บทที่ 6

ปริมาตรการวิเคราะห์

(Volumetric Analysis)

NAIT
Chemical Technology
Laboratory Techniques
AN INSTITUTE OF TECHNOLOGY COMMITTED TO STUDENT SUCCESS
0:01 / 5:02

หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

- สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)
- การไทเทรต (Titration)

ไทแทรนต์ (Titrant)

ไทแทรนด์ (Titrand)

อินดิเคเตอร์ (Indicator)

หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

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

watchrit.blogspot.com/2010_01_01_archive.html

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

$$= \frac{C^{o}_{t} V_{t}}{C^{o}_{s} V_{s}} \qquad (6.1)$$

$$C_s = \frac{C_s^o V_s}{V_s + V_t} \qquad (6.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^o V_t}{V_s + V_t} \qquad (6.3)$$

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

ถ้าการไตเตรตยังไม่ถึงจุดสมดุล $X < 1$

ที่จุดสมดุล $X = 1$

ถ้าเกินจุดสมดุล $X > 1$

เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไตเตรต คือ 100(X-1)

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

6.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)

สารละลายมาตรฐาน คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอนมีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

1. วิธีตรง (direct Method)

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

ตัวอย่างที่ 6.1

จงอธิบายการเตรียมสาร 2.000 ลิตรของสาร Na_2CO_3 (105.99 g/mol; %assay 99.8) ที่มีความเข้มข้น 0.2000 M ต้องชั่งมากี่กรัม

ตัวอย่างที่ 6.2

จงอธิบายการเตรียมสาร Na_2CO_3 เข้มข้น 1.02×10^{-6} M 500.00 มิลลิลิตรจากสารละลายข้างบน

วิธีทำ

จำนวนโมลของ Na_2CO_3 (mol)= V(lit) x [Na_2CO_3] (mol/lit)

= 2.000 L x 0.2000 mol /lit

= ..... mol Na_2CO_3

มวลของ Na_2CO_3 = ... mol Na_2CO_3 x

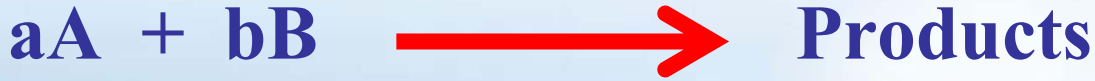
$$\frac{105.99 \text{ g } Na_2CO_3}{\text{mol } Na_2CO_3}$$

= ..... g x 99.8/100

ตัวอย่างที่ 6.3

จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ปิเปตสารละลาย NaOH 25.00 ลบ.ซม.ไปไทเทรตกับสารละลาย KHP เข้มข้น 0.9985 M ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 18.05 ลบ.ซม.

จากนั้น นำสารละลาย NaOH ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCl 25.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 19.50 mL จงหาความเข้มข้นของสารละลาย HCL



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

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

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

$$NaOH + CH_3COOH \longrightarrow H_2O + CH_3COONa$$

$$2\,AgNO_3 + BaCl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Ba(NO_3)_2$$

$$IO_3^- + I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

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

$$\frac{(CV)_{IO_3^-}}{1} = \frac{(CV)_{S_2O_3^{2-}}}{6}$$

ขั้นตอนในการคำนวณมีดังนี้

ขั้นที่ 1 คำนวณโมลของสาร A

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

ขั้นที่ 2 คำนวณโมลของสาร B

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

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

หรือ $$\frac{V_B M_B}{b} = \frac{V_a M_a}{a}$$

ขั้นที่ 3 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไตเตรต (B)

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

ขั้นที่ 4 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไตเตรต (B)

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

สรุป $B(g) = V_A M_A R(MW_B)\ (mol)$

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

ตัวอย่างที่ 6.4

การเตรียมสารมาตรฐาน $AgNO_3$ (MW = 169.87 g/mol) โดยชั่ง $AgNO_3$ อย่างละเอียดมา 1.0038 กรัม ละลายในขวดปริมาตร ขนาด 250 ลบ.ซม. จนสารละลายพอดีขีด จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$

วิธีทำ

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

$$= \frac{1.0038}{169.87}$$

= .....mol/500 mL

ความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ = $\frac{0.5938}{169.87} \times \frac{1000}{500}$

= ..... mol/L

= ..... M

ตัวอย่างที่ 6.5

จงคำนวณปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้เตรียมเป็นสารละลาย 1.25 ลบ.ดม.โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.500 M

จากขวดบรรจุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ดังนี้

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

เราต้องการเตรียม HNO_3 0.500 M จำนวน 1250 ลบ.ซม.

