

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 7

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

- ค่าคงที่ผลคูณการละลาย
- กฎการเกิดตะกอน
- การเลือกตกตะกอน
- ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการละลาย
- การไทเทรตแบบตกตะกอน

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถคำนวณค่าคงที่ผลคูณการละลาย
2. เพื่อให้ผู้เรียนทราบถึงกฎของการเกิดตะกอน และการเลือกตกตะกอน
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการละลายได้
4. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถคำนวณความเข้มข้นของไอออนต่างๆ และเขียนกราฟของการไทเทรตแบบตกตะกอนได้
5. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถอธิบายถึงสมบัติของอินดิเคเตอร์และวิธีการในการตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบตกตะกอนได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะ โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายทฤษฎีและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร วารสาร ตำรา และสื่ออื่นๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

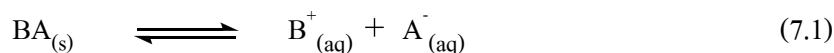
บทที่ 7

การวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบตกตะกอน

ตะกอน คือสารที่มีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายได้น้อย ทำให้สารละลายที่อิ่มตัว และเกิดเป็นตะกอนได้ง่าย บทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการละลายของสารที่ละลายได้น้อย ซึ่งจะสามารถพิจารณาได้จากค่าคงที่ผลคูณการละลาย หรือเป็นค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอนนั่นเอง โดยค่าคงที่ดังกล่าวจะเป็นค่าที่บอกถึงความสามารถของการเกิดตะกอน และการละลายได้ของตะกอน นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อการตกตะกอน อาทิเช่น อุณหภูมิของสารละลาย ชนิดของตัวทำละลาย ไอออนอื่นๆ ในสารละลาย ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย และการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส เป็นต้น โดยความรู้ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดตะกอน และสมดุลของไอออนที่เกิดจากการละลายของตะกอน จะนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยจะเป็นการคำนวณหาปริมาณสารที่สนใจจากปริมาณของสารละลายมาตรฐานที่ทำปฏิกิริยากันพอดีกับสารตัวอย่างที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา หรือเป็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณอย่างรวดเร็วของไอออนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากัน โดยจะสามารถพิจารณาได้จากเส้นโค้งของการไทเทรตที่ได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของปริมาณไอออนของสารตั้งอย่างทีลดลงเทียบกับปริมาณไอออนของสารละลายมาตรฐาน หรือสารที่ใช้ในการตกตะกอนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้สัดส่วนของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันจะขึ้นอยู่กับชนิดของสาร และปฏิกิริยาของการเกิดเป็นตะกอน ในการตรวจสอบจุดสมมูลนั้นสามารถทำได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ ซึ่งมีด้วยกันอยู่ 3 วิธีได้แก่ วิธีของโมสร์ วิธีของโวลฮาร์ด และวิธีของฟาเจนส์ โดยแต่ละวิธีจะมีกลไกการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ที่แตกต่างกัน จึงทำให้มีความเหมาะสมกับการวิเคราะห์สารที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบเกิดตะกอนนั้นค่อนข้างมีข้อจำกัด เนื่องจากสารที่ใช้เป็นในการตกตะกอนที่มีความจำเพาะต่อสารตัวอย่างมีน้อย การติดตามการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์จะสังเกตได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากในสารละลายที่ทำการไทเทรตจะมีตะกอนเกิดขึ้น และอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมมีจำกัด ดังนั้นการวิเคราะห์ด้วยวิธีการนี้จะต้องดำเนินการอย่างละเอียดรอบคอบ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องน่าเชื่อถือ

ค่าคงที่ผลคูณการละลาย

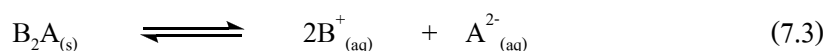
เมื่อนำเกลือ BA ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย เมื่อเติมลงไปลงในน้ำ เกลื่อนี้จะละลายได้เพียงเล็กน้อยและหลังการละลายจะให้ B^+ และ A^- ดังปฏิกิริยา



จากปฏิกิริยาที่ 7.1 เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับ เมื่ออัตราเร็วของการละลายของเกลือเท่ากับอัตราเร็วของการรวมตัวของไอออนระหว่าง B^+ กับ A^- จะทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล และจะได้ว่า

$$\text{ที่สภาวะสมดุล} \quad K_{sp} = [\text{B}^+][\text{A}^-] \quad (7.2)$$

เมื่อนำเกลือ B_2A ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อย เติมลงในน้ำเกลือนี้จะละลายได้เพียงเล็กน้อย และหลังการละลายจะให้ B^+ และ A^{2-} ดังปฏิกิริยา



$$\text{ที่สภาวะสมดุล} \quad K_{sp} = [\text{B}^+]^2[\text{A}^{2-}] \quad (7.4)$$

ค่า K_{sp} คือค่าคงที่ผลคูณของการละลาย (Solubility product constant) และค่านี้เป็นค่าคงที่ เมื่ออุณหภูมิคงที่ ดังตัวอย่างค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดในตาราง 7.1

ตารางที่ 7.1 แสดงค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดที่ 25 องศาเซลเซียส

โลหะ	เกลือ	สูตร	น้ำหนักตาม สูตร (กรัม)	K_{sp}
อะลูมิเนียม	ไฮดรอกไซด์	$\text{Al}(\text{OH})_3$	78.004	1.3×10^{-33}
	ฟอสเฟต	AlPO_4	121.953	9.84×10^{-21}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	459.432	1.00×10^{-29}
แบเรียม	คาร์บอเนต	BaCO_3	197.336	2.58×10^{-9}
	Chromate	$\text{Ba}(\text{CrO}_4)_2$	253.321	1.17×10^{-10}
	Fluoride	BaF_2	175.324	1.84×10^{-7}
	ไฮดรอกไซด์	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	315.464	2.55×10^{-4}
	ออกซาเลต	BaC_2O_4	225.346	1.6×10^{-7}
	ฟอสเฟต	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	601.924	3.4×10^{-23}
	ซัลเฟต	BaSO_4	233.390	1.08×10^{-10}

ตารางที่ 7.1 แสดงค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดที่ 25 องศาเซลเซียส (ต่อ)

โลหะ	เกลือ	สูตร	น้ำหนักตาม สูตร (กรัม)	K_{sp}
บิสมัท	ไฮดรอกไซด์	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	260.002	6.0×10^{-31}
	ฟอสเฟต	BiPO_4	303.952	1.3×10^{-23}
	ซัลไฟด์	Bi_2S_3	514.156	1×10^{-97}
แคดเมียม	คาร์บอเนต	CdCO_3	172.420	1.0×10^{-12}
	ออกซาเลต	$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	254.476	1.42×10^{-8}
	ฟอสเฟต	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	527.176	2.53×10^{-33}
	ซัลไฟด์	CdS	144.476	8.0×10^{-27}
แคลเซียม	คาร์บอเนต	CaCO_3	100.087	3.36×10^{-9}
	ออกซาเลต	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146.112	2.32×10^{-9}
	โครเมต	CaCrO_4	156.072	7.1×10^{-4}
	ฟลูออไรด์	CaF_2	78.075	5.3×10^{-9}
	ไฮดรอกไซด์	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.093	5.5×10^{-6}
	ฟอสเฟต	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310.177	2.07×10^{-29}
	ซัลเฟต	CaSO_4	136.141	4.93×10^{-5}
โครเมียม (III)	ฟลูออไรด์	CrF_3	108.991	6.6×10^{-11}
	ไฮดรอกไซด์	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	103.018	6.3×10^{-31}
ซีเรียม(III)	ไฮดรอกไซด์	$\text{Ce}(\text{OH})_3$	191.138	1.6×10^{-20}
	ไอโอเดต	$\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$	664.824	3.2×10^{-10}
	ออกซาเลต	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	706.427	3.2×10^{-26}
โครเมียม(III)	ฟลูออไรด์	CrF_3	108.991	6.6×10^{-11}
	ไฮดรอกไซด์	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	103.018	6.3×10^{-31}
โคบอลต์(II)	คาร์บอเนต	CoCO_3	118.942	1.4×10^{-13}
	ไอโอเดต	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	408.739	1.0×10^{-4}
	ฟอสเฟต	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	366.742	2.05×10^{-35}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	347.233	1.6×10^{-25}
โคบอลต์(III)	ไฮดรอกไซด์	$\text{Co}(\text{OH})_3$	109.955	1.6×10^{-44}

ตารางที่ 7.1 แสดงค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดที่ 25 องศาเซลเซียส (ต่อ)

โลหะ	เกลือ	สูตร	น้ำหนักตาม สูตร (กรัม)	K_{sp}
คอปเปอร์(I)	โบรไมด์	CuBr	143.450	6.27×10^{-9}
	คลอไรด์	CuCl	98.999	1.72×10^{-7}
	ไซยาไนด์	CuCN	89.563	3.47×10^{-20}
	ไอไดด์	CuI	190.450	1.27×10^{-12}
คอปเปอร์(II)	ซัลไฟด์	Cu ₂ S	159.157	2.5×10^{-4}
	คาร์บอเนต	CuCO ₃	123.555	1.4×10^{-10}
	โครเมต	CuCrO ₄	179.540	3.6×10^{-6}
	ไอโอเดต	Cu(IO ₃) ₂	413.351	6.94×10^{-8}
	ไฮดรอกไซด์	Cu(OH) ₂	97.561	2.2×10^{-20}
	ออกซาเลต	CuC ₂ O ₄	151.565	4.43×10^{-10}
	ฟอสเฟต	Cu ₃ (PO ₄) ₂	380.581	1.40×10^{-37}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	Cu(C ₉ H ₆ NO) ₂	351.846	2.0×10^{-30}
	ซัลไฟด์	CuS	95.611	6.3×10^{-36}
	ไอเอิร์น(II)	คาร์บอเนต	FeCO ₃	115.854
ไฮดรอกไซด์		Fe(OH) ₂	89.860	4.87×10^{-17}
ออกซาเลต		FeC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	179.895	3.2×10^{-7}
ซัลไฟด์		FeS	87.910	6.3×10^{-18}
ไอเอิร์น(III)	ไฮดรอกไซด์	Fe(OH) ₃	106.867	2.79×10^{-39}
	ฟอสเฟต	FePO ₄ · 2H ₂ O	186.847	9.91×10^{-16}

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Brian, M. T., 2013, p. 272)

1. ประโยชน์ของค่าคงที่ผลคูณของการละลาย

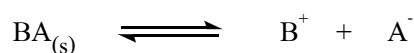
1. K_{sp} เป็นค่าที่ใช้ทำนายได้ว่าจะเกิดตะกอน BA ได้หรือไม่ ถ้าผสมสารละลาย B⁺ ลงในสารละลาย A⁻ ทั้งนี้โดยนำไปเปรียบเทียบกับค่าผลคูณของไอออนของสารละลาย

2. ค่า K_{sp} สามารถนำไปใช้เปรียบเทียบการละลายของเกลือต่างๆ ได้ เช่น เปรียบเทียบการละลายของเกลือ $BaSO_4$ ($K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$) กับเกลือ $CaCO_3$ ($K_{sp} = 4.8 \times 10^{-9}$) จากค่า K_{sp} จะพบว่าเกลือ $CaCO_3$ จะสามารถละลายได้ดีกว่าเกลือ $BaSO_4$

