

วิธีวัดการนำไฟฟ้า
Conductometric method

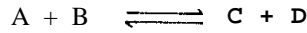
บทที่ 6

วิธีวัดการนำไฟฟ้า

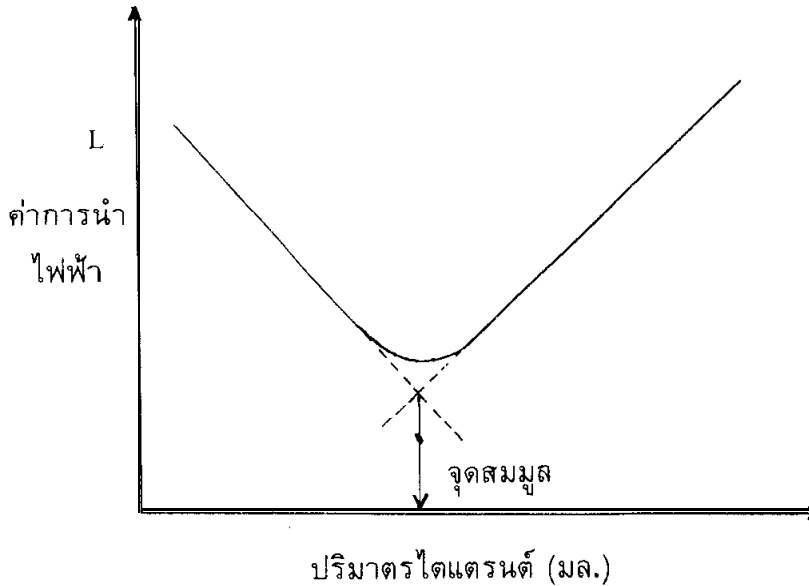
(Conductometric Method)

หลักการ (Principle)

ในสารละลายที่มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ดี (mobile ion) แสดงว่าสารละลายนั้นสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ส่วนในสารละลายที่มีไอออนที่ไม่ชอบเคลื่อนที่ (immobile ion) จะทำให้สารละลายนั้นนำไฟฟ้าได้ไม่ดี การนำไฟฟ้าของสารละลายนอกจากขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนในสารละลายแล้ว จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารละลาย และความเข้มข้นของสารละลายอีกด้วย เนื่องจากการนำไฟฟ้าของสารละลายไม่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนตัวใดตัวหนึ่งในสารละลายเพียงอย่างเดียว ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้าจึงไม่ได้เป็นค่าที่จำเพาะเจาะจงสำหรับไอออนใดไอออนหนึ่ง เราจึงไม่สามารถใช้วิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยตรงมาวิเคราะห์หาปริมาณได้ แต่เราสามารถนำเทคนิคของการวัดค่าการนำไฟฟ้ามาทำการวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยการทำการไตเตรตสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณด้วยสารละลายมาตรฐาน ซึ่งสามารถใช้กับปฏิกิริยากรด-เบส, การตกตะกอน และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งก็ได้ แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายทุก ๆ จุดขณะที่เติมไตเตรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน เทคนิคการหาปริมาณแบบนี้เรียกว่า **Conductometric titration** ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการไตเตรตทำให้สามารถหาจุดยุติได้เมื่อสร้างไตเตรชันเคอร์ฟโดยการเขียนกราฟระหว่างปริมาตรของไตเตรนต์ที่เติม (แกน x) กับค่าการนำไฟฟ้า (แกน y) โดยที่ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ต้องมีการแก้ไขปริมาตรแล้ว (corrected volume) ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้ก่อนถึงจุดสมมูลและหลังจุดสมมูลจะเป็นเส้นตรงที่มีความชัน (slope) แตกต่างกันแล้วแต่ชนิดของปฏิกิริยาที่ใช้ในการไตเตรต จุดยุติคือจุดที่เคอร์ฟเกิดการเปลี่ยนแปลงความชันจากรูปเส้นตรงหนึ่งมาเป็นเส้นตรงอีกเส้นหนึ่ง โดยปกติแล้วปฏิกิริยาเคมีทั่วไปไม่สามารถเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ (product) ได้ 100% ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดสมมูลของปฏิกิริยาขึ้นเสมอ



ดังนั้นลักษณะของเคอร์ฟตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลจึงมีลักษณะเป็นเส้นโค้ง (curvature) ซึ่งสามารถหาจุดยุติได้โดยการประมาณค่า (extrapolate) จากจุดที่กราฟเป็นเส้นตรงทั้งสองมาตัดกัน (ดังแสดงในรูปที่ 6.1) ความมากน้อยของมุมของจุดตัดของเส้นตรงทั้งสองขึ้นอยู่กับค่าการนำไฟฟ้าของอออน (ionic conductance) ของสารตั้งต้น



รูปที่ 6.1 แสดงการหาจุดสมมูลจากไตเตรชันเคอร์ฟ

การไตเตรตเพื่อสร้างไตเตรชันเคอร์ฟโดยทั่วไปควรให้ไตเตรนต์มีความเข้มข้นมากกว่าสารละลายที่ถูกไตเตรตอย่างน้อย 10 เท่า เพื่อให้สารละลายขณะทำการไตเตรตมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเพียงเล็กน้อย การสร้างไตเตรชันเคอร์ฟถ้าต้องการให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมากควรมีการแก้ค่า (corrected value) การนำไฟฟ้าเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลายขณะทำการไตเตรตด้วย

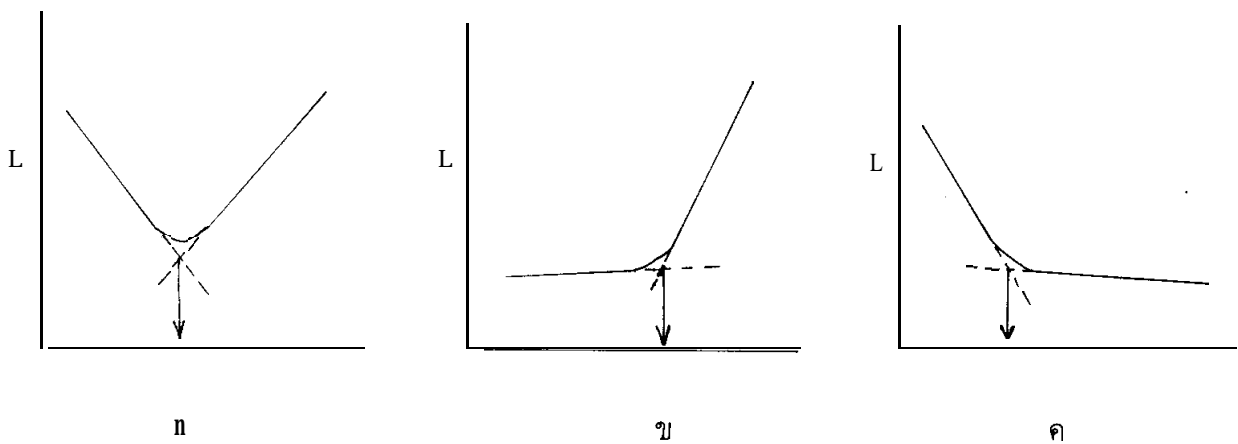
ค่าการนำไฟฟ้าที่ถูกต้องหาได้ดังนี้

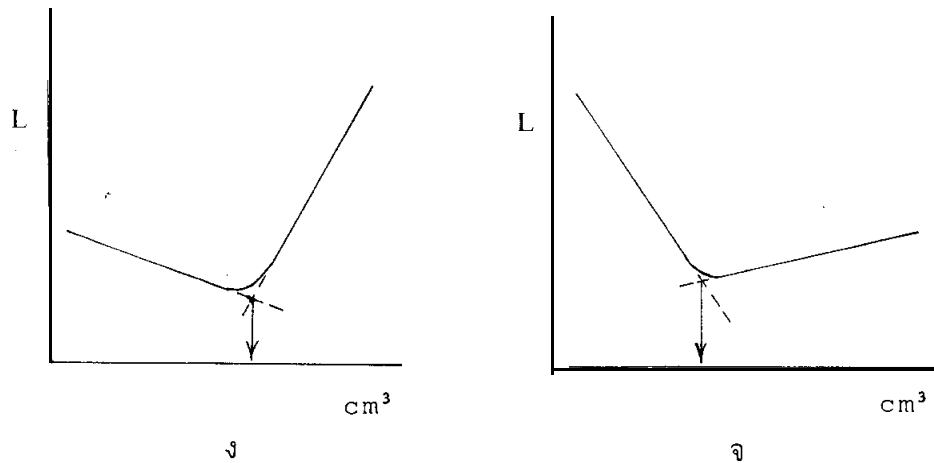
$$L_{\text{actual}} = \left(\frac{V + v}{V} \right) L_{\text{obs}}$$

- V คือ ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลายที่ถูกติเตรต
- v คือ ปริมาตรของไทเตรนต์ที่เติม
- L_{actual} คือ การนำไฟฟ้าที่ควรจะเป็นจริงโดยได้จากการคำนวณ
- L_{obs} คือ ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลอง

อย่างไรก็ตามการแก้ไขค่าการนำไฟฟ้าแบบนี้ต้องอยู่บนพื้นฐานที่ว่า การนำไฟฟ้านั้นแปรผันเชิงเส้นกับสารละลายเจือจาง คือถ้าความเข้มข้นมากค่าการนำไฟฟ้าก็มีค่ามาก ถ้าเข้มข้นน้อยก็นำไฟฟ้าได้น้อย ซึ่งกฎนี้จะเป็นจริงในตอนแรกที่มีการติเตรตยังไม่ใกล้ถึงจุดสมมูล และเมื่อการติเตรตเกินจุดสมมูลมาก ๆ ตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลค่าการนำไฟฟ้าจะไม่แปรผันเชิงเส้นกับความเข้มข้น ดังแสดงในรูปที่ 6.1 ดังนั้นวิธีการติเตรตและวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ดีนั้น ไม่ควรมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมากกว่าปริมาณเริ่มต้นของสารละลายที่ถูกติเตรตเกิน 10 เปอร์เซ็นต์ การติเตรตควรใช้ไทเตรนต์ที่เข้มข้นกว่าสารละลายที่ถูกติเตรตมาก ๆ และใช้ไมโครบิวเรต (micro buret) ในการวัดปริมาณของไทเตรนต์

ลักษณะของไทเตรชันเคอร์ฟจะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับความสามารถในการนำไฟฟ้าทั้งของสารละลายที่ถูกติเตรตและไทเตรนต์ ดังแสดงในรูปที่ 6.2





- รูปที่ 6.2
- ก. ทั้งสารละลายที่ถูกกั้เตรตและไตเตรนต์นำไฟฟ้าได้ดี
 - ข. สารละลายที่ถูกกั้เตรตไม่นำไฟฟ้าแต่ไตเตรนต์นำไฟฟ้าได้ดี
 - ค. สารละลายที่ถูกกั้เตรตนำไฟฟ้าได้ดี แต่ไตเตรนต์ไม่นำไฟฟ้า
 - ง. สารละลายที่ถูกกั้เตรตนำไฟฟ้าได้แต่น้อยกว่าไตเตรนต์
 - จ. สารละลายที่ถูกกั้เตรต นำไฟฟ้าได้ดีกว่าไตเตรนต์

