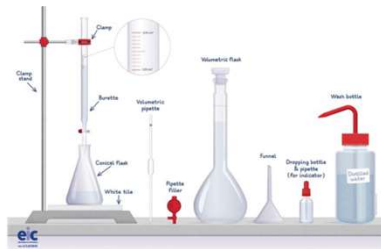


บทที่ 6 ปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis)

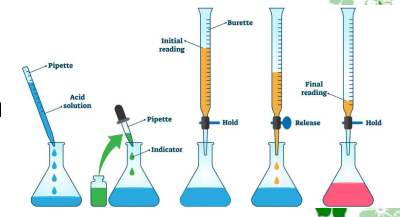


https://www.facebook.com/story.php?story_fbid=457578970126689&id=100076237685306

1

วัตถุประสงค์

1. สารละลายมาตรฐานและการเตรียม
2. ขั้นตอนการไทเทรต
3. การคำนวณผลการไทเทรต



<https://chemistrymadesimple.net/episode/13/>

2

6.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard Solution)

สารละลายมาตรฐาน คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอน มีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

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

3

3

6.2 สารปฐมภูมิ (Primary standard substance)

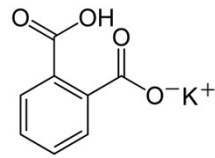
1. ต้องมีความบริสุทธิ์สูง
2. ต้องเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง
3. ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง
4. ต้องละลายได้ในสถานะแวดล้อมที่ทำการทดลอง
5. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

4

4

ตัวอย่างที่ 6.1

จงคำนวณว่าต้องใช้สาร KHP (204.23 g/mol ; %assay= 98.0) ที่กักรับ
ในการเตรียมสารละลายเข้มข้น 0.15 M จำนวน 100 มล.



KHP

Potassium Hydrogen Phthalate

5

อุปกรณ์เครื่องแก้ว



<https://chemistry.stackexchange.com/questions/144155/how-to-identify-a-blow-out-pipette>

6

5

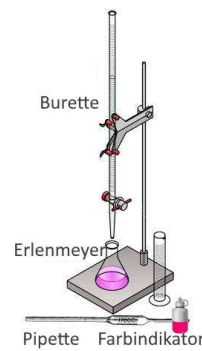
6



<https://www.911metallurgist.com/blog/how-to-do-a-manual-titration>

<https://www.quora.com/Why-should-the-colour-change-when-we-add-a-base-to-an-acid-in-titration>

<http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/laboratory-tutorials/volumetric-analysis>

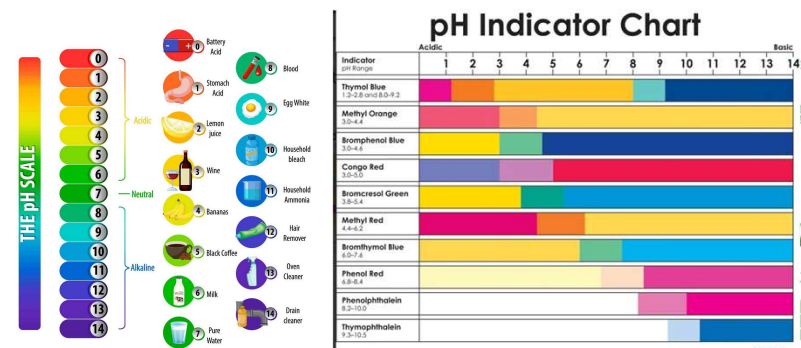


<http://www.chim.lu/dch0216.php>

7

7

The Colours & Chemistry of pH Indicators



8

8

ตัวอย่างที่ 6.2

จงหาความเข้มข้นของสาร Na_2CO_3 ชั่งมา 3.2150 กรัม
เตรียมในปริมาตร 500.0 mL (105.99 g/mol; %assay 99.8)

ตัวอย่างที่ 6.3

จงอธิบายการเตรียมสาร Na_2CO_3 เข้มข้น 5.50 mM 100.00 มิลลิลิตร
จากสารละลายข้างบน

9

Nitric Acid

10

ตัวอย่างที่ 6.4

จงคำนวณปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้เตรียมเป็น
สารละลาย 1.50 ลบ.คม.โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.20 M

จากขบวนการจุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ดังนี้

น้ำหนักโมเลกุล = 63.01

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 70.00 %

ความหนาแน่น = 1.51 กรัมต่อลบ.ชม.