2. การละลาย

การละลายของเกลือแต่ละชนิด จะละลายได้มากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ ตัวทำละลาย และสภาวะของการละลาย เช่น อุณหภูมิขณะที่ละลาย สภาวะการเกิดไอออน และอื่นๆ เกลือที่เป็นสารประกอบแบบไอออน (Ionic compound) ส่วนมากมักจะละลายน้ำได้ดี ยกเว้นเกลือบางชนิด ที่สามารถละลายน้ำได้น้อยมาก ตัวอย่างเช่น เกลือ $AgCl$ จะละลายได้เพียง 0.0018 กรัมต่อน้ำ 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เกลือที่เป็นสารประกอบแบบโคเวเลนต์ (Covalent compound) ส่วนมากละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เกลือของนิเกิล(II)ไดเมทิลไกลออกซิม ($NiC_8H_{14}O_4N_4$) เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยมาก แต่จะละลายได้ดีในแอลกอฮอล์ ค่าการละลายของเกลือนั้นจะมีสัมพันธ์กับค่า K_{sp} ดังต่อไปนี้

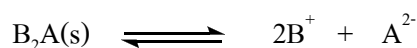
กำหนดให้ S เป็นค่าการละลายของ BA มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร



$$K_{sp} = [B^+][A^-] = (S)(S)$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

กำหนดให้ S เป็นค่าการละลายของเกลือ B_2A มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร



$$K_{sp} = [B^+]^2[A^{2-}] = (2S)^2(S)$$

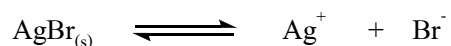
$$4S^3 = K_{sp}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

ตัวอย่างที่ 7.1 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เกลือ AgBr 0.00018 กรัม ละลายได้ในน้ำ 1 ลิตร
จงคำนวณค่า K_{sp} ของ AgBr

$$\text{วิธีทำ จำนวนโมลของ AgBr} = \frac{0.00018}{188} = 9.0 \times 10^{-7}$$

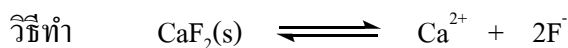
เกลือ AgBr ละลายน้ำจะให้ Ag^+ 1 โมล และ Br^- 1 โมล



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ &= (9.0 \times 10^{-7})(9.0 \times 10^{-7}) \\ &= 8.1 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.2 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เกลือ CaF_2 จะละลายในน้ำปริมาณ 100 มิลลิลิตรได้
เท่าไร

กำหนด K_{sp} ของ $\text{CaF}_2 = 3.9 \times 10^{-11}$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]^2 = (\text{S})(\text{S})^2$$

$$4\text{S}^3 = K_{sp}$$

$$\text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$\text{S} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned} \text{ในน้ำ 1000 มิลลิลิตร มี } \text{CaF}_2 &= 2.1 \times 10^{-4} \times \text{MW}_{\text{CaF}_2} \\ &= 2.1 \times 10^{-4} \times 78 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ในน้ำ 100 มิลลิลิตร มี } \text{CaF}_2 = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 78 \times 100}{1000} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ กรัม}$$

ตัวอย่างที่ 7.3 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เกลือ BaCrO_4 จะละลายได้เท่าไร และให้เปรียบเทียบการละลายของเกลือ BaCrO_4 กับเกลือ CaF_2 (เมื่อเกลือ CaF_2 ละลายได้ $= 2.1 \times 10^{-4}$ โมล/ลิตร)

$$\text{กำหนด } K_{sp} \text{ ของ } \text{BaCrO}_4 = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = (S)(S)$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}}$$

$$S = 1.1 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

จากการคำนวณค่าการละลายของเกลือพบว่า การละลายของเกลือ BaCrO_4 มีค่าน้อยกว่าการละลายของเกลือ CaF_2 ใดๆ ที่ K_{sp} ของ CaF_2 จากตัวอย่างชี้ให้เห็นว่าจะไม่สามารถใช้ค่า K_{sp} ในการเปรียบเทียบการละลายของเกลือที่มีสูตรโมเลกุลที่ไม่เป็นแบบเดียวกันได้ ซึ่งหมายถึงเกลือที่มีอัตราส่วนของไอออนบวกต่อไอออนไม่เท่ากัน

กฎการเกิดตะกอน

ในสารละลายของสารประกอบใดๆ จะเกิดตะกอนได้หรือไม่นั้นสามารถพิจารณาได้จากการเปรียบเทียบระหว่างค่าผลคูณของไอออน (Ion product) ของสารละลายกับค่า K_{sp} ซึ่งค่าผลคูณของไอออน คือ ผลคูณของความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์ของจำนวนโมลของไอออนนั้นสามารถพิจารณาได้ดังนี้

1. ถ้าค่าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่าน้อยกว่าค่า K_{sp} ตะกอนจะยังไม่เกิด และสารละลายขณะนั้นยังไม่เป็นสารละลายอิ่มตัว (Unsaturated solution)
2. ถ้าค่าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่าเท่ากับค่า K_{sp} ตะกอนยังไม่เกิด และสารละลายขณะนั้นเป็นสารละลายอิ่มตัว
3. ถ้าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่ามากกว่าค่า K_{sp} จะมีตะกอนเกิดขึ้น และสารละลายขณะนั้นเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution)

โดยสามารถสรุปได้ว่า ถ้าจะให้เกิดตะกอนจำเป็นจะต้องทำให้สารละลายของสารประกอบนั้นๆ ให้เป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด

ตัวอย่างที่ 7.4 ถ้าทำการผสมสารละลาย AgNO_3 ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร กับสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 0.0001 โมล/ลิตร ที่มีปริมาตร 10 มิลลิลิตร จะเกิดตะกอนขึ้นหรือไม่

$$\text{กำหนดให้ค่า } K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$$

วิธีทำ เมื่อนำสารละลาย AgNO_3 และสารละลาย NaCl มาผสมกัน ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองจะลดลงจากเดิม และคำนวณความเข้มข้นได้ใหม่ดังนี้

$$[\text{AgNO}_3] = [\text{Ag}^+] = \frac{10 \times 10^{-3}}{20} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = \frac{10 \times 0.0001}{20} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned} \text{ผลคูณของไอออน} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (5.0 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-5}) \\ &= 2.5 \times 10^{-7} \text{ โมล}^3/(\text{ลิตร})^2 \end{aligned}$$

จากการคำนวณ ผลคูณของความเข้มข้นไอออนของสารละลายจะสูงกว่าค่า K_{sp} ดังนั้นเมื่อนำสารละลายทั้งสองนี้มาผสมกันจะทำให้สามารถเกิดตะกอนของ AgCl ได้

ตัวอย่างที่ 7.5 ถ้าต้องการตกตะกอนของ PbSO_4 จะต้องทำการเติม Pb^{2+} ปริมาณเท่าใด ลงในสารละลาย SO_4^{2-} ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร

$$\text{กำหนด } K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{PbSO}_4 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{0.01} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

ดังนั้นจะต้องทำการเติม Pb^{2+} ลงในสารละลายจนกระทั่งสารละลายนั้นมีปริมาณ Pb^{2+} มากกว่า 1.6×10^{-6} โมล/ลิตร ตะกอนของ PbSO_4 จึงจะเริ่มเกิด

การเลือกตกตะกอน

สารละลายใดที่มีไอออนหลายชนิดปนกันอยู่ อาจสามารถจะแยกไอออนแต่ละชนิดออกจากกันได้แล้วแต่กรณี ดังนี้

1. อาศัยสมบัติเฉพาะของสารที่ทำให้เกิดตะกอน (Precipitant) เช่นในสารละลายผสมประกอบด้วย Ag^+ และ Ba^{2+} เมื่อเติมสารละลาย NaCl ที่มีปริมาณมากเกินไป เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของ Ag^+ ที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งจะทำให้ Ag^+ ในสารละลายเกิดเป็นตะกอนของ AgCl ส่วน Ba^{2+} ก็ยังอยู่ในสารละลายนั้น ดังนั้นก็สามารถที่จะแยก Ag^+ ออกจาก Ba^{2+} ได้ โดยใช้ NaCl เป็นสารที่ทำให้เกิดตะกอน

2. ไอออนแต่ละตัวในสารละลายผสม ต่างก็สามารถเกิดตะกอนกับสารที่ทำให้เกิดตะกอนเดียวกัน แต่ต้องการปริมาณเล็กน้อยไม่เท่ากัน ไอออนตัวใดที่ต้องการสารที่ทำให้เกิดตะกอนที่มีจำนวนน้อยกว่าจะเกิดตะกอนได้ก่อน ส่วนไอออนตัวใดที่ต้องการสารที่ทำให้เกิดตะกอนที่มีจำนวนมากกว่า ก็จะเกิดตะกอนได้ภายหลัง เช่น ในสารละลายผสมที่ประกอบด้วย Fe^{3+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร และ Mg^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร พบว่า Fe^{3+} จะเกิดเป็นตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ได้ก่อน สำหรับ Mg^{2+} จะเกิดเป็นตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ได้ภายหลัง ทั้งนี้เพราะ Fe^{3+} ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จะเริ่มเกิดเป็นตะกอนต้องการ NH_4OH ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 5.3×10^{-12} โมล/ลิตร ในส่วนของ Mg^{2+} ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จะเริ่มเกิดเป็นตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ได้นั้น NH_4OH ต้องมีความเข้มข้นมากกว่า 1.1×10^{-10} โมล/ลิตร ดังตัวอย่างที่ 7.6 ซึ่งสามารถคำนวณความเข้มข้นของ NH_4OH ที่จะใช้เติมลงในสารละลายผสมเพื่อแยก Fe^{3+} ออกจาก Mg^{2+} ได้

ตัวอย่างที่ 7.6 สารละลายผสมที่ประกอบด้วย Fe^{3+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร และ Mg^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จะต้องใช้ OH^- ความเข้มข้นเท่าใด จึงจะแยกไอออนทั้งสองชนิดออกจากกันได้

$$\text{กำหนด } K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1.5 \times 10^{-36}$$

$$K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{Mg}(\text{OH})_2 = 5.9 \times 10^{-12}$$

วิธีทำ 1. ทำการคำนวณหาว่าไอออนใดจะเกิดตะกอนได้ก่อน โดยพิจารณาจากความเข้มข้นของ OH^- ที่ทำการคำนวณได้ในแต่ละกรณีแล้วนำมาเปรียบเทียบกัน

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.5 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{1.5 \times 10^{-36}}{0.01}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.3 \times 10^{-12} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{5.9 \times 10^{-12}}{0.01}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.4 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

จากการคำนวณ Fe^{3+} จะเกิดตะกอนของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ได้ก่อน Mg^{2+} ทั้งนี้เพราะ Fe^{3+} ต้องการ OH^- น้อยกว่า 2.4×10^{-5} โมล/ลิตร

2. ทำการคำนวณความเข้มข้นของ OH^- ที่จะทำให้ Fe^{3+} เกิดตะกอนได้หมด โดยทั่วไปเป็นที่ยอมรับกันว่า เมื่อความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนเหลืออยู่ 1.0×10^{-6} โมล/ลิตร ให้ถือว่าไฮดรอกไซด์ไอออนนั้นเกิดตะกอนได้สมบูรณ์

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.5 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{1.5 \times 10^{-36}}{1.0 \times 10^{-6}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ โมล/ลิตร}$$

จากการคำนวณจะต้องใช้ $[\text{OH}^-] > 1.1 \times 10^{-10}$ โมล/ลิตร จึงจะทำให้ Fe^{3+} ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตรตกตะกอนได้หมด