แสดงว่าต้องใช้เนื้อกรด 0.500 x 1.25 ลิตร = A โมล

∴ 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

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรด HNO_3 เข้มข้นหนัก 1.51 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

กรดเกลือเข้มข้น C กรัม จะมีปริมาตร =

= D ลบ.ซม.

∴ นำกรด HNO_3 เข้มข้นปริมาตร D ลบ.ซม. เตรียมให้ได้สารละลาย 1.25 ลบ.ดม.จะได้ HCl ที่มีความเข้มข้น 0.500 M

การคำนวณหาปริมาณกรดเกลืออีกแบบหนึ่ง คือ

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

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องการเตรียม

M = ความเข้มข้น โมลต่อลบ.ดม. 0.500 M

M′ = น้ำหนักโมเลกุล

P = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HNO_3

D = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น 1.51 กรัมต่อลบ.ซม.

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

$$= \frac{(63.01)(0.500) \times 100}{(68.00)(1.51)}$$

= ..... ลบ.ซม./ 1 ลิตร

= ..... ลบ.ซม./ 1.25 ลิตร

6.3 สารปฐมภูมิ

(Primary standard substance)

1. ต้องมีความบริสุทธิ์สูง

2. ต้องเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง
   เช่น ดูดความชื้นหรือถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศ

3. ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง

6.3 สารปฐมภูมิ

(Primary standard substance)

4. ต้องเป็นสารประกอบที่ละลายได้ในสภาวะแวดล้อมที่ทำการทดลอง

5. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

ข้อจำกัดในการวิเคราะห์แบบปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดอย่างสมบูรณ์

2. จุดยุติที่มองเห็นต้องปรากฏนานอย่างน้อย 30 วินาที

3. ปฏิกิริยาต้องสามารถดุลสมการได้และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

4. จุดยุติต้องได้ใกล้เคียงกับจุกสมมูล

6.4 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า

(Visual method หรือChemical indicator method)

1.1 ไตแตรนท์ หน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น $KMnO_4$

1.2 อินดิเคเตอร์ กรดเบส (acid – base indicators, HIn)

1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator)

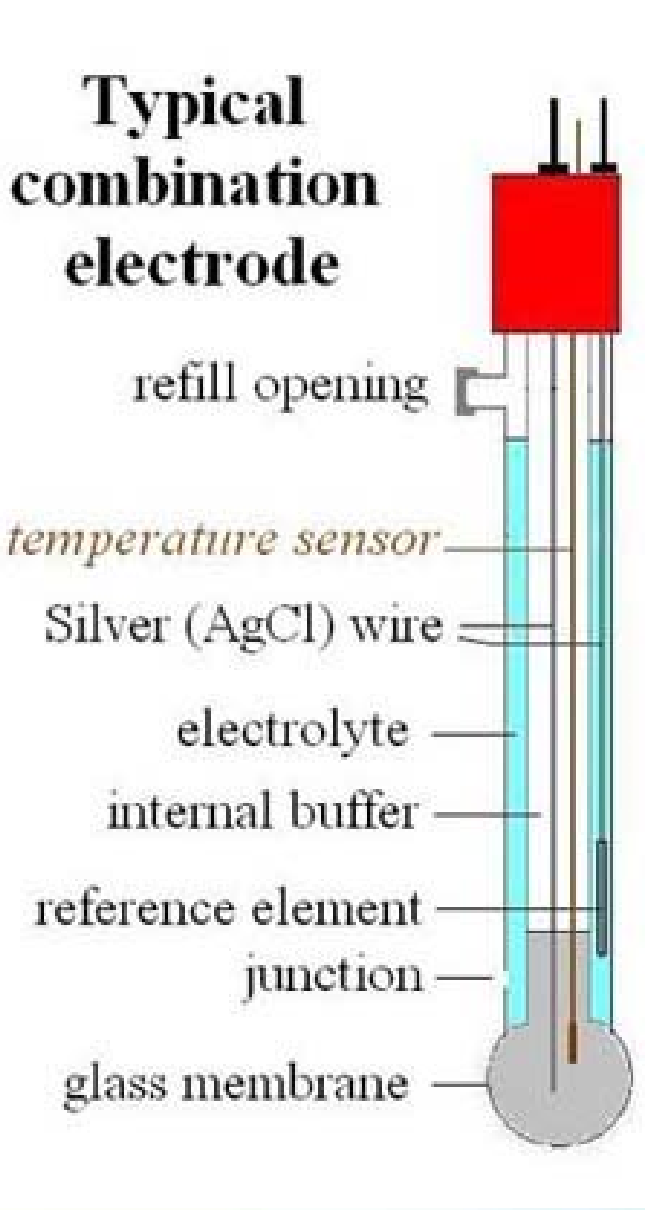
1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป

1.5 สังเกตการหายไปของสารละลายที่ถูกไตเตรต

1.6 สังเกตการตกตะกอน เช่น Ag^{+}

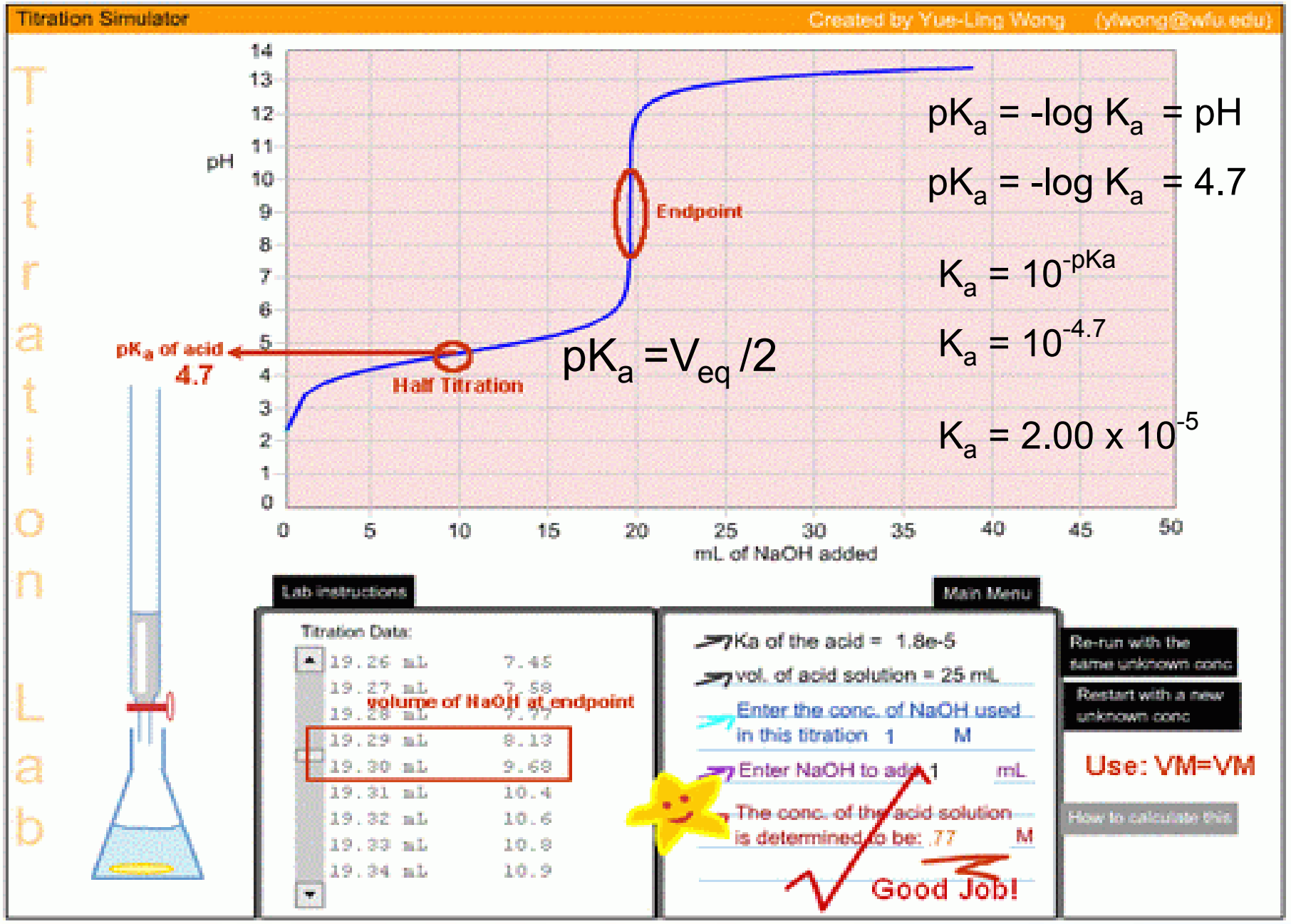
2. วิธีเชิงไฟฟ้า

พีเอชมิเตอร์ (pH meter)