การนำไฟฟ้าของสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจากไอออนเคลื่อนที่ไปยังขั้วที่มีประจุตรงข้ามกับประจุของไอออน การเคลื่อนที่ของไอออนจะขึ้นอยู่กับสภาพของสารละลายหรืออิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเส้นลวด การเคลื่อนที่จะไปได้ดีและมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความต้านทานของเส้นลวดซึ่งเป็นไปตามกฎของโอห์มคือ $i = E/R$ การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายก็มีสภาพเหมือนกัน การเคลื่อนที่จะเกิดได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความต้านทานของสารละลาย แสดงว่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะแปรผกผันเป็นสัดส่วนกลับกับความต้านทาน

$$L = \frac{1}{R} \quad \dots \dots (6.1)$$

L คือค่าการนำไฟฟ้า (conductance) มีหน่วยเป็นโมห์ (mho) หรือ Ω^{-1} หรือ siemens
R คือ ความต้านทานมีหน่วยเป็นโอห์ม (Ω)

การนำไฟฟ้าที่เกิดจากการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ภายในสารละลายที่มีขนาด 1 มล. เรียกการนำไฟฟ้านี้ว่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductance, k) มีหน่วยเป็น $\text{cm}^{-1} \text{ohm}^{-1}$ หรือ mho/cm โดยทั่วไปค่าการนำไฟฟ้า (L) ของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่หน้าตัดของขั้วที่อ็อกอนนั้นวิ่งเข้าหา และเป็นสัดส่วนกลับกับระยะห่างของขั้วทั้งสอง

$$L = k \frac{A}{l} \quad \dots \dots (6.2)$$

ค่า $\frac{l}{A}$ คือค่าคงที่ของเซลล์ (Cell constance) ให้สัญลักษณ์เป็น θ

$$\therefore L = \frac{k}{\theta} \quad \dots \dots (6.3)$$

ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายจะขึ้นอยู่กับอ็อกอนทุก ๆ อ็อกอนในสารละลาย เพื่อที่จะให้สามารถแสดงการนำไฟฟ้าของอ็อกอนแต่ละอ็อกอนได้จึงมีค่าการนำไฟฟ้าค่าใหม่ ที่เรียกว่าค่าสมมูลการนำไฟฟ้า (equivalent conductance, Λ) ซึ่งหมายถึงค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโตรไลต์จำนวน 1 กรัมสมมูล ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วที่มีพื้นที่หน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร และวางห่างกันเป็นระยะทาง 1 เซนติเมตร ค่าสมมูลการนำไฟฟ้า (Λ) สามารถคำนวณได้จากค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (k)

$$\Lambda = \frac{1,000}{C} k \quad \dots \dots (6.4)$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของสารละลายมีหน่วยเป็นกรัมสมมูลต่อลิตร หรือนอร์มอล จากสมการที่ 3 $k = L\theta$

$$\therefore \Lambda = \frac{1,000}{C} L \theta \quad \dots \dots (6.5)$$

ในกรณีของสารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวได้น้อยพบว่าถ้าความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมาก ๆ ก็จะไม่ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปมากนัก ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นขึ้น จะไปทำให้ค่าสมมูลการนำไฟฟ้า (Λ) ลดลงไปได้ ตัวอย่างสารละลายพวกนี้ได้แก่ กรดอะซิติก, กรดฟอร์มิก และกรดอ่อนอื่น ๆ แต่ถ้าเป็นกรณีของอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) ที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้อิออนได้มาก การเพิ่มความเข้มข้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นจะไม่ทำให้ค่าสมมูลการนำไฟฟ้าลดลงไปเท่าใดนัก ตัวอย่างสารละลายพวกนี้ได้แก่สารละลายของเกลือต่าง ๆ และสารละลายของกรดแก่หรือเบสแก่ เป็นต้น

ถ้าเราเขียนกราฟระหว่างค่าสมมูลการนำไฟฟ้า (Λ) กับรากที่สองของความเข้มข้นของสารละลาย (\sqrt{c}) จะได้กราฟเป็นเส้นตรง เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ ถ้าต่อกราฟเส้นตรงให้ไปตัดแกน y หรือไปที่ที่ความเข้มข้นของสารละลายมีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้ค่าสมมูลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางมาก ๆ (infinite dilution) ซึ่งเรียกว่า equivalent conductance at infinite dilution (Λ_0) สำหรับค่า Λ_0 ของสารละลายใด ๆ สามารถเปิดค้นได้จากตำราเคมีวิเคราะห์ หรือฟิสิกัลเคมีทั่ว ๆ ไป

อาเรเนียส (Arrhenius) ได้เป็นผู้พิจารณาถึงสาเหตุที่ทำให้ค่า Λ ลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้น ในกรณีที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) เขาพบว่าค่าสมมูลการนำไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับองศาของการแตกตัว (degree of dissociation) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแสดงว่าองศาของการแตกตัวก็คืออัตราส่วนของค่าสมมูลการนำไฟฟ้าที่ความเข้มข้นใด ๆ (Λ) ต่อค่าสมมูลการนำไฟฟ้าที่สารละลายเจือจางถึงขั้นสุด (Λ_0)

ถ้า α คือองศาของการแตกตัว

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \dots \dots \dots (6.6)$$

ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เจือจางมาก ๆ ค่าองศาของการแตกตัวจะมีค่าเท่ากับ 1 ถ้าเพิ่มความเข้มข้นค่าองศาของการแตกตัวจะลดลงเหลือน้อยกว่า 1 เมื่อต้องการรายงานองศาของการแตกตัวเป็นเปอร์เซ็นต์ให้คูณด้วย 100 ตัวอย่างเช่น กรดอะซิติก มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.100 N ที่ 25 องศาเซลเซียส มีค่า $\Lambda = 5.201$ และค่า $\Lambda_0 = 390.71$

