

**วิธีโพเทนทิอเมตริก**  
**Potentiometric method**

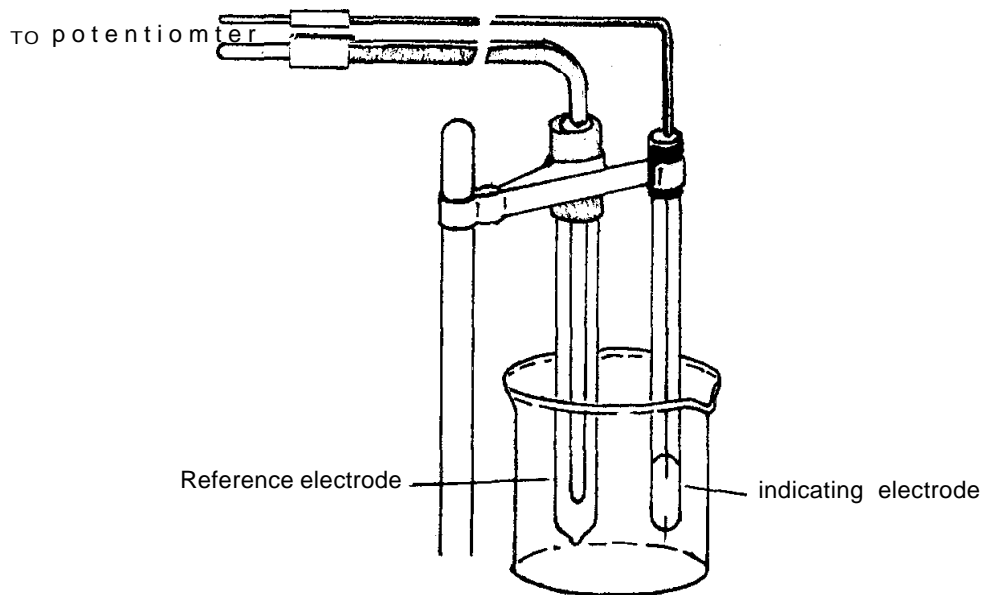
CH 334 (H)

## บทที่ 5

### วิธีโพเทนทิโอเมตริก (Potentiometric Method)

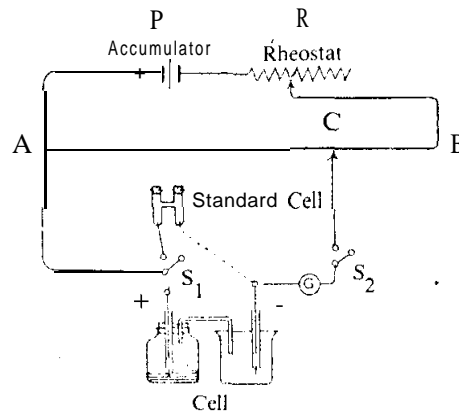
#### หลักการ (Principle)

วิธีโพเทนทิโอเมตริก คือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบขึ้นเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกัลวานิกเซลล์ ภายในเซลล์ประกอบด้วยขั้ว 2 ชนิด ชนิดหนึ่งคือขั้วอ้างอิง (reference electrode) โดยปกติใช้ SCE และอีกขั้วหนึ่งคือขั้วชี้บอก (indicator electrode) ซึ่งเป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น ใช้กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) เป็นขั้วชี้บอกเมื่อมีการวัดนั้นเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน ต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเข้ากับเครื่องมือที่ใช้วัดความต่างศักย์ที่เรียกว่า โพเทนทิโอมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดศักย์ไฟฟ้า

โพเทนทิโอมิเตอร์ที่ทำหน้าที่วัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นั้นจะวัดค่าได้ถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับเซลล์มาตรฐาน (Standard cell) ที่นำมาใช้เทียบค่ากับเสกัลในการอ่านค่า เราไม่สามารถอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ได้โดยตรงเพราะหลักการในการทำงานของเครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์ อยู่ที่การปรับความต้านทานของเครื่องมือจนกระทั่งกระแสที่ได้จาก power supply มีค่าเท่ากับกระแสที่มาจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ทำการวิเคราะห์ ความต้านทานที่ปรับได้จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ เมื่อความเข้าใจให้พิจารณาแผนภาพของการทำงานของเครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์ ดังนี้



รูปที่ 5.2 แผนภาพวงจรการทำงาน of เครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์

- P คือแบตเตอรี่ หรือ Power supply
- R คือ Rheostat ที่สามารถปรับความต้านทานได้
- AB คือ ขดลวดต้านทานที่สามารถปรับได้ตามความยาว
- G คือ กัลวานอมิเตอร์
- $S_1$  และ  $S_2$  คือสวิตช์ไฟฟ้าสำหรับปิดวงจร
- ความต้านทาน  $R_{AC}$  จะแปรผันโดยตรงกับความยาว

$$\therefore R_{AC} = k AC \quad \dots \dots (5.1)$$

หรือ  $R_{AB} = k AB$

เมื่อกระแส  $I$  ที่ผ่านออกมาจากแบตเตอรี่  $P$  มายังลวดความต้านทาน  $AB$  ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับกระแสคูณกับความต้านทาน

$$\therefore E_{AB} = IR_{AB} \quad \dots\dots (5.2)$$

แทน (5.1) ลงใน (5.2)

$$E_{AB} = IR_{AB} = kIAB \quad \dots\dots (5.3)$$

ถ้ามีการปรับความต้านทาน  $AB$  ให้อยู่ที่ตำแหน่ง  $C$  ศักย์ไฟฟ้าที่ได้คือ  $E_{AC}$

$$\therefore E_{AC} = IR_{AC} = kIAC \quad \dots\dots (5.4)$$

สมการ (5.3) หารด้วยสมการ (5.4) จะได้ว่า

$$\frac{E_{AB}}{E_{AC}} = \frac{kIAB}{kIAC} = \frac{AB}{AC} \quad \dots\dots (5.5)$$

จาก (5.5) ย้ายข้าง

$$E_{AC} = E_{AB} \cdot \frac{AC}{AB} \quad \dots\dots (5.6)$$

ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์มาตรฐาน  $E_S$  มีค่าเท่ากับ  $E_{AC}$  จะปรากฏว่าไม่มีกระแสไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ หรือถ้าเปิดสวิตช์  $s_1$  ไปที่เซลล์ที่ไม่ทราบค่า (unknown cell) ถ้า  $E_{unk}$  เท่ากับ  $E_{AC}$  ก็จะไม่มีการไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์เช่นกัน เมื่อความต้านทาน  $AC$  แทนได้ด้วยความยาวที่สามารถแบ่งสเกลได้ เพื่อให้สเกลที่อ่านได้เป็นค่าที่เทียบได้กับค่า ศักย์ไฟฟ้าควรเทียบสเกลกับเซลล์มาตรฐานก่อน ก่อนที่จะวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่า นั่นคือวิธีการดำเนินการทำได้โดยเปิดสวิตช์  $s_1$  ไปที่เซลล์มาตรฐาน และตั้งความยาว  $AC$  ให้อ่านค่าได้เท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐาน หลังจากนั้นให้ปรับความต้านทาน  $R$  (Rheostat) จนกระทั่งไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ แสดงว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานจะมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของกระแสที่ออกจากแบตเตอรี่ แล้วผ่านความต้านทาน  $AC_S$  (ซึ่ง  $AC_S$  ได้ตั้งไว้ที่ความยาวที่เท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานนั่นเอง)

$$\therefore E_S = E_{AC_S} = AC_S \quad \dots\dots (5.7)$$

หลังจากนั้นให้ความต้านทาน R (Rheostat) คงที่แล้วเปิดสวิตช์  $s_1$  ไปที่เซลล์ที่ไม่ทราบค่า แล้วปรับความต้านทาน AC ให้เป็น  $AC_x$  จนกระทั่งไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ แสดงว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของกระแสที่ผ่านความต้านทาน  $AC_x$  ซึ่งความยาว  $AC_x$  ก็คือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่านั่นเอง

$$E_x = E_{AC_x} = AC_x \quad \dots\dots(5.8)$$

$$(5.7) \div (5.8)$$

$$\frac{E_s}{E_x} = \frac{AC_s}{AC_x} \quad \dots\dots(5.9)$$

$$E_x = E_s \cdot \frac{AC_x}{AC_s} \quad \dots\dots(5.10)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ (ทั้ง  $E_s$  และ  $E_x$ ) ตามทฤษฎีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากขั้วอ้างอิง, ขั้วชี้บอก และศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย (liquid junction potential)

$$E_{cell} = (E_{ref} - E_{ind}) + E_j \quad \dots\dots(5.11)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว  $E_{ref}$  และ  $E_{ind}$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นซึ่งเป็นไปตามสมการของเนินส์ (Nernst's equation) โดยปกติขั้วอ้างอิงที่ใช้คือขั้วของ Saturated Calomel Electrode ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรก็ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอก เพราะศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย ( $E_j$ ) มีค่าคงที่ ขั้วชี้บอกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่าไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ reacting ion ตามสมการของเนินส์

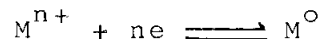
$$E_{ind} = E_{ind}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad \dots\dots(5.12)$$

เมื่อ  $E_{ref}$ ,  $E_j$  และ  $E_{ind}^{\circ}$  มีค่าคงที่แสดงว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าดังนี้

$$E_{cell} = Q + \frac{2.302 RT}{nF} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad \dots\dots(5.13)$$

$$Q = E_{ref} - E_{ind}^{\circ} + E_j$$

โดยปกติค่า  $[A_{red}]$  จะเป็น internal solution ในขั้วที่บอกหรือไม่ก็คือโลหะซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็ง เพราะเกิดปฏิกิริยา



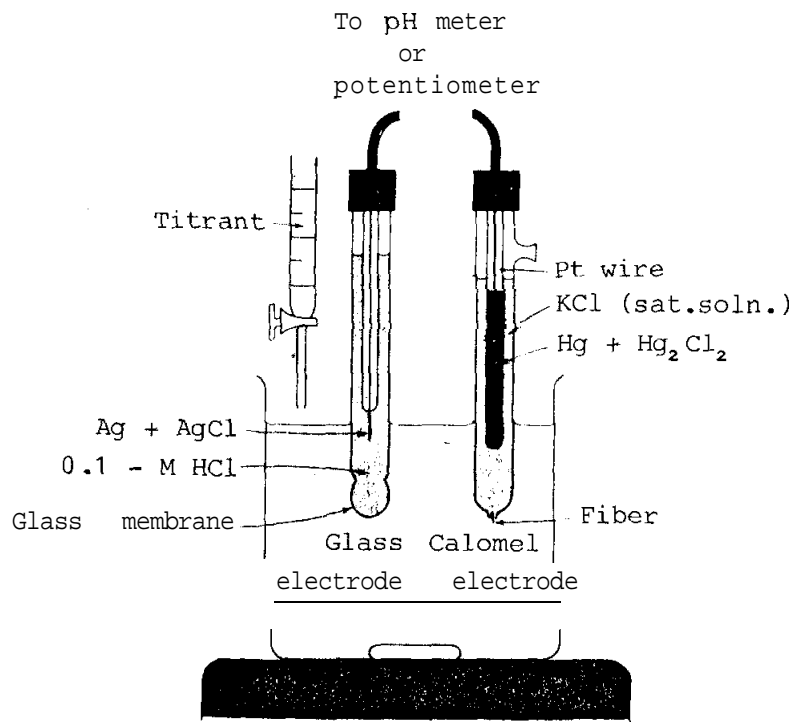
ดังนั้นค่า  $A_{red}$  จะมีค่าคงที่

$$E_{cell} = k + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{[A_{ox}]} \dots \dots (5.14)$$

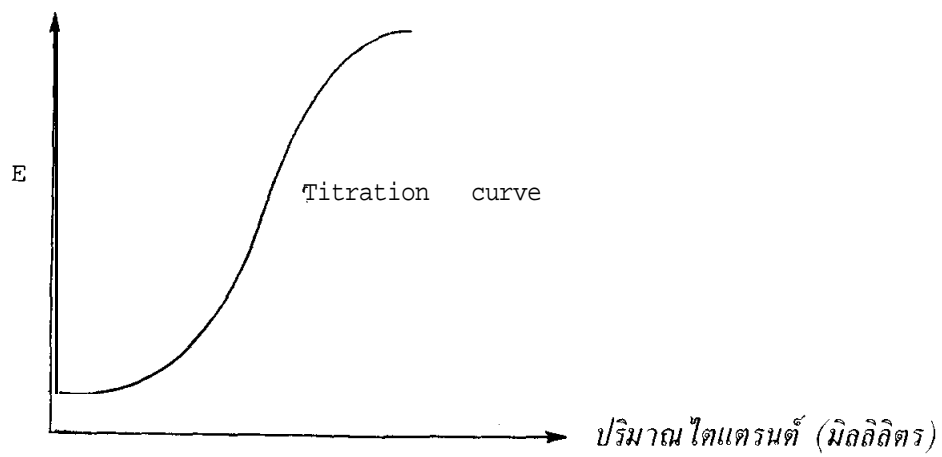
$$= k + 0.0591 pA_{ox} \dots \dots (5.15)$$

จากสมการที่ (5.14) และ (5.15) แสดงให้เห็นว่าเราสามารถหาความเข้มข้นของ  $A_{ox}$  ได้ ถ้าทราบว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ และค่าคงที่  $k$  ค่า  $k$  เป็นค่าคงที่ที่สามารถหาได้จากการทดลองโดยการทำการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน เมื่อทราบค่า  $E_{cell}$  และ  $[A_{ox}]$  ก็สามารรถคำนวณค่า  $k$  ได้ เมื่อนำสารละลายที่ไม่ทราบค่ามาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะทำให้คำนวณหาค่า  $[A_{ox}]$  ได้โดยใช้ค่า  $k$  ที่หาได้จากสารละลายมาตรฐาน วิธีการนี้เรียกว่า Direct potentiometry

การนำเอาวิธีของโพเทนทิโอเมตริกมาใช้ควบคู่กับวิธีการไตเตรด เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายเรียกว่า Potentiometric titration ทำได้โดยการใช้สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาความเข้มข้นต่อเข้าเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี และวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ (ดังแสดงในรูปที่ 5.3) สารที่นำมาวิเคราะห์ต้องมีคุณสมบัติที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารละลายอีกชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นไตเตรนต์ได้ เมื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในช่วงที่เติมไตเตรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน จะได้ข้อมูลที่สามารถนำมาสร้างกราฟได้ซึ่งเรียกว่าไตเตรชันเคอร์ฟ (titration curve) โดยการเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (แกน Y) กับปริมาณไตเตรนต์ (แกน X)