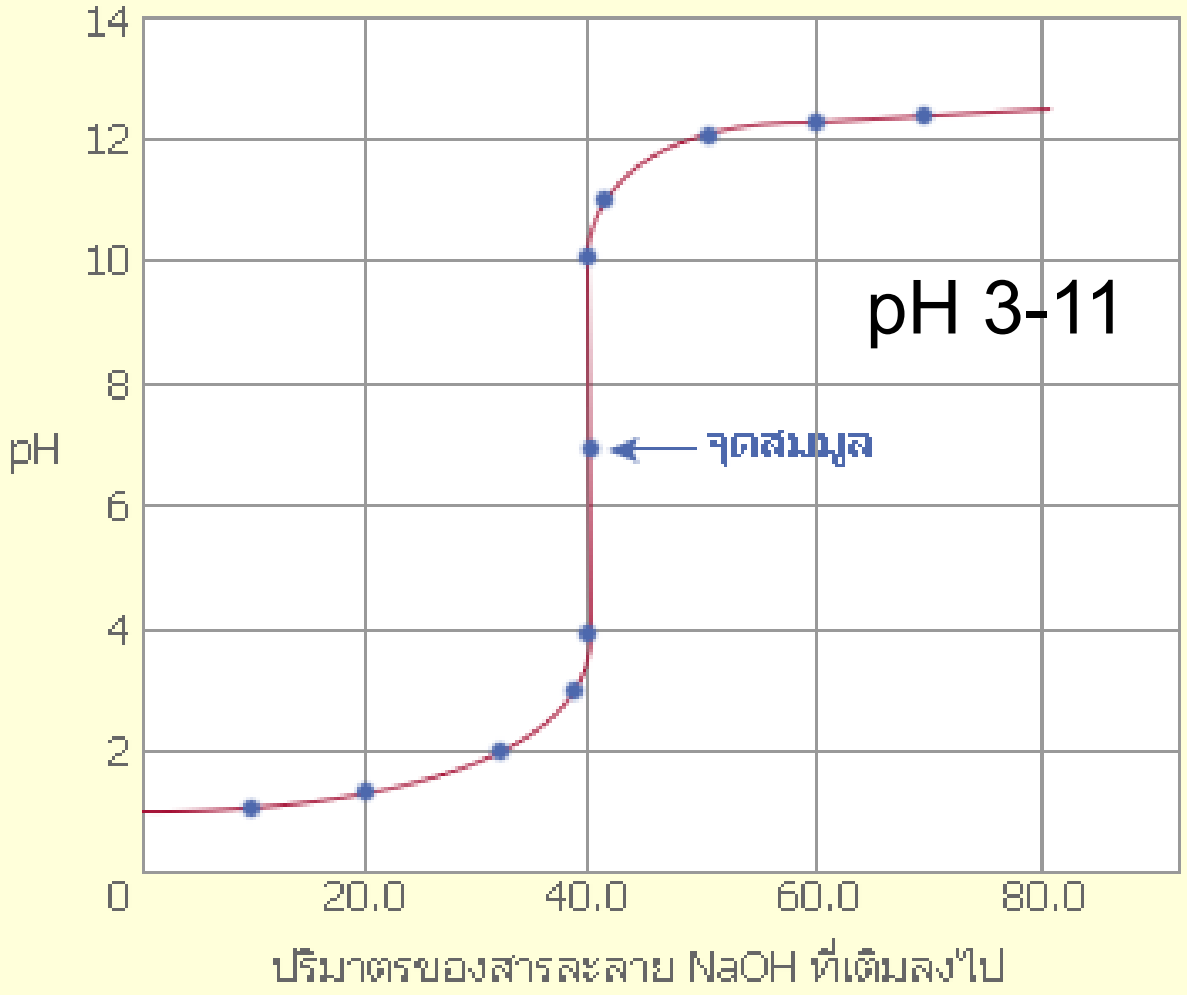
http://glasswarechemical.com/category/equipment/