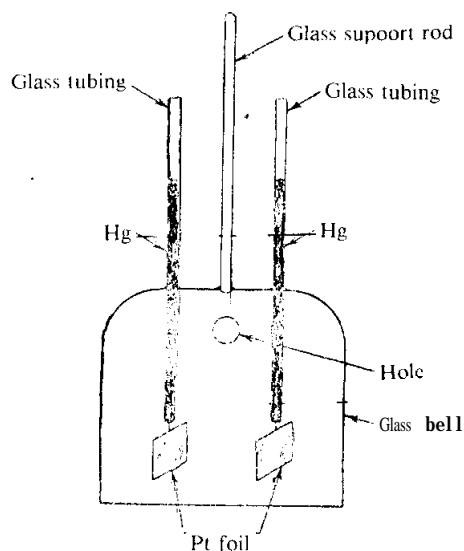
$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.201}{390.71} \\ &= 0.0133 \\ &= 1.33 \%\end{aligned}$$

ข้อเปรียบเทียบของวิธีของการคอนดัคโตเมตริกกับวิธีโพเทนทิโอเมตริก

1. ในการวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนทิโอเมตริกตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลควรเติมไตเตรนต์ทีละน้อย ๆ เพื่อให้ได้เคอร์ฟที่ดี แต่ในกรณีของวิธีคอนดัคโตเมตริกในช่วงใกล้จุดสมมูลไม่จำเป็นต้องเติมไตเตรนต์ครั้งละน้อย ๆ ก็ได้ เพราะสามารถหาจุดยุติของปฏิกิริยาโดยการต่อเส้นตรงจากเคอร์ฟมาตัดกัน (extrapolate)
2. วิธีของคอนดัคโตเมตริกไม่สามารถใช้กับการวิเคราะห์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ได้แต่วิธีการของโพเทนทิโอเมตริกใช้ได้
3. วิธีของคอนดัคโตเมตริกสามารถใช้ได้ดีกับการวิเคราะห์กรดอ่อนกับเบสอ่อน แต่วิธีการของโพเทนทิโอเมตริกไม่สามารถใช้ได้
4. วิธีของคอนดัคโตเมตริกสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นเจือจางมาก ๆ ได้ดีกว่าวิธีการของโพเทนทิโอเมตริก

ข้อเซลล์ที่ใช้ในการทดลอง

ข้อเซลล์ที่ใช้ในการทำคอนดัคโตเมตริกไตเตรชัน ประกอบด้วย แพลตินัมฟอยล์ (platinum foil) ซึ่งฉาบด้วยแพลตินัมดำ (platinum black) เพื่อลดผลของการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) และเพิ่มประสิทธิภาพในการที่ไอออนของสารละลายจะวิ่งเข้าหาขั้ว การฉาบขั้วแพลตินัมดำทำได้โดยผ่านกระแสไฟฟ้าตรงไปยังขั้วทั้งสองที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 100 มล. ที่ประกอบด้วย Chloroplatinic acid 3 กรัม และ 0.2 - 0.3 กรัม ของ lead acetate ควรกลับทิศทางของกระแสตรงทุก ๆ ครึ่งนาที เมื่อทำการฉาบเสร็จแล้วให้ล้างด้วยน้ำ แล้วทำอิเล็กโตรไลซิสในสารละลายกรดซัลฟูริกอีกครั้งหนึ่งเป็นเวลา 30 นาที (ทุก ๆ 1 นาทีให้กลับทิศทางของกระแสไฟฟ้า) หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดแล้วแช่ไว้ในน้ำกลั่นอีก 2-3 ชั่วโมง ก่อนนำมาใช้ รูปที่ 6.3 คือรูปร่างลักษณะของอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นมาใช้งาน



รูปที่ 6.3 ขั้วเซลล์ที่ใช้ในวิธีคอนดักโตเมตริก

ก่อนที่จะนำขั้วเซลล์มาใช้ในการทดลองวิธีคอนดักโตเมตริกควรจะต้องทดสอบหาค่าคงที่ของเซลล์ (Cell constant, θ) เสียก่อน กรณีที่ใช้ขั้วสำเร็จที่สั่งซื้อโดยตรงจากบริษัทผู้ผลิตที่ขั้วจะมีค่าคงที่ของเซลล์กำหนดไว้เรียบร้อยแล้ว กรณีที่ต้องตรวจสอบหาค่าคงที่ของเซลล์ทำได้โดยใช้สารละลายมาตรฐาน KCl ที่ทราบความเข้มข้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เมื่อทราบค่าสมมูลการนำไฟฟ้าและความเข้มข้นที่แน่นอนของ KCl ก็สามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะได้

จากสมการ 6.4

$$k = \frac{\Lambda C}{1,000}$$

เมื่อได้ค่า k สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของเซลล์ได้จากสมการที่ (6.3)

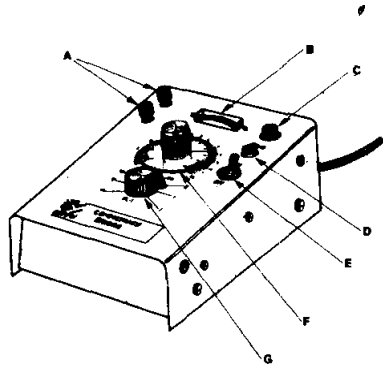
$$\theta = \frac{k}{L}$$

ค่า L คือการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลองโดยใช้ขั้วที่ต้องการหาค่าคงที่ของเซลล์ เป็นขั้วที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า

การใช้เครื่องมือ

เครื่องมือคอนดักโตมิเตอร์ที่ใช้ในการทดลองมีรูปร่างลักษณะดังที่แสดงในรูปที่

6.4



- A : cell terminals
- B : null point meter
- C : fuse holder
- D : mains indicator
- E : on/off switch
- F : bridge balance control
- G : range selector