3. ทำการเปรียบเทียบความเข้มข้นของ H^+ ที่เริ่มทำให้ Mg^{2+} ตกตะกอนนั้น จากการคำนวณพบว่าต้องใช้ OH^- เข้มข้นมากกว่า 2.4×10^{-5} โมล/ลิตร กับความเข้มข้นของ OH^- ที่ทำให้ Fe^{3+} ตกตะกอนได้หมด ซึ่งจากการคำนวณพบว่าต้องใช้ OH^- เข้มข้นมากกว่า 0.01 โมล/ลิตร จากการเปรียบเทียบ Fe^{3+} ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จะตกตะกอนได้หมด โดยที่ Mg^{2+} ยังไม่เกิดตะกอน ดังนั้นจึงสามารถแยกไอออนทั้งสองออกจากกันได้โดยจะต้องใช้ OH^- ที่มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 1.1×10^{-2} ถึง 2.3×10^{-5} โมล/ลิตร

ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการละลาย

ปัจจัยที่มีผลต่อการละลายของเกลือ ที่สำคัญมีอยู่หลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ ตัวทำละลาย และปัจจัยอื่นๆ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ผลของอุณหภูมิ

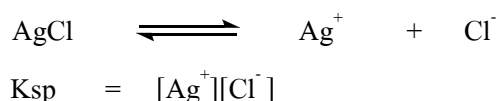
เกลือส่วนใหญ่ละลายมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เช่น เกลือ PbCl_2 ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-5}$) ละลายได้เพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิต่ำ และจะละลายได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่การละลายของเกลือบางชนิดจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เช่น การละลายของเกลือ MgNH_4PO_4

2. ผลของตัวทำละลาย

การละลายของเกลือจะละลายได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ และตัวทำละลายตามตัวอย่างเช่น เกลืออนินทรีย์ (CaSO_4) จะละลายได้ดีในน้ำและจะละลายได้น้อยลงในตัวทำละลายที่มีแอลกอฮอล์ผสมอยู่ด้วย

3. ผลของไอออนร่วม

ไอออนร่วม (Common ion) หมายถึงไอออนที่เป็นชนิดเดียวกับไอออนที่มาจากการละลายของเกลือ เช่น เกลือ AgCl ไอออนร่วมก็คือ Cl^- และ Ag^+ ที่มาจาก KCl และ AgNO_3 เป็นต้น การละลายของเกลือ AgCl จะลดลงถ้ามีไอออนร่วมอยู่ด้วย อธิบายได้ด้วยการเกิดสมดุลของปฏิกิริยาตามหลักของเลอชาเตอริเยร์ เช่น ถ้าในสารละลายมีเกลือ AgCl ละลายอยู่จนอิ่มตัวแล้วค่า K_{sp} ของ $\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$

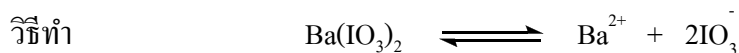


เมื่อเติม KCl ลงไปจะทำให้ปริมาณของ Cl^- เพิ่มขึ้น จึงทำให้ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} และสมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเกิดปฏิกิริยาจากขวาไปซ้ายเพื่อให้ Ag^+ รวมตัวกับ Cl^- เกิดเป็นตะกอน AgCl เพิ่มมากขึ้น และทำให้ปริมาณของ Ag^+ กับของ Cl^- ลดลงจนกระทั่ง $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ ปฏิกิริยาจึงจะเข้าสู่สมดุลใหม่อีกครั้งหนึ่ง

จากความรู้นี้สามารถนำไปใช้ในเรื่องการตกตะกอนได้ ทั้งนี้เพราะไอออนใดๆ จะตกตะกอนได้หมดก็ต่อเมื่อ การเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอนลงไปจะต้องมีจำนวนมากเกินพอ จำนวนสารที่เกินพอยังทำหน้าที่เป็นไอออนร่วมซึ่งจะช่วยทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีการละลายลดลง ดังนั้นการสูญเสียตะกอนเนื่องจากการละลายก็จะลดลงอีกด้วย

ตัวอย่าง 7.7 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สารละลายอิ่มตัวของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ จะมีความเข้มข้นเท่ากับ 7.3×10^{-4} โมล/ลิตร จงคำนวณปริมาณของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ที่ละลายได้ในสารละลายที่มี KIO_3 ที่มีความเข้มข้น 0.02 โมล/ลิตร

กำหนด K_{sp} ของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$



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

เมื่อให้ S เป็นจำนวน โมล/ลิตร ของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

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

$$[\text{IO}_3^-] = 2S + 0.02$$

$$(S)(2S + 0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ในกรณีนี้ค่า S ค่าน้อยมาก เมื่อนำไปรวมกับ 0.02 แล้วไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญค่าที่ได้มีค่า ประมาณ 0.02 โมล/ลิตร

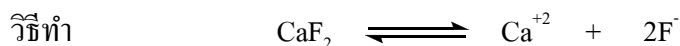
$$(S)(0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$(S) = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4.0 \times 10^{-4}} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

จากการคำนวณพบว่าการละลายของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ จะลดลงจาก 7.3×10^{-4} โมล/ลิตร เหลือเพียง 3.9×10^{-6} โมล/ลิตร เนื่องจากผลของไอออนร่วม

ตัวอย่าง 7.8 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จงคำนวณหาการละลายของเกลือ CaF_2 ที่สามารถละลายได้ในสารละลาย CaCl_2 เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร

กำหนด K_{sp} ของ $\text{CaF}_2 = 3.9 \times 10^{-11}$



และ $[\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$

เมื่อให้ S เป็นจำนวน โมล/ลิตร ของ CaF_2 ที่ละลายได้

$$[\text{Ca}^{+2}] = S + 0.1$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

$$(S + 0.1)(2S)^2 = 3.9 \times 10^{-11} \text{ โมล/ลิตร}$$

ในกรณีนี้ค่า S มีค่าน้อยมาก เมื่อนำไปรวมกับ 0.1 แล้วไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ค่าที่ได้มีค่าประมาณ 0.1 โมล/ลิตร

$$(0.1)(2S^2) = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$S^2 = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4 \times 0.1} = 9.75 \times 10^{-11}$$

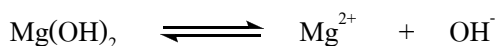
$$S = 9.9 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

จากการคำนวณพบว่าการละลายของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ จะลดลงจาก 7.3×10^{-4} โมล/ลิตร เหลือเพียง 3.9×10^{-6} โมล/ลิตร และการละลายของ CaF_2 จะลดลงจาก 2.1×10^{-4} โมล/ลิตร เหลือเพียง 9.9×10^{-6} โมล/ลิตร เนื่องมาจากผลของไอออนร่วม

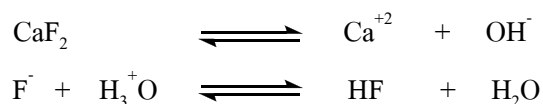
4. ผลของค่า pH

สารละลายกรด หรือ สารละลายเบส จะมีผลต่อการละลายของเกลือบางชนิด ดังตัวอย่างต่อไปนี้

1. การละลายของเกลือ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ จะลดลง เมื่ออยู่ในสารละลายอิมตัวของ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่มี OH^- อยู่ด้วย โดยที่ OH^- จะทำหน้าที่เป็นไอออนร่วม และการละลายของเกลือ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่มี H_3O^+ อยู่ด้วย H_3O^+ นี้ จะเข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกับ OH^- ที่มาจาก $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยาการละลายจะเกิดได้มากขึ้น เป็นผลทำให้การละลายของเกลือ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ เพิ่มขึ้น



2. การละลายของเกลือใดๆ จะเพิ่มขึ้น ถ้าประจุบวกหรือประจุลบที่เข้าทำปฏิกิริยากับ OH^- หรือ H_3O^+ เช่นเกลือ CaF_2 ซึ่งเป็นเกลือของกรดอ่อนจากกรด HF โดยเกลือ CaF_2 จะละลายได้เพิ่มขึ้นถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรด ซึ่งสามารถอธิบายได้ตามหลักของเลอชาเตอรัลเยร์ ตามสมการดังต่อไปนี้



ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรด ปฏิกิริยาแรกจะเกิดได้เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาและมีผลทำให้ความเข้มข้นของกรด HF เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันความเข้มข้นของ F^- ก็จะลดลง

5. ผลของไดเวรต์ไอออน

ไดเวรต์ไอออน (Diverse ion) หมายถึงไอออนใดๆ ที่ปะปนอยู่ในสารละลาย และไอออนนี้จะเป็นไอออนต่างไปจากไอออนที่เกิดจากการละลายของเกลือ เช่น ในกรณีที่เกลือ

เป็นเกลือ AgCl ไคเวคส์ไอออนอาจเป็น K^+ NO_3^- NH_4^+ และไอออนอื่นๆ ยกเว้น Ag^+ กับ Cl^- ที่ไม่จัดเป็นไคเวคส์ไอออน โดยไคเวคส์ไอออนจะมีผลต่อการละลายของเกลือ คือ ทำให้การละลายของเกลือเพิ่มขึ้นนอกจากนี้ปริมาณการละลายได้ของเกลื่อยังขึ้นอยู่กับเหตุผล 2 ประการ ดังนี้

1. การละลายได้ของเกลื่อยังขึ้นอยู่กับขนาดแรงดึงดูดระหว่างไอออนที่มาจาก การละลายของเกลือกับไคเวคส์ไอออน โดยที่ไอออนใดที่มีประจุสูงกว่าจะเกิดแรงดึงดูดได้ดีกว่า ไอออนที่มีประจุต่ำกว่า เช่น แรงดึงดูดระหว่าง Ba^{2+} (ที่มาจาก $BaSO_4$) กับ $[NO_3^-]$ (ที่มาจาก KNO_3) จะมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่าง Ag^+ (ที่มาจาก $AgCl$) กับ NO_3^- (ที่มาจาก KNO_3) เป็นผล ให้เกลือ $BaSO_4$ สามารถละลายได้มากกว่าเกลือ $AgCl$

2. การละลายได้ของเกลื่อยังขึ้นอยู่กับชนิดของไคเวคส์ไอออน และความเข้มข้นของ ไคเวคส์ไอออนนั้น โดยสามารถพิจารณาจากความแรงของไอออน (Ionic strength) ซึ่งจะ ความสัมพันธ์กับชนิด และความเข้มข้นของไคเวคส์ไอออน ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{ความแรงของไอออน } (\mu) = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 \dots)$$

โดย C_1 C_2 C_3 ... เป็นความเข้มข้นในหน่วยโมล/ลิตร ของไอออนในสารละลาย และ Z_1 Z_2 Z_3 ... เป็นประจุของไอออนเหล่านั้น

ตัวอย่างที่ 7.9 จงคำนวณหาความแรงของไอออนของสารละลาย KNO_3 ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร และ Na_2SO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร

วิธีทำ สารละลาย KNO_3 0.1 โมล/ลิตร

ละลายแล้วให้ $[K^+] = 0.1$ โมล/ลิตร และ $[NO_3^-] = 0.1$ โมล/ลิตร

$$\mu = \frac{1}{2}[(0.1 \times 1^2) + (0.1 \times 1^2)] = 0.1 \text{ โมล/ลิตร}$$

สารละลาย Na_2SO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จะมี $[K^+] = 0.2$ โมล/ลิตร และ

$[SO_4^{2-}] = 0.1$ โมล/ลิตร

$$\mu = \frac{1}{2}[(0.2 \times 1^2) + (0.2 \times 1^2)] = 0.3 \text{ โมล/ลิตร}$$

