

บทที่ 6

ปริมาตรการวิเคราะห์ (Volumetric Analysis)



2

หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

- ◈ สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)
- ◈ การไทเทรต (Titration)
 - ไทแทรนด์ (Titrant)
 - ไทแทรนด์ (Titrand)
 - อินดิเคเตอร์ (Indicator)

3

หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

- ๙ จุดยุติ (End point)
- ๙ จุดสมมูล (Equivalent point)
- ๙ การเทียบสารละลายมาตรฐาน (Standardization)



4

watchrit.blogspot.com/2010_01_01_archive.html

$$X = \frac{\text{จำนวนของโมลของไทเตรนท์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

$$= \frac{C_t V_t}{C_s V_s} \quad (6.1)$$

5

$$C_s = \frac{C_s^0 V_s}{V_s + V_t} \quad (6.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^0 V_t}{V_s + V_t} \quad (6.3)$$

6

$$X = \frac{C_t}{C_s}$$

ถ้าการไทเตรตยังไม่ถึงจุดสมมูล $X < 1$

ที่จุดสมมูล $X = 1$

ถ้าเกินจุดสมมูล $X > 1$

7

เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเตรต คือ $100(X-1)$

$$\% \text{ titration error} = \left[\frac{C_t}{C_s} \right] \times 100$$

8

6.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)

สารละลายมาตรฐาน คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอนมีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

1. วิธีตรง (direct Method)

2. วิธีอ้อม (Indirect Method) โดยชั่งมาหยาบๆ แล้วนำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอน กับสารละลายปฐมภูมิ เรียกวิธีนี้ว่า **standardization**

9

ตัวอย่างที่ 6.1

จงอธิบายการเตรียมสาร 1.00 ลิตรของสาร Na_2CO_3 (105.99 g/mol; %assay 99.8) ที่มีความเข้มข้น 5.20 M ต้องชั่งมากี่กรัม

ตัวอย่างที่ 6.2

จงอธิบายการเตรียมสาร Na_2CO_3 เข้มข้น 5 mM 100.00 มิลลิลิตรจากสารละลายข้างบน

10

วิธีทำ

$$\begin{aligned}\text{จำนวนโมลของ } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (mol)} &= V(\text{lit}) \times [\text{Na}_2\text{CO}_3] \text{ (mol/lit)} \\ &= 1.000 \text{ L} \times 5.20 \text{ mol /lit} \\ &= \dots\dots\dots \text{ mol Na}_2\text{CO}_3\end{aligned}$$

มวลของ Na_2CO_3

$$\begin{aligned}&= \dots\dots\dots \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{105.99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= \dots\dots\dots \text{ g} \times 99.8/100\end{aligned}$$

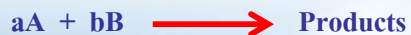
11

ตัวอย่างที่ 6.3

จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ปิเปตมา 25.00 ลบ.ซม. ไปไทเทรตกับสารละลาย KHP เข้มข้น 1.50 M ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 20.05 ลบ.ซม.

จากนั้น นำสารละลาย NaOH ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCl 25.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 10.50 mL จงหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl

12



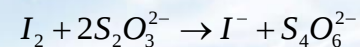
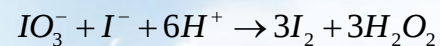
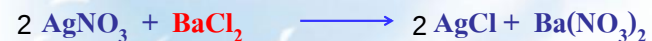
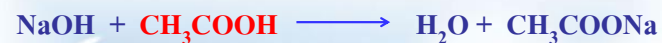
$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$R = \frac{b}{a}$$



$$R = \frac{1}{1}$$

13



$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$\frac{(CV)_{\text{IO}_3^-}}{1} = \frac{(CV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