รูปที่ 5.3 ลักษณะการต่อเครื่องมือเพื่อทำ Potentiometric titration



รูปที่ 5.4 แสดงไทเตรชันเคอร์ฟ

ในกรณีที่วัดความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน  $[H_3O^+]$  จะใช้ขั้วชี้บอกเป็นกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) เครื่องมือที่ใช้วัดศักย์ไฟฟ้าคือโพเทนทิโอเมตอร์นั่นเอง แต่เพิ่มสเกลขึ้นมาอีก 1 สเกล ซึ่งเป็นสเกลที่อ่านค่าได้ตั้งแต่ 0 - 14 ค่าที่อ่านได้เป็น pH ดังนั้นเครื่องมือนี้จึงมีชื่อเรียกใหม่ว่า pH meter การสร้างไตเตรชันเคอร์ฟ ทำได้โดยการเขียนกราฟโดยให้ค่า pH เป็นแกน Y และปริมาณของไตเตรนต์เป็นแกน X เช่นกัน

วิธีการของโพเทนทิโอเมตริกสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาของการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตร (Volumetric reaction) ทุกปฏิกิริยา หลักการดำเนินการและวิธีทดลองจะเหมือนกันหมด ต่างกันที่การเลือกใช้ขั้วชี้บอกให้ถูกต้องกับชนิดของปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นเท่านั้น สำหรับวิธีการของโพเทนทิโอเมตริกไตเตรชันสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาทั้ง 4 ปฏิกิริยาเช่นเดียวกันกับวิธีการของการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตร คือ

1. Acid Base reaction
2. Precipitation reaction
3. Complex formation reaction
4. Redox reaction

**การหาจุดยุติจากไตเตรชันเคอร์ฟ** ในการทำโพเทนทิโอเมตริกไตเตรชันเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสารที่ไม่ทราบค่า นั้นสิ่งที่สำคัญที่สุดคือการหาจุดยุติจากเคอร์ฟที่ได้ซึ่งจะทำให้หาปริมาณของไตเตรนต์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายนั้น ๆ ได้ การหาจุดยุติจากไตเตรชันเคอร์ฟ ทำได้ 3 วิธี กล่าวคือ

1. **หาจากไตเตรชันเคอร์ฟ** พิจารณาจากเคอร์ฟที่ได้โดยการสร้างรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าล้อมบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าหรือค่า pH อย่างมาก

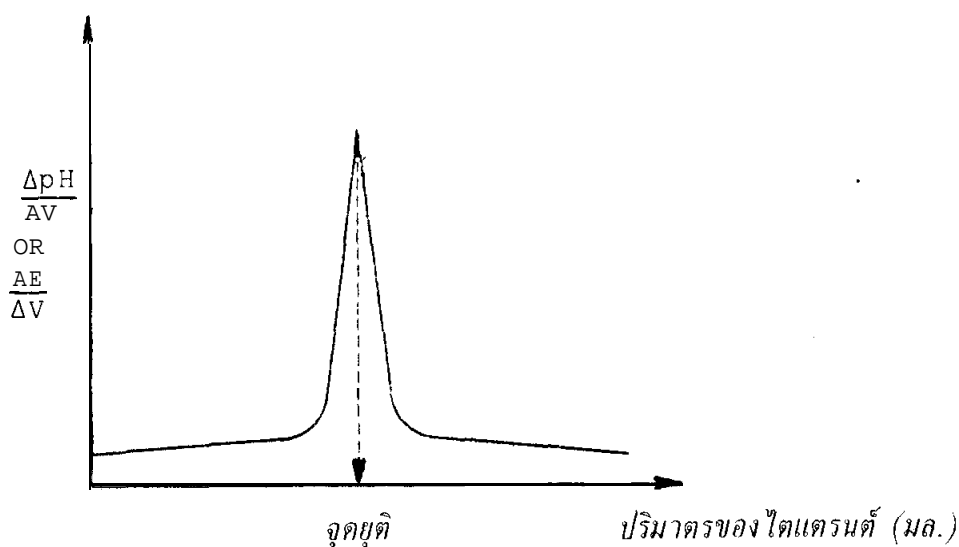




วิธีนี้เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า pH อย่างมาก ที่จุดสมมูล ในกรณีที่การทดลองต้องการให้ผลของการหาจุดยุติทำได้ถูกต้องและแน่นอนกว่า ควรหาจากการสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งแรก (first derivative) หรือกราฟของอนุพันธ์ ครั้งที่สอง (second derivative)

### 2) การสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งแรก (first derivative)

การคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าหรือ pH ต่อ 1 หน่วยของการเปลี่ยนแปลง ปริมาตร ( $\Delta E / \Delta V$  หรือ  $\Delta pH / \Delta V$ ) คือการหาค่าอนุพันธ์แรกที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาการ ดีเตรต จะมีค่า  $\Delta E / \Delta V$  สูงที่สุด ดังนั้นเมื่อสร้างกราฟโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า  $\Delta E / \Delta V$  เป็น แกน Y กับปริมาณของไทเตรนต์ที่ใช้ในการดีเตรตเป็นแกน X จะได้กราฟ

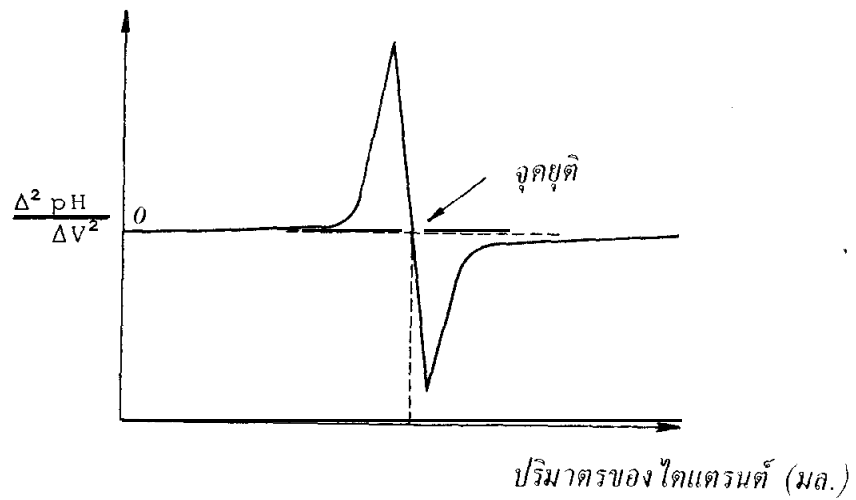


รูปที่ 5.6 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งแรก

จุดยุติคือจุดที่มีค่า  $\Delta E / \Delta V$  มากที่สุด

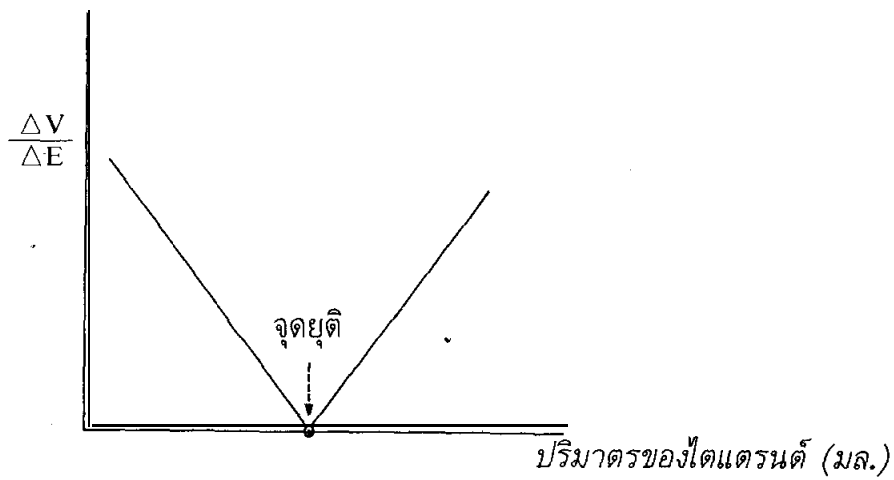
### 3) การสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งที่ 2 (second derivative)

เมื่อทำการคำนวณหาความแตกต่างของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเทียบกับการเปลี่ยนแปลง ปริมาตรอีกครั้งหนึ่ง ( $\Delta^2 E / \Delta V^2$  หรือ  $\Delta^2 pH / \Delta V^2$ ) หรือเรียกว่าการทำอนุพันธ์ครั้งที่ 2 จุดยุติคือจุดที่มีค่า  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  เป็น 0 ดังแสดงในรูปที่ 5.7



รูปที่ 5.7 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2

4. การสร้างกราฟโดยวิธีแกรนพลอต (Gran's Plot) คือการสร้างกราฟโดยการพลอตระหว่างเศษส่วนกลับของอนุพันธ์ครั้งแรก ( $\Delta V/\Delta E$ ) เมื่อเทียบกับปริมาณไทเตรนต์ที่เติม ลักษณะกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง 2 เส้นที่มีความชันต่างกัันตัดกัน จุดตัดของเส้นตรงทั้งสองคือจุดยุติ ดังแสดงในรูป



ตัวอย่าง ในการทำโพเทนทิโอเมตริกไทเทรชัน ข้อมูลที่จะนำมาคำนวณหาอนุพันธ์ครั้งแรก และครั้งที่ 2 จะเป็นข้อมูลตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลเท่านั้น ไม่จำเป็นต้องนำการติเตตรงทั้งหมดมาคำนวณ ตัวอย่างข้อมูลข้างล่างนี้เป็นผลของการติเตตรงตรงช่วงใกล้ ๆ จุดยุติซึ่งมีวิธีการทำคำนวณหาอนุพันธ์ครั้งแรก และครั้งที่สองดังนี้

$V, \text{ ml}$	$E_{vs \text{ ref} V}$	$\Delta E$	$\Delta V$	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E$	$\Delta V^2$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
35.45	0.630						
35.50	0.650	0.020	0.05	0.4	+0.010	0.050	+0.2
35.55	0.680	0.030	0.05	0.6	+0.040	0.050	+0.8
35.60	0.750	0.070	0.05	1.4	-0.010	0.050	-0.2
35.65	0.810	0.060	0.05	1.2	-0.030	0.050	-0.6
35.70	0.840	0.030	0.05	0.6	-0.010	0.050	-0.2
35.75	0.860	0.020	0.05	0.4			

การคำนวณค่า  $\Delta E$  คำนวณได้โดยนำค่า  $E$  ค่าที่ 2 ลบค่าที่ 1 และค่าที่ 3 ลบค่าที่ 2..... จนถึงค่าที่  $n$  ลบค่าที่  $n - 1$

ค่า  $\Delta V$  คือช่วงที่เติมไทเทรนต์ลงไปแต่ละครั้ง (แต่ละช่วงควรมีปริมาตรเท่ากันโดยตลอดเพื่อสะดวกในการคำนวณ) ในกรณีนี้เติมไทเทรนต์ลงไปครั้งละ 0.05 มล. ดังนั้น  $\Delta V$  จึงมีค่าเท่ากับ 0.05 มล. (ซึ่งมาจากค่า 35.50 - 35.45 และในทำนองเดียวกัน)  $\Delta E/\Delta V$  คำนวณจากการนำค่า  $\Delta E$  หารด้วย  $\Delta V$

$\Delta^2 E$  คำนวณได้จากการนำ  $\Delta E$  ครั้งที่ 2 ลบด้วย  $\Delta E$  ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 3 ลบครั้งที่ 2 ไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งได้ข้อมูลครบ

$\Delta V^2$  คือค่า 0.05 นั้นเอง ซึ่งพิจารณาได้ว่าค่า  $\Delta V^2$  มาจากการนำค่า 35.525 - 35.475, 35.575 - 35.525 ..... จุดกึ่งกลางระหว่าง 35.45 กับ 35.50 คือ 35.475 และจุดกึ่งกลางของ 35.50 กับ 35.55 คือ 35.525 เป็นต้น

การคำนวณ  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  สามารถทำได้ 2 แบบ คือ

ก. ใช้ผลต่างระหว่าง  $\Delta E / \Delta V$  แต่ละค่าทำคำนวณได้เลย เช่น 0.60 - 0.40 และ 1.40 - 0.60 เป็นต้น

ข. ใช้ค่า  $\Delta^2 E$  ในคอลัมน์ที่ 6 หารด้วย  $\Delta V^2$  ในคอลัมน์ที่ 7 เช่น  $10.010 / 0.50 = 0.20$  เป็นต้น

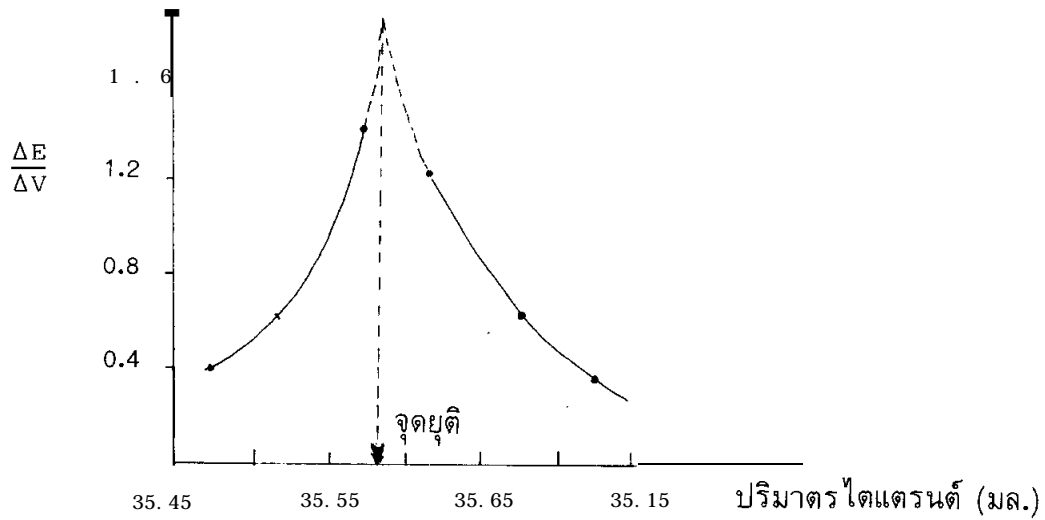
เมื่อคำนวณหาค่าอนุพันธ์ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ได้แล้ว นำมาสร้างกราฟโดยการเขียนกราฟระหว่าง  $\Delta E / \Delta V$  หรือ  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  กับปริมาตรของไตเตรนต์ โดยปริมาณของไตเตรนต์ที่จะใช้นำมาเขียนกราฟกับค่าทั้งสองต้องให้เป็นค่าที่สัมพันธ์กัน ดังแสดงเป็นตารางได้ดังนี้