รูปที่ 6.4 เครื่องมือคอนดักโตมิเตอร์

ลำดับขั้นตอนการใช้เครื่องมือ

1. ใช้สายไฟที่ต่อจากขั้วเซลล์ต่อเข้ากับตัวเครื่องที่ปุ่ม A
2. เปิดเครื่องทิ้งไว้ 5-10 นาที และจุ่มขั้วเซลล์ลงในสารละลายที่ต้องการวัดค่าการนำไฟฟ้า ก่อนอ่านค่าต้องแน่ใจว่าภายในขั้วเซลล์ไม่มีฟองอากาศปนอยู่ และควรให้สารละลายท่วมรู (hole) ของขั้วเซลล์
3. หมุนปุ่ม G ไปที่ 0.01 ไมโครโมห์ หรือตำแหน่งอื่น ๆ ที่ตรงกับค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย
4. ค่อย ๆ หมุนปุ่ม F ซ้ำ ๆ ตามเข็มนาฬิกาจนกระทั่งเข็มสีแดงบนหน้าปัด B อยู่ในตำแหน่งสมดุล (ชี้ที่จุดต่ำสุด null point)
5. ถ้าสมมุติว่าเข็มที่หน้าปัด B ไม่สามารถชี้ที่จุดต่ำสุด ให้ปรับปุ่ม G ไปตำแหน่งที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น อาจเป็นที่ 0.1 ไมโครโมห์ แล้วลองหมุนปุ่ม F ซ้ำ ๆ อีกครั้ง ทดลองจนกระทั่งได้จุดที่เข็มสีแดงบนหน้าปัด B ชี้ที่จุดต่ำสุด (null point)
6. เมื่อได้จุดต่ำสุดแล้วให้อ่านค่าการนำไฟฟ้าดังนี้

สมมุติว่าปุ่ม G เลือกไว้ที่ 0.1 ไมโครโม่ และปุ่ม F ซึ้ไว้ที่ 4.45 แสดงว่าค่าการนำไฟฟ้าที่อ่านได้มีค่าเท่ากับ 4.45×0.1 ไมโครโม่ หรือ $4.45 \times 0.1 \times 10^{-6}$ โม่ ซึ่งเท่ากับ 4.45×10^{-7} โม่ นั่นเอง

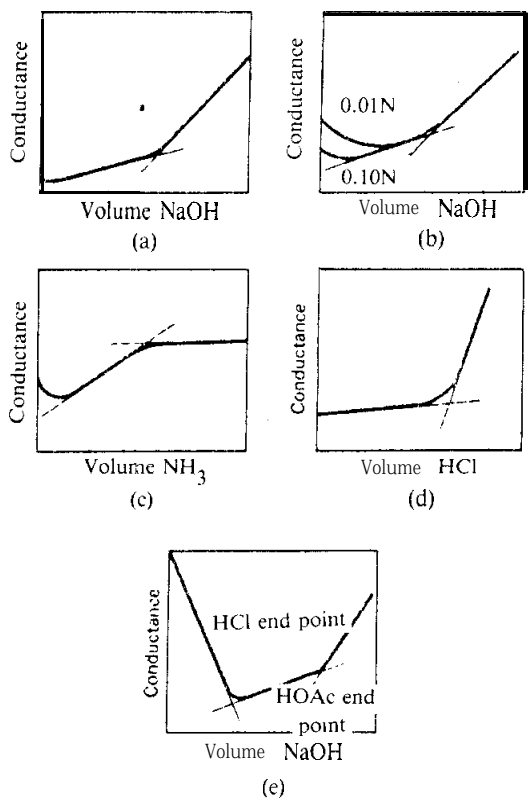
การใช้วิธีคอนดักโตเมตริกกับปฏิกิริยากรด-เบส

การทดลองที่ 6.1

การไตเตรตกรด HCl และ HOAc กับเบส NaOH และการหาค่า K_a ของกรดอะซิติก

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สารละลายของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะมีการแตกตัวได้น้อยกว่าสารละลายของกรดแก่หรือเบสแก่ โดยการไตเตรตแบบธรรมดาที่ใช้อินดิเคเตอร์เป็นตัวชี้บอกจุดยุติจะไม่สามารถใช้ได้กับการไตเตรตที่ใช้กรดอ่อนหรือเบสอ่อนเป็นไตเตรนต์ หรือการไตเตรตของกรดอ่อนกับเบสอ่อน แต่การทำทดลองโดยวิธีคอนดักโตเมตริกไตเตรชันนั้นสามารถใช้ได้กับการไตเตรตกรดกับเบสทุกคู่ ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไตเตรตระหว่างกรดกับเบสชนิดต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 6.5



รูปที่ 6.5 เคอร์ฟของการไตเตรตสารละลายกรด เบส

- เคอร์ฟ
- a คือการไตเตรตกรดอ่อนมาก ๆ ($K_a \approx 10^{-10}$) ด้วยเบส NaOH
 - b คือการไตเตรตกรดอ่อน $K_a \approx 10^{-5}$ ด้วยเบส NaOH
 - c คือการไตเตรตกรดอ่อน $K_a \approx 10^{-5}$ ด้วยเบส NH_3
 - d คือการไตเตรตเกลือของกรดอ่อนด้วยกรด HCl
 - e คือการไตเตรตกรด HCl ผสมกับกรด CH_3COOH ด้วยเบส NaOH

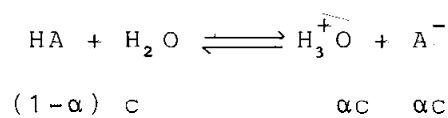
การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายกรดอ่อนทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อนนั้นได้ ในการทดลองเมื่อหาความเข้มข้นของสารละลายกรดอ่อนได้ และทราบค่าการนำไฟฟ้าสามารถคำนวณหาค่าสมมูลการนำไฟฟ้า (Λ) ได้

$$\Lambda = \frac{1000 L\theta}{C}$$

จากนั้นเปิดตำราดูค่า Λ_0 ของกรดอ่อนที่ต้องการหาจากภาคผนวก และคำนวณหาค่าองศาของการแตกตัว