14

ขั้นตอนในการคำนวณมีดังนี้

ขั้นที่ 1 จำนวนโมลของสาร A

$$\text{no. mol A} = V_A M_A$$

ขั้นที่ 2 จำนวนโมลของสาร B

$$\text{no. mol B} = A \cdot R$$

$$= V_A M_A R = V_A M_A \cdot \frac{b}{a}$$

หรือ

$$\frac{V_B M_B}{b} = \frac{V_A M_A}{a}$$

15

ขั้นที่ 3 จำนวนหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเตรต (B)

$$B(\text{g}) = (\text{no mol}_B)(\text{MW}_B) = V_A M_A R(\text{MW}_B)$$

ขั้นที่ 4 จำนวนหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเตรต (B)

$$\%B = \frac{\text{g B}}{\text{g Sample}} \times 100$$

16

สรุป

$$B(g) = V_A M_A R(MW_B) \text{ (mol)}$$

$$\%B = \frac{V_A M_A R(MW_B)}{g \text{ Sample}} \times 100$$

17

ตัวอย่างที่ 6.4

การเตรียมสารมาตรฐาน AgNO_3 ($MW = 169.87 \text{ g/mol}$) โดย
ชั่ง AgNO_3 อย่างละเอียดมา 0.8500 กรัม ละลายในขวด
ปริมาตร ขนาด 100 ลบ.ซม. จนสารละลายพอดีขีด จง
คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน AgNO_3

18

วิธีทำ

จำนวนโมลของ AgNO_3 ที่ใช้เตรียม = $\frac{\text{น้ำหนักที่ชั่ง}}{MW}$

$$= \frac{0.8500}{169.87}$$

$$= \dots\dots\dots \text{mol/100 mL}$$

19

$$\text{ความเข้มข้นของสารละลาย } \text{AgNO}_3 = \frac{0.8500}{169.87} \times \frac{1000}{100}$$

$$= \dots\dots\dots \text{ mol/L}$$

$$= \dots\dots\dots M$$

20

ตัวอย่างที่ 6.5

จงคำนวณปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้เตรียมเป็นสารละลาย 1.50 ลบ.ม. โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.500 M

จากขบวนการตรวจสอบเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่างๆ ดังนี้

น้ำหนักโมเลกุล	=	63.01
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	=	68.00 %
ความหนาแน่น	=	1.51 กรัมต่อลบ.ม.

21

เราต้องการเตรียม HNO_3 0.500 M จำนวน 1500 ลบ.ม. แสดงว่าต้องใช้เนื้อกรด 0.500×1.50 ลิตร = **A** โมล

$\therefore$ ปริมาณกรดเกลือที่ใช้ **A** x 63.01 = **B** กรัม

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 68.00 % (w/w)

HNO_3 68.0 กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือ 100 กรัม
กรด HNO_3 **B** กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือ **C** กรัม

22

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรด HNO_3 เข้มข้นหนัก 1.51 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ม.

กรดเกลือเข้มข้น **C** กรัม จะมีปริมาตร =

= **D** ลบ.ม.

$\therefore$ นำกรด HNO_3 เข้มข้นปริมาตร **D** ลบ.ม. เตรียมให้ได้สารละลาย 1.50 ลบ.ม. จะได้ HCl ที่มีความเข้มข้น 0.500 M

23

การคำนวณหาปริมาณกรดเกลืออีกแบบหนึ่ง คือ

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องการเตรียม

M = ความเข้มข้น โมลต่อลบ.ม. 0.500 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล

P = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HNO_3

D = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น

1.51 กรัมต่อลบ.ม.

24

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{MM' \times 100}{Pd} \\
 &= \frac{(63.01)(0.500) \times 100}{(68.00)(1.51)} \\
 &= \dots\dots\dots \text{ลบ.ชม./ 1 ลิตร} \\
 &= \dots\dots\dots \text{ลบ.ชม./ 1.50 ลิตร}
 \end{aligned}$$

25

6.3 สารปฐมภูมิ

(Primary standard substance)

1. ต้องมีความบริสุทธิ์สูง
2. ต้องเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง
เช่น ดูดความชื้นหรือถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศ
3. ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง

26

6.3 สารปฐมภูมิ

(Primary standard substance)

4. ต้องเป็นสารประกอบที่ละลายได้ในสถานะแวดล้อมที่ทำการทดลอง
5. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