ตัวอย่างที่ 7.10 จงคำนวณการละลายของเกลือ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลายที่มี MgCl_2 0.033 โมล/ลิตร

กำหนดให้ K_{sp} ของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$

วิธีทำ 1. เขียนปฏิกิริยาเคมีที่แสดงการละลายของเกลือ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$



2. ใช้แอกทีวิตีแทนความเข้มข้นในสมการที่แสดงค่าคงที่ผลคูณของการละลาย

$$\begin{aligned} \text{จากปฏิกิริยา 7.5 ค่า } K_{\text{sp}}^0 &= a_{\text{Ba}^{2+}} \times a_{\text{IO}_3^-}^2 \\ &= [\text{Ba}^{2+}] \times \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times [\text{IO}_3^-]^2 \times \gamma_{\text{IO}_3^-}^2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

เมื่อ K_{sp}^0 คือ ค่าคงที่ผลคูณของการละลายในเทอมของแอกทีวิตี

$a_{\text{Ba}^{2+}}$ และ $a_{\text{IO}_3^-}$ คือค่าแอกทีวิตีของ Ba^{2+} และ IO_3^-

$\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ และ $\gamma_{\text{IO}_3^-}$ คือค่าสัมประสิทธิ์แอกทีวิตีของ Ba^{2+} และ IO_3^-

3. จากสมการ 7.6 จัดรูปสมการใหม่ได้ดังนี้

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = \frac{K_{\text{sp}}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} \quad (7.7)$$

ให้ S เป็นความเข้มข้นในหน่วยโมล/ลิตร ของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ที่ละลายได้แทนในสมการ 7.7

$$\begin{aligned} (S)(2S)^2 &= \frac{K_{\text{sp}}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} \\ 4S^3 &= \frac{K_{\text{sp}}^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} \end{aligned} \quad (7.8)$$

4. คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกทีวิตีของ Ba^{2+} และ IO_3^- โดยคำนวณได้จากค่าความแรงของไอออน ซึ่งในสารละลายขณะนี้ $[\text{Mg}^{2+}] = 0.033$ โมล/ลิตร และ $[\text{Cl}^-] = 0.066$ โมล/ลิตร สำหรับ $[\text{Ba}^{2+}]$ และ $[\text{IO}_3^-]$ มีความเข้มข้นต่ำมากๆ ค่าความแรงของไอออนคำนวณได้ดังนี้

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.033 \times 2^2) + (0.066 \times 1^2)] = 0.099 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\cong 0.1 \text{ โมล/ลิตร}$$

ค่าสัมประสิทธิ์ที่สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\log \gamma = \frac{-0.51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\log \gamma_{\text{Ba}^{+2}} = \frac{-0.51 (2)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}}$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{+2}} = 0.32$$

$$\log \gamma_{\text{IO}_3^-} = \frac{-0.51 (1)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}}$$

$$\gamma_{\text{IO}_3^-} = 0.75$$

5. จำนวนค่าการละลายของเกลือ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ โดยใช้สมการ 7.8 แทนค่า $\gamma_{\text{Ba}^{+2}}$

และ $\gamma_{\text{IO}_3^-}$ และ K_{sp}^0 ลงในสมการ 7.8 (สารละลายมีความเข้มข้นน้อย จึงใช้ค่า K_{sp} แทนค่า K_{sp}^0)

$$4S^2 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.32)(0.75)^2}$$

$$S = 1.49 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

6. ผลของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

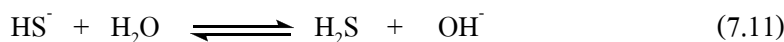
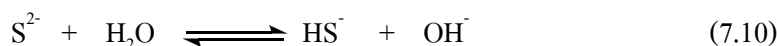
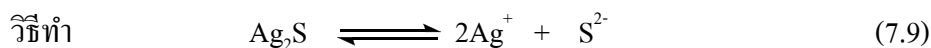
ประจุบวก หรือ ประจุลบของเกลือบางชนิด ถ้าทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้จะทำให้การละลายของเกลือชนิดนั้นละลายได้เพิ่มขึ้น เช่น OAc^- ที่เกิดจากการละลายของเกลือ AgOAc สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จึงเป็นผลทำให้การละลายของเกลือ AgOAc ละลายได้เพิ่มขึ้นอีก ซึ่งการละลายเพิ่มขึ้นของเกลือชนิดนี้

ตัวอย่างที่ 7.11 จงคำนวณการละลายของเกลือ Ag_2S ในน้ำ

$$\text{กำหนดให้ } K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{Ag}_2\text{S} = 1.6 \times 10^{-49}$$

$$K_{a_1} \text{ ของ } \text{H}_2\text{S} = 1.2 \times 10^{-7}$$

$$K_{a_2} \text{ ของ } \text{HS}^- = 5.7 \times 10^{-14}$$



$$\text{การละลาย} = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (7.12)$$

$$\text{จากสมการที่ 7.9} \quad K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-49} \quad (7.13)$$

$$\text{จากสมการที่ 7.10} \quad \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}_2}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15}} = 8.3 \quad (7.14)$$

$$\text{จากสมการที่ 7.11} \quad \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}_2}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-18}} = 1.8 \times 10^{-7} \quad (7.15)$$

การละลายของเกลือ Ag_2S ละลายได้น้อยมาก จึงทำให้ความเข้มข้นของ OH^- ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 7.10 และปฏิกิริยาที่ 7.11 ค่าต่ำมาก ดังนั้น OH^- ในสารละลายขณะนี้จะมาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว และจะได้ว่า $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cong 1.0 \times 10^{-7}$ โมล/ลิตร

$$\text{จากสมการที่ 7.10} \quad \text{จะได้ว่า} \quad \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{8.3}{1.0 \times 10^{-7}} = 8.3 \times 10^7$$

$$[\text{HS}^-] = (8.3 \times 10^7)(\text{S}^{2-})$$

$$\text{จากสมการที่ 7.11} \quad \text{จะได้ว่า} \quad \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.8$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.8[\text{HS}^-]$$

แทนค่า $[\text{HS}^-]$ และ $[\text{H}_2\text{S}]$ ลงในสมการที่ 7.12

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + 8.3 \times 10^7 [\text{S}^{2-}] + (1.8)(8.3 \times 10^7)[\text{S}^{2-}]$$

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + 8.3 \times 10^7 [\text{S}^{2-}] + 14.9 \times 10^7 [\text{S}^{2-}] \quad (7.16)$$

$$\text{จากสมการที่ 7.13} \quad \text{จะได้ว่า} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{1.6 \times 10^{-49}}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\text{แทนในสมการที่ 7.16} \quad \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = \frac{(23.2 \times 10^7)(1.6 \times 10^{-49})}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$[\text{Ag}^+]^3 = 74.24 \times 10^{-42}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4.2 \times 10^{-14} \text{ โมล/ลิตร}$$

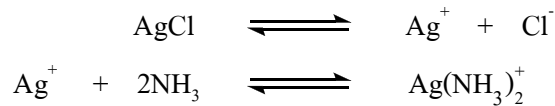
$$\text{การละลาย} = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = \frac{4.2 \times 10^{-14}}{2} = 2.1 \times 10^{-14} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{การละลายของ } \text{Ag}_2\text{S} = 2.1 \times 10^{-14} \text{ โมล/ลิตร}$$

7. ผลของการเกิดไอออนเชิงซ้อน

การละลายของเกลือจะเพิ่มขึ้น ถ้าประจุลบหรือประจุบวกของเกลือเกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับไอออนหรือโมเลกุลอื่นๆ ที่เรียกว่าลิแกนด์ (Ligand)

ตัวอย่างที่ 7.12 การละลายของ AgCl ที่มี $\text{NH}_3(\text{aq})$ อยู่ในสารละลาย การละลายของเกลือนี้จะละลายได้เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ag^+ ที่ได้จากการละลายของ AgCl จะทำปฏิกิริยากับ $\text{NH}_3(\text{aq})$ เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ดังปฏิกิริยา



การไทเทรตแบบเกิดตะกอน

การไทเทรตแบบเกิดตะกอน คือการไทเทรตที่ให้ตะกอน ซึ่งเป็นผลผลิตภายหลังการไทเทรตสารตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐาน ที่เป็นสารที่ทำให้เกิดตะกอน จุดยุติของการไทเทรตสามารถตรวจวัดได้โดยใช้อินดิเคเตอร์ หรือใช้เครื่องมือ เช่น ใช้เครื่องวัดค่าศักย์ไฟฟ้าวัดการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปขณะทำการไทเทรต และนำข้อมูลที่ประกอบด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย และปริมาตรของตั้งไทเทรตไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ จะได้เส้นโค้งเป็นรูปตัว S เรียกว่าเส้นโค้งของการไทเทรต ซึ่งสามารถที่จะนำมาหาจุดยุติของการไทเทรตได้ วิธีการไทเทรตแบบเกิดตะกอนมีข้อจำกัดหลายประการดังนี้

1. ตะกอนที่เป็นผลผลิตมักจะเกิดการดูดซับ (Adsorption) กับไอออนที่ใช้เป็นไทเทรนต์ จึงทำให้การไทเทรตด้วยวิธีการนี้ได้ผลไม่ถูกต้อง เพราะจะใช้ปริมาณของไทเทรนต์มากกว่าความเป็นจริง
2. การไทเทรตที่เกิดตะกอนที่มีค่า K_{sp} มาก จะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้น สามารถละลายกลับไปอยู่ในรูปไอออนได้ จึงทำให้การไทเทรตเกิดความผิดพลาด และจากการศึกษาพบว่า การไทเทรตที่จะให้ผลที่ดี ตะกอนที่เป็นผลผลิตที่เกิดขึ้นควรมีค่า K_{sp} ต่ำกว่า 1.0×10^{-8}
3. การตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบเกิดตะกอน มักจะใช้เครื่องมือแทนการใช้อินดิเคเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมกับการไทเทรตแบบนี้มีให้เลือกจำกัด

1. เส้นโค้งของการไทเทรต

การไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaCl พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะให้ผลผลิตเป็นตะกอนสีขาวของ AgCl ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