http://www.all-about-ph.com/combination-electrode.html

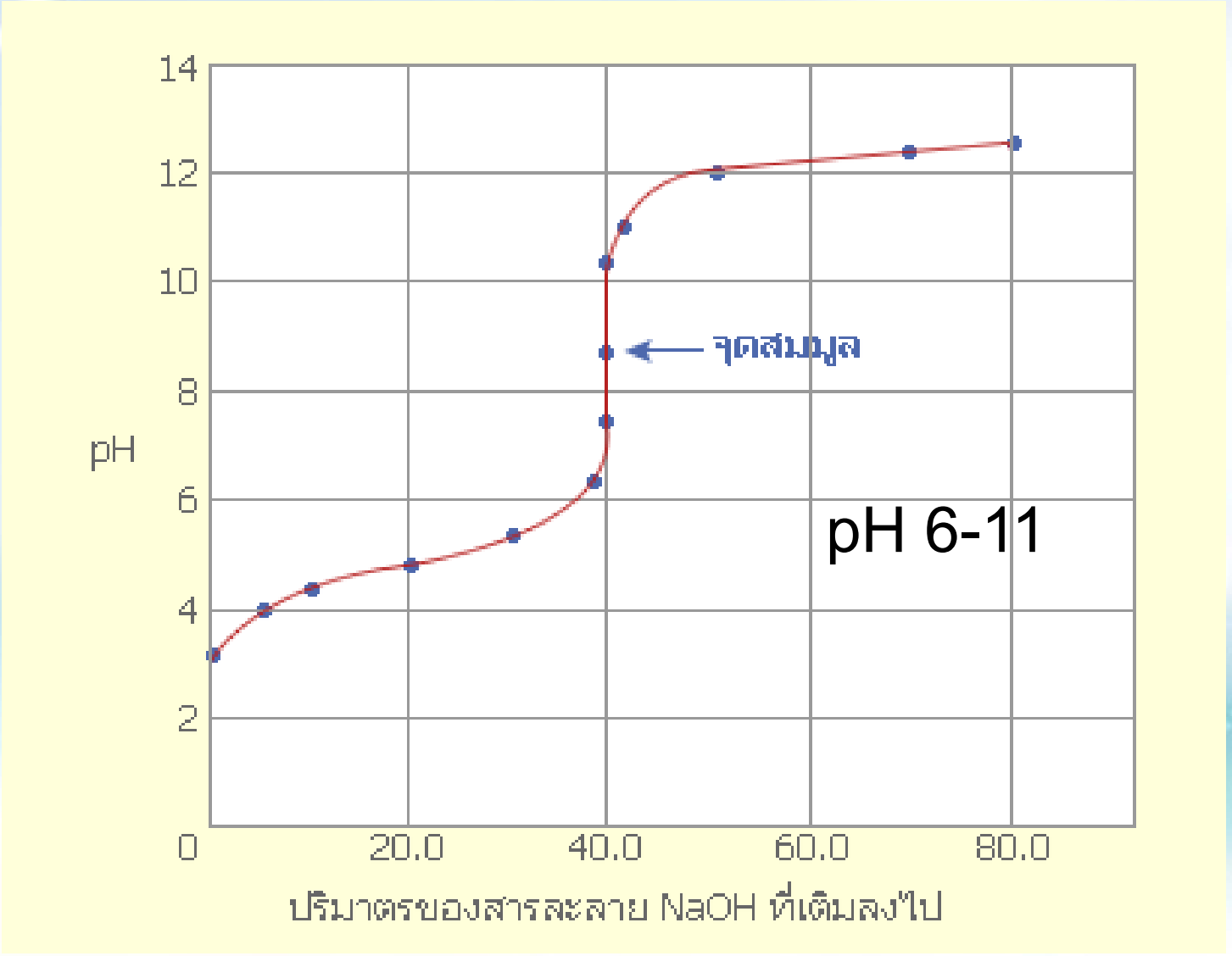


watchrit.blogspot.com/2010_01_01_archive.html

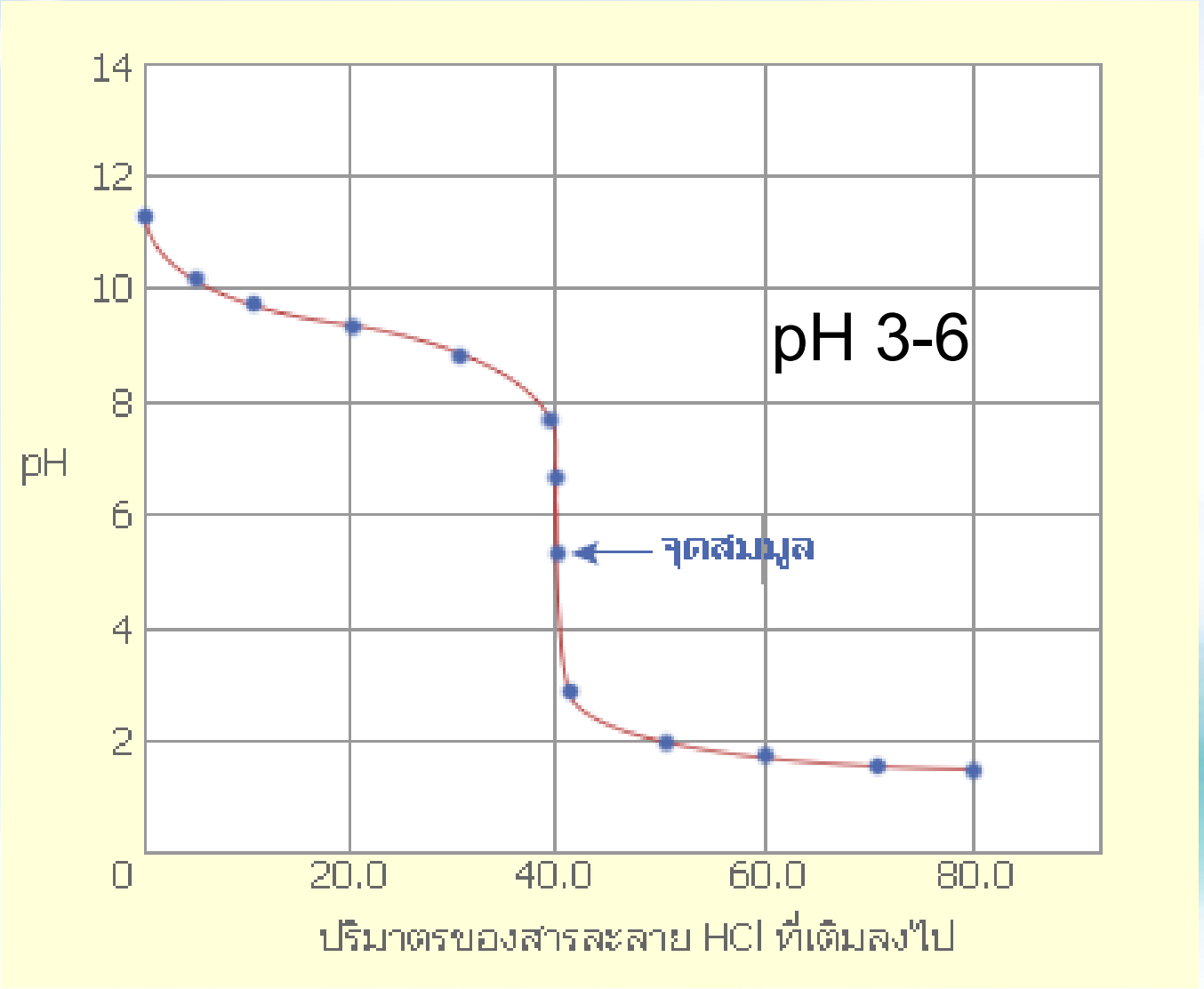
HCl - NaOH


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
20.0
40.0
60.0
80.0
pH 3-11
จุดสมมูล
ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เติมลงไป

CH_3COOH - NaOH



HCl-NH_3


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
pH 3-6
จุดสมมูล
20.0
40.0
60.0
80.0
ปริมาตรของสารละลาย HCl ที่เติมลงไป

6.5 การแบ่งชนิดของปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาการไทเทรท กรด-เบส
(Acid-Base titration)
2. ปฏิกิริยาการไทเทรทแบบตกตะกอน
(Precipitation titration)
3. ปฏิกิริยาการไทเทรทแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation titration)
4. ปฏิกิริยาไทเทรทแบบรีดอกซ์
(oxidation –reaction หรือ redox titration)

ประเภทของการไทเทรต

แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

1. การไทเทรตระหว่างกรดและเบส (Acid-base titration)

$$HClO + H_2O \rightleftharpoons ClO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons HO^- + HN_4^+$$

สารละลาย แบบแอมฟิโปรติก (amphiprotic)

Methanol, ethanol, acetic acid

$$HClO + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + ClO^-$$

$$NH_3 + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH^- + NH_4^+$$

ค่าคงที่ของคู่กรด-เบส

$$HClO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]}$$

$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + HO^-$$

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

$$K_a K_b = K_w$$

$$K_a K_b = 1.0x10^{-14}$$

$$\frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]} \frac{[OH^-][HClO]}{[ClO^-]} = K_w$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

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

2. การไทเทรตแบบออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – reduction titration)

ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาคือ ออกซิเดชัน – รีดักชัน

- Oxidation คือ การให้อิเล็กตรอน

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

- Reduction คือ การรับอิเล็กตรอน

$$MnO_4^{2-} + 8H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

ตัวอย่างปฏิกิริยา **redox**

1. $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + AgCl$ Non-redox

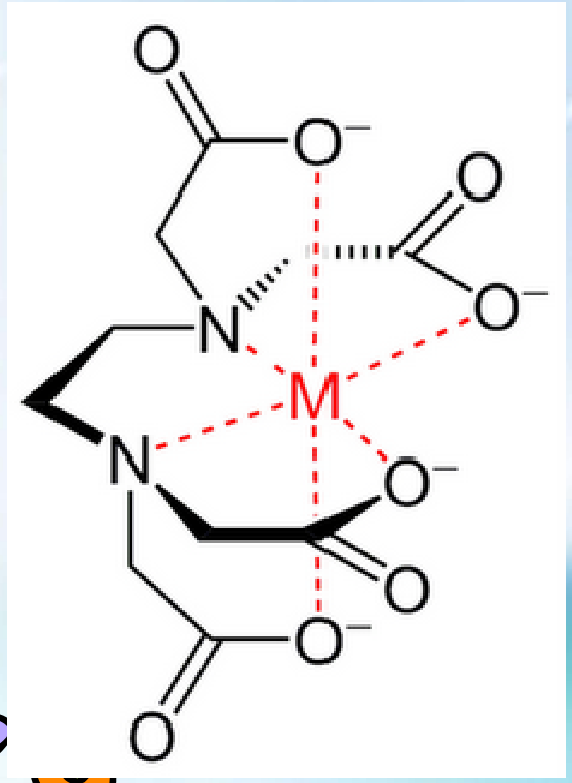
2. $HSO_4^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$ Non-redox

3. $Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ Oxidation

4. $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ Redox

5. $2FeCl_3 + H_2S \longrightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S$ Redox

3. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex metric titration)



$Ca^{2+} + EDTA \longrightarrow [Ca\text{-}EDTA]^{2+}$

Complexometric Titration

kku.ac.th Answers.com wiki Cyberclass Chemguide

4. การไทเทรตแบบเกิดตะกอน (Precipitation titration)

แบ่งตามชนิดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ ดังนี้

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

2. Volhard 's Method ตรวจหาจุดยุติโดยสังเกตการเกิดสีของ water soluble complex

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

Mohr 's Method

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

Titration Reaction :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} ; K_{sp} = 1.0 \times 10^{-5} M$$

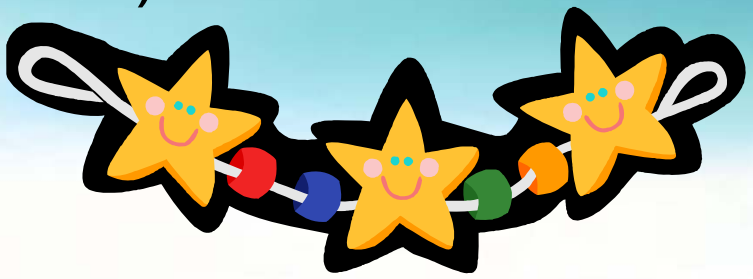
ตะกอนขาว

Detection Reaction at End Point :

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_{4(s)} ; K_{sp} = 8.4 \times 10^{-5} M$$

Volhard's Method

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



Volhard's Method

Titration Reaction :

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)} \text{ white ppt}$$

Back Titration :

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN_{(s)} \text{ white ppt}$$

Detection Reaction at End Point :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+} \textit{ red solution}$$