11

เราต้องการเตรียม HNO_3 0.20 M จำนวน 1500 ลบ.ชม.

แสดงว่าต้องใช้เนื้อกรด 0.20×1.50 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

12

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรด HNO_3 เข้มข้นหนัก 1.51 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

กรดเกลือเข้มข้น **C** กรัม จะมีปริมาตร = $\frac{C \times 1.00}{1.51}$

$$= \mathbf{D} \text{ ลบ.ซม.}$$

∴ นำกรด HNO_3 เข้มข้นปริมาตร **D** ลบ.ซม. เตรียมให้ได้
สารละลาย 1.25 ลบ.ดม.จะได้ HCl ที่มีความเข้มข้น 0.20 M

13

13

การคำนวณหาปริมาณกรดเกลืออีกแบบหนึ่ง คือ

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

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องการเตรียม

M = ความเข้มข้น โมลต่อลบ.ดม. 0.20 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล

P = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของ HNO_3

D = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น
1.51 กรัมต่อลบ.ซม.

14

14

$$\begin{aligned} V &= \frac{MM' \times 100}{Pd} \\ &= \frac{(63.01)(0.20) \times 100}{(68.00)(1.51)} \\ &= \dots\dots\dots \text{ลบ.ซม./ 1.00 ลิตร} \\ &= \dots\dots\dots \text{ลบ.ซม./ 1.50 ลิตร} \end{aligned}$$

15

15

ข้อจำกัดในการวิเคราะห์แบบปริมาตรวิเคราะห์

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

16

16

6.3 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า

(Visual method หรือ Chemical indicator method)

1.1 ไตเตรนที่ หน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น KMnO_4

1.2 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส (acid – base indicators, HIn)

1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator)

1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป

17

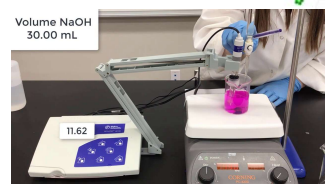
1.5 สังเกตการหายไปของสารละลายที่ถูกไตเตรด

1.6 สังเกตการตกตะกอน เช่น Ag^+



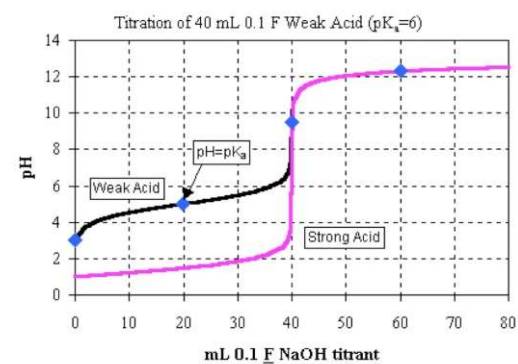
18

2. วิธีเชิงไฟฟ้า



19

<https://www.youtube.com/watch?v=L1mB45Z7n6Q>



$$\begin{aligned} \text{pK}_a &= -\log K_a = \text{pH} \\ \text{pK}_a &= -\log K_a = 4.75 \\ K_a &= 10^{-\text{pK}_a} \\ K_a &= 10^{-4.75} \\ K_a &= 1.78 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

20

<https://secondaryscience4all.wordpress.com/2014/08/10/ph-curves-titrations-and-indicators/>

6.4 การแบ่งชนิดของปริมาตรวิเคราะห์

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



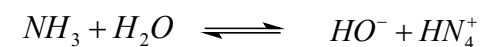
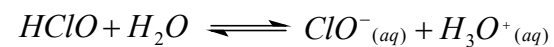
21

