10^{-3}$		$[HA] = 8.33 \times 10^{-3} - x$
$[A^-]_0 = \frac{1.00\ \text{mmol}}{(100.0 + 20.0)\ \text{mL}} = 8.33 \times 10^{-3}$	x mol/L ของ HA แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล $\longrightarrow$	$[A^-] = 8.33 \times 10^{-3} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

เนื่องจาก pH ของสารละลาย ณ จุดนี้มีค่าเท่ากับ 6.00 ดังนั้น

$$x = [H^+] = 10^{-pH} = 1.0 \times 10^{-6}$$

เมื่อแทนค่า x และความเข้มข้นต่างๆ ที่สภาวะสมดุลลงในสมการ (8) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(1.0\times10^{-6})(8.33\times10^{-3} + 1.0\times10^{-6})}{8.33\times10^{-3} - 1.0\times10^{-6}}$$

$$\approx \frac{(1.0\times10^{-6})(8.33\times10^{-3})}{8.33\times10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-6}$$

นอกจากวิธีนี้แล้ว ยังมีการคำนวณอีกวิธีหนึ่งซึ่งง่ายกว่า เนื่องจากในสารละลายเริ่มต้นมี HA จำนวน 2.00 mmol การเติม OH^- จำนวน 1.00 mmol (20.0 mL × 0.0500 M) จะทำให้การไทเทรตเข้าสู่จุดกึ่งกลาง ซึ่งมี [HA] เท่ากับ $[A^-]$ ดังนั้น

$$[H^+] = K_a = 1.0 \times 10^{-6}$$

2.3 <u>การไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับกรดแก่และเบสอ่อน</u>

การไทเทรตเบสอ่อน (ในขวดรูปชมพู่) ด้วยกรดแก่ (ในบิวเรต) จะมีลักษณะการคำนวณที่คล้ายคลึงกับการคำนวณในหัวข้อที่ผ่านๆ มา โดยพิจารณาองค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายก่อนทุกครั้งแล้วจึงตัดสินใจว่าจะมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์หรือไม่ ถ้ามี จะต้องคำนวณปริมาณสัมพันธ์จากนั้นให้เลือกสมดุลที่จะมีผลต่อ pH ของสารละลาย แล้วจึงคำนวณ pH เป็นลำดับสุดท้าย

ตัวอย่างของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ได้แก่ การไทเทรต NH_3 เข้มข้น 0.050 M จำนวน 100.0 mL ด้วย HCl เข้มข้น 0.10 M ซึ่งมีขั้นตอนในการคำนวณเพื่อสร้างกราฟ pH ดังนี้

1. ก่อนที่จะเติม HCl ลงไป

องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่ NH_3 และ H_2O ซึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์ สมดุลที่จะมีผลต่อ pH ของสารละลายคือ

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

ซึ่งเราจะสามารถคำนวณ $[OH^-]$ ได้จากสมการแสดงค่า K_b ของ NH_3 ดังนี้

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (9)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[NH_3]_0 = 0.050$		$[NH_3] = 0.050 - x$
$[NH_4^+]_0 = 0$	x mol/L ของ NH_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล →	$[NH_4^+] = x$
$[OH^-]_0 \approx 0$		$[OH^-] = x$

จากสมการ (9) จะได้ว่า

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(x)(x)}{0.050 - x} \approx \frac{x^2}{0.050}$$

$$x \approx 9.5 \times 10^{-4}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[OH^-] = x = 9.5 \times 10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(9.5 \times 10^{-4}) = 3.02$$

$$pH = 14.00 - 3.02 = 10.98$$

2. ก่อนที่จะถึงจุดสมมูล

ก่อนที่ปฏิกิริยาใดๆ จะเกิดขึ้น สารละลายมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ

$$NH_3 \quad \underbrace{H^+ \quad Cl^-}_{\text{มาจากการแตกตัวของ HCl}} \quad \text{และ} \quad H_2O$$

ซึ่ง NH_3 จะทำปฏิกิริยาสะเทินกับ HCl อย่างสมบูรณ์จน HCl ที่เติมลงไปหมด ดังนี้

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

หรือเขียนเป็น $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$

ปริมาณของ NH_3 ที่เหลือและปริมาณของ NH_4^+ ที่เกิดขึ้นจะสามารถคำนวณได้จากปริมาตรของ HCl เข้มข้น 0.10 M ที่เติมลงไป ดังนี้

ถ้าเติม HCl ลงไป 10.0 mL

	NH_3	+ H^+	$\longrightarrow$ NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	100.0 mL × 0.050 M = 5.0 mmol	10.0 mL × 0.10 M = 1.0 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	5.0 – 1.0 = 4.0 mmol	1.0 – 1.0 = 0 mmol	1.0 mmol

หลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ สารละลายจะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ

$$NH_3 \quad NH_4^+ \quad Cl^- \quad \text{และ} \quad H_2O$$

สมดุลที่จะมีผลต่อ pH ของสารละลายจึงได้แก่

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (10)$$

หรือ $$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq) \qquad (11)$$

สำหรับสมดุลในสมการ (10) เราจะคำนวณ $[OH^-]$ ได้จากสมการแสดงค่า K_b ของ NH_3 ส่วนสมดุลในสมการ (11) เราจะสามารถคำนวณ $[H^+]$ ได้โดยตรงจากสมการแสดงค่า K_a ของ NH_4^+ ไม่ว่าจะใช้สมดุลใด pH ที่ได้จะมีค่าเท่ากัน ดังนี้

ก. กรณีที่ใช้สมดุลในสมการ (10)

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[NH_3]_0 = \frac{4.0 \text{ mmol}}{(100.0+10.0)\text{ mL}} = \frac{4.0}{110.0}$		$[NH_3] = \frac{4.0}{110.0} - x$
$[NH_4^+]_0 = \frac{1.0 \text{ mmol}}{(100.0+10.0)\text{ mL}} = \frac{1.0}{110.0}$	x mol/L ของ NH_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล $\longrightarrow$	$[NH_4^+] = \frac{1.0}{110.0} + x$
$[OH^-]_0 \approx 0$		$[OH^-] = x$

จาก $K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \dfrac{\left(\dfrac{1.0}{110.0} + x\right)(x)}{\left(\dfrac{4.0}{110.0} - x\right)} \approx \dfrac{\left(\dfrac{1.0}{110.0}\right)(x)}{\left(\dfrac{4.0}{110.0}\right)} = \dfrac{(1.0)(x)}{4.0}$

$$x \approx 7.2 \times 10^{-5}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[OH^-] = x = 7.2 \times 10^{-5}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(7.2 \times 10^{-5}) = 4.14$$

$$pH = 14.00 - 4.14 = 9.86$$

ข. กรณีที่ใช้สมดุลในสมการ (11)