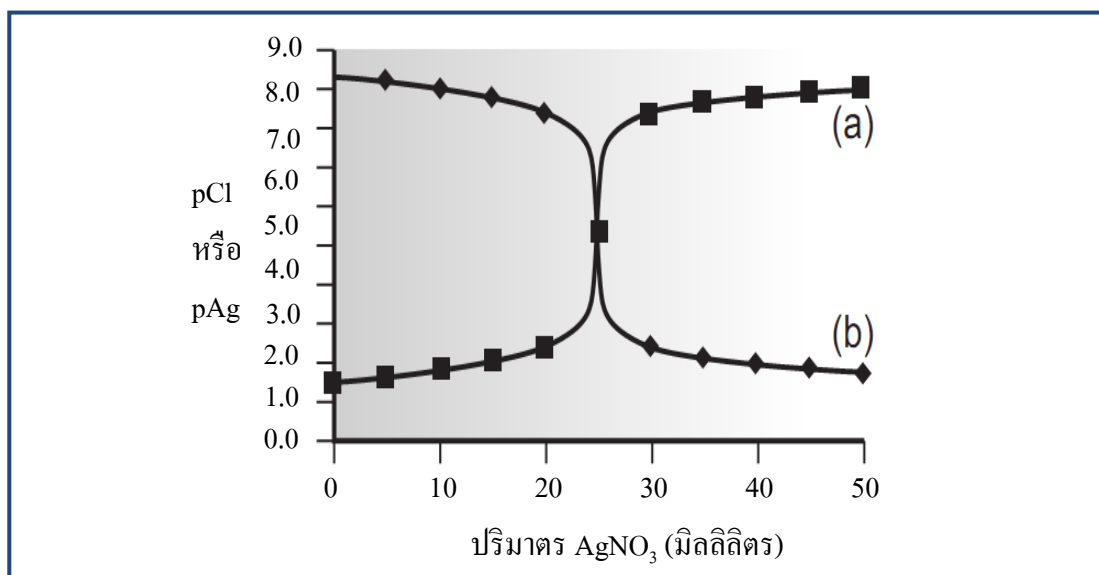


ในขณะที่ทำการไทเทรต จะพบว่าความเข้มข้นของ Ag^+ จะค่อยๆ ลดลงไปเรื่อยๆ จนกระทั่งถึงจุดสมมูล ที่จุดสมมูลนี้ความเข้มข้นของ NaCl ที่ใช้ในการไทเทรตทั้งหมดจะเท่ากับปริมาณของ AgNO_3 ก่อนที่จะทำการไทเทรต และความเข้มข้นของ Ag^+ ที่จุดสมมูลจะไม่เท่ากับศูนย์ เนื่องจากที่จุดสมมูล Ag^+ ที่ทำปฏิกิริยากับ Cl^- และเปลี่ยนไปเป็นตะกอนของ AgCl สามารถละลายกลับไปเป็น Ag^+ ได้ ดังนั้นการคำนวณความเข้มข้นของ Ag^+ ที่จุดสมมูลนี้สามารถคำนวณได้จากค่า K_{sp} ของ AgCl เส้นโค้งของการไทเทรตแบบเกิดตะกอนของ AgCl กรณีที่ทำการไทเทรตระหว่าง Ag^+ กับ NaCl เป็นเส้นโค้งที่ได้จากการพล็อตระหว่างค่า $p\text{Ag}$ เทียบกับปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน NaCl หรือเป็นเส้นโค้งที่ได้จากการพล็อตระหว่างค่า $p\text{Cl}$ เทียบกับปริมาตรสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ในกรณีที่ทำการไทเทรตระหว่าง Cl^- กับ AgNO_3 ตัวอย่างการไทเทรต Cl^- ความเข้มข้น 0.050 M ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ความเข้มข้น 0.10 M ได้ข้อมูลการไทเทรตแสดงในตารางที่ 7.2 เมื่อนำข้อมูลไปพล็อตกราฟ จะได้เส้นโค้งของการไทเทรตแสดงดังรูปที่ 7.1

ตารางที่ 7.2 ข้อมูลการไทเทรต Cl^- 0.050 โมล/ลิตร ด้วย AgNO_3 ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร

ปริมาตร AgNO_3 (มิลลิลิตร)	$p\text{Cl}$	$p\text{Ag}$
0.00	1.30	-
5.00	1.44	8.31
10.00	1.60	8.14
15.00	1.81	7.93
20.00	2.15	7.60
25.00	4.89	4.89
30.00	7.54	2.20
35.00	7.82	1.93
40.00	7.97	1.78
45.00	8.07	1.68
50.00	8.14	1.60

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Harvey, D., 2000, p. 352)



รูปที่ 7.1 เส้นโค้งของการไทเทรต Cl^- ความเข้มข้น 0.050 โมล/ลิตร ด้วย AgNO_3 ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร

(a) เส้นโค้งที่พล็อตระหว่างค่า pCl กับ ปริมาตรของ AgNO_3

(b) เส้นโค้งที่พล็อตระหว่างค่า pAg กับ ปริมาตรของ AgNO_3

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Harvey, D., 2000, p. 352)

ตัวอย่างที่ 7.12 ทำการไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.0 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร จงคำนวณหาค่า pAg และ pCl ของสารละลายขณะทำการไทเทรตดังนี้

ก. เมื่อเติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 0.00 มิลลิลิตร

ข. เมื่อเติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 10.00 มิลลิลิตร

ค. เมื่อเติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 40.00 มิลลิลิตร

ง. เมื่อเติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 50.00 มิลลิลิตร

วิธีทำ ก. เติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 0.00 มิลลิลิตร หรือการคำนวณหาค่า pAg ในสารละลายก่อนทำการไทเทรต โดยสารละลายขณะนี้มีความเข้มข้นของ Ag^+ เท่ากับ 0.100 โมล/ลิตร จะสามารถคำนวณค่า pAg ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pAg} &= -\log[\text{Ag}^+] \\ &= -\log(0.10) \\ &= 1.0 \end{aligned}$$

สารละลายขณะนี้ยังไม่มี Cl^- ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณหาค่า pCl ได้

ข. เติมน้ำละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 10.00 มิลลิลิตร ซึ่งจะเป็นการคำนวณหาค่า pAg ก่อนที่จะถึงจุดสมมูล เมื่อเติมน้ำละลาย NaCl ลงในสารละลาย AgNO₃ จะทำให้ความเข้มข้นของ AgNO₃ ลดลง แต่ยังคงมี Ag⁺ เหลืออยู่ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า pAg ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pAg} &= -\log[\text{Ag}^+]_{\text{ที่เหลือ}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{ที่เหลือ}} &= [\text{Ag}^+]_{\text{เริ่มต้น}} - [\text{Ag}^+]_{\text{ที่เข้าทำปฏิกิริยา}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{เริ่มต้น}} &= \frac{40.00 \times 0.100}{(40.00 + 10.00)} = \frac{4.00}{50.00} \text{ โมล/ลิตร} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{ที่เข้าทำปฏิกิริยา}} &= [\text{Cl}^-]_{\text{ที่เติม}} \\ &= \left(\frac{10.00 \times 0.100}{(40.00 + 10.00)} \right) = \frac{1.00}{50.00} \text{ โมล/ลิตร} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{ที่เหลือ}} &= \left(\frac{4.00}{50.00} - \frac{1.00}{50.00} \right) = \frac{3.00}{50.00} \\ &= 0.0600 \text{ โมล/ลิตร} \\ \text{pAg} &= -\log(0.0600) = 1.22 \end{aligned}$$

การคำนวณค่า pCl⁻ สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (7.18)$$

ที่สมดุลความเข้มข้นของ Ag⁺ เท่ากับ 0.0600 โมล/ลิตร

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0600} \\ &= 3.00 \times 10^{-9} \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pCl}^- &= -\log[\text{Cl}^-] = -\log(3.00 \times 10^{-9}) \\ &= 8.52 \end{aligned}$$

ค. เติมน้ำละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 40.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นการคำนวณ pAg ที่จุดสมมูล โดยเกิดตะกอนของ AgCl สมบูรณ์ และสารละลายจะเป็นสารละลายอิ่มตัวของ AgCl ความเข้มข้นของ Ag⁺ ในสารละลายขณะนี้สามารถคำนวณได้จากค่าการละลายดังต่อไปนี้

กำหนดให้ S เป็นค่าการละลายของเกลือ AgCl มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร จากปฏิกิริยาที่จุดสมมูลจะได้ว่า

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

แทนค่า $[\text{Ag}^+] = S$ และ $[\text{Cl}^-] = S$ ลงในสมการ 7.12

$$S^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.34 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$pAg = pCl = -\log(1.34 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}) = 4.87$$

ง. เติมสารละลาย NaCl 0.10 โมล/ลิตร 50.00 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นการคำนวณหาค่า pAg ที่เกินจุดสมมูล โดยในขณะนี้สารละลายจะมี NaCl อยู่มากเกินพอ Cl^- ที่เกิดมานี้จะทำหน้าที่เป็นไอออนร่วม และจะมีผลทำให้การละลายเกลือ AgCl ลดลง ส่งผลให้ความเข้มข้นของ Ag^+ ในสารละลายนี้จะลดลง

$$[Cl^-]_{\text{ที่เกิน}} = [Cl^-]_{\text{ทั้งหมด}} - [Cl^-]_{\text{ที่สมมูล}}$$

$$[Cl^-]_{\text{ทั้งหมด}} = \frac{50.00 \times 0.100}{(50.00 + 40.00)} = \frac{5.00}{90.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[Cl^-]_{\text{ที่สมมูล}} = [Ag^+]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{40.00 \times 0.100}{(50.00 + 40.00)}$$

$$= \frac{4.00}{90.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[Cl^-]_{\text{ที่เกิน}} = \left(\frac{5.00}{90.00} - \frac{4.00}{90.00} \right) = \frac{1.00}{90.00} = 0.0111 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$pCl = -\log(0.0111) = 1.95$$

การคำนวณค่า pAg ที่จุดนี้คำนวณได้จาก ความเข้มข้นของ Ag^+ ที่มีอยู่ในสารละลายขณะนี้ ซึ่งการคำนวณทำได้ดังนี้

กำหนดให้ S เป็นค่าการละลายของเกลือ AgCl มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = S + 0.0111 \text{ โมล/ลิตร}$$

แทนค่า $[Ag^+]$ และ $[Cl^-]$ ลงในสมการที่ 7.12

$$(S)(S + 0.0111) = 1.8 \times 10^{-10}$$

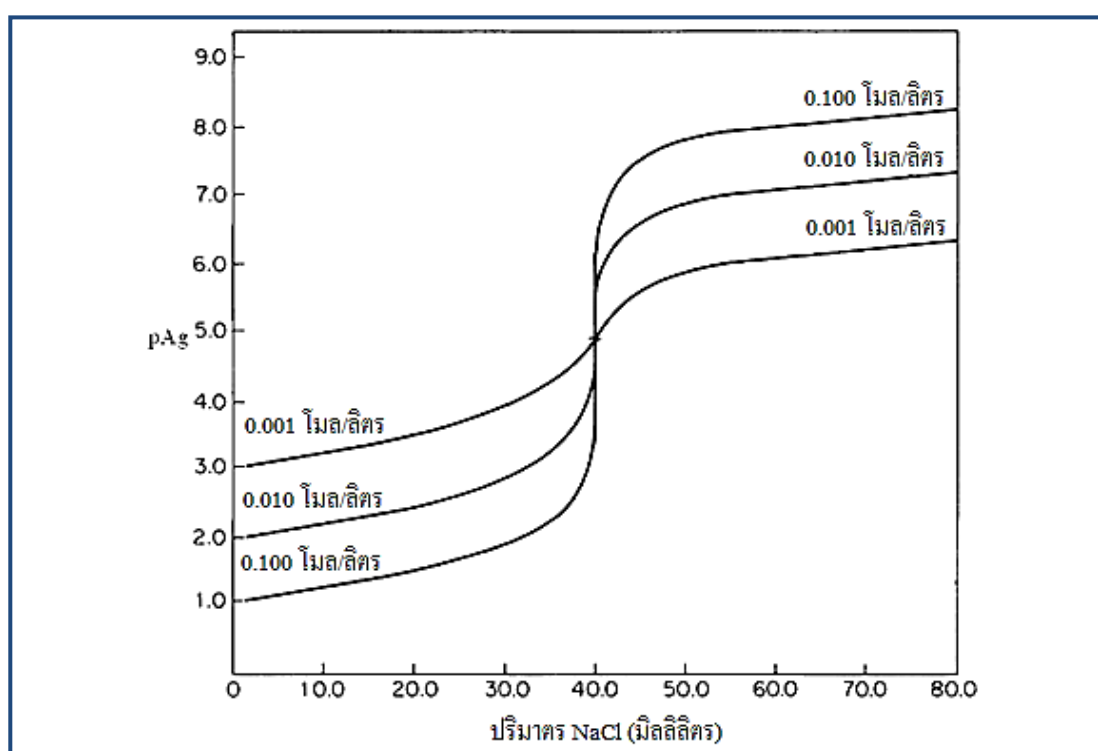
ถ้า $S \ll 0.0111$ โมล/ลิตร จะได้ว่า

$$S(0.0111) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0111} = 1.62 \times 10^{-8} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$pAg = -\log(1.62 \times 10^{-8}) = 7.79$$