ปริมาตรไตเตรนต์ที่ใช้ (แกน x)	35.475	35.525	35.575	35.625	35.675	36.125
$\Delta E / \Delta V$ (แกน y)	0.40	0.60	1.40	1.20	0.60	0.40

ปริมาตรไตเตรนต์ที่ใช้ (แกน x)	35.50	35.55	35.60	35.65	35.70
$\Delta^2 E / \Delta V^2$ (แกน y)	+0.20	+0.80	-0.20	-0.60	-0.20

## การสร้างกราฟ

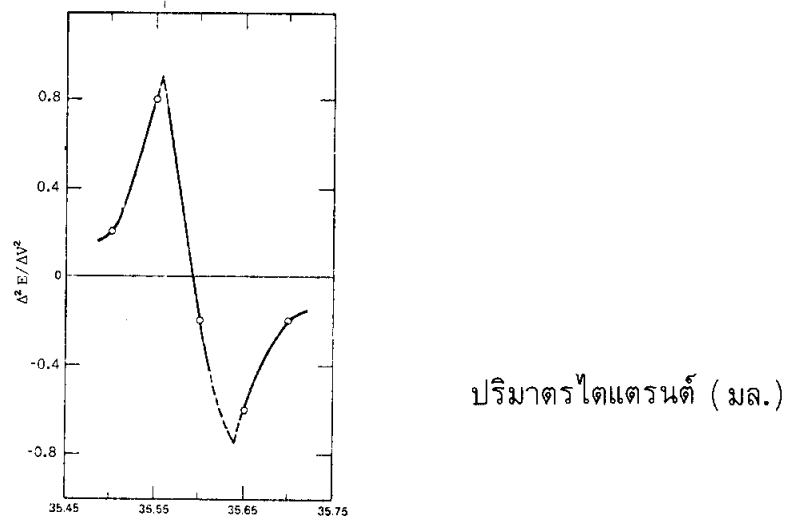
(1) อนุพันธ์ครั้งแรก  $\Delta E / \Delta V$  V.S. ปริมาตรไตเตรนต์



รูปที่ 5.8 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งแรก

การวาดกราฟต้องให้สมมาตร (symmetry) จุดสูงสุดจุดแรกอาจไม่ใช่จุดยุติก็ได้ ต้องมีการต่อเคอร์ฟขึ้นไปให้ได้ลักษณะเคอร์ฟที่สมมาตร จุดยุติคือจุดที่สูงที่สุดของเคอร์ฟ

(2) อนุพันธ์ครั้งที่ 2  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  V.S. ปริมาตรไตเตรนต์



รูปที่ 5.9 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2

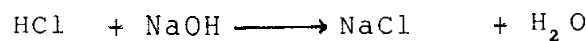
## การทดลองที่ 5.1

### วิธีโพเทนทีโอเมตริกไทเทรชันของปฏิกิริยา กรด-เบส

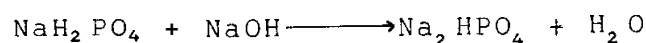
- หาความเข้มข้นของสารละลาย HCl
- หาปริมาณสารผสมระหว่าง HCl และ  $H_3PO_4$
- หาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $H_3PO_4$  (dissociation constant  $K_1$ ,  $K_2$  และ  $K_3$ )
- หาความเข้มข้นของกรดน้ำส้มที่ใช้ทำน้ำส้มพริกตอง และค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดน้ำส้ม

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

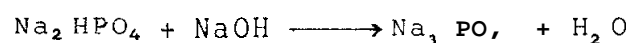
ในการไตเตรตสารผสมระหว่าง HCl,  $H_3PO_4$  และ  $NaH_2PO_4$  พบว่า HCl เป็นกรดแก่ ดังนั้นสามารถถูกไตเตรตด้วยเบส NaOH ได้ก่อน เมื่อ HCl ถูกไตเตรตยังไม่หมดโปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวครั้งแรกของ  $H_3PO_4$  ( $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ) จะสามารถถูกไตเตรตด้วย ดังนั้นจุดสมมูลจุดแรกจึงเป็นการไตเตรตระหว่างโปรตอนของ HCl กับโปรตอนที่มาจากการแตกตัวครั้งแรกของ  $H_3PO_4$



การไตเตรตช่วงต่อไปเป็นการไตเตรตโปรตอนที่มาจากการแตกตัวครั้งที่ 2 ของกรด  $H_3PO_4$



จุดสมมูลของการไตเตรตนี้ยังคงสามารถหาได้จากไตเตรชันเคอร์ฟ สำหรับการไตเตรตโปรตอนที่ได้มาจากการแตกตัวครั้งที่ 3 ไม่สามารถหาจุดยุติจากไตเตรชันเคอร์ฟได้ ทั้งนี้เนื่องจากค่าคงที่ของการแตกตัวครั้งที่ 3 ( $K_3$ ) มีค่าน้อยมากเท่ากับ  $4.8 \times 10^{-13}$



จากการไตเตรตสารละลายผสมของ HCl กับ  $H_3PO_4$  ด้วยสารละลายมาตรฐานทศนิยม NaOH แล้วใช้เครื่องมือพีเอชมิเตอร์วัดค่า pH ทุก ๆ ขณะที่เติมไตเตรนต์ในช่วงปริมาตรที่เท่ากัน แล้วนำข้อมูลมาสร้างไตเตรชันเคอร์ฟจะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณของ HCl และ  $H_3PO_4$  ในสารละลายผสมของ HCl กับ  $H_3PO_4$  ได้

การไตเตรตสารละลาย  $H_3PO_4$  ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH จะทำให้สามารถคำนวณหาค่า  $K_1$ ,  $K_2$  และ  $K_3$  จากไตเตรชันเคอร์ฟได้ โดยพิจารณาหาจุดกึ่งกลางของการไตเตรต (midpoint) เมื่อทำการไตเตรตไปครึ่งหนึ่งพอดี ปริมาตรของ  $H_3PO_4$  ที่เหลืออยู่เมื่อทำการไตเตรตไปได้ครึ่งหนึ่งจะเป็นครึ่งหนึ่งของที่มีอยู่เริ่มต้น และปริมาตรของ  $H_2PO_4^-$  ที่เกิดขึ้นจะเป็นครึ่งหนึ่งของ  $H_3PO_4$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นเช่นกัน

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad & [H_3PO_4] = [H_2PO_4^-] \\ & H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \\ K_1 = & \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \dots\dots (5.16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า} \quad & [H_3PO_4] = [H_2PO_4^-] \\ \therefore K_1 & = [H_3O^+] \\ \text{หรือ} \quad & pK_1 = pH \quad (\because -\log [H_3O^+] = pH) \end{aligned}$$

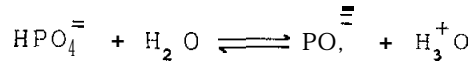
จากไตเตรชันเคอร์ฟสามารถอ่านค่า pH เมื่อทำการไตเตรตไปได้ครึ่งหนึ่ง ค่า pH ที่อ่านได้ก็คือ  $pK_1$  สามารถคำนวณหาค่า  $K_1$  ได้ โดยการใช้ Anti - log

ในทำนองเดียวกัน ค่า  $K_2$  ก็สามารถคำนวณได้จาก pH ของจุดกึ่งกลางของการไตเตรตจุดสมมูลครั้งที่ 2

$$\text{ที่} \quad pK_2 = pH \text{ จุดกึ่งกลางของการไตเตรตจุดสมมูลครั้งที่ 2}$$

สำหรับการคำนวณหาค่า  $K_3$  ไม่สามารถใช้จุดกึ่งกลางของการไตเตรตจุดสมมูลครั้งที่ 3 ได้ เพราะจากไตเตรชันเคอร์ฟไม่สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่ 3 ได้



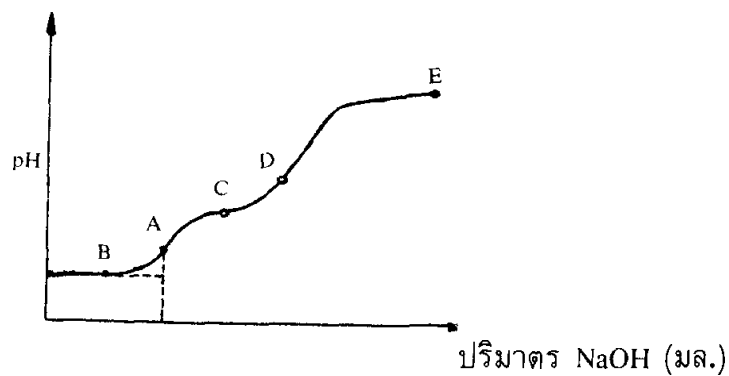


$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \dots\dots (5.17)$$

การคำนวณสามารถใช้จุดใด ๆ บนเคอร์ฟของการไตเตรตที่เกินจุดสมมูลครั้งที่ 2 แล้ว พยายามหาค่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  และ  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  ณ จุดนั้นให้ได้ แล้วนำมาแทนค่าในสมการ (5.17)

กำหนดให้ D เป็นจุดสมมูลครั้งที่ 2 และ E คือจุดใด ๆ ที่อยู่บนเคอร์ฟหลังจุดสมมูลครั้งที่ 2 ดังนั้นสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[\text{OH}^-]$  ที่เติมเกินจากจุดสมมูลครั้งที่ 2 ได้

$$[\text{OH}^-]_{\text{ladded}} = \frac{\text{ปริมาตร NaOH ที่ } (D - E) \times N}{\text{ปริมาตรที่ E}}$$

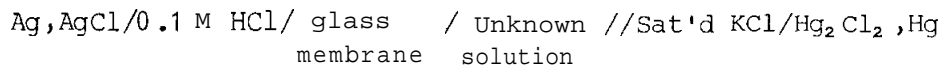


รูปที่ 5.10 การไตเตรต  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ด้วย NaOH

แต่จริง ๆ แล้ว ความเข้มข้นของ  $[\text{OH}^-]$  ที่จุด E เราสามารถอ่านได้จากเคอร์ฟที่จุด E ซึ่งจะได้เป็นค่า pH จากนั้นคำนวณย้อนกลับมาเป็นค่า  $[\text{OH}^-]_{\text{pH}}$  ดังนั้นสามารถคำนวณหาความแตกต่างระหว่าง  $\text{OH}^-$  ที่เติมเกินจุดสมมูลครั้งที่ 2 กับ  $\text{OH}^-$  ที่อ่านได้จากเคอร์ฟ ( $[\text{OH}^-]_{\text{added}} - [\text{OH}^-]_{\text{pH}}$ )  $\text{OH}^-$  ที่แตกต่างนี้ ก็คือค่าที่ใช้ในการเปลี่ยน  $\text{HPO}_4^{2-}$  ไปเป็น  $\text{PO}_4^{3-}$  นั่นเอง ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า  $\text{HPO}_4^{2-}$  และ  $\text{PO}_4^{3-}$  แต่ละค่าได้ จากนั้นแทนค่าในสมการ (5.17) เราก็สามารถคำนวณหาค่า  $K_3$  ได้

ขั้วที่ใช้ในการวัด pH คือกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) ที่ผลิตขึ้นมาเป็นขั้วรวม (combination electrode) โดยให้ไวต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน  $[H^+]$  ขั้วอ้างอิงที่อยู่ในขั้วรวม คือขั้วมาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, S.C.E.) รอยต่อระหว่างสารละลายภายในกลาสอิเล็กโทรดกับสารละลายภายนอกเป็นกลาสเมมเบรน (glass membrane) ที่ทำด้วยแก้วชนิดพิเศษที่ยอมให้โปรตอนผ่านได้ แต่อิออนตัวอื่นไม่สามารถผ่านได้

แผนภาพของเซลล์สำหรับวัด pH ของสารละลายมีดังนี้



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} + E_j - E_{\text{Ag}} - E_G$$

เมื่อ  $E_G$  คือศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่กลาสเมมเบรน ซึ่ง

$$\begin{aligned} E_G &= E_G^{\circ} + 0.059 \log [H^+] \\ &= E_G^{\circ} - 0.059 \text{ pH} \end{aligned}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของ  $E_{\text{SCE}}$ ,  $E_j$  และ  $E_{\text{Ag}}$  เป็นค่าคงที่

$$\therefore E_{\text{cell}} = k + 0.059 \text{ pH (ที่ 25 องศาเซลเซียส)}$$

$E_{\text{cell}}$  ที่วัดได้โดยปกติจะแปรผันโดยตรงกับค่า pH การที่จะวัดค่า pH ของสารละลายได้ถูกต้องหรือไม่เพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่นำมาใช้ เมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH = 7 มาวัด ควรปรับความต้านทาน Rheostat ของเครื่องพีเอชมิเตอร์ให้อ่านค่า pH ได้เท่ากับ 7 เสียก่อน ก่อนที่จะทำการวัดค่า pH ของสารละลายเรียกว่าทำการ standardize เครื่องมือ

ประโยชน์ในการใช้เครื่องพีเอชมิเตอร์ในการวัดสารละลายมีดังนี้คือ

1. ง่ายและสะดวกต่อการใช้ ค่าที่อ่านได้คือค่า pH โดยตรง
2. ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไม่ขึ้นอยู่กับตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ นอกจากโปรตอน
3. ค่าที่วัดได้จะคงที่อย่างรวดเร็ว และอ่านได้สะดวก
4. สามารถใช้ได้กับปริมาณสารตัวอย่างน้อย ๆ
5. สามารถนำมาปรับปรุงใช้กับเครื่องบันทึก (recorder) บันทึกออกมาเป็นดิเทรชัน

เคอร์ฟได้

### ข้อควรปฏิบัติในการวัดค่า pH

ในการใช้เครื่องมือพีเอชมิเตอร์ควรมีข้อปฏิบัติดังนี้

1. ในสารละลายที่เป็นเบสการวัด pH ควรทำให้สารละลายปราศจาก  $\text{CO}_2$  ในกรณีของการวัดค่าความเป็นกรด-เบส ของสารละลายใด ๆ ก็ตามควรทำการวัดอย่างรวดเร็วและสารละลายที่ต้องการวัดควรสัมผัสกับบรรยากาศในช่วงเวลาน้อยที่สุด

2. สารละลายที่มีค่า pH สูงกว่า 11 กลาสอิเล็กโทรดจะถูกรบกวนโดยโซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) การใช้กลาสอิเล็กโทรดธรรมดาไม่สามารถใช้ได้กับสารละลายที่มี pH มากกว่า 11

3. ถ้ากลาสอิเล็กโทรดที่นำมาใช้ไม่แปรผันเป็นเส้นตรงกับ pH ควรนำขั้วนั้นมาแช่ด้วย HCl เจือจางสักกระยะหนึ่ง ในการตรวจสอบว่าขั้วสามารถใช้งานได้ดีหรือไม่ทำได้โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีค่า pH ตั้งแต่ 4-9 ค่าที่วัดได้เมื่อนำมาสร้างกราฟต้องได้กราฟเส้นตรง และค่าที่อ่านได้ไม่ควรผิดพลาดจากค่าจริงมากกว่า 0.05 หน่วย pH