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[NH_4^+]_0 = \dfrac{1.0\ mmol}{(100.0+10.0)\ mL} = \dfrac{1.0}{110.0}$		$[NH_4^+] = \dfrac{1.0}{110.0} - x$
$[NH_3]_0 = \dfrac{4.0\ mmol}{(100.0+10.0)\ mL} = \dfrac{4.0}{110.0}$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{x\ mol/L\ \text{ของ}\ NH_4^+}$	$[NH_3] = \dfrac{4.0}{110.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

จาก $K_a = \dfrac{K_w}{K_b \text{ของ } NH_3} = \dfrac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.\bar{5}6\times10^{-10}$

$$= \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{\left(\dfrac{4.0}{110.0} + x\right)(x)}{\left(\dfrac{1.0}{110.0} - x\right)} \approx \frac{\left(\dfrac{4.0}{110.0}\right)(x)}{\left(\dfrac{1.0}{110.0}\right)} = \frac{(4.0)(x)}{1.0}$$

$$x \approx 1.\bar{3}9\times10^{-10}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 1.\bar{3}9\times10^{-10}\ M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.\bar{3}9\times10^{-10}) = 9.86$$

หรือคำนวณ pH โดยใช้สมการของ Henderson-Hasselbalch ดังนี้

$$pH = pK_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$= -\log(5.\bar{5}6\times10^{-10}) + \log\frac{\left(\dfrac{4.0}{110.0}\right)}{\left(\dfrac{1.0}{110.0}\right)}$$

$$= 9.2\bar{5}5 + \log\left(\frac{4.0}{1.0}\right) = 9.2\bar{5}5 + 0.6\bar{0}2 = 9.86$$

ถ้าเติม HCl ลงไป 25.0 mL

	NH_3	+ H^+	$\longrightarrow$ NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	100.0 mL × 0.050 M = 5.0 mmol	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	5.0 – 2.5 = 2.5 mmol	2.5 – 2.5 = 0 mmol	2.5 mmol

หลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ และองค์ประกอบต่างๆ ที่เหลืออยู่ในสารละลายเข้าสู่สภาวะสมดุล จะได้ว่า

$$[NH_3] \approx [NH_3]_0 = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(100.0 + 25.0)\text{ mL}} = \frac{2.5}{125.0}\text{ M}$$

$$[NH_4^+] \approx [NH_4^+]_0 = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(100.0 + 25.0)\text{ mL}} = \frac{2.5}{125.0}\text{ M}$$

จะเห็นว่า $[NH_3] = [NH_4^+]$ จุดนี้จึงเป็นจุดกึ่งกลางของการไทเทรต (ปริมาตรของ HCl ที่ใช้จะเป็นครึ่งหนึ่งของปริมาตรที่ต้องใช้ที่จุดสมมูล)

ดังนั้น

$$pH = pK_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}, \quad \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1$$

$$= -\log K_a + 0$$

$$= -\log(5.\bar{5}6 \times 10^{-10})$$

$$= 9.25$$

3. ที่จุดสมมูล

จุดสมมูลคือจุดที่ NH_3 ซึ่งมีอยู่ ณ จุดเริ่มต้นทั้งหมดถูกเปลี่ยนไปเป็น NH_4^+ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่

$$NH_4^+ \quad Cl^- \quad \text{และ} \quad H_2O$$

โดยไม่มีปฏิกิริยาที่เกิดอย่างสมบูรณ์เกิดขึ้น สมดุลที่มีผลต่อ pH ของสารละลายคือ

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

เมื่อ

$$K_a = \frac{K_w}{K_b \text{ของ } NH_3}$$

ซึ่งในที่นี้ เป็นการไทเทรต NH_3 เข้มข้น 0.050 M จำนวน 100.0 mL ด้วย HCl เข้มข้น 0.10 M การไทเทรตจะถึงจุดสมมูลเมื่อเติม HCl จากบิวเรตลงไป 50.0 mL $\left(\frac{0.050\text{ M} \times 100.0\text{ mL}}{0.10\text{ M}} = 50.0\text{ mL}\right)$

ดังนั้น

	NH_3	+	H^+	$\longrightarrow$	NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	100.0 mL × 0.050 M = 5.0 mmol		50.0 mL × 0.10 M = 5.0 mmol		0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	5.0 – 5.0 = 0 mmol		5.0 – 5.0 = 0 mmol		5.0 mmol

หลังจากปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ NH_4^+ จะมีความเข้มข้นก่อนที่จะแตกตัวให้ H^+ ดังนี้

$$[NH_4^+]_0 = \frac{5.0 \text{ mmol}}{(100.0 + 50.0)\text{ mL}} = \frac{5.0}{150.0} = 3.3 \times 10^{-2}\text{ M}$$

จาก $NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[NH_4^+]_0 = 3.3 \times 10^{-2}$		$[NH_4^+] = 3.3 \times 10^{-2} - x$
$[NH_3]_0 = 0$	x mol/L ของ NH_4^+ แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล $\longrightarrow$	$[NH_3] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

เมื่อ $$K_a = \frac{K_w}{K_b \text{ของ } NH_3} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.\bar{5}6\times10^{-10} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$= \frac{(x)(x)}{3.3\times10^{-2} - x} \approx \frac{x^2}{3.3\times10^{-2}}$$

$$x \approx 4.3 \times 10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 4.3 \times 10^{-6}\text{ M}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(4.3 \times 10^{-6}) = 5.37$$

4. เมื่อเลยจุดสมมูล

HCl ที่เติมลงไปจะมีมากเกินพอ สารละลายจึงมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ NH_4^+ H^+ Cl^- และ H_2O โดยไม่มีปฏิกิริยาที่เกิดอย่างสมบูรณ์เกิดขึ้น สมดุลการแตกตัวของ NH_4^+ จะไม่มีผลต่อ pH ของสารละลายเนื่องจาก NH_4^+ จะแตกตัวให้ H^+ ได้น้อยมากเมื่อเทียบกับ $[H^+]$ ที่ได้จาก HCl ที่มากเกินพอ ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

ถ้าเติม HCl ลงไป 60.0 mL

	NH_3	+	H^+	$\longrightarrow$	NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	100.0 mL × 0.050 M = 5.0 mmol		60.0 mL × 0.10 M = 6.0 mmol		0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	5.0 – 5.0 = 0 mmol		6.0 – 5.0 = 1.0 mmol		5.0 mmol

หลังจากปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ในสารละลายปริมาตร 160.0 mL จะมี H^+ เหลืออยู่ 1.0 mmol และมี NH_4^+ เหลืออยู่ 5.0 mmol แต่เนื่องจาก NH_4^+ เป็นกรดที่อ่อนมาก ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$) และ H^+ ที่มีอยู่ในสารละลายจะทำให้ NH_4^+ แตกตัวได้น้อยลง $[H^+]$ ในสารละลายที่มีอยู่ทั้งหมดจึงคิดจาก