Fajan's Method

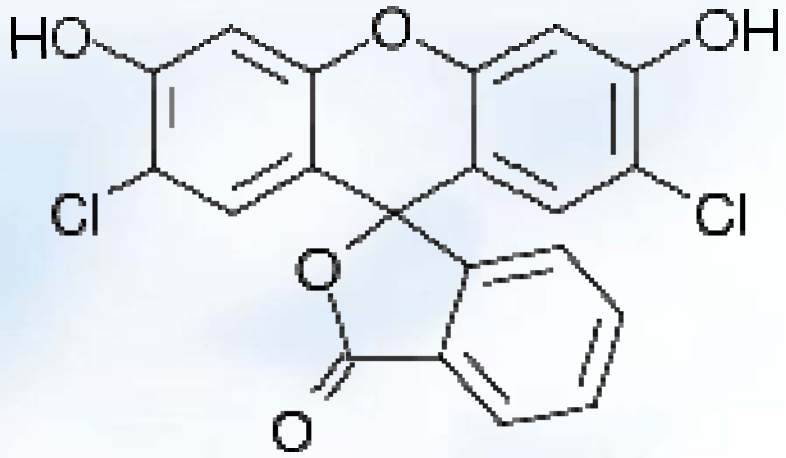
or Adsorption Indicator Method

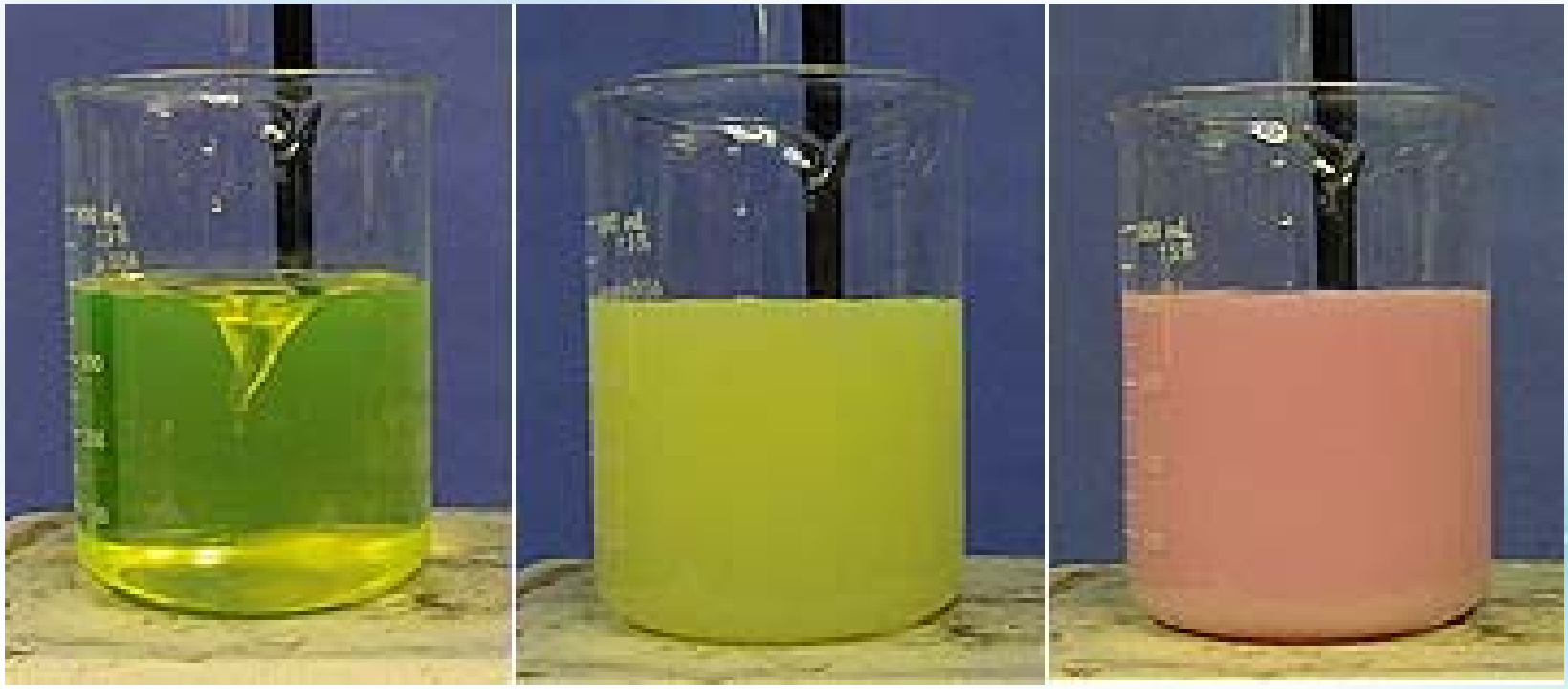
การหาปริมาณ halides โดยใช้ "สีอินทรีย์(organic dye)" เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น fluorescein หรือ dichlorofluorescein แตกตัวได้ (ionized form) ของกรดอ่อนพวกนี้ (Fl^-) จะมีสีเขียวเหลือง

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow C_{19}H_9O_3Cl_2COOH$$

dichlorofluorescein

dichlorofluorescein





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

แบ่งตามลักษณะการไทเทรต

1. การไทเทรตโดยตรง (Direct titration)

2. การไทเทรตโดยอ้อม
   (Indirect titration หรือReplacement titration)

Iodimetry $2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$

http://en.wikipedia.org/wiki/Iodometry

Iodometry ; $I_2 \longrightarrow I^- + I_2 \longrightarrow I^-_3$

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

การสแตนดาร์ไดซ์สารละลาย $KMnO_4$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

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

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

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

การหาปริมาณ Fe^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

$$\frac{\text{จำนวนโมลของ } Fe^{2+}}{\text{จำนวนโมลของ } MnO_4^-} = \frac{5}{1}$$

$$(MV)_{Fe^{2+}} = 5(MV)_{MnO_4^-}$$

$$M_{Fe^{2+}} = \frac{5(MV)_{MnO_4^-}}{10.00mL}$$

การแสตนดาร์ไดซ์สารละลาย $Na_2S_2O_3$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{[S_2O_3^{2-}]}{6} = \frac{[IO_3^-]}{1}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{6[IO_3^-]}{1}$$

การหาปริมาณ $CuSO_4$ ในสารละลายตัวอย่าง

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{\text{จำนวนโมล } Cu^{2+}}{\text{จำนวนโมล } S_2O_3^{2-}} = 1$$

$$MCu^{2+} = \frac{VS_2O_3^{2-} \times MS_2O_3^{2-}}{10.00}$$

จบการบรรยาย

บทที่ 6

ปริมาตรการวิเคราะห์