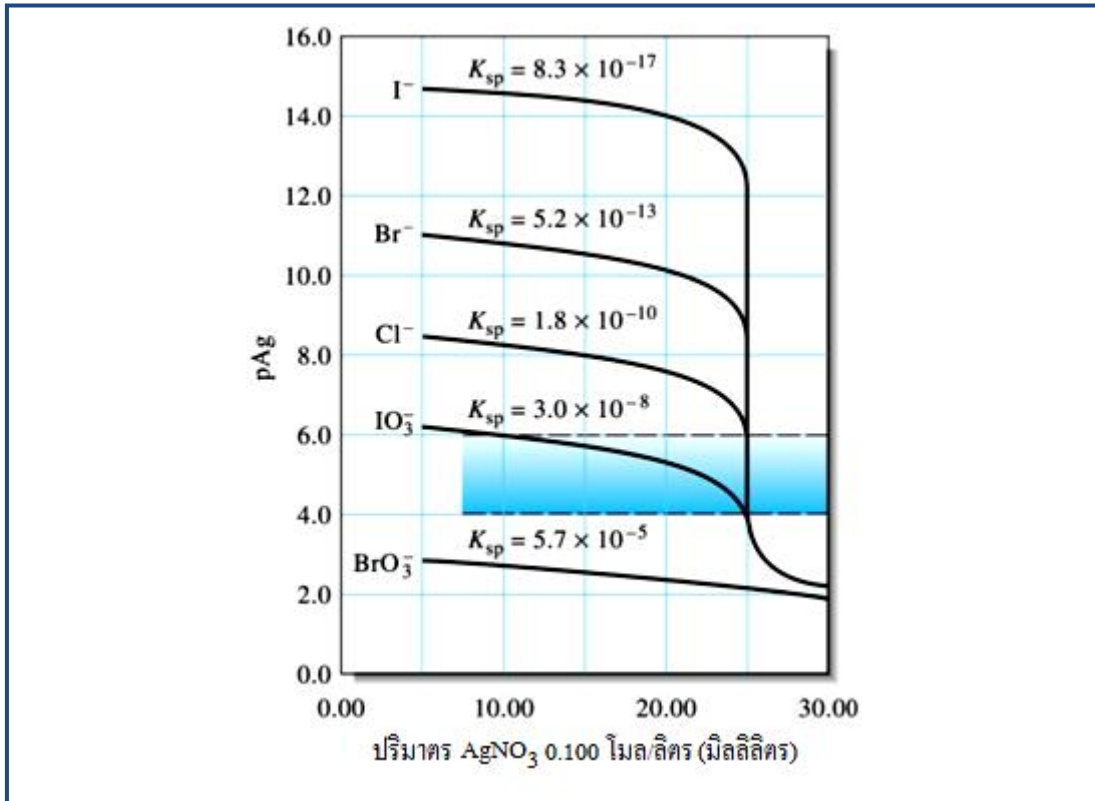
เส้นโค้งของการไทเทรตจะมีลักษณะของช่วงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนอย่างรวดเร็ว และความชันของเส้นโค้ง จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย AgNO_3 และความเข้มข้นของ NaCl ที่นำมาไทเทรต โดยการไทเทรตของสารละลายที่มีความเข้มข้นมาก จะทำให้ได้เส้นโค้งของการไทเทรตมีช่วงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนอย่างรวดเร็ว กว้างกว่าการไทเทรตของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ทั้งนี้เพราะความเข้มข้นของ Ag^+ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยลงในกรณีที่สารละลายมีความเข้มข้นต่ำ ลักษณะของเส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังรูปที่ 7.2



รูปที่ 7.2 การไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaCl ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ที่มา : (คัดแปลงจาก Pietrzyk, D. J., Frank, C. W., 1979, p. 324)

ช่วงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนอย่างรวดเร็ว และความชันของเส้นโค้ง นอกจากจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาไทเทรตแล้ว ยังขึ้นอยู่กับค่า K_{sp} ของเกลือที่เป็นผลผลิตของการไทเทรตนั้นๆ อีกด้วย เช่น การไทเทรตสารละลาย Cl^- Br^- I^- IO_3^- และ BrO_3^- ที่มีความเข้มข้นเท่ากันด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 จะให้ผลผลิตเป็น AgCl AgBr AgI AgIO_3 และ AgBrO_3 ที่มีค่า K_{sp} แตกต่างกัน ลักษณะของเส้นโค้งของการไทเทรตไอออนต่างชนิดกัน ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 แสดงดังรูปที่ 7.3



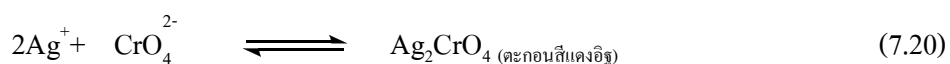
รูปที่ 7.3 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลายไอออนชนิดต่างๆ ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3

ที่มา : (คัดแปลงจาก Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2013, p. 410)

2. การตรวจหาจุดยุติ

การไทเทรตแบบเกิดตะกอนมีวิธีการหาจุดยุติได้ 2 วิธี คือการใช้อินดิเคเตอร์ และการใช้เครื่องมือ เช่น เครื่องวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการวิเคราะห์ที่ใช้อินดิเคเตอร์ในการตรวจหาจุดยุติ โดยแบ่งออกเป็น 3 วิธีการดังนี้

2.1 วิธีของโมฮอร์ (Mohr's method) เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- ด้วยการไทเทรตสารละลายที่มี Cl^- ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ag^+ โดยใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งช่วงก่อนถึงจุดยุติ สารละลายมาตรฐาน Ag^+ ที่เติมลงไปจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Cl^- ที่มีอยู่ในสารละลายแล้วให้ตะกอนขาวของ AgCl และที่จุดยุติสารละลาย Ag^+ จะเข้าทำปฏิกิริยากับ CrO_4^{2-} ที่เป็นอินดิเคเตอร์แล้วให้ตะกอนสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การละลายของตะกอน AgCl จะมีได้น้อยกว่าการละลายของตะกอน Ag_2CrO_4 มาก จึงทำให้ Cl^- เกิดตะกอนได้ก่อนกับ Ag^+ ส่วน CrO_4^{2-} ที่ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดตะกอนกับ Ag^+ ได้หลังจากที่สารละลายที่นำมาไทเทรตนั้นไม่มี Cl^- เหลืออยู่ การที่จะเกิดตะกอน Ag_2CrO_4 ทันทีที่ Cl^- หหมดแล้ว หรือจะเกิดตะกอนของ Ag_2CrO_4 ก่อนที่ Cl^- จะหมดนั้น จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ที่เติมลงไปในการละลายก่อนนำไปไทเทรต เช่น ในการไทเทรตสารละลายที่มี Cl^- เข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ที่มีปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ag^+ ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ควรจะมีความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} น้อยกว่า 6.0×10^{-3} โมล/ลิตร จึงจะทำให้ได้ผลการไทเทรตที่ถูกต้อง โดยสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้ดังนี้

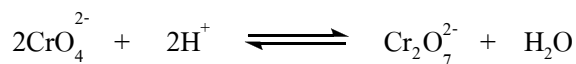
การไทเทรตสารละลาย Cl^- ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน 0.10 โมล/ลิตร ที่จุดสมมูลมีค่า $\text{pAg} = 4.87$ ดังนั้นความเข้มข้นของ Ag^+ ที่จุดสมมูลมีค่าเท่ากับ 1.34×10^{-5} โมล/ลิตร

$$\text{จากสมการที่ 7.20} \quad K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(1.34 \times 10^{-5})^2} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

ถ้าความเข้มข้น CrO_4^{2-} มากกว่า 6.0×10^{-3} โมล/ลิตร จะมีผลทำให้การไตเตรตนั้นถึงจุดยุติก่อนถึงจุดสมมูล เนื่องจากจะเกิดตะกอนของ Ag_2CrO_4 ขึ้นก่อนที่ Cl^- ในสารละลายจะหมด ดังนั้นปริมาณของ Ag^+ ที่ใช้ในการไทเทรต จะน้อยกว่าความเป็นจริง ถ้าความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} น้อยกว่า 6.0×10^{-3} โมล/ลิตร จะมีผลให้การไทเทรตนั้นถึงจุดยุติหลังจากการไทเทรตนั้นเลยจุดสมมูลไปแล้ว เนื่องจากจะเกิดตะกอนของ Ag_2CrO_4 ขึ้นหลังจากที่ Cl^- หมดไปแล้ว ดังนั้นปริมาณของ Ag^+ ที่ใช้ในการไทเทรตนั้นจะมากกว่าความเป็นจริง ในทางปฏิบัติพบว่าการไทเทรตโดยวิธีของ โมน์นั้น เมื่อไทเทรตแล้วจะให้จุดยุติเกิดขึ้นหลังจากถึงจุดสมมูลเพียงเล็กน้อยเสมอ ทั้งนี้เนื่องจากสีเหลืองของ CrO_4^{2-} และตะกอนขาวของ AgCl จะไปบดบังสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 จึงทำให้เห็นสีของ Ag_2CrO_4 ได้ยากขึ้น ดังนั้นจึงต้องเพิ่มปริมาณของ Ag^+ ลงไปอีก เพื่อเพิ่มตะกอน Ag_2CrO_4 จึงจะสังเกตเห็นสีของ Ag_2CrO_4 ได้ การที่เพิ่มปริมาณของ Ag^+ ลงไปนั้นจะมีผลทำให้ปริมาณของ Ag^+ ที่ใช้ในการไทเทรตมากกว่าที่ควรจะเป็น การวิเคราะห์ด้วยวิธีของ โมน์ควรจะปรับสภาพของสารละลายที่นำมาไทเทรตให้มีค่า pH อยู่ในช่วง 7 – 10 ด้วยการเติมเกลือ NaHCO_3 หรือ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ได้ผลดี ทั้งนี้เพราะมีเหตุผลอยู่ 2 ประการคือ

1. กรณีที่สารละลายมีสภาพเป็นกรดมากเกินไป จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ลดลงตามปริมาณของกรดที่มีอยู่ในสารละลาย เนื่องจาก CrO_4^{2-} จะเกิดปฏิกิริยากับ H^+ แล้วให้ผลผลิตเป็น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ในกรณีที่ความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} ลดลงแล้วจะมีผลทำให้การไทเทรตต้องใช้ปริมาณของ Ag^+ มากกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้เนื่องจากจะเกิดตะกอนของ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ แทนตะกอน Ag_2CrO_4 และตะกอน Ag_2CrO_4 ละลายได้ดีกว่าตะกอน $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

2. กรณีที่สารละลายมีสภาพเป็นเบสมากเกินไป ไอออนของ Ag^+ (ไทเทรนต์) จะเกิดตะกอนกับ OH^- และให้ตะกอน Ag_2O ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ดังนั้นจะมีผลต่อการไทเทรต คือ ทำให้ต้องใช้ปริมาณของ Ag^+ มากกว่าความเป็นจริง สำหรับวิธีของเมอร์เซนนิมใช้ในการวิเคราะห์ Cl^- และ Br^-