4. ก่อนใช้เครื่องมือวัดค่า pH ทุกครั้งต้องทำการ Standardize เครื่องมือด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานด้วยทุกครั้ง และควรใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มี pH ใกล้เคียงกับสารละลายที่ต้องการวัด

## สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่นิยมใช้ ดังตาราง

สารละลายบัฟเฟอร์	pH
1. 0.10 M HCl	1.10
2. Saturated (0.03 M) potassium hydrogen tartrate	3.51
3. 0.05 M potassium hydrogen phthalate	4.01
4. 0.025 M potassium dihydrogen phosphate, 0.025 M disodium hydrogen phosphate	4.86
5. 0.01 M borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	9.18
6. 0.01 M NaOH	12.88

5. เพื่อที่จะให้การทดลองได้ผลที่ถูกต้องและคงที่ ควรใช้อิเล็กโทรดที่นำมาใช้ใหม่ ๆ ด้วย สารละลายบัฟเฟอร์อย่างน้อย 2 ชั่วโมง และเวลาเก็บควรแช่ไว้ในน้ำกลั่นบริสุทธิ์หรืออาจจะแช่ไว้ในสารละลายอิ่มตัวของเกลือ KCl

6. สำหรับการทดลองที่ต้องการวัดค่า pH ของสารละลายกรดหรือเบสที่เจือจางมาก ๆ ในระบบที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.01 M ควรมีการเติม inert electrolyte ลงไปเพื่อทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลายเสถียรทำให้อ่านค่า pH ได้แน่นอนถูกต้องยิ่งขึ้น

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือ พี-เอชมิเตอร์ (pH-meter) ของ Sargent Welch, PBL
- เครื่องคนสารละลาย (Magnetic stirrer) พร้อมแท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- บีกเกอร์ขนาด 250 มล. 6 ใบ
- กระจกตวงขนาด 100 มล. 1 อัน
- ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 500 มล. 1 ใบ และขนาด 100 มล. 2 ใบ
- บิวเรต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- ปิเปต ขนาด 25 มล. 1 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

## สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

\* 1. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 M เตรียมโดยใช้ของแข็งโซเดียมไฮดรอกไซด์หนักประมาณ 2 กรัม ทำเป็นสารละลาย 500 มล. แล้วหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยการไตเตรทกับสารละลายมาตรฐานปรัสมุมิโปตัสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (KHP) เข้มข้น 0.1 M

### 2. สารตัวอย่าง

ก. สารละลายตัวอย่างผสมของ  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$

ข. สารละลายตัวอย่าง  $\text{H}_3\text{PO}_4$

ค. สารละลายตัวอย่าง  $\text{HCl}$

ง. สารละลายตัวอย่างน้ำส้มพริกตอง (นำมาจากร้านอาหารต่าง ๆ ในมหาวิทยาลัย)

3. สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH 7 (นักศึกษาเบิกจากอาจารย์ผู้ควบคุม)

## จุดประสงค์ของการทดลอง

1. ศึกษาวิธีการทำโพเทนชิโอเมตริกไตเตรชันของปฏิกิริยา กรด-เบส
2. หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง กรดเกลือ กรดผสมของ  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  และกรดน้ำส้ม
3. หาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดน้ำส้ม และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

### วิธีการทดลอง

1. เปิดเครื่องมือ พี-เอช มิเตอร์ ที่ตั้งไว้สักครู่ประมาณ 15 นาที โดยให้ขั้วแช่อยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH7 จากนั้น standardize เครื่องให้อ่านค่า pH ได้ = 7 โดยปฏิบัติตามคำแนะนำของอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง หลังจากนั้นล้างขั้วให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น

---

\* หมายเหตุ การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน NaOH สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. ปิเปตสารละลาย 0.1 MKHP 25.0 มล. ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ 3 ใบ หยดฟีนอลพทาเลิน 3-5 หยด แล้วไตเตรดกับสารละลาย NaOH จนสารละลายเป็นสีชมพูอ่อน

2. ใช้วิธีการทำโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน โดยปิเปตสารละลาย 0.1 MKHP มา 10.0 มล. เจือจางใน 100 มล. แล้วนำไปวัดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อทำการไตเตรดกับสารละลาย NaOH โดยเติม NaOH ครั้งละ 1.0 มล. ตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลให้เติมครั้งละ 0.5 มล.

2. ปิเปตสารละลายตัวอย่าง ก. ซึ่งเป็นสารผสมของ  $H_3PO_4 + HCl$  มา 25 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรเป็น 100 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มล.

3. จุ่มขั้วที่ล้างสะอาดแล้วลงในสารละลายโดยไม่ให้ตะข่างหนึ่งข้างใดของบีกเกอร์ ใส่ magnetic bar ลงในสารละลาย และวางบีกเกอร์บนเครื่องคนสารละลาย (Magnetic stirrer) ต่อเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 5.3 (ระวังแท่งคนแม่เหล็กกระทบกับขั้วแตกในขณะที่คนสารละลาย)

4. ให้สารละลายคนอยู่ตลอดเวลาขณะที่ทำการไตเตรต

5. ก่อนเติมไตเตรนต์ให้วัด pH ของสารละลายเริ่มต้น จากนั้นให้เติมไตเตรนต์ครั้งละ 1 มล. แล้ววัด pH ของสารละลาย ตรงช่วงใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูลอาจจะลดปริมาตร การเติมไตเตรนต์ให้เหลือครั้งละ 0.5 มล. ก็ได้ ทำการไตเตรตไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งวัดค่า pH ของสารละลายมีค่าประมาณ 11

6. บันทึกผลการทดลอง

7. เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็นสารตัวอย่าง ข ค และ ง ซึ่งเป็นสารละลายของ  $H_3PO_4$   $HCl$  และสารละลาย  $CH_3COOH$  ตามลำดับ แล้วดำเนินวิธีการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 1-6

สำหรับตัวอย่างน้ำส้มฟริกตองที่นำมานั้น ถ้ามีฟริกอยู่ให้กรองผ่านกระดาษกรองเสียก่อน และปิเปตสารละลายน้ำส้มมา 3 มล. ถ่ายลงสู่ขวดมาตรฐานขนาด 100 มล. เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด แล้วจึงนำสารละลายทั้งหมดไปทำโพเทนทิโอเมตริกไตเตรชัน

#### การวิเคราะห์ข้อมูล

1. สร้างกราฟของการไตเตรตต่าง ๆ กันดังนี้

1.1 ระหว่าง pH กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

1.2 ระหว่าง  $\Delta pH/\Delta V$  กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

1.3 ระหว่าง  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$  กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

1.4 ระหว่าง  $\Delta V/\Delta pH$  กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

และหาจุดยุติจากกราฟ

2. คำนวณหาความเข้มข้นของกรดต่าง ๆ ในสารละลายตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด

3. หาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $H_3PO_4$  จากตัวอย่าง ข. และของกรदन้ำส้มจากตัวอย่าง ง.

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณบางส่วน

สารตัวอย่าง ก  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$  ได้ข้อมูลดังนี้

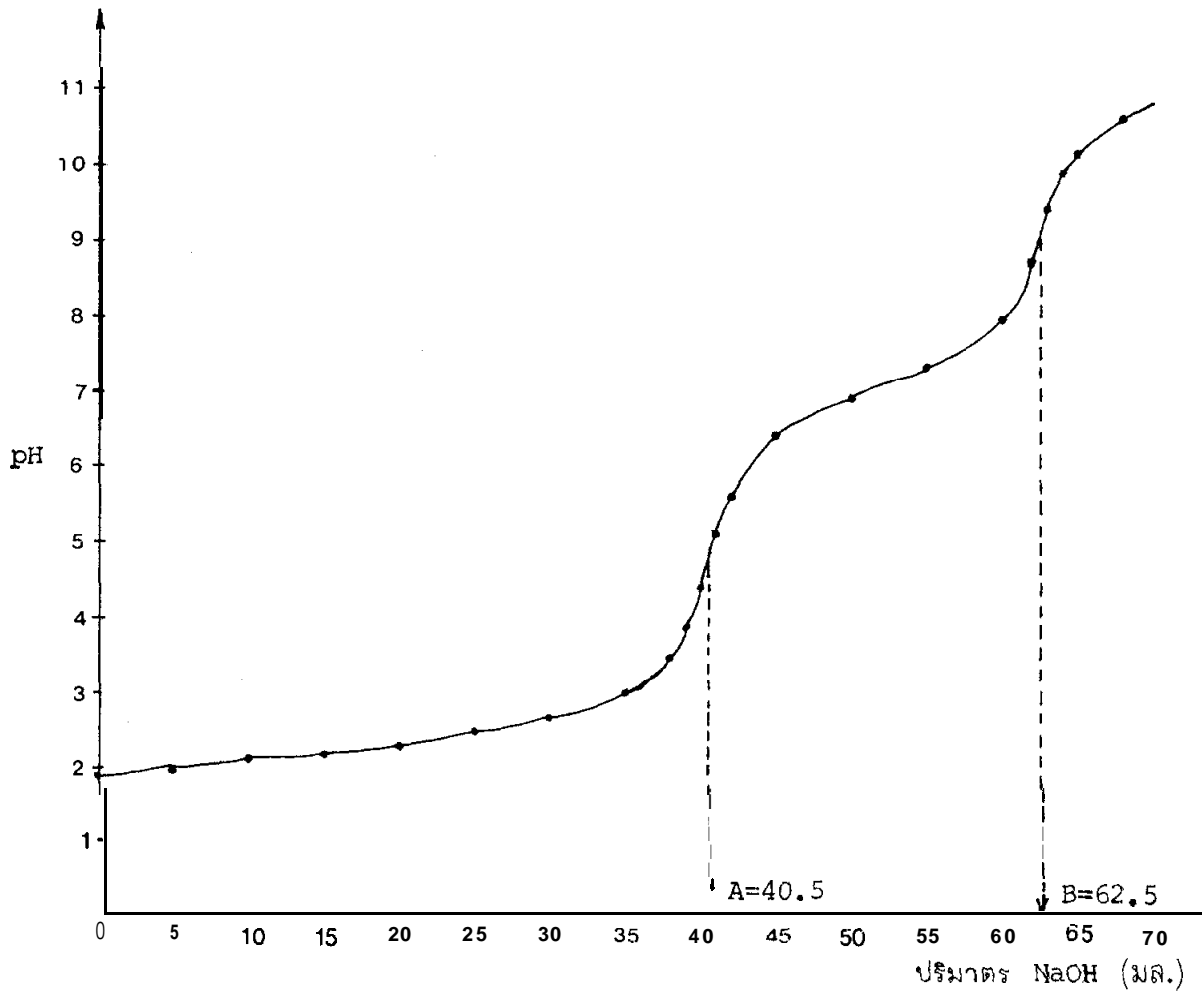
ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH	ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH
0	1.90	16	2.20
1	1.90	17	2.20
2	1.90	18	2.20
3	2.00	19	2.30
4	2.00	20	2.30
5	2.00	21	2.30
6	2.00	22	2.30
7	2.00	23	2.40
8	2.00	24	2.45
9	2.10	25	2.50
10	2.15	26	2.50
11	2.10	27	2.50
12	2.10	28	2.60
13	2.10	29	2.60
14	2.20	30	2.70
15	2.20	32	2.80

ข้อมูล (ต่อ)

ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH	ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH
3 3	2.90	51	7.00
34	2.90	52	7.10
35	3.00	53	7.20
36	3.10	54	7.20
37	3.30	55	7.30
38	3.50	56	7.40
39	3.90	57	7.60
40	4.90	58	7.70
41	5.10	59	7.80
42	5.60	60	7.90
43	6.00	61	8.10
44	6.30	62	a.70
45	6.40	63	9.40
46	6.55	64	9.80
47	6.70	65	10.10
48	6.80	66	10.30
49	6.80	67	10.40
50	6.90	68	10.60



นำผลที่ได้จากการทดลองมาสร้างไตเตรชันเคอร์ฟ ดังรูป



ไตเตรชันเคอร์ฟของ  $H_3PO_4 + HCl$  ทำปฏิกิริยากับ  $0.1M NaOH$

### การคำนวณ

สมมติว่าสารละลายมาตรฐานทศนิยมไฮดรอกไซด์เมื่อ Standardize แล้วหาความเข้มข้นได้ = 0.1070M จากกราฟจุดสมมูลจุดแรกที่ใช้ปริมาตรของ NaOH เท่ากับ 40.50 มล.

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ NaOH ที่ใช้พอดีกับจุดสมมูล} &= 40.5 \times 0.1070 \\ &= 4.33 \text{ มิลลิโมล} \\ \therefore \text{มิลลิโมล (HCl) + มิลลิโมล (H}_3\text{PO}_4) &= 4.33 \quad \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

ที่จุดสมมูลครั้งที่ 2 ใช้ปริมาตรของ NaOH = 62.5 มล.