21

ประเภทของการไทเทรต

แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

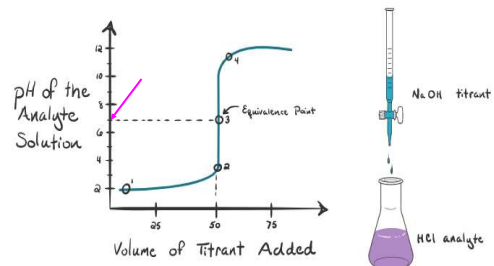
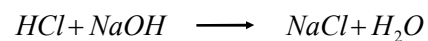
1. การไทเทรตระหว่างกรดและเบส
(Acid-base titration)



22

22

Titration of a strong acid with a strong base

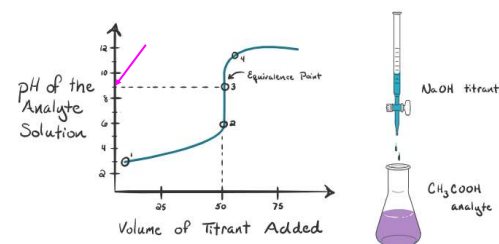
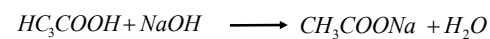


<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>

23

23

Titration of weak acid and a strong base

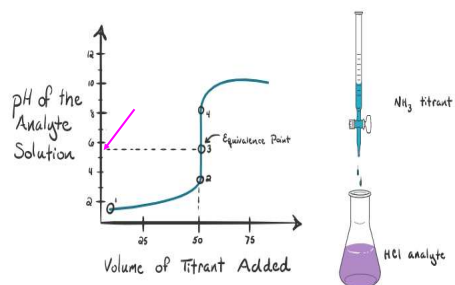
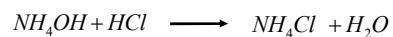


<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>

24

24

Titration of weak base and a strong acid



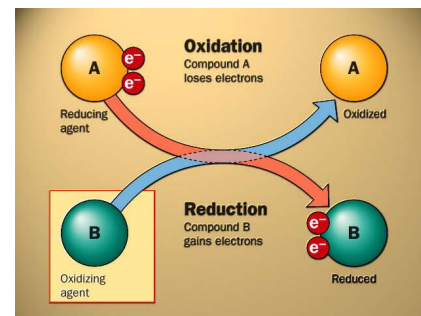
<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/weak-base-titration-curves>

25

25

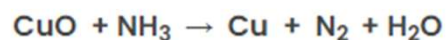
2. การไทเทรตแบบออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – reduction titration)

ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาคือ ออกซิเดชัน – รีดักชัน



27

26



Step-1: Write the oxidation number of each atom in the skeleton equation



Step-2: Identify the atoms which undergo change in oxidation number.



Step-3: Calculate the increase and decrease in oxidation number w.r.t reactant atoms.



27

27

Step-4: Equate the increase and decrease in oxidation number on the reactant side.



Step-5: Balance the number of Cu and N atoms on both sides of the equation.



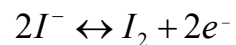
Step-6: Now balance H and O atoms by hit and trial method.



28

28

1. Direct titration



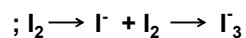
Iodimetry



2. Indirect titration or Replacement titration



Iodimetry



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

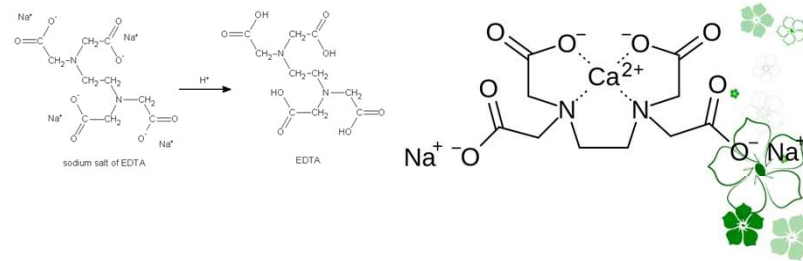
29

29

3. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

(Complex metric titration)

EDTA is Ethylene Diamine Tetra Acetic acid.