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

จากค่าองศาของการแตกตัว สามารถคำนวณหาค่า K_a ของกรดอ่อนได้ดังนี้



$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\
 &= \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} \\
 &= \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}
 \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องคอนดักโตมิเตอร์ พร้อมทั้งขั้วเซลล์ที่ทราบค่าคงที่ของเซลล์ (cell constant)
- เครื่องคนสารละลาย (Magnetic stirrer) พร้อมแท่งคนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- บีเปต ขนาด 25 มล. 2 อัน
- ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. 1 ใบ
- กระจกบดวงขนาด 100 มล. 1 ใบ
- ขวดฉีดยาน้ำกลั่น 1 ใบ
- บีกเกอร์ขนาด 400 มล. 6 ใบ
- บิวเรต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ 0.2 M NaOH จำนวน 100 มล. ที่ติเตรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ 0.2 M KHP (ใช้เครื่องคอนดักโตมิเตอร์)
- สารละลายมาตรฐาน 0.2 M CH_3COOH จำนวน 100 มล. ที่ติเตรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วกับสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ NaOH
- สารละลายตัวอย่าง HCl
- สารละลายตัวอย่าง CH_3COOH
- สารละลายตัวอย่าง NaOH
- สารละลายตัวอย่างผสม HCl + CH_3COOH

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl, CH_3COOH , NaOH และความเข้มข้นของสารละลายกรดผสม HCl + CH_3COOH
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการติเตรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ (CH_3COOH ถูกติเตรตด้วย NaOH) กับเบสแก่ด้วยกรดอ่อน (NaOH ถูกติเตรตด้วย CH_3COOH) โดยศึกษาหาจากไตเตรชันเคอร์ฟ
3. เพื่อศึกษาค่า K_a ของกรดอ่อน CH_3COOH

วิธีทดลอง

1. ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรด HCl มา 25 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 400 มล. เจือจางด้วยน้ำกลั่น 150 มล. (ตรงโดยใช้กระบอกรวง)
2. วางบีกเกอร์บนเครื่องคนสารละลาย
3. ใส่ขั้วเซลล์สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้าลงในบีกเกอร์ ต้องระมัดระวังไม่ให้แทงคนแม่เหล็กกระทบขั้วเซลล์แตก
4. เปิดเครื่องวัดคอนดักโตมิเตอร์ ทิ้งไว้ประมาณ 5-10 นาที
5. อ่านค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายก่อนทำการติเตรต ตามวิธีของการใช้เครื่องมือ ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น
6. เติมไตเตรนต์ NaOH ครึ่งละ 0.2 มล. คนสารละลายให้ทั่ว ปิดเครื่องคนแล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย ทำการติเตรต ครึ่งละ 0.2 มล. จนกระทั่งสังเกตว่าถึงจุดสมมูลแล้ว ให้ติเตรตต่อไปอีก 5 - 6 ครั้ง โดยใช้ปริมาตร ครึ่งละ 0.2 มล. ตลอด (การสังเกตจุดสมมูลให้ร่างกราฟคร่าว ๆ ขณะทำการติเตรต)
7. ทำการทดลองซ้ำใหม่ โดยเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็นกรดอะซิติก ปิเปตกรดอะซิติกมา 25 มล. เจือจางให้มีปริมาตรเป็น 100 มล. โดยใช้ขวดวัดปริมาตรแล้วเทใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 400 มล. (ที่ต้องทำให้ปริมาตรถูกต้องเพราะต้องการทราบค่าการนำไฟฟ้าและความเข้มข้นตอนเริ่มต้น เพื่อใช้ในการคำนวณค่า K_a)
8. วัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างกรดอะซิติกก่อนเติมไตเตรนต์ NaOH และทุก ๆ จุดที่เติมไตเตรนต์ไป 0.2 มล. จนกระทั่งได้ปริมาตรของเบส NaOH เท่ากับ 4 มล.
9. วัดค่าการนำไฟฟ้าต่อโดยการเติมเบส NaOH ครึ่งละ 0.5 มล. จนกระทั่งได้ปริมาตรของไตเตรนต์เป็น 10 มล.
10. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยใช้สารละลายตัวอย่างผสมของกรด HCl และ CH_3COOH แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าตามวิธีทดลองข้อ 8 และ 9
11. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็นเบส NaOH ทำการติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน 0.2 M CH_3COOH แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้า
12. ล้างขั้วด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งก่อนนำไปเก็บ
13. บันทึกอุณหภูมิขณะทำการทดลอง

14. สร้างไทเทรชันเคอร์ฟจากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง
15. คำนวณผลตามจุดประสงค์ของการทดลอง

หมายเหตุ ในการทดลองนักศึกษาสามารถเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลายตัวอย่างที่ใช้เพื่อความถูกต้องของข้อมูล

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

สารละลายมาตรฐาน NaOH ที่เตรียมแล้วนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนได้เท่ากับ 0.19 M

สารละลายมาตรฐาน CH₃COOH ที่เตรียมแล้วนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนได้เท่ากับ 0.14 M