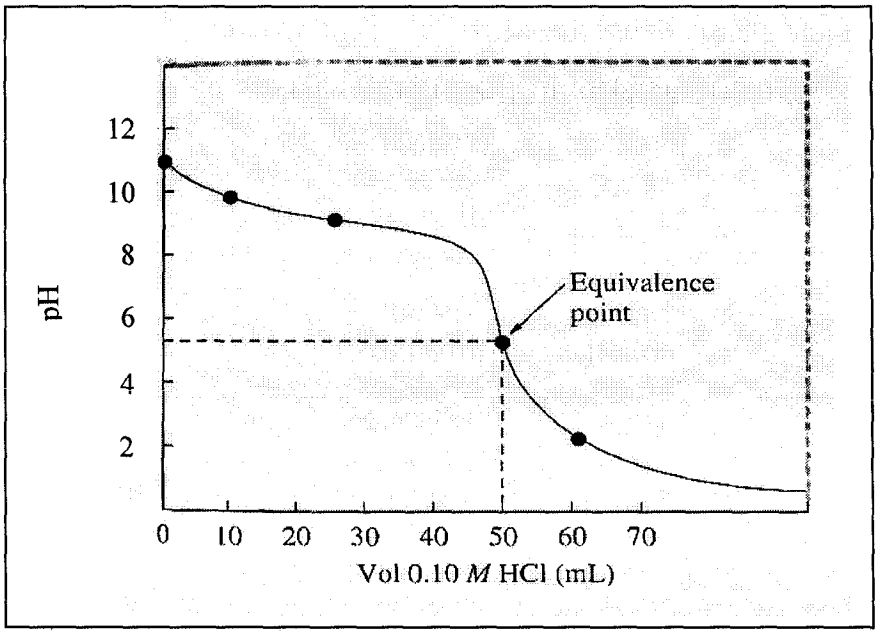
$$[H^+] = \frac{\text{mmol ของ } H^+ \text{ ที่มากเกินพอ}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย (mL)}}$$

ดังนั้น

$$[H^+] = \frac{1.0 \text{ mmol}}{(100.0 + 60.0)\text{ mL}} = \frac{1.0 \text{ mmol}}{160.0 \text{ mL}} = 6.\bar{2}5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(6.\bar{2}5 \times 10^{-3}) = 2.20$$

กราฟ pH ของการไทเทรต NH_3 ด้วย HCl ที่ได้ แสดงไว้ในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 **กราฟ pH ของการไทเทรต NH_3 เข้มข้น 0.050 M จำนวน 100.0 mL ด้วย HCl เข้มข้น 0.10 M โปรดสังเกตว่า pH ที่จุดสมมูลมีค่าน้อยกว่า 7 ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายที่จุดสมมูลมี NH_4^+ ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดอ่อน**

สำหรับการไทเทรตกรดแก่ (ในขวดรูปชมพู่) ด้วยเบสอ่อน (ในบิวเรต) ช่วงก่อนจุดสมมูลจะมีลักษณะใกล้เคียงกับช่วงหลังจุดสมมูลของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ข้างต้น แต่ที่จุดสมมูลไฮโดรไลซิสของคู่กรดของไทแทรนต์จะมีผลต่อ pH ของสารละลาย และหลังจุดสมมูล การคำนวณจะมีลักษณะเหมือนกับช่วงก่อนจุดสมมูลของการไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่ดังได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งรายละเอียดของการคำนวณจะแสดงให้เห็นในตัวอย่างที่ 2.3 ต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.3 จงคำนวณ pH ของการไทเทรต HCl เข้มข้น 0.10 M ปริมาตร 25.0 mL ด้วย NH_3 เข้มข้น 0.10 M หลังจาก

ก. เติม NH_3 จำนวน 10.0 mL

ข. เติม NH_3 จำนวน 25.0 mL

ค. เติม NH_3 จำนวน 35.0 mL

คำตอบ ก. เมื่อเติม NH_3 เข้มข้น 0.10 M จำนวน 10.0 mL

	H^+	+ NH_3	$\longrightarrow$ NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	10.0 mL × 0.10 M = 1.0 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	2.5 – 1.0 = 1.5 mmol	1.0 – 1.0 = 0 mmol	1.0 mmol

หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ H^+ Cl^- NH_4^+ และ H_2O เนื่องจาก NH_4^+ เป็นกรดที่อ่อนมาก จึงให้ H^+ ได้น้อยกว่า HCl ซึ่งเป็นกรดแก่ pH ของสารละลายจึงขึ้นอยู่กับ $[H^+]$ ที่เหลือดังนี้

$$[H^+] = \frac{1.5 \text{ mmol}}{(25.0 + 10.0) \text{ mL}} = 0.043 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.043) = 1.37$$

ข. เมื่อเติม NH_3 เข้มข้น 0.10 M จำนวน 25.0 mL

	H^+	+ NH_3	$\longrightarrow$ NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	2.5 – 2.5 = 0 mmol	2.5 – 2.5 = 0 mmol	2.5 mmol

จะเห็นได้ว่าการไทเทรตดำเนินมาถึงจุดสมมูล องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลาย ณ จุดนี้ จึงได้แก่ NH_4^+ และ H_2O ซึ่งสมดุลที่มีผลต่อ pH ของสารละลาย คือ

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[NH_4^+]_0 = \frac{2.5 \text{ mmol}}{(25.0 + 25.0) \text{ mL}} = 0.050$		$[NH_4^+] = 0.050 - x$
$[NH_3]_0 = 0$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{\text{x mol/L ของ } NH_4^+}$	$[NH_3] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น $$K_a = \frac{K_w}{K_b \text{ของ } NH_3} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

$$= \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0.050-x} \approx \frac{x^2}{0.050}$$

$$x \approx 5.3\times10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 5.3\times10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log(5.3\times10^{-6}) = 5.28$$

ค. เมื่อเติม NH_3 เข้มข้น 0.10 M จำนวน 35.0 mL

	H^+	+ NH_3	$\longrightarrow$ NH_4^+
ก่อนเกิดปฏิกิริยา	25.0 mL × 0.10 M = 2.5 mmol	35.0 mL × 0.10 M = 3.5 mmol	0 mmol
หลังเกิดปฏิกิริยา	2.5 – 2.5 = 0 mmol	3.5 – 2.5 = 1.0 mmol	2.5 mmol

หลังเกิดปฏิกิริยา สารละลายมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ NH_3 NH_4^+ Cl^- และ H_2O จะเห็นว่าสารละลายมีสมบัติเป็นบัฟเฟอร์ สมดุลที่มีผลต่อ pH ของสารละลายจึงได้แก่