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า NaOH ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ H}_2\text{PO}_4^- &= 62.5 - 40.5 \text{ มล.} \\ &= 22.0 \text{ มล.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{จำนวนโมลของ H}_2\text{PO}_4^- \text{ ที่มี} &= 22.0 \times 0.1070 \\ &= 2.35 \text{ มิลลิโมล} \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

จำนวนโมลของ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  มีอยู่เท่าไรก็แสดงว่ามีจำนวนโมลของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  อยู่เท่านั้นด้วย

$\therefore$  มิลลิโมล  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2.35$  มิลลิโมลในสารละลายตัวอย่างที่นำมาจำนวน 25 มล.

$$\therefore \text{สารตัวอย่างมี H}_3\text{PO}_4 \text{ เข้มข้น} = \frac{2.35}{25} = 0.0940 \text{ M}$$

(1) - (2)

$$\begin{aligned} \text{มิลลิโมลของ HCl} &= 4.33 - 2.35 \\ &= 1.98 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

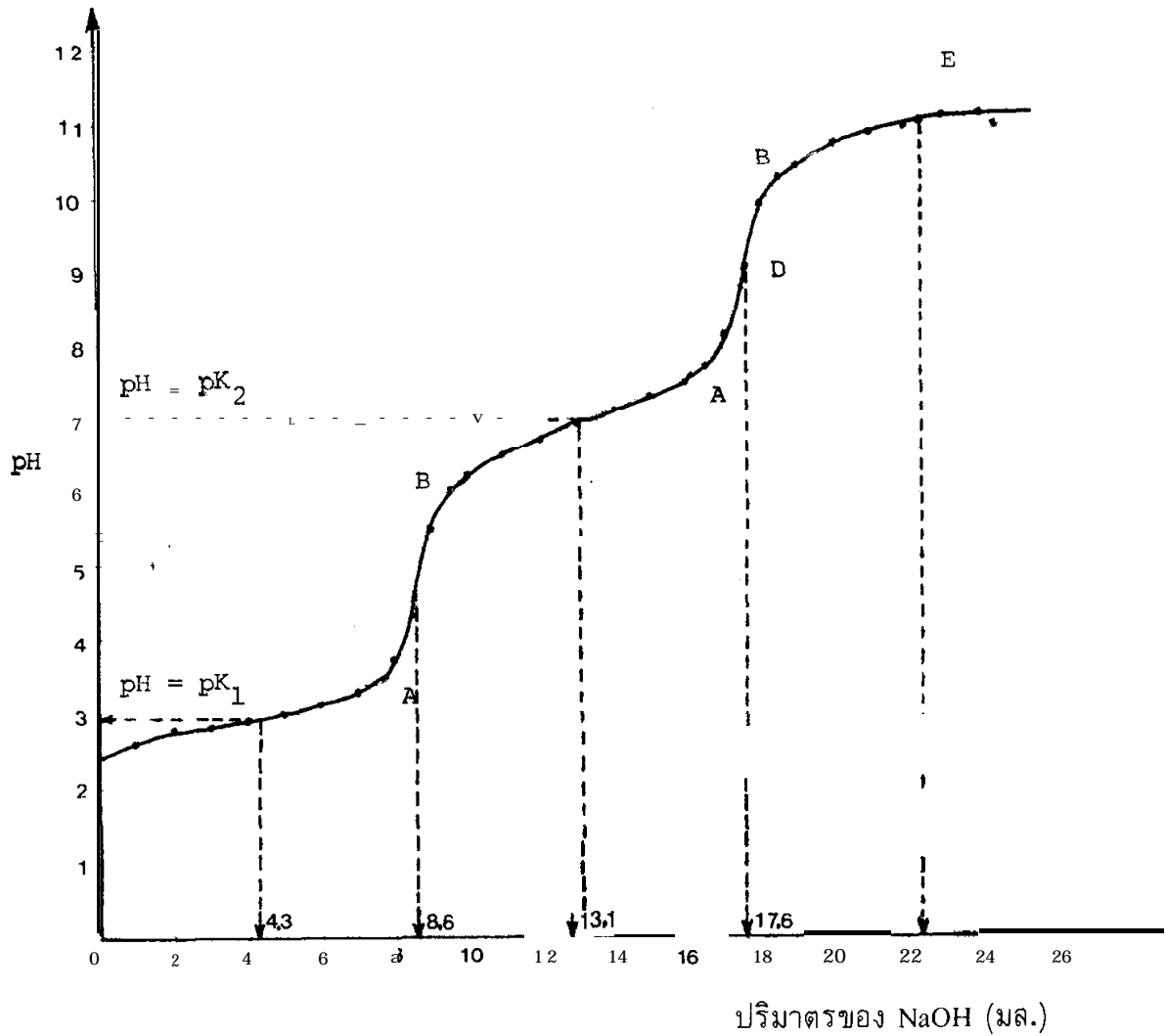
$$\therefore \text{สารตัวอย่างมี [HCl] เข้มข้น} = \frac{1.98}{25} = 0.0790 \text{ M}$$

สารตัวอย่าง ข สารละลาย  $H_3PO_4$  ได้ข้อมูลดังนี้

ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH	ไทเตรนต์ที่เติม (มล.)	pH
0.0	2.50	13.0	6.85
1.0	2.60	14.0	7.10
2.0	2.80	15.0	7.30
3.0	2.80	16.0	7.50
4.0	2.85	16.5	7.75
5.0	2.95	17.0	8.10
6.0	3.10	17.5	8.75
7.0	3.30	18.0	9.90
8.0	2.70	18.5	10.30
8.5	4.30	19.0	10.40
9.0	5.45	20.0	10.70
9.5	6.00	21.0	10.80
10.0	6.20	22.0	10.95
11.0	6.50	23.0	11.10
12.0	6.80	24.0	11.10

ความเข้มข้นของ NaOH ที่คำนวณได้จากข้อมูลมีค่าเท่ากับ 0.1070 M

ตัวอย่าง กราฟแสดงการไตเตรต  $H_3PO_4$  ด้วย 0.1070 M NaOH



$$\text{ช่วง } 1^{\text{st}} \text{ eq.pt} - 2^{\text{nd}} \text{ eq.pt} = 17.6 - 8.6 = 9 \text{ มล.}$$

$$\therefore \text{ที่จุดกึ่งกลางของการไตเตรต} = 4.5 \text{ มล.}$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือปริมาตรของ NaOH ที่ใช้จนถึงจุดกึ่งกลางครั้งที่ 2} &= 8.6 + 4.5 \\ &= 13.1 \text{ มล.} \end{aligned}$$

## การคำนวณหาค่า $K_1$ , $K_2$ และ $K_3$ ของ $H_3PO_4$

### วิธีคำนวณ $K_1$

จากกราฟที่จุดกึ่งกลางของการติเตจรจุดสมมูลครั้งแรก จะเป็นจุดที่ต้องใช้ NaOH  
 $= \frac{8.6}{2} = 4.3$  มล. (อ่านค่า pH จากกราฟ = 2.95)

$$pK_1 = pH = 2.95$$

$$K_1 = 10^{-2.95} = 1.1 \times 10^{-3}$$

### วิธีคำนวณ $K_2$

ทำนองเดียวกันกับการหาค่า  $K_1$  ที่จุดกึ่งกลางของการติเตจรจุดสมมูลครั้งที่ 2 คือ  
จุดที่ใช้ NaOH = 13.1 มล. (จากกราฟอ่าน pH = 7)

$$\therefore pK_2 = pH = 7$$

$$K_2 = 1.0 \times 10^{-7}$$

### วิธีคำนวณ $K_3$

ที่จุด E คือจุดที่มีปริมาตรของ NaOH = 22.4 มล. (กำหนดจุด E บนกราฟแต่จะต้อง  
มีปริมาตรไม่มากไปกว่าจุดสมมูลครั้งที่ 3) ดังนั้นปริมาตรที่จุด E นี้ทั้งหมดจะต้องรวมปริมาตร  
ของสารละลายที่อยู่ในบีกเกอร์ด้วย

$$\therefore \text{ที่จุด E สารละลายทั้งหมดจะมีปริมาตรรวม} = 110 + 22.4 = 132.4 \text{ มล.}$$

(หมายเหตุ ถ้าในการทดลองจุดสารตัวอย่างมาจำนวน 10 มล. +  $H_2O$  100 มล.)

$$\begin{aligned} [OH^-]_{\text{ที่เติม}} &= \frac{\text{ml NaOH (E - D)} \times N}{\text{vol at E}} \\ &= \frac{(22.4 - 17.6) \times 0.1070}{132.4} = 3.9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \dots K_3 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\
 &= \frac{1 \times 10^{-11} \times 2.9 \times 10^{-3}}{4.09 \times 10^{-3}} \\
 &= 7.1 \times 10^{-12}
 \end{aligned}$$

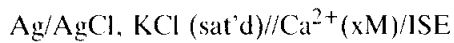
**คำถาม**

1. ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่หาได้จากการหาจุดยุติทั้ง 4 วิธี ให้ผลแตกต่างกันหรือเหมือนกันอย่างไร
2. ในการศึกษาปฏิกิริยา กรด-เบส ท่านคิดว่าวิธีการโพเทนทิโอเมตริกไทเตชัน มีประโยชน์อย่างไรเมื่อเทียบกับวิธี classical method (การวิเคราะห์โดยปริมาตร)

การทดลองที่ 5.2 การหาปริมาณแคลเซียมในนมโดยใช้ขั้วแคลเซียม (Ion selective electrode, ISE)

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่อต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย  $Ca^{2+}$  โดยใช้ขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิง และใช้ขั้วที่ไวต่อ  $Ca^{2+}$  เป็นขั้วชี้บอก ดังนี้



ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือผลรวมของค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดกับขั้วแอโนด

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทดจะมีค่าอย่างไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย  $Ca^{2+}$  ตามสมการของเนินส์ท์

$$E_{Ca^{2+}} = E^{\circ}_{Ca^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Ca^{2+}]} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดซึ่งคือขั้วอ้างอิง Ag/AgCl จะมีค่าคงที่

$$\therefore E_{cell} = E^{\circ}_{Ca^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Ca^{2+}]} - E_{Ag/AgCl} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$E^{\circ}_{Ca^{2+}}$  และ  $E_{Ag/AgCl}$  มีค่าคงที่ ดังนั้นรวมกันเขียนจะได้ว่า

$$E_{cell} = K + \frac{0.059}{2} \log [Ca^{2+}] \quad \dots\dots\dots(4)$$

แสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าอย่างไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย  $Ca^{2+}$  ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่าง  $E_{cell}$  และ  $\log [Ca^{2+}]$  นี้จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $\frac{0.059}{2}$

ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนตัวที่มีความไว น้อย ๆ พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะมีผลทำให้ความแรงของไอออนใน สารละลายเปลี่ยนไปมาก ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไม่แปรผันอย่างเป็นเส้นตรงกับ  $\log [Ca^{2+}]$  ดังนั้นในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย ๆ จำเป็น ต้องควบคุมความแรงของไอออนในสารละลายให้คงที่โดยการเติมอิเล็กโตรไลต์แก่ที่มีความ เข้มข้นสูงกว่าสารละลายตัวอย่างหลาย ๆ เท่าลงไปด้วย



## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ของ Corning, pH/Ion meter 135
- ขั้วอ้างอิง Ag/AgCl และขั้วชี้บอกที่ไวต่อ  $\text{Ca}^{2+}$
- เครื่องคนพร้อมแท่งคนแม่เหล็ก
- นาฬิกาจับเวลา
- บีกเกอร์ขนาด 50 มล. 30 ใบ
- ปีเปต
- ขวดวัดปริมาตร

## สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- $\text{CaCO}_3$
- KCl
- บัฟเฟอร์ pH 5 (NaOAc + HOAc) หรือ Boric acid
- สารตัวอย่างนม

## จุดประสงค์ของการทดลอง

- ศึกษาวิธีการ Potentiometric method
- ทหาปริมาณแคลเซียมในนมยี่ห้อต่าง ๆ ที่ผลิตขึ้นในประเทศไทยโดยวิธี
  1. Standard calibration curve
  2. Standard addition
  3. Double known-addition

## วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลายแคลเซียมไอออนเข้มข้น 1000 ppm จำนวน 1000 มล. โดยชั่ง  $\text{CaCO}_3$  ที่อบให้แห้งหนัก 2.4698 กรัม มาละลายใน 1 M HCl จนหมด ถ่ายสารละลายสู่ขวดวัดปริมาตรของ 1000 มล. และเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

2. เตรียมสารละลายแคลเซียมไอออนเข้มข้น 200 ppm 250 มล. โดยปีเปตสารละลายแคลเซียมไอออน 1000 ppm มา 50 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มล. และเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

3. เตรียม 1 M KCl 1000 มล. โดยชั่ง KCl หนัก 74.56 กรัม แล้วนำมาละลายด้วยน้ำกลั่นจากนั้นเจือจางให้มีปริมาตร 1000 มล. ในขวดวัดปริมาตร

4. เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5 โดยชั่ง NaOAc มา 13.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อยจนละลายหมด ถ่ายสารละลายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด เตรียมสารละลายกรดแอสติก 0.1 M 1000 มล. โดยปิเปต กรดแอสติกเข้มข้นจำนวน 5.8 มล. ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มล. ที่มีน้ำกลั่นอยู่แล้วประมาณ 500 มล. จากนั้นเจือจางสารละลายให้พอดีขีดด้วยน้ำกลั่นเมื่อต้องการเตรียมเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ให้นำสารละลาย NaOAc มา 115 มล. HOAc มา 100 มล. ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 5

หรืออาจเตรียมจากกรดบอริก ( $H_3BO_3$ ) โดยเตรียมเป็นสารละลายกรดบอริกที่เข้มข้นประมาณ 0.1 M (ชั่ง  $H_3BO_3$  6.2 กรัม เตรียมเป็นสารละลาย 1 ลิตร)

5. ปิเปตสารละลายตัวอย่างนมมา 5 มล. (ในกรณีที่เป็นของเหลว) ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. แล้วเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด ในกรณีที่เป็นนมผงให้ชั่งน้ำหนัก 0.1 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วเจือจางให้พอดี 50 มล. ในขวดวัดปริมาตร

6. ปิเปตสารละลายแคลเซียมไอออน 200 ppm ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. จำนวน 9 ใบ โดยมีปริมาตรต่าง ๆ กันดังนี้ คือ 0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 และ 30.0 มล. ตามลำดับ เติม 5 มล. ของ 1 M KCl และ 10 มล. ของสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5 ลงไปในขวดวัดปริมาตรแต่ละใบ เขย่าสารละลายให้เข้มข้นและเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด ซึ่งแต่ละขวดจะมีแคลเซียมไอออนเข้มข้นตามลำดับดังนี้ คือ 0, 6, 10, 20, 40, 60, 80, 100 และ 120 ppm

7. ปิเปตสารละลายนมที่เตรียมไว้ในข้อ 5 มา 20 มล. ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. เติม 10 มล. ของ 1 M KCl และ 20 มล. ของสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5 เขย่าสารละลายให้เข้ากันแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

8. ปิเปตสารละลายนมที่เตรียมไว้ในข้อ 5 ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. 8 ใบ ด้วยปริมาตรเท่า ๆ กัน คือ 3.0 มล. ตามด้วย 5 มล. ของ 1 M KCl และ 10 มล. ของสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5 เขย่าสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐาน 200 ppm ของแคลเซียมไอออนลงไปในขวดวัดปริมาตรทั้ง 8 ใบ ตามลำดับดังนี้ คือ 0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 และ 25.0 มล. เขย่าสารละลายให้เข้ากันแล้วเจือจางจนพอดีขีดด้วยน้ำกลั่น ซึ่งแต่ละขวดจะมีปริมาณของแคลเซียมไอออนดังนี้ คือ A, 6 + A, 10 + A,

20 + A, 40 + A, 60 + A, 80 + A และ 100 + A ppm ตามลำดับ เมื่อ A หมายถึงปริมาณของแคลเซียมไอออนในสารละลายตัวอย่างนม 3.0 มล. ที่นำมา