2.2 วิธีของโวลฮาร์ด (Volhard's method) เป็นการวิเคราะห์ Ag^+ ด้วยการไทเทรตสารละลายที่มี Ag^+ กับสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยมี Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดก่อนถึงจุดยุติ SCN^- จะทำปฏิกิริยากับ Ag^+ ให้ผลผลิตเป็นตะกอนขาวของ AgSCN และที่จุดยุติ SCN^- จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} แล้วให้ผลผลิตเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ที่มีสีแดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การไทเทรตโดยวิธีของโวลฮาร์ด จะมีข้อผิดพลาดเพียงเล็กน้อย คือเกิดจากการใช้ SCN^- ที่มีปริมาณมากกว่าที่เป็นจริงไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้เพราะไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ มีสีแดงเข้มขึ้นมากจึงทำให้สามารถมองเห็นสีของไอออนเชิงซ้อนนี้ได้แม้ว่า $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ จะมีความเข้มข้นเพียง 3.0×10^{-6} โมล/ลิตร การศึกษาข้อผิดพลาดของการไทเทรตทำได้โดยการคำนวณความเข้มข้นของ SCN^- ในส่วนที่เกินไปจากการใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ในการทำการไทเทรตสารละลาย AgNO_3 ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร โดยใช้ Fe^{3+} ความเข้มข้น 0.02 โมล/ลิตร เป็นอินดิเคเตอร์ ในสารละลายที่มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร เมื่อปรากฏสีแดงของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ไอออนเชิงซ้อนนี้ จะมีความเข้มข้นเพียง 3.0×10^{-6} โมล/ลิตร

จากข้อมูลดังกล่าว สามารถคำนวณความเข้มข้นของ SCN^- ที่ทำปฏิกิริยากับให้ Fe^{3+} จำนวนเท่ากัน เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนและสามารถมองเห็นสีได้ ดังนี้

$$\text{จากปฏิกิริยาที่ 7.22 อ } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 30$$

เมื่อ K_f คือค่าความเสถียรของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

แทนค่าลงในสมการ

$$\frac{3.0 \times 10^{-6}}{(0.2) [\text{SCN}^-]} = 30$$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{3.0 \times 10^{-6}}{(30 \times 0.02)}$$

$$= 5.0 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

คำนวณความเข้มข้นของ SCN^- ที่ละลายมาจากตะกอนของ AgSCN ได้ดังนี้

$$\text{จากปฏิกิริยาที่ 7.21 } K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+](5.0 \times 10^{-6}) = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-6}} = 0.4 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{ที่สมดุล } [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = 0.4 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

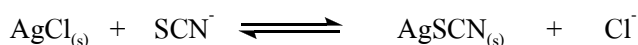
คำนวณความเข้มข้นและปริมาณของ SCN^- ส่วนที่เกินได้ดังนี้

$$[\text{SCN}^-]_{\text{ที่เกิน}} = (5.0 \times 10^{-6}) - (0.4 \times 10^{-6})$$

$$= 4.6 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{ปริมาตร } \text{SCN}^-_{\text{ที่เกิน}} = \frac{(4.6 \times 10^{-6}) \times 100}{0.1} \cong 0.005 \text{ มิลลิลิตร}$$

การวิเคราะห์ Cl^- โดยวิธีของโวลฮาร์ด จะได้ผลวิเคราะห์ที่น้อยกว่าความเป็นจริง เนื่องจากวิธีนี้มีข้อผิดพลาดที่เกิดจากปริมาณของ SCN^- ที่ใช้เป็นไทเทรนต์ในการวิเคราะห์ Ag^+ จะถูกใช้ไปมากกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้เพราะตะกอน AgCl ที่เป็นผลผลิตจะเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่กับ SCN^- ได้อีก ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การที่เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้น เนื่องจากตะกอนของ AgCl จะละลายได้ดีกว่าตะกอนของ AgSCN การหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำได้วิธี 2 วิธีคือ

1. โดยการเติมสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่ๆ เช่น ไนโตรเบนซีน Nitrobenzene ซึ่งจะไปช่วยห่อหุ้มตะกอนของ AgCl ไว้เพื่อป้องกันไม่ให้ตะกอนไปทำปฏิกิริยากับ SCN⁻ ได้อีก

2. โดยการกรองตะกอน AgCl ออกก่อน แล้วไทเทรต Ag⁺ ต่อด้วย SCN⁻

การวิเคราะห์ Br⁻ และ I⁻ โดยวิธีของ ไวลฮาร์ด ไม่จำเป็นต้องเติม Nitrobenzene

เพราะตะกอนของ AgBr ($K_{sp} = 5.2 \times 10^{-13}$) และ AgI ($K_{sp} = 8.3 \times 10^{-7}$) มีค่าการละลายที่ต่ำกว่าตะกอนของ AgSCN จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ระหว่าง AgBr หรือ AgI กับ SCN⁻

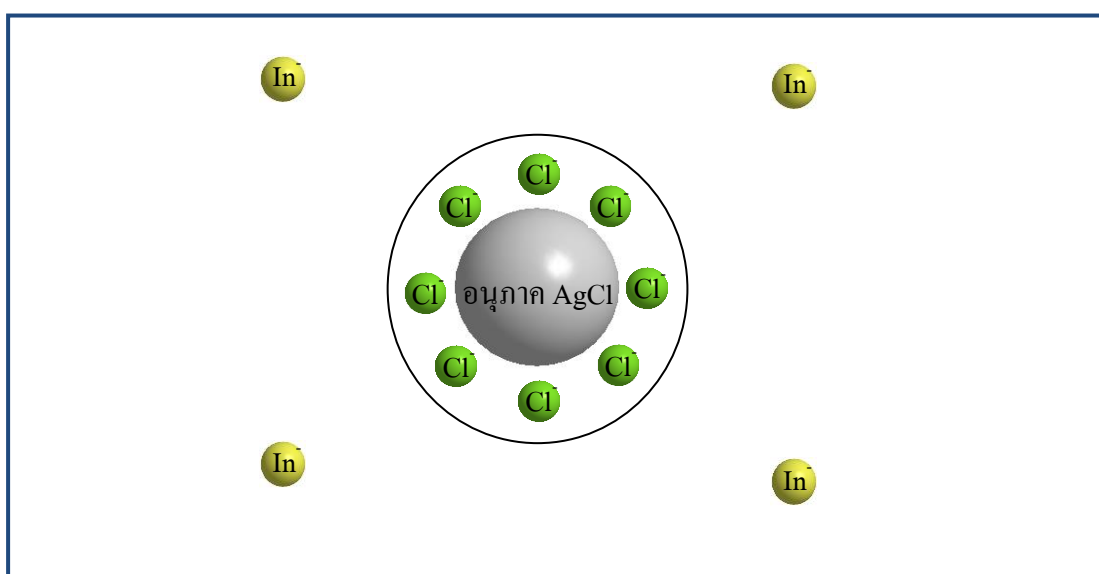
2.3 วิธีของฟาเจนส์ (Fejan's method) หรือวิธีแอดซอร์พชันอินดิเคเตอร์ (Adsorption indicator) เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่างๆ โดยการไทเทรตสารละลายของไอออนนั้นๆ ด้วยสารละลายมาตรฐานที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนที่นำมาวิเคราะห์แล้วเกิดเป็นตะกอน ซึ่งมีอินดิเคเตอร์ดูดซับอยู่ด้วย โดยทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ แสดงดังตารางที่ 7.3

ตารางที่ 7.3 อินดิเคเตอร์ดูดซับที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่างๆ

อินดิเคเตอร์	ไอออนที่วิเคราะห์	ไทแทนต์
อะลิซารินเรด	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ MoO ₄ ²⁻	Pb(NO ₃) ₂
	F ⁻	Th(NO ₃) ₄
โบรโมฟินอลบลู	SCN ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	AgNO ₃
	Hg ₂ ²⁺	SCN ⁻ , Cl ⁻ หรือ Br ⁻
คองโกเรด	SCN ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	AgNO ₃
ไดโบรโมฟลูออเรสซิน	HPO ₄ ²⁻	Pb(OAc) ₂
ไดคลอโรฟลูออเรสซิน	CN ⁻ Br ⁻ SCN ⁻	AgNO ₃
ไดฟีนิลคาร์บาโซล	CN ⁻ Br ⁻ SCN ⁻	AgNO ₃
โซโลโครมเรด บี	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Pb ⁺²
ทาร์ทราซีน	Ag ⁺	SCN ⁻ เฮไลด์
อีโอซิน	Br ⁻ I ⁻ SCN ⁻	Ag ⁺
	เฮไลด์ SCN ⁻ และ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Ag ⁺
ฟลูออเรสซิน	SO ₄ ²⁻	Ba(OH) ₂
	C ₂ O ₄ ²⁻	Pb(OAc) ₂

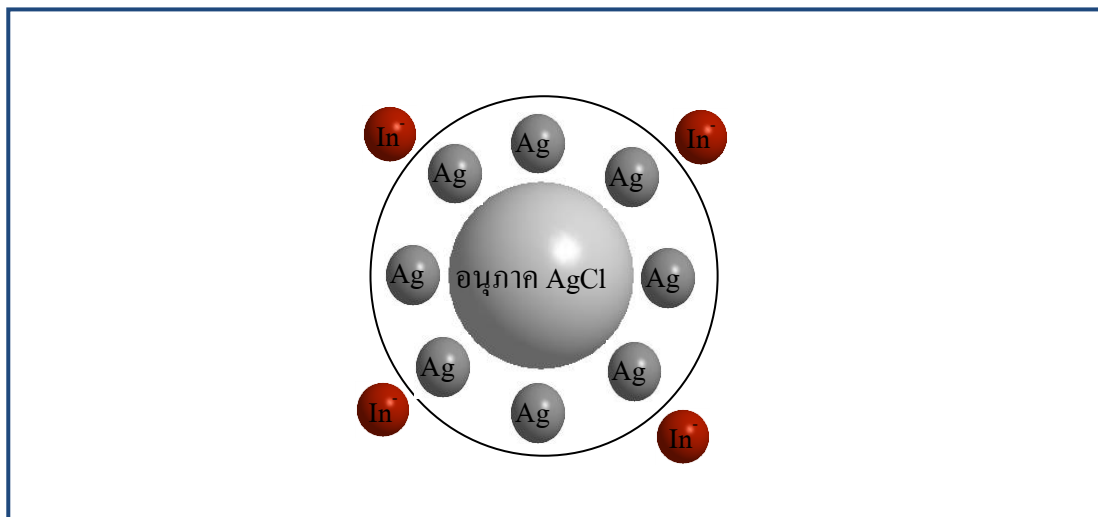
ที่มา : (ดัดแปลงจาก Christian, G. D., 2004, p. 351)

การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ประเภทนี้ที่จุดยุติเกิดจากอินดิเคเตอร์ที่มีประจุลบ ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน เรียกอินดิเคเตอร์ประเภทนี้ว่าอินดิเคเตอร์ดูดซับ เช่น การไทเทรต สารละลายที่มี Cl^- ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 โดยใช้ฟลูออเรสซิน (Fluorescein) เป็นอินดิเคเตอร์ดูดซับ โดยที่จุดก่อนถึงจุดยุติจะเกิดอนุภาคของตะกอนที่มีประจุลบ ซึ่งเกิดจากตะกอน AgCl จะดูดซับ Cl^- ที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลาย โดยดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน ทำให้อนุภาคของตะกอนที่มีประจุลบจะผลักไอออน In^- (In^- คือ ไอออนประจุลบของฟลูออเรสซิน) สารละลายจะมีสีเหลืองปนเขียว แสดงดังรูปที่ 7.4