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		**ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)**
$[NH_4^+]_0 = \frac{2.5\text{ mmol}}{(25.0+35.0)\text{ mL}} = \frac{2.5}{60.0}$		$[NH_4^+] = \frac{2.5}{60.0} - x$
$[NH_3]_0 = \frac{1.0\text{ mmol}}{(25.0+35.0)\text{ mL}} = \frac{1.0}{60.0}$	x mol/L ของ NH_4^+ แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล	$[NH_3] = \frac{1.0}{60.0} + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ดังนั้น $$K_a = 5.6\times10^{-10} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{\left(\frac{1.0}{60.0}+x\right)(x)}{\left(\frac{2.5}{60.0}-x\right)} \approx \frac{\left(\frac{1.0}{60.0}\right)(x)}{\left(\frac{2.5}{60.0}\right)}$$

$$\approx \frac{(1.0)(x)}{2.5}$$

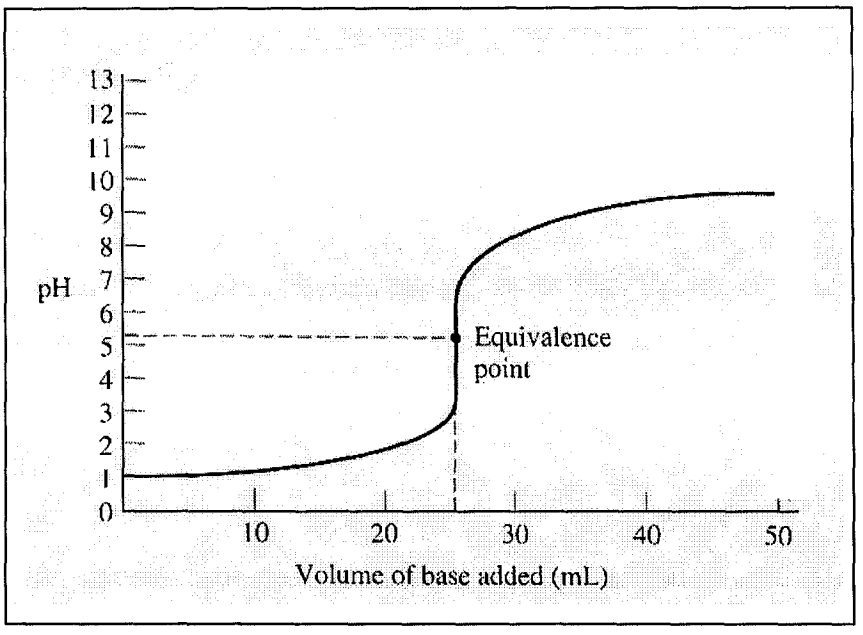
$$x \approx 1.4\times10^{-9}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[H^+] = x = 1.4\times10^{-9}\ M$$

$$pH = -\log(1.4\times10^{-9}) = 8.85$$

ภาพที่ 2.8 แสดงกราฟ pH ของการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสอ่อนที่ได้จากการคำนวณข้างต้น



ภาพที่ 2.8 **กราฟ pH ของการไทเทรต HCl เข้มข้น 0.10 M จำนวน 25.0 mL ด้วย NH_3 เข้มข้น 0.10 M จะเห็นว่า pH ที่จุดสมมูลมีค่าน้อยกว่า 7**

3. อินดิเคเตอร์กรด-เบส

โดยทั่วๆ ไปการหาจุดสมมูลของการไทเทรตกรด-เบส ทำได้ 2 วิธี คือ

1. ใช้ pH มิเตอร์วัดค่า pH เพื่อนำไปเขียนกราฟของการไทเทรต จุดสมมูลจะหาได้จากกราฟ ดังแสดงในภาพที่ 2.2, 2.3, 2.4, 2.7 และ 2.8

2. ใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบสในการหาจุดยุติของการไทเทรต ถึงแม้ว่าจุดสมมูลของการไทเทรต (จุดที่กรดและเบสทำปฏิกิริยากันพอดี) และจุดยุติ (จุดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสี) ไม่จำเป็นจะต้องเป็นจุดเดียวกัน แต่การเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมจะทำให้ความคลาดเคลื่อนดังกล่าวหมดไปได้

โดยทั่วๆ ไป อินดิเคเตอร์กรด-เบสเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน เมื่ออยู่ในรูปของโมเลกุลที่ไม่แตกตัว จะมีสีต่างจากเมื่ออยู่ในรูปของไอออน ซึ่งอินดิเคเตอร์จะอยู่ในรูปใดนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่อินดิเคเตอร์นั้นละลายอยู่ การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จึงสามารถใช้ในการติดตามความก้าวหน้าของการไทเทรตได้

อินดิเคเตอร์กรด-เบสแต่ละชนิดจะเปลี่ยนสีที่ pH แตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกอินดิเคเตอร์ให้เหมาะกับการไทเทรตหนึ่งๆ จึงขึ้นอยู่กับธรรมชาติของกรดและเบสที่ใช้ในการไทเทรต (ว่าอ่อนหรือแก่) เพื่อให้เข้าใจถึงการทำงานของอินดิเคเตอร์กรด-เบส เราจะพิจารณาสมดุลการแตกตัวของอินดิเคเตอร์ HIn ซึ่งเป็นกรดอ่อนโมโนโปรติก ดังนี้

$$\underset{\text{สีกรด}}{HIn(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{สีเบส}}{H^+(aq) + In^-(aq)} \qquad (12)$$

ถ้าอินดิเคเตอร์นี้อยู่ในสารละลายที่เป็นกรดเพียงพอ ตามหลักของเลอ ชาเตอลิเอ สมดุลในสมการ (12)จะเลื่อนไปทางซ้าย ทำให้สีของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูป HIn (เรียกว่าสีกรด) เด่นขึ้นมา ในทางกลับกัน ในสารละลายที่เป็นเบส สมดุลในสมการ (12) จะเลื่อนไปทางขวามากขึ้น ทำให้สีของ In^- (เรียกว่าสีเบส) เด่นขึ้นมา โดยทั่วๆ ไป ตาของคนเราจะสามารถมองเห็นสีของอินดิเคเตอร์ในรูป HIn เมื่อ $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$ และจะสามารถมองเห็นสีของ In^- เมื่อ $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$ ถ้า $[HIn] \approx [In^-]$ สีที่มองเห็นจะเป็นสีผสมระหว่างสีของ HIn และ In^-

สมการของ Henderson-Hasselbalch จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการคำนวณ pH ที่ทำให้อินดิเคเตอร์กรด-เบสเปลี่ยนสี ตัวอย่างเช่น อินดิเคเตอร์ HIn มี

$$pH = pK_a + \log\frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (13)$$

เมื่อ K_a เป็นค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของ HIn เนื่องจากเราจะสามารถเห็นสีของ HIn เมื่อ

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10 \quad \text{หรือเขียนใหม่เป็น} \quad \frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{10}$$