27

ข้อจำกัดในการวิเคราะห์แบบปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดอย่างสมบูรณ์
2. จุดยุติที่มองเห็นต้องปรากฏอย่างน้อย 30 วินาที
3. ปฏิกิริยาต้องสามารถดุลสมการได้และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง
4. จุดยุติต้องได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูล

28

6.4 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า

(Visual method หรือ Chemical indicator method)

- 1.1 ไตเตรนท์ หน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น KMnO_4
- 1.2 อินดิเคเตอร์ กรดเบส (acid – base indicators, HIn)
- 1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator)
- 1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป

29

1.5 สังเกตการหายไปของสารละลายที่ถูกไตเตรต

1.6 สังเกตการตกตะกอน เช่น Ag^+

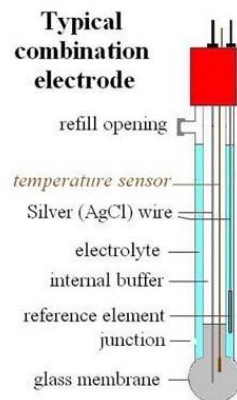


30

2. วิธีเชิงไฟฟ้า

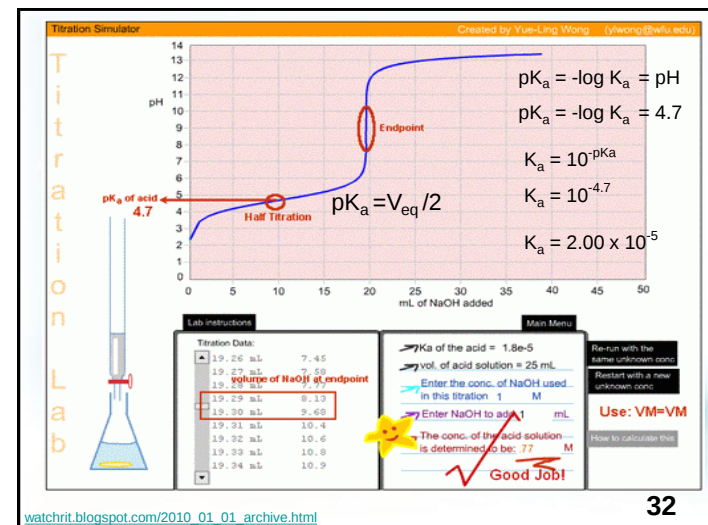


พีเอชมิเตอร์ (pH meter)



31

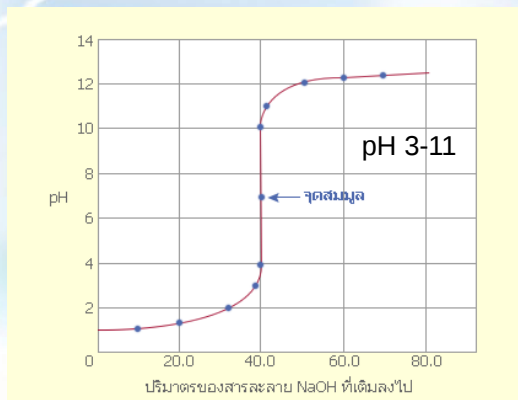
<http://glasswarechemical.com/category/equipment/>
<http://www.all-about-ph.com/combination-electrode.html>



32

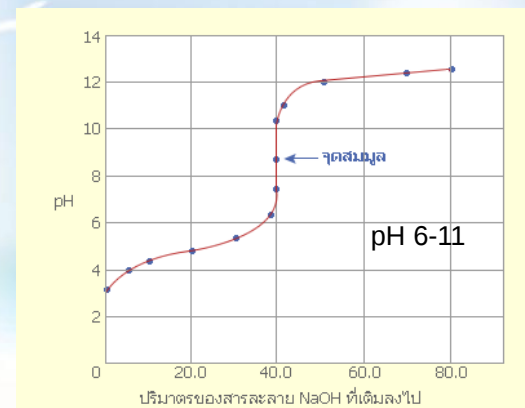
watchrit.blogspot.com/2010_01_01_archive.html