9. ต่อขั้วแคลเซียมตรงช่อง “Sensing” ที่อยู่ทางด้านหลังของเครื่อง pH/Ion meter 135 ของ Corning และต่อขั้วอ้างอิง Ag/AgCl ตรงช่อง “Reference electrode” ที่อยู่ด้านหลังของเครื่องเช่นกัน จากนั้นให้เสียบปลั๊กของเครื่องเข้ากับไฟบ้าน จะปรากฏตัวเลขเหล่านี้บนจอ

.8 .8 .8 .8 .8 .8

- 1 2 3 - 4

ตามด้วยเสียง “บีบ” เกิดขึ้นจากเครื่อง แล้วตัวเลขเหล่านี้จะหายไปปรากฏเป็นจุด “ ” สีแดงเกิดขึ้น ต่อมาให้ใช้นิ้วสัมผัสที่ตำแหน่ง “change mode” เพื่อเลือก mode ที่ต้องการให้กดปุ่ม change mode ไปเรื่อย ๆ ดวงไฟสีแดงก็จะเคลื่อนตำแหน่งไปเรื่อย ๆ เมื่อเรากด กดจนให้ตำแหน่งของดวงไฟสีแดงหยุดที่ mode “mV” จึงค่อยเอานิ้วออก จากนั้นต่อเครื่องคนเข้ากับเครื่องจับเวลา และเสียบปลั๊กให้เรียบร้อย (ตั้งเวลาของนาฬิกาจับเวลาไว้ที่ 70 วินาที) ล้างขั้วทั้งสองด้วยน้ำกลั่นและซับน้ำที่เกาะอยู่ออกให้หมดด้วยกระดาษที่นุ่มและสะอาด

10. รินสารละลายแคลเซียมที่ได้เตรียมไว้ในข้อ 6 โปที่หนึ่งลงในบีกเกอร์พลาสติกขนาด 50 มล. ประมาณ 30-40 มล. ใส่แท่งแม่เหล็กที่ล้างให้สะอาดและซับให้แห้งลงในบีกเกอร์ วางตั้งไว้บนเครื่องคน ค่อย ๆ จุ่มขั้วทั้งสองที่สะอาดและแห้งแล้วลงในสารละลาย โดยพยายามไม่ให้มีฟองอากาศเกิดขึ้นระหว่างขั้วกับสารละลายในบีกเกอร์ ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Read” บนเครื่องมือ และปุ่มที่มีเครื่องหมาย “=” บนนาฬิกาจับเวลาพร้อม ๆ กัน จะพบตัวเลขเริ่มปรากฏบนจอพร้อม ๆ กับแท่งแม่เหล็กจะเริ่มคนสารละลายในบีกเกอร์ (จะสังเกตเห็นว่า จุดไฟสีแดงและตัวเลขที่ปรากฏบนจอจะพริบ แสดงว่าเครื่องกำลังทำงานอยู่) เมื่อจับเวลาครบ 70 วินาที แท่งแม่เหล็กจะหยุดคน และมีเสียงเตือนจากนาฬิกาจับเวลา ให้ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Read” อีกครั้ง ตัวเลขและจุดไฟสีแดงจะหยุดพริบบนที่ตัวเลขที่ปรากฏบนจอซึ่งมีหน่วยเป็น “mV” นำขั้วทั้งสองและแท่งแม่เหล็กออกจากบีกเกอร์ ล้างด้วยน้ำกลั่นและซับให้แห้ง

11. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 10 กับสารละลายที่เหลือที่เตรียมไว้ในข้อ 6 ทุกตัว และสารละลายในข้อ 7 และ 8 ทุกตัวเช่นกัน

---

หมายเหตุ ควรรักษาระดับของขั้วทั้งสองที่จุ่มลงในสารละลายในบีกเกอร์ให้เท่ากันทุกครั้ง

12. บีบเปิดสารละลายตัวอย่างนมในข้อ 7 มา 25 มล. ถ่ายลงสู่บีกเกอร์พลาสติก ขนาด 50 มล. วัดค่าศักย์ไฟฟ้าแบบเดียวกับการทดลองข้อ 10 บีบเปิดสารละลายมาตรฐาน แคลเซียม 200 ppm มา 5 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ใบเดิมนี่ คนให้ทั่วแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า จดข้อมูลแล้วบีบเปิดสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 200 ppm มาอีก 5 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ ใบเดิมอีกเช่นกัน คนให้ทั่วแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าอีกครั้ง จดข้อมูล

13. ล้างขั้วทั้งสองและแท่งคนแม่เหล็กให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น ซับให้แห้งก่อนเก็บ เก็บขั้วอ้างอิงในสารละลายอิ่มตัว KCl และเก็บขั้วแคลเซียม โดยใช้ฝาสีแดงปิดที่ปลายขั้ว ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Clear” และกดปลั๊กเครื่องมือ พร้อมเก็บและทำความสะอาดให้เรียบร้อย

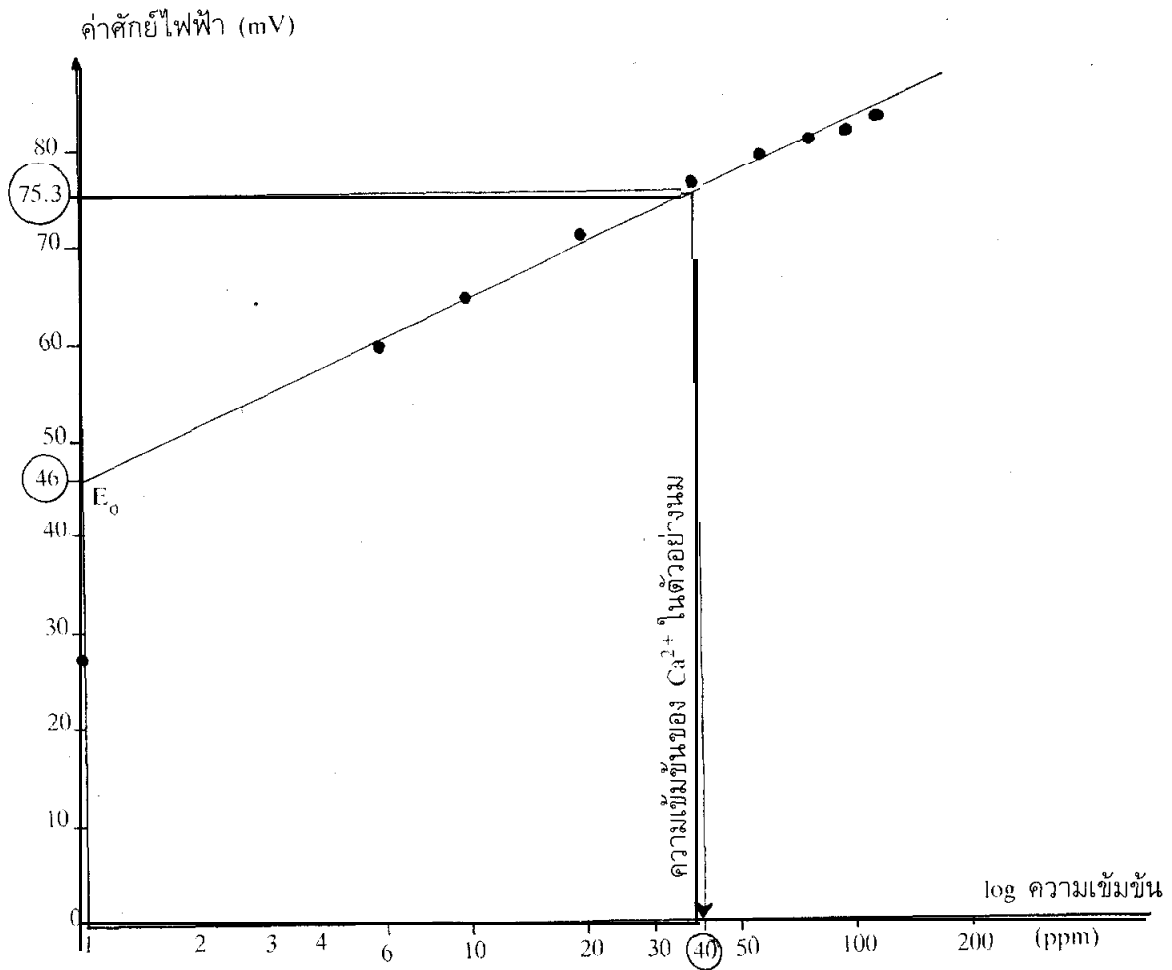
### การวิเคราะห์ข้อมูล

1. นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (mV) กับ log ความเข้มข้น (ppm) บนกระดาษกึ่งลอการิทึม (Semilogarithm) ของสารละลายที่เตรียมขึ้นในข้อ 6 กราฟที่ได้ ควรเป็นเส้นตรง จุดแรกซึ่งมี  $[Ca^{2+}] = 0$  ไม่นำมาคิดในการลากเส้นตรง คือรูปที่ 1

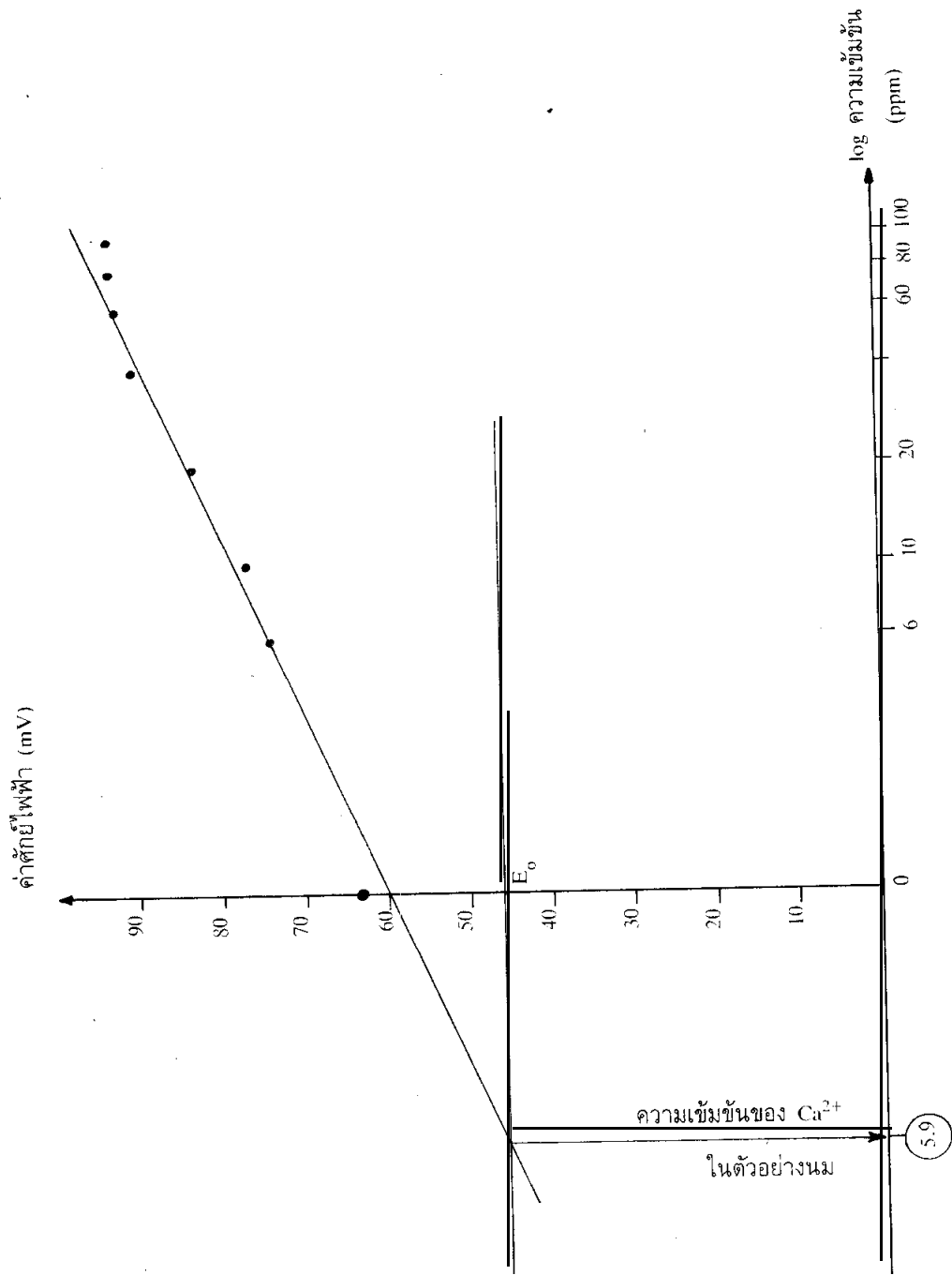
2. นำข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างนมในข้อ 7 มา เทียบหาความเข้มข้นจาก standard calibration curve (คือกราฟที่ได้จากการวัดสารละลาย ที่เตรียมจากข้อ 6) ดังแสดงในรูปที่ 1

3. ส่วนกราฟที่ได้จากการวัดสารละลายที่เตรียมจากข้อ 8 สามารถหาความเข้มข้นของแคลเซียมในสารตัวอย่างนมได้โดยวิธีการที่เรียกว่า Standard addition โดยการต่อกราฟมาตัดแกนความเข้มข้น (แกนความเข้มข้นต้องอยู่ ณ จุดที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ ศักย์ไฟฟ้าที่มีความเข้มข้นของ  $Ca^{2+} = 0$  บนกราฟที่ได้จากข้อ 1,  $E_0$ ) จุดตัดของกราฟ บนแกนความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนในสารละลายตัวอย่างนมนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2

4. สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลองข้อ 12 เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน แคลเซียม 200 ppm ครั้งแรก 5 มล. สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแคลเซียมไอออน ในสารละลายตัวอย่างนมได้ตามสูตร



รูปที่ 1 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวัดสารละลายในข้อ 6 และการหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนมจากกราฟมาตรฐาน



รูปที่ 2 กราฟที่ได้จากการวัดสารละลายในข้อ 8 สามารถหาปริมาณแคลเซียมในสารละลายตัวอย่างนมโดยวิธีการ standard addition

$$C_x = \frac{C_s V_s}{(V_x V_s) \cdot 10^{-n \Delta E / 0.0591} - V_x}$$

$C_x$  = ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนมที่นำมาเป็นโมลาร์ (M)

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออนเป็นโมลาร์ (M)

$V_x$  = ปริมาตรของสารละลายตัวอย่างนม เป็น มล.

$V_s$  = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออน เป็น มล.