ดังนั้น เมื่อแทนค่า $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ ในสมการ (13) เราจะสามารถคำนวณช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ HIn ที่เราจะสังเกตเห็นสีของ HIn หรือสีกรดได้ ดังนี้

$$pH < pK_a + \log\frac{1}{10}$$

$$pH < pK_a - 1$$

ตัวอย่างเช่น bromothymol blue ($pK_a = 7$) จะมีสีเหลือง (สีของ HIn) ที่ $pH < 6$

เนื่องจากเราจะสามารถเห็นสีของ In^- เมื่อ

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$$

ดังนั้น เมื่อแทนค่า $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ ในสมการ (13) ช่วง pH ที่เราจะเห็นสีของ In^- หรือสีเบส คือ

$$pH > pK_a + \log 10$$

$$pH > pK_a + 1$$

นั่นคือ bromothymol blue จะมีสีน้ำเงิน (สีของ In^-) ที่ $pH > 8$ ส่วน pH ในช่วง 6–8 bromothymol blue จะมีสีเขียว ซึ่งเป็นสีผสมระหว่างสีเหลืองและสีน้ำเงิน ดังนั้น เมื่อเราใช้ bromothymol blue ในการบอกจุดยุติของการไทเทรตกรดด้วยเบส โดยหยด bromothymol blue ลงในสารละลายกรด สารละลายเริ่มต้นในขวดรูปชมพู่จะมีสีเหลือง (สีของ HIn) และเมื่อไทเทรต สีจะเริ่มเปลี่ยนที่ $pH \approx 6$ เมื่อเราใช้ bromothymol blue ในการบอกจุดยุติของการไทเทรตเบสด้วยกรด โดยหยด bromothymol blue ในสารละลายเบส สารละลายเริ่มต้นในขวดรูปชมพู่จะมีสีน้ำเงิน (สีของ In^-) และเมื่อไทเทรต สีจะเริ่มเปลี่ยนที่ $pH \approx 8$ ดังนั้น ช่วง pH ที่เป็นประโยชน์สำหรับ bromothymol blue ที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์คือ

$$pH = pK_a \pm 1 = 7 \pm 1 = 6 \text{ ถึง } 8$$

รายชื่อของอินดิเคเตอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการไทเทรตกรด-เบสได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.1 ดังนี้

ตารางที่ 2.1 **อินดิเคเตอร์กรด-เบสที่ใช้กันทั่วๆ ไป**

อินดิเคเตอร์	สีกรด	สีเบส	ช่วง pH*
Thymol blue	แดง	เหลือง	1.2–2.8
	เหลือง	น้ำเงิน	8.0–9.6
Bromophenol blue	เหลือง	ม่วงน้ำเงิน	3.0–4.6
Methyl orange	ส้ม	เหลือง	3.1–4.4
Methyl red	แดง	เหลือง	4.2–6.3
Chlorophenol blue	เหลือง	แดง	4.8–6.4
Bromothymol blue	เหลือง	น้ำเงิน	6.0–7.6
Cresol red	เหลือง	แดง	7.2–8.8
Phenolphthalein	ไม่มีสี	แดง	8.3–10.0

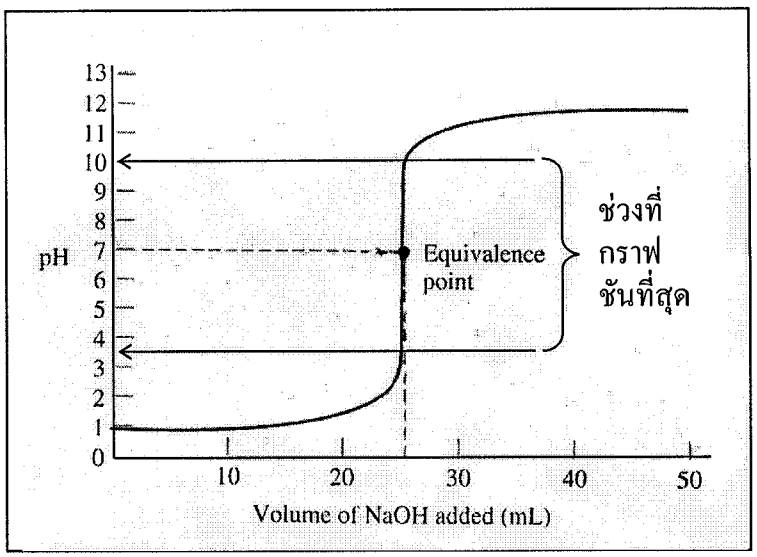
หมายเหตุ *ช่วง pH หมายถึงช่วง pH ที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีจากสีกรดเป็นสีเบส

เมื่อต้องการเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตหนึ่งๆ เราจะต้องเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้จุดยุติที่ใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด กล่าวคือ เราจะต้องเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH อยู่ในช่วงที่กราฟของการไทเทรตมีความชันมากที่สุด (บริเวณจุดสมมูล)

การเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดและเบสต่างๆ ได้แสดงไว้ในตัวอย่างที่ 2.4 ดังนี้

ตัวอย่างที่ 2.4 จงใช้ตารางที่ 2.1 ในการเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตที่แสดงในภาพต่อไปนี้

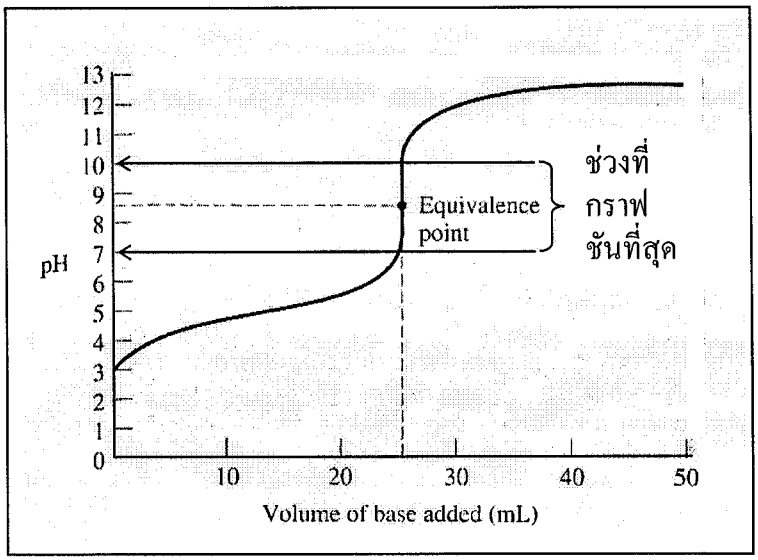
ก.