HCl - NaOH



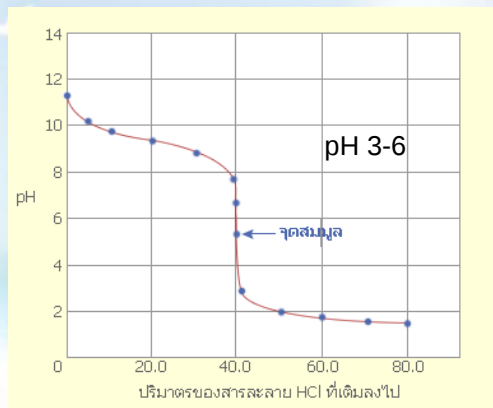
33

CH₃COOH - NaOH



34

HCl-NH₃



35

6.5 การแบ่งชนิดของปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาการไทเทรต กรด-เบส
(Acid-Base titration)
2. ปฏิกิริยาการไทเทรตแบบตกตะกอน
(Precipitation titration)
3. ปฏิกิริยาการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบ
เชิงซ้อน (Complex formation titration)
4. ปฏิกิริยาไทเทรตแบบรีดอกซ์
(oxidation -reaction หรือ redox titration)



36

ประเภทของการไทเทรต

แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

1. การไทเทรตระหว่างกรดและเบส (Acid-base titration)



37

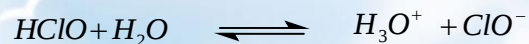
สารละลาย แบบแอมฟิโปรติก (amphiprotic)

Methanol, ethanol, acetic acid



38

ค่าคงที่ของคู่กรด-เบส



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}$$

39

$$K_a K_b = K_w$$

$$K_a K_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \frac{[\text{OH}^-][\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = K_w$$

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

จงหาค่า K_b ของสาร KCN เมื่อค่า $K_a = 2.10 \times 10^{-9}$

40

2. การไทเทรตแบบออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – reduction titration)

ประกอบด้วย 2 ปฏิกริยา คือ ออกซิเดชัน – รีดักชัน

- Oxidation คือ การให้อิเล็กตรอน

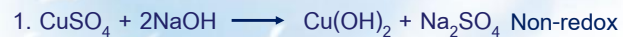


- Reduction คือ การรับอิเล็กตรอน



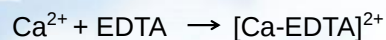
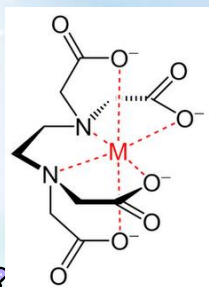
41

ตัวอย่างปฏิกิริยา redox



42

3. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex metric titration)



Complexometric Titration



kku.ac.th Answers.com wiki Cyberclass
Chemguide



43

4. การไทเทรตแบบเกิดตะกอน (Precipitation titration)



แบ่งตามชนิดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ ดังนี้

1. Mohr 's Method วิธีนี้มี color precipitate เกิดขึ้น ณ จุดยุติของการไทเทรต

2. Volhard 's Method ตรวจสอบจุดยุติโดยสังเกตการเกิดสีของ water soluble complex

3. Fajan 's Method หรือ Adsorption Indicator Method ตรวจสอบจุดยุติโดยสังเกตสีที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการดูดซับ (adsorb) สีของอินดิเคเตอร์บนตะกอน



44

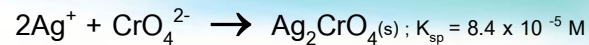
Mohr's Method

นิยมใช้ในการไทเทรตหาปริมาณ chloride โดยใช้ **chromate ion** เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติจะเกิดตะกอนสีแดงอิฐของ silver chromate ที่ pH ของสารละลายที่เหมาะสมในช่วงเป็นกลาง (pH 7-10)

Titration Reaction :



Detection Reaction at End Point :



45

Volhard's Method

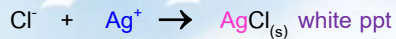
สามารถไทเทรตโดยตรงด้วย standard solution ของ thiocyanate ในสารละลายกรดไนตริก และทางอ้อม (indirect titration) โดยใช้ *ferric alum* เป็นอินดิเคเตอร์ในสารละลายกรดไนตริกพบว่าจุดยุติจะให้ **สารละลายสีแดง** ของสารประกอบเชิงซ้อน ferric thiocyanate, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$