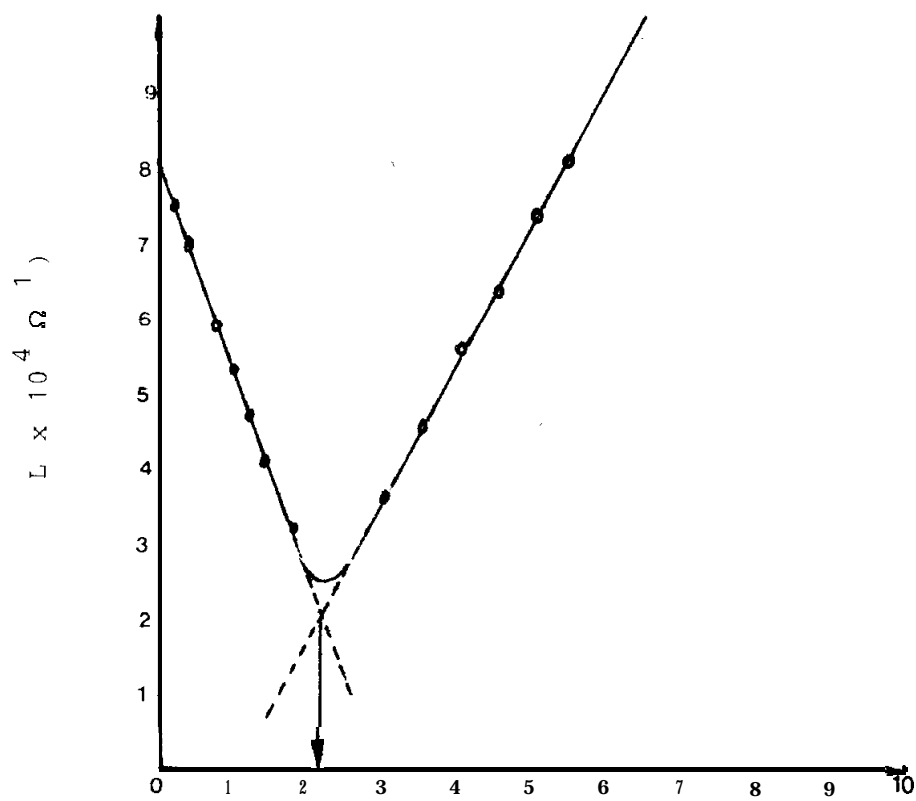
ข้อมูลที่ได้จากการติเทรตมีดังนี้

1. การติเทรตสารละลายตัวอย่าง HCl ด้วย NaOH

ปริมาตร NaOH (มล.)	$L \times 10^4 (\Omega^-)$
0.0	8.1
0.2	7.5
0.4	7.0
0.6	6.4
0.8	5.9
1.0	5.3
1.2	4.7
1.4	4.1
1.6	3.7
1.8	3.2
2.0	2.6
2.2	2.4
2.4	2.7

ปริมาตร NaOH (มล.)	$L \times 10^4 (\Omega^{-1})$
2.6	2.9
3.0	3.6
3.5	4.6
4.0	5.6
4.5	6.4
5.0	7.4
5.5	8.4
6.0	9.2
6.5	10.0
7.0	10.8
7.5	11.8
8.0	12.0
8.5	13.0
9.0	13.0
9.5	14.0
10.0	15.0

รูป ก. การไตเตรตสารละลาย HCl ด้วย NaOH

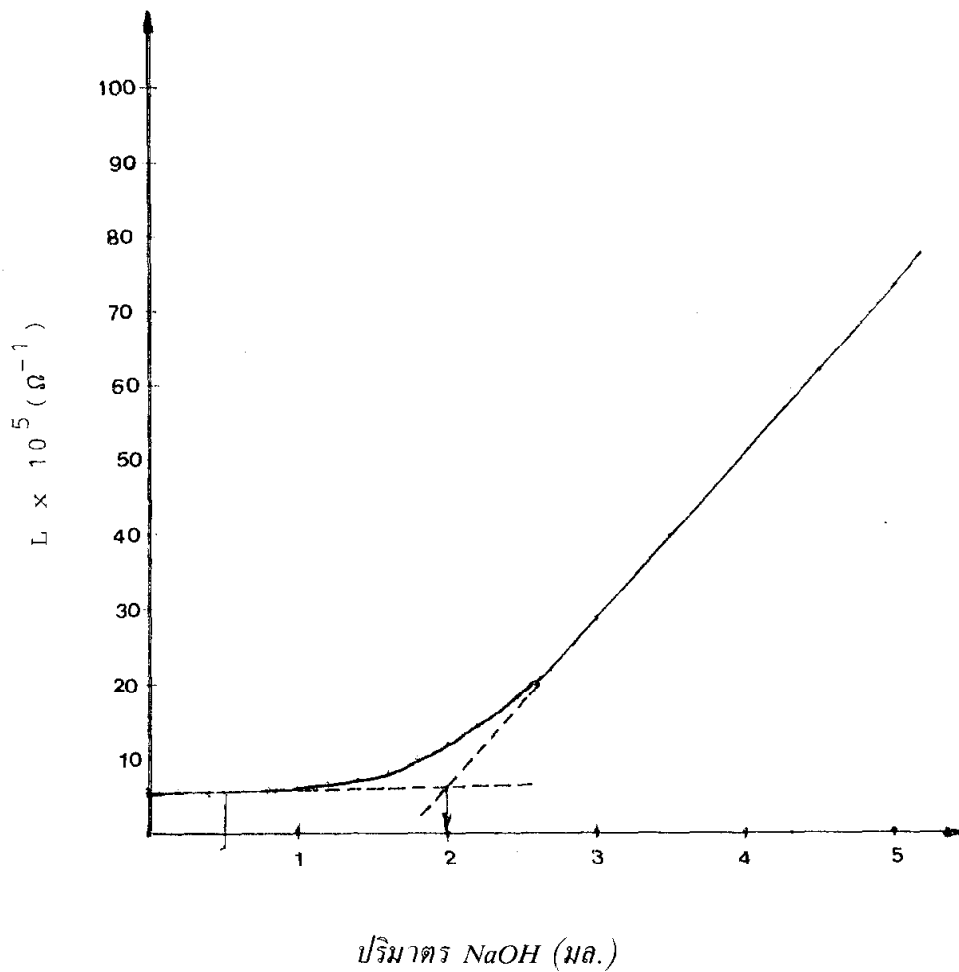


ปริมาตร NaOH มล.