ภาพที่ 2.9

จะเห็นได้ว่า บริเวณใกล้จุดสมมูล (ก่อนถึงจุดสมมูลและหลังจุดสมมูลเพียงเล็กน้อย) pH มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วจาก 3.5 เป็น 10 เราจะต้องเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH อยู่ในบริเวณ 3.5 ถึง 10 ดังนั้น อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตนี้คือ Methyl red (ช่วง pH 4.2–6.3) Chlorophenol blue (ช่วง pH 4.8–6.4) Bromothymol blue (ช่วง pH 6.0–7.6) Cresol red (ช่วง pH 7.2–8.8) และ Phenolphthalein (ช่วง pH 8.3–10.0)

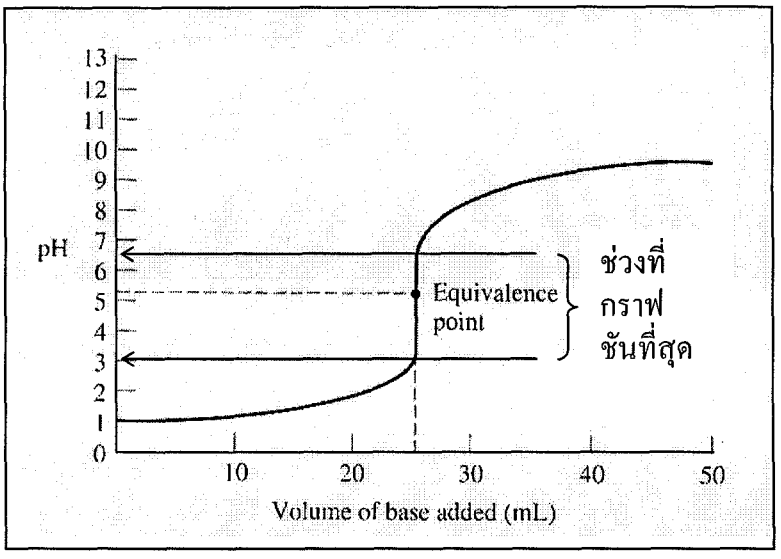
ข.



ภาพที่ 2.10

จะเห็นได้ว่า ส่วนที่ชันที่สุดของกราฟอยู่ในช่วง pH ตั้งแต่ 7 ถึง 10 ในทำนองเดียวกันกับการพิจารณาในข้อ ก. อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ได้แก่ Cresol red (ช่วง pH 7.2–8.8) และ Phenolphthalein (ช่วง pH 8.3–10.0)

ค.



ภาพที่ 2.11

ส่วนที่ชันที่สุดของกราฟอยู่ในช่วง pH 3 ถึง 6.5 อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมจึงได้แก่ Bromophenol blue (ช่วง pH 3.0–4.6) Methyl orange (ช่วง pH 3.1–4.4) Methyl red (ช่วง pH 4.2–6.3) และ Chlorophenol blue (ช่วง pH 4.8–6.4)

แบบฝึกหัดเรื่องการไทเทรตกรด-เบส

1. สารละลายผสมใดต่อไปนี้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น และจะได้อะไรเป็นผลิตภัณฑ์
   ก. CH_3COONa เข้มข้น 0.25 M ผสมกับ HI เข้มข้น 0.15 M
   ข. KNO_2 เข้มข้น 0.050 M ผสมกับ KNO_3 เข้มข้น 0.18 M
   ค. $Ca(OH)_2$ เข้มข้น 0.0050 M ผสมกับ HNO_3 เข้มข้น 0.0010 M
   ง. NH_4Cl เข้มข้น 0.20 M ผสมกับ NaOH เข้มข้น 0.35 M

2. ในการไทเทรต HNO_3 เข้มข้น 0.250 M ปริมาตร 25.0 mL ด้วย NaOH เข้มข้น 0.100 M จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติม NaOH ลงไป 0, 10.0, 25.0, 50.0, 62.5 และ 75.0 mL

3. ในการไทเทรต NaOH เข้มข้น 0.324 M ปริมาตร 25.00 mL ด้วย HCl เข้มข้น 0.250 M จะต้องเติม HCl ลงไปเท่าใดจึงจะได้สารละลายที่มี pH เท่ากับ 11.50

4. ในการไทเทรตกรดบิวทาโนอิก ($CH_3CH_2CH_2COOH$) เข้มข้น 0.1000 M ปริมาตร 20.00 mL ด้วย NaOH เข้มข้น 0.1000 M จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติม NaOH ลงไป 0, 10.00, 15.00, 19.00, 19.95, 20.00, 20.05 และ 25.00 mL

5. ในการไทเทรต ethylamine ($CH_3CH_2NH_2$) เข้มข้น 0.1000 M ปริมาตร 20.00 mL ด้วย $HClO_4$ เข้มข้น 0.1000 M จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติม $HClO_4$ ลงไป 0, 10.00, 15.00, 19.00, 19.95, 20.00, 20.05 และ 25.00 mL

6. จงคำนวณปริมาตรของ NaOH เข้มข้น 0.0372 M ที่ต้องใช้ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้ และคำนวณ pH ของสารละลายที่จุดสมมูล
   ก. CH_3COOH เข้มข้น 0.0520 M ปริมาตร 42.2 mL
   ข. H_2SO_3 เข้มข้น 0.0890 M ปริมาตร 18.9 mL (มีจุดสมมูล 2 จุด)

7. จงคำนวณปริมาตรของ HCl เข้มข้น 0.135 M ที่ต้องใช้ที่จุดสมมูลของการไทเทรตต่อไปนี้ และคำนวณ pH ของสารละลายที่จุดสมมูล
   ก. NH_3 เข้มข้น 0.234 M ปริมาตร 55.5 mL
   ข. methylamine (CH_3NH_2) เข้มข้น 1.11 M ปริมาตร 17.8 mL

8. เพราะเหตุใด ในการไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ เราจึงสามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้มากชนิดกว่าการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่

9. จงทำนายสีของสารละลายเมื่อหยดอินดิเคเตอร์กรด-เบสลงในสารละลายในน้ำต่อไปนี้
   ก. bromothymol blue ใน NH_4Cl เข้มข้น 0.10 M
   ข. bromothymol blue ใน CH_3COOK เข้มข้น 0.10 M
   ค. phenolphthalein ใน Na_2CO_3 เข้มข้น 0.10 M

10. สารละลาย HCl เข้มข้น 0.100 M ที่มีอินดิเคเตอร์ thymol blue ผสมอยู่ จะมีสีแดง และสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 M ที่มีอินดิเคเตอร์ phenolphthalein ผสมอยู่ก็มีสีแดงเช่นกัน ถ้านำสารละลายทั้งสองนี้มาผสมกันในปริมาตรที่เท่ากัน สารละลายที่ได้จะมีสีอะไร

11. จงคำนวณ pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรดฟอร์มิก (HCOOH) เข้มข้น 0.10 M ปริมาตร 50.0 mL ด้วย KOH เข้มข้น 0.10 M และเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตนี้จากตารางที่ 2.1

12. ท่านจะเลือกใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบสใดในตารางที่ 2.1 ในการไทเทรต CH_3COOH เข้มข้น 0.0100 M ปริมาตร 1.00 ลิตร ด้วยของแข็ง NaOH โดยจำนวนโมลของ NaOH ที่เติมลงไป คือ 0, 0.00200, 0.00400, 0.00500, 0.00700, 0.00900, 0.00950, 0.0100, 0.0105, 0.0120 และ 0.0150