$n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เข้ามาเกี่ยวข้อง (ในที่นี้  $n = 2$ )

$$\Delta E = E_2 - E_1 \text{ เมื่อ}$$

$E_2$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายผสมระหว่างตัวอย่างนมกับสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออน (V)

$E_1$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างนมเพียงอย่างเดียว (V)

5. สำหรับการทดลองที่ 12 เมื่อทำการเติมสารละลายแคลเซียมไอออน 200 ppm เพิ่มขึ้นอีก 5 มล. แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนในสารละลายตัวอย่างนมได้ โดยวิธีการที่เรียกว่า Double known addition method ดังนี้คือ

ให้หา factor R ก่อน

$$R = \frac{\log [(CV + 2C_s V_x)/C(V + 2V_s)]}{\log [(CV + C_s V_s)/C(V + V_s)]}$$

เมื่อ

$C$  = ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนในสารตัวอย่างนม (M)

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออน (M)

$V$  = ปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง (มล.)

$V_s$  = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออน (มล.)

ค่า  $\log$  [ความเข้มข้น] จะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ ในเมื่อ

$E_0$  คือค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างนมเพียงอย่างเดียว (V)

$E_1$  คือค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างนม + สารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออนครั้งแรก (5 มล.) (V)

$E_2$  คือค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างนม + การเติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออน 2 ครั้ง (5 + 5 = 10 มล.) ดังนั้น (V)

$$E_0 = E_{Ca^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{C} \right] \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$E_1 = E_{Ca^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{(CV + C_s V_s)/(V + V_s)} \right] \quad (2)$$

$$(2) - (1) \Delta E_1 = E_1 - E_0 = \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{(CV + C_s V_s)/C(V + V_s)}{1} \right]$$

เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมไอออนไปอีกครึ่งหนึ่ง จะได้

$$E_2 = E_{Ca^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{(CV + 2C_s V_s)/(V + 2V_s)} \right] \quad (4)$$

$$(4) - (1) \Delta E_2 = E_2 - E_0 = \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{(CV + 2C_s V_s)/C(V + 2V_s)}{1} \right] \quad \dots\dots\dots(5)$$

(5) ÷ (3) จะได้

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{[(CV + 2C_s V_s)/C(V + 2V_s)]}{\log [(CV + C_s V_s)/C(V + V_s)]} \text{ ซึ่งเท่ากับ } R$$

$$\text{นั่นคือ } R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{E_2 - E_0}{E_1 - E_0}$$

เมื่อกำหนดค่า R จากผลที่ได้จากการทดลองได้แล้วจะพบว่า ค่า R จะมีความสัมพันธ์กันกับค่า  $CV/C_s V_s$  ดังแสดงในตารางข้างล่างนี้

เพราะว่าค่า v,  $C_s$  และ  $V_s$  ทราบ ดังนั้นจะสามารถคำนวณหาค่า C ได้



ตารางแสดง Values of  $CV/C_1V_3$  for corresponding values of R for use with the double known-addition method

R	$CV/C_1V_3$	R	$CV/C_1V_3$
1.270	0.100	1.595	1.056
1.280	0.113	1.600	1.086
1.290	0.126	1.605	1.116
1.300	0.140	1.610	1.147
1.310	0.154	1.615	1.176
1.320	0.170	1.620	1.213
1.330	0.186	1.625	1.245
1.340	0.203	1.630	1.280
1.350	0.221	1.635	1.415
1.360	0.240	1.640	1.353
1.370	0.260	1.645	1.391
1.380	0.280	1.650	1.430
1.390	0.302	1.655	1.469
1.400	0.325	1.660	1.510
1.410	0.349	1.665	1.554
1.420	0.373	1.670	1.598
1.430	0.399	1.675	1.643
1.440	0.427	1.680	1.691
1.450	0.455	1.685	1.738
1.460	0.485	1.690	1.787
1.470	0.516	1.695	1.840
1.475	0.532	1.700	1.894
1.480	0.548	1.705	1.948
1.485	0.565	1.710	2.006
1.490	0.582	1.715	2.066
1.495	0.600	1.720	2.126
1.500	0.618	1.725	2.190
1.505	0.637	1.730	2.256
1.510	0.655	1.735	2.126
1.515	0.675	1.730	2.397
1.520	0.694	1.745	2.470
1.525	0.714	1.750	2.549
1.530	0.735	1.755	2.629
1.535	0.756	1.760	2.711
1.540	0.778	1.765	2.801
1.545	0.801	1.770	2.892
1.550	0.823	1.775	2.985
1.555	0.847	1.780	3.088
1.560	0.870	1.785	3.193
1.565	0.896	1.790	3.301
1.570	0.920	1.795	3.416
1.575	0.946	1.800	3.536
1.580	0.973	1.805	3.664
1.585	1.000	1.810	3.797
1.590	1.029	1.815	3.939

### \* การสร้างกราฟเส้นตรงโดยทำ Fitting the least-Squares line

ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน (standard Calibration curve) ที่ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นเป็นเส้นตรงนั้น จะพบอยู่ทุกครั้งที่จุดต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ไม่อยู่บนเส้นตรงเดียวกัน ดังนั้นจึงต้องมีวิธีการลาดเส้นตรงในกราฟให้จุดต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์เข้าใกล้หรือ Fit กับเส้นตรงที่จะใช้เป็นเคอร์ฟมาตรฐานให้มากที่สุด ซึ่งทำได้โดยการหาค่าความชันและจุดตัดแกน y ในสมการเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัด (แกน y) กับค่าความเข้มข้น (แกน x) ให้ได้ พิจารณาความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของสมการ

$$y = bx + a$$

ความชัน (slope) = b

จุดตัดแกน y (intercept) = a

การคำนวณหาค่า a และ b โดยวิธีการ least-squares สามารถหาได้จากสูตร

$$a = \frac{1}{\Delta} (\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i \sum y_i)$$

$$b = \frac{1}{\Delta} (N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)$$

$$\Delta = N (\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)$$

N = จำนวนครั้งของการทดลอง

เมื่อหาค่า a และ b ได้ก็สามารถลากเส้นตรงที่เหมาะสมกับจุดต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์

ดังนั้นในการวิเคราะห์ทุกครั้งเมื่อต้องการสร้างกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงจากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ ควรทำ Fitting the least squares line ด้วยจึงจะทำให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง

### คำถาม

1. 1 M KCl และสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5 มีหน้าที่อย่างไรในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมไอออนโดยวิธีโพเทนทิโอเมตริก

2. จงเปรียบเทียบปริมาณของแคลเซียมไอออนในสารละลายนมตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ได้ทั้ง 3 วิธี พร้อมทั้งวิจารณ์ผลที่ได้เทียบกับค่าที่ถูกต้อง (ถ้ามี)

3. ถ้าในสารละลายตัวอย่างนมมีโซเดียมไอออนปนอยู่ในปริมาณที่มาก ท่านคิดว่าวิธีการวิเคราะห์แคลเซียมไอออนด้วยวิธีนี้จะเป็นเช่นใด

## การทดลองที่ 5.3 การติเตรตกรด-เบส ในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ (non-aqueous solution)

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

กรดอ่อนมาก ๆ หรือเบสอ่อนมาก ๆ ไม่สามารถทำการติเตรตในสารละลายของน้ำได้ เพราะลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จะไม่คมชัด หากจุดยุติได้ยาก การนำกรดอ่อนหรือเบสอ่อนมาละลายในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ จะช่วยเพิ่มความเป็นกรดหรือเบสให้แรงขึ้นได้<sup>(1)</sup> แต่การทำการติเตรตธรรมดาโดยใช้ Visual indicator ทำได้ยากเพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ยาก การใช้วิธีการของโพเทนทิโอเมตริกไทเทรชันจะหาจุดยุติได้ดี การวัดศักย์ไฟฟ้ายังคงทำได้โดยการใช้กลาสอิเล็กโทรดและขั้วคาโลเมลเหมือนกับการวัดในระบบของตัวทำละลายของน้ำ (aqueous solution) แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีปัญหาอยู่อีก 2 ประการในการใช้กลาสอิเล็กโทรดและขั้วคาโลเมลคือ ประการแรกแก้วที่ใช้ทำเป็นกลาสอิเล็กโทรดต้องไม่มีน้ำปนอยู่ด้วยจึงจะทำหน้าที่ได้ ถ้าใช้ตัวทำละลายอินทรีย์กลacial acetic acid (glacial acetic acid) นั้น พบว่าสารตัวนี้เป็นสารที่แห้งและสามารถดูดน้ำได้ทำให้ดูดน้ำจากแก้ว ซึ่งอาจทำให้อิเล็กโทรดทำหน้าที่ได้ไม่เต็มที่ ถ้าขั้วนี้เก็บไว้โดยแช่ไว้ในน้ำและการนำมาทำการทดลองใช้เวลาในการทดลองไม่มากก็ไม่มีปัญหาเกิดขึ้น ประการที่สองคือขั้วคาโลเมลต้องใช้ไปตัสเซียมคลอไรด์อิมมัวเป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งไปตัสเซียมคลอไรด์จะละลายได้น้อยในกลacial acetic acid อันอาจทำให้ไปตัสเซียมคลอไรด์ตกตะกอนและอุดรูเล็ก ๆ ของขั้วคาโลเมล ทำให้ขั้วทำหน้าที่ไม่ได้ ซึ่งการแก้ไขปัญหานี้ทำได้โดยแช่ขั้วคาโลเมลในน้ำสักครู่หนึ่ง หรืออาจแก้ได้โดยใช้ขั้วคาโลเมลแยกออกมาต่างหากจากสารละลายที่ต้องการวัดแล้วเชื่อมต่อกันด้วยสะพานอืออนขนาดใหญ่ โดยที่ปลายของสะพานอืออนจะอยู่ในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำด้วย

---

(1) เคมีวิเคราะห์ 1 (CH 233) ผศ. ชูติมา เลิศชวณะกุล บทที่ 10

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือ พี-เอชมิเตอร์, เครื่องคน, แท่งคนแม่เหล็ก
- กลาสีอิเล็กโทรด และขั้วคาโลเมล ที่อยู่รวมกัน (Combination electrode)
- บีเปต ขนาด 25 มล. 2 อัน
- บิวเรต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. 2 ใบ
- บิคเกอร์ ขนาด 150 มล. 4 ใบ
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

## สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

### (1) สารละลายของน้ำ

- ไพรีดีน (Pyridine) เตรียมโดยบีเปตไพรีดีน 28 มล. ลงในขวดที่มีจุกปิดและมีน้ำกลั่นอยู่แล้ว 2 ลิตร เขย่าขวดและเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรเป็น 4 ลิตร และเขย่าให้ทั่วอีกครั้งหนึ่ง

- 0.1 M กรดเปอร์คลอริก ( $\text{HClO}_4$ ) เตรียมโดยบีเปตกรดเปอร์คลอริกที่มีความเข้มข้น 70 - 72% มา 17 มล. ลงในขวดที่มีจุกปิด และมีน้ำกลั่นอยู่แล้ว 1 ลิตร เขย่าแล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร เป็น 2 ลิตร

- สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานโปตัสเซียมไฮโดรเจนทาร์เทรตที่อิ่มตัว สำหรับ standardize เครื่องพี-เอช มิเตอร์ ที่ 25°ซ. มีค่า  $\text{pH} = 3.57$  (เบิกจากอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง)

### (2) สารละลายของแกลเชียลอะซิติกแอซิด (ต้องระวังเป็นพิเศษไม่ให้กรดนี้ถูกผิวหนัง ถ้าบังเอิญถูกผิวหนังต้องล้างด้วยน้ำมาก ๆ ทันที)

- ไพรีดีน บีเปตไพรีดีนมา 28 มล. ลงในขวดที่มีจุกปิด และมีแกลเชียลอะซิติกแอซิดอยู่แล้ว 2 ลิตร เขย่าขวดแล้วเจือจางด้วยแกลเชียลอะซิติกแอซิด ให้มีปริมาตรเป็น 4 ลิตร

- 0.1 M กรดเปอร์คลอริก เตรียมโดยบีเปตกรดเปอร์คลอริก ที่มีความเข้มข้น 70 - 72% มา 17 มล. ลงในขวดที่มีจุกปิดและมีอะซิติกแอนไฮไดรด์ (acetic anhydride) ซ้ำ ๆ พร้อมกับ

คนสารละลายไปด้วยจำนวน 30 มล. หลังจากนั้นเจือจางให้มีปริมาตร 2 ลิตรด้วยกลีเซอรีนอะซิติกแอซิด (การเติมอะซิติกไฮโดรด์ลงไปจะทำให้ดูน้ำที่อาจมีปะปนมากับกรดกลีเซอรีนอะซิติกให้หมดไป)

อินดิเคเตอร์ (ใช้ในการติเตรตของสารละลายกลีเซอรีนอะซิติกแอซิดเท่านั้น) ละลายเมทิลไวโอเลท (methyl violet) 200 มิลลิกรัม ในคลอโรเบนซีน 100 มล.

(3) สารตัวอย่างไพรีดีน (อาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้เตรียมและแจกให้นักศึกษา)

### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. แสดงให้เห็นถึงผลของตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยา กรด - เบส โดยการติเตรตสารละลายไพรีดีนในน้ำด้วยกรดเปอร์คลอริกในน้ำกับการติเตรตสารละลายไพรีดีนในกลีเซอรีนอะซิติกแอซิดด้วยกรดเปอร์คลอริกในกลีเซอรีนอะซิติกแอซิด

2. หา pH - range ของอินดิเคเตอร์ เมทิลไวโอเลท ในการติเตรตในตัวทำละลายกลีเซอรีนอะซิติกแอซิด

3. หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างไพรีดีนในกลีเซอรีนอะซิติกแอซิด

### วิธีการทดลอง

1. Standardize เครื่องมือ พี - เอช มิเตอร์ ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน โปตัสเซียมไฮโดรเจนทาร์เทรต pH 3.57

2. บีบสารละลายไพรีดีนในน้ำมา 25 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มล. และวัด pH ของสารละลายเริ่มต้น

3. ติเตรตสารละลายโดยเติมกรดเปอร์คลอริกจากบิวเรตพร้อมกับคนสารละลายด้วยเครื่องคนตลอดเวลา อ่านค่า pH จากเครื่องทุก ๆ ขณะที่ทำกรติเตรตโดยเติมไตเตรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน (ให้เติมช่วงละ 1 มล.)