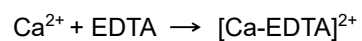


<https://www.slideserve.com/messentysco-paper-iv-uschm-analytical-chemistry-complexometric-titrations-by-mr-p-b-thakur-powerpoint-ppt-presentation>

https://ca.wikipedia.org/wiki/File:EDTA_sodium_calcium_complex.svg

30

30

 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}$


31

31

4. การไทเทรตแบบเกิดตะกอน (Precipitation titration)

1. Mohr's Method : color precipitate

2. Volhard's Method : water soluble complex

3. Fajan's Method : Adsorption Indicator Method

32

32

Mohr's Method

ปริมาณ chloride

chromate ion เป็นอินดิเคเตอร์

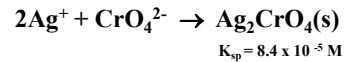
จุดยุติจะเกิดตะกอนสีแดงอริฐของ silver chromate

pH 7-10

Titration Reaction :



Detection Reaction at End Point :



33

33

Volhard's Method

ทางตรงไทเทรต thiocyanate

ทางอ้อม(indirect titration) :

ferric alum เป็น indicator

จุดยุติจะให้ สารละลายสีแดง ของ

สารประกอบเชิงซ้อน ferric thiocyanate,

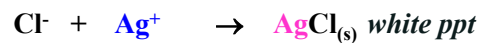


34

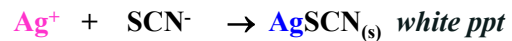
34

Volhard's Method

Titration Reaction :



Back Titration :



Detection Reaction at End Point :



35

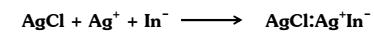
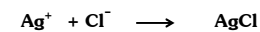
35

Fajan's Method

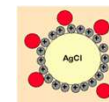
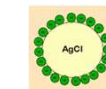
or Adsorption Indicator Method

fluorescein : dichlorofluorescein เป็นอินดิเคเตอร์

แตกตัวจะได้ไอออน FI^- จะมีสีเขียวเหลือง

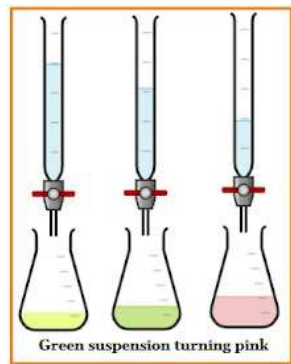


In^- : dichlorofluorescein

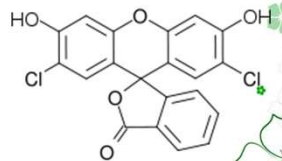


36

36



dichlorofluorescein



<https://chrominfo.blogspot.com/2022/03/fajans-method-of-precipitation-titration.html>

37

37

การคำนวณ

$$X = \frac{\text{จำนวนของโมลของไทเตรนที่เติม}}{\text{จำนวน โมลของสารตัวอย่าง}}$$

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

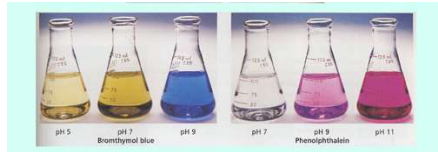
$$C_s = \frac{C_s^o V_s}{V_s + V_t} \quad (6.2)$$

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

38

38

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



ถ้าการไทเตรตยังไม่ถึงจุดสมมูล $X < 1$

ที่จุดสมมูล $X = 1$

ถ้าเกินจุดสมมูล $X > 1$

39

39

เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเตรต คือ $100(X-1)$

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

40

40

ตัวอย่างที่ 6.6

จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ปิเปตมา 25.00 ลบ.ซม.
ไปไทเทรตกับสารละลาย KHP เข้มข้น 2.50 M ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ
23.50 ลบ.ซม.