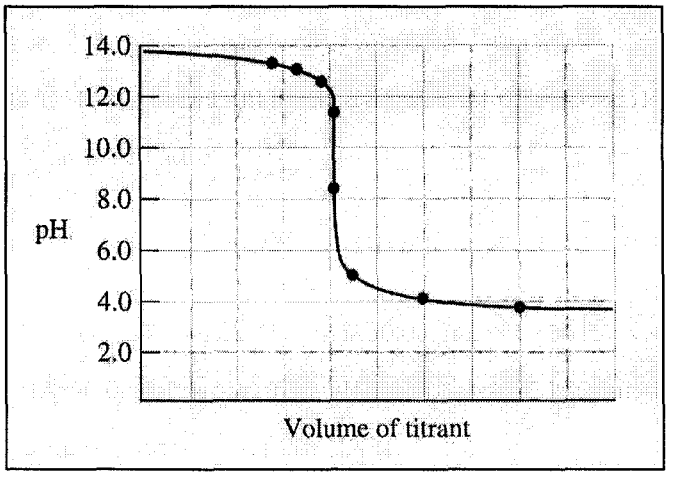
13. จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย HCl เข้มข้น 0.100 M และ CH_3COOH เข้มข้น 0.125 M และคำนวณความเข้มข้นของไอออนแอซีเตต

14. จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ได้จากการผสม NH_3 เข้มข้น 0.500 M ปริมาตร 300 mL และ HCl เข้มข้น 0.500 M ปริมาตร 100 mL

15. ถ้าอินดิเคเตอร์หนึ่งมี $K_a = 5.0 \times 10^{-9}$ อินดิเคเตอร์นี้จะเปลี่ยนสีในช่วง pH ใด

16. สารละลายกรดอ่อนโมโนโปรติก HA ปริมาตร 50.00 mL จะต้องใช้ NaOH 46.24 mL ในการไทเทรต แต่ถ้าใช้ HA 50.00 mL ผสมกับ NaOH เดิม ปริมาตร 23.12 mL จะได้สารละลายที่มี pH เท่ากับ 5.14 จงคำนวณ pK_a และ K_a ของกรด HA นี้

17. กราฟข้างล่างนี้เป็นกราฟของการไทเทรตประเภทใด



คำตอบ

1. ก. $CH_3COONa(aq) + HI(aq) \longrightarrow CH_3COOH(aq) + NaI(aq)$

   ข. ไม่เกิดปฏิกิริยา

   ค. $Ca(OH)_2(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + H_2O(l)$

   ง. $NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$

2. pH = 0.602, 0.824, 1.125, 1.777, 7.00 และ 12.10 ตามลำดับ
3. 31.7 mL
4. 2.92, 4.82, 5.30, 6.10, 7.4, 8.76, 10.1 และ 12.04 ตามลำดับ
5. 11.86, 10.74, 10.26, 9.46, 8.1, 6.02, 3.9 และ 1.955 ตามลำดับ
6. ก. ปริมาตรของ NaOH = 59.0 mL, pH = 8.54

   ข. ที่จุดสมมูลจุดแรก ปริมาตรของ NaOH = 45.2 mL, pH = 4.39

   ที่จุดสมมูลจุดที่สอง ปริมาตรของ NaOH = 90.4 mL, pH = 9.70
7. ก. ปริมาตรของ HCl = 96.2 mL, pH = 5.16

   ข. ปริมาตรของ HCl = 146 mL, pH = 5.77
8. เพราะบริเวณใกล้จุดสมมูลซึ่งมีการเปลี่ยนแปลง pH อย่างรวดเร็ว การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่จะมีช่วง pH ที่กว้างกว่าการไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่
9. ก. สารละลายจะมีสีเหลือง เพราะมี pH = 5.12

   ข. สารละลายจะมีสีน้ำเงิน เพราะมี pH = 8.88

   ค. สารละลายจะมีสีแดง เพราะมี pH = 11.66
10. สารละลายจะมีสีเหลือง เพราะมี pH = 7.00
11. pH = 8.23, อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมคือ Cresol red
12. อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้แก่ Cresol red และ Phenolphthalein เพราะสารละลายที่จุดสมมูลมี pH = 8.38
13. pH = 1.000, $[CH_3COO^-] = 2.2 \times 10^{-5}$ M
14. pH = 9.55
15. 7.30–9.30
16. $pK_a = 5.14$, $K_a = 7.2 \times 10^{-6}$
17. การไทเทรตเบสแก่ด้วยกรดอ่อน

ภาคผนวก

ตารางที่ 2.2 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C		
		K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Acetic	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	–	–
Acetylsalicylic (aspirin)	*o*-$CH_3OOCC_6H_4COOH$	3.0×10^{-4}	–	–
Arsenic	H_3AsO_4	6.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Arsenous	H_3AsO_3	6.0×10^{-10}	3.0×10^{-14}	–
Ascorbic	$C_6H_8O_6$	8.0×10^{-5}	–	–
Benzoic	C_6H_5COOH	6.5×10^{-5}	–	–
Boric	H_3BO_3	5.8×10^{-10}	–	–
Butanoic	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.5×10^{-5}	–	–
Carbonic	H_2CO_3	4.2×10^{-7}	4.8×10^{-11}	–
Chloroacetic	$ClCH_2COOH$	1.4×10^{-3}	–	–
Chlorous	$HClO_2$	1.2×10^{-2}	–	–
Citric	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Formic	$HCOOH$	1.7×10^{-4}	–	–
Fumaric	*trans*-$HOOCCH=CHCOOH$	9.6×10^{-4}	4.1×10^{-5}	–
Glycolic	$HOCH_2COOH$	1.5×10^{-4}	–	–
Hydrated aluminum(III) ion	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	1.4×10^{-5}	–	–
Hydrazoic	HN_3	1.9×10^{-5}	–	–
Hydrocyanic	HCN	4.9×10^{-10}	–	–
Hydrofluoric	HF	7.1×10^{-4}	–	–
Hydrogen peroxide	H_2O_2	2.7×10^{-12}	–	–
Hydrosulfuric[1]	H_2S	9.5×10^{-8}	1×10^{-19}	–
Hypobromous	$HOBr$	2×10^{-9}	–	–
Hypochlorous	$HOCl$	3.5×10^{-8}	–	–
Hypoiodous	HOI	2×10^{-11}	–	–
Iodic	HIO_3	1.7×10^{-1}	–	–
Lactic	$CH_3CHOHCOOH$	1.4×10^{-4}	–	–

[1] ค่าคงที่การแตกตัวของ HS^- (K_{a_2}) มีค่าน้อยมาก ยากต่อการวัด ค่าที่ปรากฏในตารางจึงเป็นเพียงค่าโดยประมาณ

ตารางที่ 2.2 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C (ต่อ)