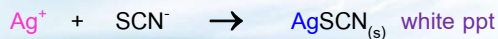
46

Volhard's Method

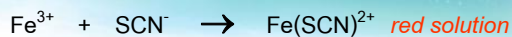
Titration Reaction :



Back Titration :



Detection Reaction at End Point :

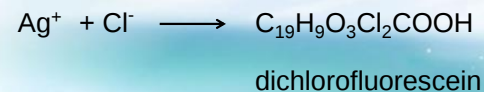


47

Fajan's Method

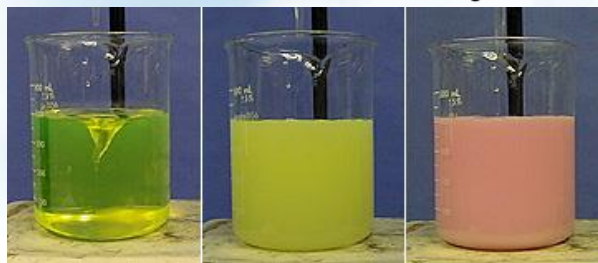
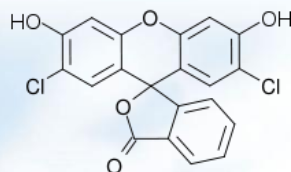
or **Adsorption Indicator Method**

การหาปริมาณ halides โดยใช้ "สีอินทรีย์(organic dye)" เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น fluorescein หรือ dichlorofluorescein แตกตัวได้ (ionized form) ของกรดอ่อนพวกนี้ (FI^-) จะมีสีเขียวเหลือง



48

dichlorofluorescein



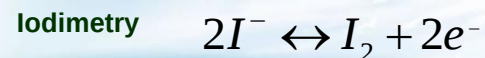
<https://campusvirtual.univalle.edu.co/moodle/mod/forum/discuss.php?d=45472&parent=90571>

49

แบ่งตามลักษณะการไทเทรต



1. การไทเทรตโดยตรง (Direct titration)
2. การไทเทรตโดยอ้อม (Indirect titration หรือ Replacement titration)



<http://en.wikipedia.org/wiki/Iodimetry>

50

Iodometry ; $I_2 \rightarrow I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$



http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/09_Titrimetric_Methods/9D_Redox_Titrations

51

การสแตนด์ไดซ์สารละลาย $KMnO_4$



$$\frac{\text{จำนวนโมลของ } MnO_4^-}{\text{จำนวนโมลของ } C_2O_4^{2-}} = 2/5$$

$$V(MnO_4^-) \times M(MnO_4^-) = 2/5 \times V(C_2O_4^{2-}) \times M(C_2O_4^{2-})$$

$$\text{ความเข้มข้นของ } KMnO_4 = 2/5 \times 10.00 \times 0.0500 \times V(MnO_4^-)$$

52

การหาปริมาณ Fe^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง



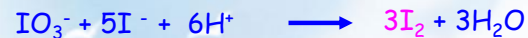
$$\frac{\text{จำนวนโมลของ } \text{Fe}^{2+}}{\text{จำนวนโมลของ } \text{MnO}_4^-} = \frac{5}{1}$$

$$(MV)_{\text{Fe}^{2+}} = 5(MV)_{\text{MnO}_4^-}$$

$$M_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{5(MV)_{\text{MnO}_4^-}}{10.00\text{mL}}$$

53

การแสดนคาร์ไดซ์สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

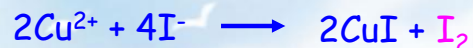


$$\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{6} = \frac{[\text{IO}_3^-]}{1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{6[\text{IO}_3^-]}{1}$$

54

การหาปริมาณ CuSO_4 ในสารละลายตัวอย่าง



$$\frac{\text{จำนวนโมล } \text{Cu}^{2+}}{\text{จำนวนโมล } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1$$

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{10.00}$$



55