4. จดข้อมูลที่ได้จากการทดลอง โดยบันทึกค่า pH และปริมาตรของไตเตรนต์ที่ใช้

5. ตรงช่วงที่ใกล้ ๆ จุดยุติ อาจจะลดปริมาตรของไตเตรนต์ที่เติมเหลือครั้งละ 0.5 มล. ก็ได้

6. ทำการทดลองแบบเดียวกันนี้ซ้ำใหม่ แต่เปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายที่เตรียมโดยใช้กลีเซอรีนอะซิติกเป็นตัวทำละลาย

7. ให้หยดเมธิลไวโอเลทลงไป 8 - 10 หยด แล้วสังเกตว่าอินดิเคเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ pH ช่วงใด ในขณะที่ทำการไตเตรตด้วย

8. ทำการทดลองแบบเดียวกันนี้อีกครั้งหนึ่งโดยใช้สารละลายตัวอย่างไพรีดีนที่อาจารย์แจกให้ ปิเปตสารละลายตัวอย่างไพรีดีนมา 25 มล. เจือจางด้วยกลีเซอรอลอะซิติกในขวดวัดปริมาตรให้มีปริมาตรวัดค่า pH แบบเดียวกับวิธีทดลองข้างต้น

#### จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้

1) สร้างไตเตรชันเคิร์ฟ แล้วเปรียบเทียบการไตเตรตไพรีดีนในสารละลายของน้ำกับในสารละลายของกลีเซอรอลอะซิติกแอซิด

2) หา pH range ของ อินดิเคเตอร์เมธิลไวโอเลท

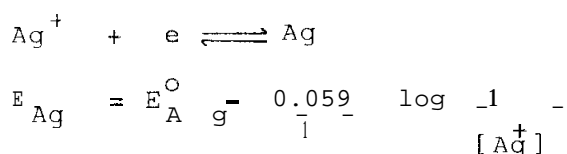
3) หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างไพรีดีน

## การทดลองด้วยวิธีโพเทนทิโอเมตริก ของปฏิกิริยาการตกตะกอน

การทดลองที่ 5.4 การหาปริมาณคลอไรด์และไอโอไดด์ในสารละลายผสมและการหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $AgCl$  กับ  $AgI$

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในการหาจุดยุติของการติเตรตของปฏิกิริยาการตกตะกอนต้องใช้ขั้วที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ



สารละลายที่ถูกติเตรตคือแอนไอออนที่สามารถตกตะกอนกับ  $Ag^+$  เช่น เฮไลด์ไอออน ( $X^-$ ) ไซยาไนด์ไอออน ( $CN^-$ ) และไทโอไซยาเนตไอออน ( $SCN^-$ ) เป็นต้น ในการติเตรตก่อนถึงจุดสมมูลความเข้มข้นของ  $[Ag^+]$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับ  $K_{sp}$  ของตะกอน นั่นคือ

$$E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} - 0.059 \log \frac{[X^-]}{K_{sp}}$$

เพราะว่าค่า  $K_{sp}$  ของตะกอนเป็นค่าคงที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ  $[X^-]$  นั่นเอง

ในการตกตะกอนสารผสมของคลอไรด์ กับไอโอไดด์ ไอโอไดด์จะตกตะกอนกับเงินไอออนก่อนเพราะมีค่าผลคูณของการละลายต่ำกว่า ช่วงแรก ๆ ของการติเตรตเมื่อ  $AgI$  เริ่มตกตะกอน การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อถึงจุดที่ไอโอไดด์เริ่มตกตะกอนหมด (จุดสมมูลจุดแรก) ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเพราะ  $Ag^+$  เริ่มมีเพิ่มขึ้นมากอย่างรวดเร็ว เมื่อปริมาณของ  $Ag^+$  ที่เติมลงไปมากพอที่คลอไรด์เริ่มตกตะกอนต่อการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าก็จะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ เกือบคงที่จนกระทั่งใกล้ถึงจุดสมมูลของคลอไรด์ ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วขึ้นอีกทำให้สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่สองได้

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์ หรือ พี-เอช มิเตอร์ (pH-meter)
- ขั้วขั้วบอก ใช้ขั้วเงิน (Ag - electrode) โดยตรงก็ได้ หรือจะใช้ขั้วที่เตรียมโดยการทำ electroplating ขั้วแพลตินัมในสารละลายโปตัสเซียมซิลเวอร์ไซยาไนด์เป็นเวลา 30 วินาที
- ขั้วอ้างอิง ใช้ขั้ว  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  และใช้เกลือซัลเฟตเป็นสะพานอออน (salt-bridge)
- บีเปตขนาด 25 มล. 2 อัน
- ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. 2 ใบ
- บีกเกอร์ขนาด 150 มล. 4 ใบ
- เครื่องคนพร้อมแท่งคนแม่เหล็ก
- บิวเรตขนาด 50 มล. 1 อัน
- กระจกตวงขนาด 100 มล. 1 ใบ
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

## สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน จำนวน 100 มล.
- สารละลาย  $\text{K}_2\text{SO}_4$  อิ่มตัว
- ของแข็ง  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 6M  $\text{HNO}_3$
- สารละลายตัวอย่างซึ่งเป็นสารผสมระหว่างไอโอดัด ( $\text{I}^-$ ) กับคลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ )

## จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อหาปริมาณความเข้มข้นของไอโอดัด และคลอไรด์ ในสารละลายตัวอย่าง
2. คำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{AgI}$  และ  $\text{AgCl}$

## วิธีทดลอง

1. ศึกษาคู่มือการใช้เครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ก่อนใช้เครื่อง เปิดเครื่องทิ้งไว้เป็นเวลา 10-15 นาที



2. อาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้แสดงวิธีการใช้เครื่องมือและการทำซ้ำอ้างอิง Hg /  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ที่มี  $\text{K}_2\text{SO}_4$  อิมิตัวเป็นสะพานอ็อกซิดอน ขั้วที่ใช้ต้องเตรียมโดยให้ปราศจากคลอไรด์และไอโอไดด์อ็อกซิดอน

3. บีบตสารตัวอย่างผสมของไอโอไดด์ กับคลอไรด์มา 25 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มล. เจือจางให้มีปริมาตร 75 มล. ด้วยน้ำกลั่น เดิม 6M  $\text{HNO}_3$  2-3 หยด และของแข็ง  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0.5 กรัม

4. เริ่มคนสารละลายแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดเริ่มต้น ในขณะที่ยังไม่ได้เติมไทเตรนต์

5. เติมไทเตรนต์ 0.1M  $\text{AgNO}_3$  ครั้งละ 0.5 มล. แล้วอ่านค่าศักย์ไฟฟ้า ตรงช่วงใกล้ ๆ จุดยุติครั้งแรกและครั้งที่สองให้เติมไทเตรนต์ที่ละน้อย ๆ อาจจะเติมครั้งละ 1 หยดเท่านั้น ทำการติเตเรตให้เกินจุดสมมูลครั้งที่สองโดยการเติมไทเตรนต์อีก 2-3 มล.

6. บันทึกข้อมูลศักย์ไฟฟ้า (E) และปริมาตรไทเตรนต์ที่เติมลงไป

**จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้**

1) สร้างไทเตรชันเคอร์ฟ และหาจุดสมมูล

2) คำนวณหาความเข้มข้นของ NaCl และ NaI ในสารละลายตัวอย่าง

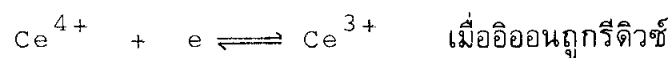
3) คำนวณหาค่าคงที่ของผลคูณของการละลาย ( $K_{sp}$ ) ของ AgI กับ AgCl จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

## การทดลองด้วยวิธีโพเทนทิโอเมตริกของปฏิกิริยารีดอกซ์

การทดลองที่ 5.5 การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่าง และศึกษา ลักษณะไตเตรชันเกอร์ฟ

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่อจุ่ม inert electrode เช่นขั้วแพลตินัมลงในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนที่เป็นตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ เมื่อมีไอออนในสารละลายถูกรีดิวซ์จะได้ไอออนที่มีประจุบวกลดลงแต่ถ้าไอออนในสารละลายถูกออกซิไดซ์ จะได้ไอออนที่มีประจุบวกมากขึ้น เช่น



ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

ถ้าการวิเคราะห์ถึงจุดที่ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์เท่ากับตัวรีดิวซ์ จะได้  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ}$ .

ในการวิเคราะห์ค่า  $E_{\text{cell}}$  จะเปลี่ยนไปตามอัตราส่วนของ  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  ที่จุดสมมูล  $E_{\text{cell}}$

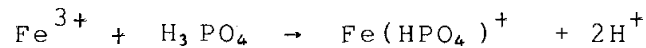
จะเปลี่ยนไปอย่างรวดเร็ว

ในการวิเคราะห์ระบบของ  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  จะเป็นตัวอย่างที่ดีในการศึกษาถึงผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะมีผลทำให้รูปร่างลักษณะของไตเตรชันเกอร์ฟผิดไปในระบบของ  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าดังนี้

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ซึ่งมี  $E^\circ = 0.77 \text{ Volt}$

ถ้ามีการเติม  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ลงไปในสารละลาย  $\text{Fe}^{3+}$  จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังนี้



ทำให้มี  $[\text{Fe}^{3+}]$  เหลืออยู่น้อยมาก ซึ่งทำให้ค่า  $E^\circ$  มีค่าลดลงเหลือเพียง 0.61 V ถ้ามีปริมาณของ 0.5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  อยู่ด้วย ดังนั้นถ้า  $[\text{Fe}^{3+}]$  ลดลงเนื่องจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะทำให้ค่า  $E_{\text{cell}}$  ลดลงด้วยซึ่งแสดงว่าการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะมีผลต่อไตเตรชันเคอร์ฟ

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์ พร้อมเครื่องคนสารละลาย
- บิวเรต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- ขั้วแพลตินัม และขั้วคาโลเมล
- บีกเกอร์ ขนาด 250 มล. 3 ใบ
- ปิเปตขนาด 25 มล. 2 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

### สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

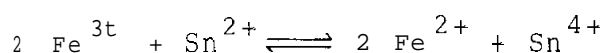
- 5%  $\text{HgCl}_2$
- $\text{SnCl}_2$  เตรียมโดยใช้ 90 กรัม  $\text{SnCl}_2$  ละลายในกรดเกลือเข้มข้น 200 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่น 400 มล.
- สารละลายตัวอย่างเหล็ก สารละลายตัวอย่างที่จะอยู่ในรูปของเฟอร์ริกไอออน ( $\text{Fe}^{3+}$ )
- สารละลาย 0.1M  $\text{Ce}^{4+}$  ใน 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ซึ่งหาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วโดยการไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิของเหล็กเข้มข้น 0.1 M หรือสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 M
- กรดไนตริกเจือจาง ( $\text{dil. HNO}_3$ )
- กรดเกลือเข้มข้น ( $\text{conc. HCl}$ )
- สารละลายอิมิตัว  $\text{NaHCO}_3$

## จุดประสงค์ของการทดลอง

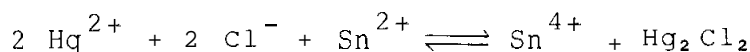
1. ในการทดลองนี้สามารถสร้างเคอร์ฟของการติเตรต  $\text{Fe}^{2+}$  และหาจุดยุติ (end - point)
2. ศึกษาผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่มีต่อไตเตรชันเคอร์ฟ

## วิธีการทดลอง

1. ทำความสะอาดขวดแพลตินัมด้วยสารละลายกรดไนตริกเจือจาง แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น
2. เปิดเครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 - 15 นาที
3. ปิเปต 25 มล. ของสารตัวอย่างเหล็กเพื่อเตรียมให้เป็น  $\text{Fe}^{2+}$  ใส่สารตัวอย่างเหล็กนี้ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มล. เติมกรดเกลือเข้มข้น 10 มล. อุณหภูมิไม่ให้สารละลายเดือด เติม  $\text{SnCl}_2$  อย่างช้า ๆ ที่ละหยดจนกระทั่งสีเหลืองจางหายไป



ทำสารละลายนี้ให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 100 มล. และเติม 5%  $\text{HgCl}_2$  10 มล. อย่างรวดเร็ว เพื่อทำลาย  $\text{Sn}^{2+}$  ที่มากเกินไป



สารละลายจะเกิดตะกอนขาวของ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ถ้าสารละลายไม่ปรากฏตะกอนขาว  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  แสดงว่า  $\text{Fe}^{3+}$  ถูกรีดิวซ์ไม่หมด แต่ถ้าสารละลายปรากฏเป็นสีดำแสดงว่าเติม  $\text{Sn}^{2+}$  เพื่อรีดิวซ์  $\text{Fe}^{3+}$  มากเกินไป ถ้าเกิดกรณีทั้งสองนี้ขึ้นต้องทำการเตรียมสารละลายเฟอร์รัสใหม่อีกครั้ง

4. จุ่มขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองลงในสารละลายข้อ 3 ที่เตรียมได้ วางบีกเกอร์บนเครื่องคนสารละลาย พร้อมใส่แท่งคนแม่เหล็กด้วย (ระวังแท่งคนแม่เหล็กกระทบขั้วอิเล็กโทรด)

5. ปรับเครื่องมือโพเทนทิโอมิเตอร์ให้เข็มชี้ที่ 0 ในตอนเริ่มต้น ขณะที่ยังไม่ได้เติมไตเตรนต์ ( $\text{Ce}^{4+}$ ) ลงไป เพื่อให้การติเตรตสามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าบนสเกลได้ตลอด

6. เติมสารละลาย  $\text{NaHCO}_3$  1-2 มล. (หรือเติมลงไปจนกระทั่งสังเกตเห็นว่ามีฟองก๊าซเกิดขึ้น) เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันจากออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย หรืออาจใช้ก๊าซไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านลงไปนในสารละลายก็ได้

7. อ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายก่อนเติมไตเตรนต์ ในขณะที่ทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ควรให้สารละลายคนอนอยู่ตลอดเวลา

8. ตีเตรตสารละลายโดยเติมไตเตรนต์  $\text{Ce}^{4+}$  ตอนช่วงแรก ๆ ให้เติมครั้งละ 2-4 มล. เมื่อศักย์ไฟฟ้าเริ่มเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ให้ลดปริมาณของไตเตรนต์ลงเหลือครั้งละ 0.2 มล.

9. ทำการทดลองซ้ำกับข้างต้นโดยเติมสารละลายของ 5 มล. กรดซัลฟูริกเข้มข้นกับ 15 มล. กรด  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เข้มข้นลงในสารละลายตัวอย่าง แทนการเติมกรดเกลือเข้มข้น จากนั้นดำเนินวิธีการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 4 - 8

#### จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้

1) สร้างกราฟของการตีเตรต โดยเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับปริมาตรของ  $\text{Ce}^{4+}$  ที่เติมลงไป เปรียบเทียบกับกราฟที่ได้จากสารละลายตัวอย่างที่มี และไม่มีกรดซัลฟูริกกับ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

2) หาคความเข้มข้นของ  $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่างเหล็ก โดยการหาจุดสมมูลของปฏิกิริยาจากการสร้างไตเตรชันเคอร์ฟอนันท์ครั้งแรก และไตเตรชันเคอร์ฟอนันท์ครั้งที่สอง