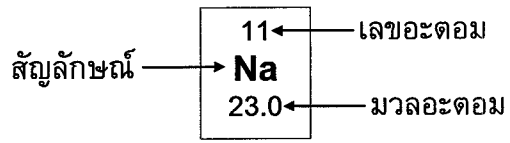
ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C		
		K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Maleic	*cis*-HOOCCH=CHCOOH	1.2×10^{-2}	6.0×10^{-7}	–
Malic	$HOOCCHOHCH_2COOH$	4.0×10^{-4}	8.9×10^{-6}	–
Malonic	$HOOCCH_2COOH$	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-6}	–
Mandelic	$C_6H_5CHOHCOOH$	3.9×10^{-4}	–	–
Nitrous	HNO_2	4.5×10^{-4}	–	–
Oxalic	HOOCCOOH	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	–
Periodic	H_5IO_6	2.4×10^{-2}	5.0×10^{-9}	–
Phenol	C_6H_5OH	1.3×10^{-10}	–	–
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Phosphorous	H_3PO_3	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-7}	–
o-Phthalic	$C_6H_4(COOH)_2$	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-6}	–
Picric	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	5.1×10^{-1}	–	–
Propanoic	CH_3CH_2COOH	1.3×10^{-5}	–	–
Pyruvic	$CH_3COCOOH$	3.2×10^{-3}	–	–
Salicylic	$C_6H_4(OH)COOH$	1.0×10^{-3}	–	–
Sulfamic	H_2NSO_3H	1.0×10^{-1}	–	–
Sulfuric	H_2SO_4	มีค่ามาก	1.3×10^{-2}	–
Sulfurous[2]	H_2SO_3	1.3×10^{-2}	6.3×10^{-8}	–
Succinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	6.2×10^{-5}	2.3×10^{-6}	–
Tartaric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.2×10^{-4}	4.3×10^{-5}	–
Trichloroacetic	Cl_3CCOOH	1.3×10^{-1}	–	–

[2] H_2SO_3 ปรากฏในสารละลายในน้ำของ SO_2 ในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก และยังไม่เคยมีใครแยก H_2SO_3 ได้ ค่า K_a ในตารางเป็นค่าที่ได้มาจากปฏิกิริยา $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$

ตารางที่ 2.3 ค่าคงที่การแตกตัวของเบสต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C	
		K_{b_1}	K_{b_2}
Ammonia	NH_3	1.8×10^{-5}	–
Aniline	$C_6H_5NH_2$	3.8×10^{-10}	–
l-Butylamine	$CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2$	4.0×10^{-4}	–
Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$	4.1×10^{-4}	–
Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	5.9×10^{-4}	–
Ethanolamine	$HOC_2H_4NH_2$	3.2×10^{-5}	–
Ethylamine	$CH_3CH_2NH_2$	5.6×10^{-4}	–
Ethylenediamine	$NH_2C_2H_4NH_2$	8.5×10^{-5}	7.1×10^{-8}
Hydrazine	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}	–
Hydroxylamine	$HONH_2$	1.1×10^{-8}	–
Methylamine	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}	–
Piperidine	$C_5H_{11}N$	1.3×10^{-3}	–
Pyridine	C_5H_5N	1.7×10^{-9}	–
Trimethylamine	$(CH_3)_3N$	6.2×10^{-5}	–
Urea	$H_2NC(O)NH_2$	1.5×10^{-14}	–

ตารางธาตุ



1A												3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 H 1.0 hydrogen	2A																2 He 4.0 helium
3 Li 6.9 lithium	4 Be 9.0 beryllium											5 B 10.8 boron	6 C 12.0 carbon	7 N 14.0 nitrogen	8 O 16.0 oxygen	9 F 19.0 fluorine	10 Ne 20.2 neon
11 Na 23.0 sodium	12 Mg 24.3 magnesium	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	13 Al 27.0 aluminum	14 Si 28.1 silicon	15 P 31.0 phosphorus	16 S 32.1 sulfur	17 Cl 35.5 chlorine	18 Ar 39.9 argon
19 K 39.1 potassium	20 Ca 40.1 calcium	21 Sc 45.0 scandium	22 Ti 47.9 titanium	23 V 50.9 vanadium	24 Cr 52.0 chromium	25 Mn 54.9 manganese	26 Fe 55.8 iron	27 Co 58.9 cobalt	28 Ni 58.7 nickel	29 Cu 63.5 copper	30 Zn 65.4 zinc	31 Ga 69.7 gallium	32 Ge 72.6 germanium	33 As 74.9 arsenic	34 Se 79.0 selenium	35 Br 79.9 bromine	36 Kr 83.8 krypton
37 Rb 85.5 rubidium	38 Sr 87.6 strontium	39 Y 88.9 yttrium	40 Zr 91.2 zirconium	41 Nb 92.9 niobium	42 Mo 95.9 molybdenum	43 Tc (98) technetium	44 Ru 101.1 ruthenium	45 Rh 102.9 rhodium	46 Pd 106.4 palladium	47 Ag 107.9 silver	48 Cd 112.4 cadmium	49 In 114.8 indium	50 Sn 118.7 tin	51 Sb 121.8 antimony	52 Te 127.6 tellurium	53 I 126.9 iodine	54 Xe 131.3 xenon
55 Cs 132.9 cesium	56 Ba 137.3 barium	57 La* 138.9 lanthanum	72 Hf 178.5 hafnium	73 Ta 180.9 tantalum	74 W 183.9 tungsten	75 Re 186.2 rhenium	76 Os 190.2 osmium	77 Ir 192.2 iridium	78 Pt 195.1 platinum	79 Au 197.0 gold	80 Hg 200.6 mercury	81 Tl 204.4 thallium	82 Pb 207.2 lead	83 Bi 209.0 bismuth	84 Po (209) polonium	85 At (210) astatine	86 Rn (222) radon
87 Fr (223) francium	88 Ra (226) radium	89 Ac† (227) actinium	104 Rf (261) rutherfordium	105 Db (262) dubnium	106 Sg (263) seaborgium	107 Bh (264) bohrium	108 Hs (265) hassium	109 Mt (268) meitnerium	110 Ds (269) darmstadtium	111 Rg (272) roentgenium	112 Uub						

Transition metals

โลหะ ← → อโลหะ

*Lanthanides	58 Ce 140.1 cerium	59 Pr 140.9 praseodymium	60 Nd 144.2 neodymium	61 Pm (145) promethium	62 Sm 150.4 samarium	63 Eu 152.0 europium	64 Gd 157.3 gadolinium	65 Tb 158.9 terbium	66 Dy 162.5 dysprosium	67 Ho 164.9 holmium	68 Er 167.3 erbium	69 Tm 168.9 thulium	70 Yb 173.0 ytterbium	71 Lu 175.0 lutetium
†Actinides	90 Th 232.0 thorium	91 Pa 231.0 protactinium	92 U 238.0 uranium	93 Np (237) neptunium	94 Pu (244) plutonium	95 Am (243) americium	96 Cm (247) curium	97 Bk (247) berkelium	98 Cf (251) californium	99 Es (252) einsteinium	100 Fm (257) fermium	101 Md (258) mendelevium	102 No (259) nobelium	103 Lr (260) lawrencium

ตัวเลขในวงเล็บคือมวลอะตอมของไอโซโทปที่เสถียรที่สุด

ตารางแสดงเลข 4 ตำแหน่งที่อยู่ทางขวาของจุดในลอการิทึม

N	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	6385	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
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

N	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	7993	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
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9