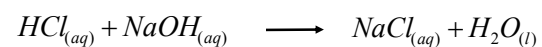
จากนั้น นำสารละลาย NaOH ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCl
25.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 25.10 mL จงหา
ความเข้มข้นของสารละลาย HCl

41

ขั้นตอนในการคำนวณมีดังนี้

ขั้นที่ 1 $\text{mol } A = \text{mol } B$

$$V_A M_A = V_B M_B$$



42



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

$$aM_B V_B = bM_A V_A$$

43



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



44

41

42

43

44

ขั้นที่ 2



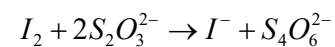
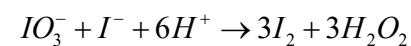
$$[\text{NaOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$MV_{\text{NaOH}} = MV_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$



$$\frac{[\text{AgNO}_3]}{2} = \frac{[\text{BaCl}_2]}{1}$$

45



$$\frac{(\text{MV})_{\text{A}}}{a} = \frac{(\text{MV})_{\text{B}}}{b}$$

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

46

ขั้นที่ 3 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเทรต (B)

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

ขั้นที่ 4 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเทรต (B)

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

47

$$\text{สรุป} \quad \text{B(g)} = V_A M_A R (\text{MW}_B) (\text{mol})$$

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

48

45

46

47

48

ตัวอย่างที่ 6.4

- (1) การเตรียมสารมาตรฐาน AgNO_3 (MW = 169.87 g/mol, %assay = 99.0) โดยชั่ง AgNO_3 อย่างละเอียดมา 1.2400 กรัม ละลายในขวดปริมาตรขนาด 100.00 ลบ.ซม. จนสารละลายพอดีขีด จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน AgNO_3
- (2) นำสารละลาย BaCl_2 มา 10.00 มล. ทิเทรตกับ AgNO_3 ใช้ AgNO_3 เท่ากับ 9.60 มล. จงหาความเข้มข้นของ BaCl_2

49

51

วิธีทำ

$$\text{จำนวนโมลของ } \text{AgNO}_3 \text{ ที่ใช้เตรียม} = \frac{\text{น้ำหนักที่ชั่ง}}{\text{MW}}$$

=

$$= \dots\dots\dots \text{mol}/250 \text{ mL}$$

50

52

ความเข้มข้นของสารละลาย AgNO_3 =

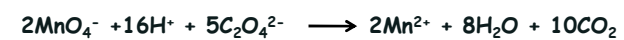
= mol/L

= M

51

51

การสแตนด์ไรซ์สารละลาย KMnO_4



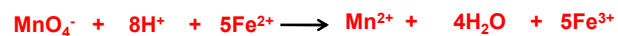
$$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{2} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5}$$

$$\frac{MV_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{MV_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{5}$$

52

52

การหาปริมาณ Fe^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง



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

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

53

53

ตัวอย่างที่ 6.5

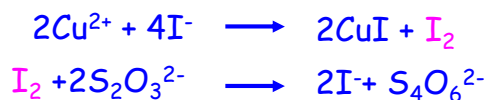
จงหาปริมาณเหล็กในน้ำตัวอย่าง

- เตรียมสารละลาย KMnO_4 (158.034 g/mol) ต้องการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.050 M ต้องชั่งสารมาที่กรัม ในปริมาตร 10.00 mL
- ปิเปตต์น้ำบาดาลมา 25.00 มล. ไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 ปริมาตรเท่ากับ 20.25 มล. ในน้ำบาดาลมีเหล็ก (26 g/atom) กี่กรัม

54

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

55

ตัวอย่างที่ 6.6 จงหาปริมาณทองแดงในนมตัวอย่าง

- เตรียมสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (158.11 g/mol) %assay = 99.4% ต้องการเตรียมที่ความเข้มข้น 1.25 M ต้องชั่งสารมาที่กรัม
- ปิเปตต์นมมา 10.00 มล. ไทเทรตกับสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 9.72 มล. จงหาความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์ในนม

56

56