รูปที่ 7.4 การผลักไอออน In^- ของตะกอน AgCl ที่มีประจุลบเนื่องจากการดูดซับ Cl^-

เมื่อทำการไทเทรตถึงจุดยุติ จะเกิดอนุภาคของตะกอนที่มีประจุบวก เนื่องจากตะกอนของ AgCl จะดูดซับ Ag^+ ที่มาจากสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ไว้ที่ผิวของตะกอน อนุภาคของตะกอนที่มีประจุบวกจะดูดซับไอออน In^- แล้วเกิดเป็นสีชมพูที่ผิวของตะกอน แสดงว่าการไทเทรตถึงจุดยุติแล้ว ในทางตรงกันข้ามหากทำการไทเทรตสารละลาย Ag^+ ด้วยสารละลายมาตรฐาน Cl^- โดยใช้ฟลูออเรสซินเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติจะเกิดจากการเปลี่ยนสีจากสีชมพูเข้มที่เกิดที่ผิวของตะกอนไปเป็นสารละลายสีเหลืองปนเขียว การดูดซับอินดิเคเตอร์ที่ผิวของตะกอน แสดงดังรูปที่ 7.5



รูปที่ 7.5 การดูดซับไอออน In^{3+} ของตะกอน AgCl ที่มีประจุบวกเนื่องจากการดูดซับ Ag^+

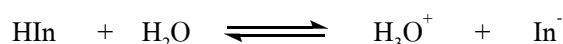
การไทเทรตโดยวิธีของฟานเจนสแตน์ หากต้องการผลที่ชัดเจนมากขึ้น และให้ผลการวิเคราะห์ที่ดีต้องคำนึงถึงสิ่งต่อไปนี้

1. ขนาดของอนุภาค การมองเห็นสีของอินดิเคเตอร์ที่ผิวของอนุภาคจะชัดเจนมากขึ้น ถ้าขนาดของตะกอนที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตนั้นมีขนาดเล็กมากๆ ทั้งนี้เนื่องจากตะกอนที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก และจะสามารถดูดซับประจุลบของอินดิเคเตอร์ได้ดี นอกจากนี้ยังแขวนลอยอยู่ในสารละลายได้ดีกว่าตะกอนที่มีขนาดใหญ่ ในกรณีที่ตะกอนแขวนลอยได้ไม่ดีสามารถแก้ไขโดยการเติมเด็กซ์ทรินลงในสารละลายที่นำมาไทเทรต

2. การดูดซับประจุบวก (Ag^+) หรือประจุลบ (Cl^-) ของตะกอนที่อยู่ในสารละลาย และการดูดซับระหว่างอนุภาคตะกอนที่มีประจุบวกกับประจุลบของอินดิเคเตอร์ จะต้องเกิดได้ดี และมีแรงดูดซับสูง

3. การละลายของอนุภาคของตะกอนที่ดูดซับอินดิเคเตอร์จะต้องละลายได้น้อยกว่าการละลายของ $\text{Ag}^+ \text{In}^{3+}$

4. ค่า pH ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์จะต้องทำการปรับให้เหมาะสม เนื่องจากอินดิเคเตอร์ดูดซับเป็นสารอินทรีย์ และมีสมบัติเป็นกรด-เบส จึงสามารถแตกตัวได้ในน้ำดังปฏิกิริยา



ทิศทางของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย และค่า K_a ของอินดิเคเตอร์ดูดซับ ดังนั้นในการไทเทรตโดยวิธีของฟานเจนสแตน์ จำเป็นต้องเลือกอินดิเคเตอร์ให้เหมาะสมกับค่า pH ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์ เช่น การไทเทรตสารละลาย Cl^- เมื่อใช้ฟลูออเรสซินเป็น

อินดิเคเตอร์ สารละลายควรมีค่า pH อยู่ในช่วง 4-10 และถ้าใช้อีโอซิน (Eosin) เป็นอินดิเคเตอร์ สารละลายที่นำมาวิเคราะห์ Cl^- ควรมี pH ต่ำกว่า 4 เป็นต้น

สรุป

การละลายของเกลือจะขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ ตัวทำละลาย อุณหภูมิขณะที่ละลาย และสภาวะการเกิดไอออน สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาจะเกิดตะกอนได้หรือไม่ สามารถพิจารณาได้จากค่าผลคูณของไอออนและค่าคงที่ผลคูณการละลาย โดยพิจารณาตามกฎของการตกตะกอน และการเลือกตกตะกอน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการละลายได้ของตะกอน โดยมีปัจจัยที่สำคัญมีอยู่หลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิของสารละลาย ชนิดของตัวทำละลาย และ ค่า pH ของสารละลาย

การไทเทรตแบบตกตะกอนเป็นวิธีการที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสาร โดยการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ตะกอนเป็นผลผลิตหลังจากการไทเทรตสารตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐานที่เป็นสารที่ทำให้เกิดตะกอน ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการชั่งน้ำหนักตะกอนที่เกิดขึ้น หรือการหาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ การไทเทรตแบบเกิดตะกอนมีข้อจำกัดหลายประการ ได้แก่ การดูดซับของไอออนที่ใช้เป็นไทเทรนต์ การละลายกลับของตะกอนที่เป็นผลผลิต และ อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมมีจำกัด ลักษณะเส้นโค้งของการไทเทรตช่วงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนอย่างรวดเร็วของการไทเทรตของปฏิกิริยาแบบตกตะกอนและความชันของเส้นโค้งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่นำมาไทเทรตและค่า K_{sp} ของเกลือที่เป็นผลผลิตของการไทเทรต

การไทเทรตแบบตกตะกอนมีวิธีการหาจุดยุติได้ 2 วิธี คือการใช้เครื่องวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปในขณะที่ทำการไทเทรต และการหาจุดยุติด้วยอินดิเคเตอร์ ซึ่งสามารถทำได้ 3 วิธี

1. วิธีของโมธอร์ เป็นวิธีการไทเทรตเพื่อหาปริมาณ Cl^- ด้วยการไทเทรตสารตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐาน Ag^+ และใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ สารละลาย Ag^+ ที่มากเกินไป จะเข้าทำปฏิกิริยากับ CrO_4^{2-} แล้วให้ตะกอนสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 โดยควรเตรียมสารละลายตัวอย่างให้เป็นกลางหรือเป็นเบสเล็กน้อยโดยให้มี pH อยู่ระหว่าง 7-10

2. วิธีของไวลฮาร์ด เป็นวิธีการไทเทรตเพื่อหาปริมาณ Ag^+ ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN และใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ SCN^- จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} แล้วให้ผลผลิตเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ที่มีสีแดง โดยควรทำการไทเทรตในสารละลายที่เป็นกรด

3. วิธีของฟาเจนส์ หรือวิธีแอดซอร์พชันอินดิเคเตอร์ เป็นวิธีการไทเทรตที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่างๆ ด้วยสารละลายมาตรฐานที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนที่นำมาวิเคราะห์แล้ว เกิดเป็นตะกอน ที่จุดสมมูลอินดิเคเตอร์จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์

คำถามท้ายบท

- ค่า K_{sp} ของ $AgCl$ เท่ากับ 1.8×10^{-10} ในสารละลายอิ่มตัวของ $AgCl$ จงหาว่าความเข้มข้นของ Ag^+ เป็นเท่าใด เมื่อมีความเข้มข้น Cl^- เท่ากับ 0.02 โมล/ลิตร
- การวิเคราะห์สารละลาย $PbBr_2$ พบว่ามีปริมาณ Pb^{2+} เท่ากับ 0.012 โมล/ลิตร และ Br^- เท่ากับ 0.024 โมล/ลิตร สารละลาย $PbBr_2$ นี้เป็นสารละลายอิ่มตัว อิ่มตัวยังขาด หรือ ไม่อิ่มตัว กำหนดให้ ค่า K_{sp} ของ $PbBr_2$ เท่ากับ 4.6×10^{-6}
- จงคำนวณหาความแรงของไอออนของสารละลาย $Pb(NO_3)_2$ ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร และ $CuSO_4$ ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร
- ให้อธิบายถึงวิธีการตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบตกตะกอนสามารถทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
- จงบอกถึงปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะเส้นโค้งของการไทเทรตแบบตกตะกอน
- จงอธิบายการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยวิธีฟาเจนส์ตามประเด็นต่อไปนี้
 - หลักการของการไทเทรตแบบตกตะกอนโดยวิธีฟาเจนส์
 - ผลของ pH ต่อการไทเทรต
 - การเกิดสีของอินดิเคเตอร์
 - ชนิดของสารตัวอย่างและความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการทดลอง
- คุณสมบัติของอินดิเคเตอร์และตะกอนที่เหมาะสมในการไทเทรตแบบตกตะกอน ควรเป็นอย่างไร
- สารตัวอย่างหนัก 2.4998 กรัม เมื่อนำมาเตรียมเป็นสารละลายปริมาตร 500 มิลลิลิตร จงคำนวณหาร้อยละของปริมาณ คลอไรด์ในสารละลายในสารตัวอย่างเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ ดังต่อไปนี้
 - ใช้สารตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $AgNO_3$ เข้มข้น 0.105 โมล/ลิตร จำนวน 25.35 มิลลิลิตร โดยวิธีของ โมอร์ โดยแบลงค์ของการไทเทรตเท่ากับ 0.09 มิลลิลิตร
 - ใช้สารตัวอย่าง 35 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยาพอดีกับ $AgNO_3$ เข้มข้น 0.105 โมล/ลิตร จำนวน 42.50 มิลลิลิตร โดยวิธีของฟาเจนส์

- 8.3 เติม AgNO_3 เข้มข้น 0.080 โมล/ลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร ลงในสารตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร ไทเทรต Ag^+ ที่มากเกินไปด้วยสารละลาย NaSCN เข้มข้น 0.055 โมล/ลิตร ปรากฏว่าใช้ SCN^- ไปเท่ากับ 10.09 มิลลิลิตร
9. การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีโวลฮาร์ดเหตุใดจึงมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มากกว่าวิเคราะห์หาปริมาณโบรไมด์ และไอโอไดด์ ด้วยวิธีเดียวกัน
10. เมื่อเติม H_2S ลงในสารละลายที่เป็นกรดของ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร และ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร จงหาว่าตะกอน ซัลไฟด์ของโลหะใดจะตกตะกอนก่อนและไอออนของโลหะนั้นเหลืออยู่ในสารละลายเท่าใด ไอออนของโลหะตัวที่สองจึงจะเริ่มตกตะกอน



เอกสารอ้างอิง

Brian, M. T. (2013). **Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria**. United States: John Wiley & Sons, Inc.

Christian, G. D. (2004). **Analytical Chemistry** 6th edition. United States: John Wiley & Sons, Inc.

Daniel, C. H. (2007). **Quantitative Chemistry Analysis** 7th edition. New York : W.H. Freeman and Company.

Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry** 1st edition. North America: McGraw-Hill.

Kenkel, J. V. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians** 3rd edition. United States: CRC Press LLC.

Pietrzyk, D. J., Frank, C. W. (1979). **Analytical Chemistry** 2nd edition. United States : Academic press.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S.R. (2013). **Fundamentals of Analytical Chemistry** 9th edition. United States : Cengage Learning Brooks/Cole.