2. การไตเตรตสารละลายตัวอย่าง HOAc ด้วย NaOH

ปริมาตร NaOH (มล.)	$L \times 10^5 (\Omega^{-1})$
0.0	5.3
0.2	5.4
0.4	5.5
0.6	5.7
0.8	5.9
1.0	6.1
1.2	6.5
1.4	7.0
1.6	8.2
1.8	10.1
2.0	12.0
2.2	14.5
2.4	17.5
2.6	20.1
3.0	28.7
3.5	40.0
4.0	51.0
4.5	62.0
5.0	74.0
5.5	85.5
6.0	95.0
6.5	104.0
7.0	115.0
1.5	126.0
8.0	137.0

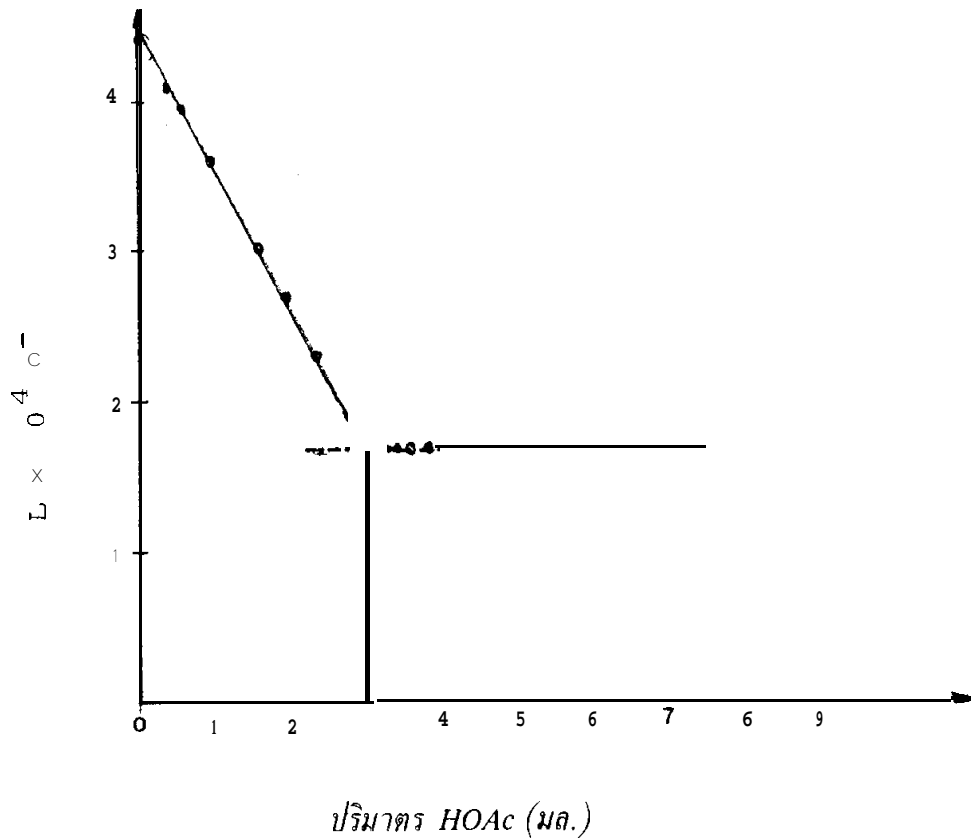
รูป ข. การไตเตรตสารละลายตัวอย่าง HOAc ด้วย NaOH



3 . การติเตรตสารละลายตัวอย่าง NaOH ด้วย HOAc

ปริมาตร NaOH (มล.)	$L \times 10^4 (\Omega^{-1})$
0.0	4.4
0.2	4.2
0.4	4.1
0.6	3.9
0.8	3.7
1.0	3.6
1.2	3.3
1.4	3.1
1.6	3.0
1.8	2.8
2.0	2.7
2.2	2.5
2.4	2.3
2.6	2.1
2.8	1.9
3.0	1.8
3.2	1.7
3.4	1.7
3.6	1.7
3.8	1.7
4.0	1.1
4.5	1.7
5.0	1.7

รูป ก. การไตเตรตสารละลายตัวอย่าง NaOH ด้วย HOAc



1. การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง

1.1 สารละลายตัวอย่าง HCl

จากกราฟรูป ก. จุดยุติของการไตเตรตตรงกับที่มีปริมาตร NaOH = 2.2 มล. *

$$m \text{ mole HCl} = m \text{ mole NaOH}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{0.19 \times 2.2}{25} = 0.017 \text{ M}$$

1.2 สารละลายตัวอย่าง HOAc

จากกราฟรูป ข. จุดยุติการติเตรตตรงกับที่มีปริมาตร NaOH = 2.0 มล.

m mole HOAc = m mole NaOH

$$M_{\text{HOAc}} = \frac{0.19 \times 2.0}{25} = 0.015 \text{ M}$$

1.3 สารละลายตัวอย่าง NaOH

จากกราฟรูป ค. จุดยุติของการติเตรตตรงกับที่มีปริมาตร HOAc = 3.1 มล.

m mole NaOH = m mole HOAc

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.14 \times 3.1}{25} = 0.017 \text{ M}$$

2. การคำนวณหาค่า K_a ของกรดอะซิติก (HOAc)

จากการคำนวณข้อ 1.2 ได้ความเข้มข้นของกรด HOAc = 0.015 M แต่เนื่องจากนำกรดมา 25 มล. แล้วเจือจางเป็น 100 มล. แสดงว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้ามีค่าดังนี้

$$C = \frac{0.015}{100} \times 25 = 0.00375 \text{ M}$$
$$= 3.75 \times 10^{-3} \text{ M}$$

การวัดค่าการนำไฟฟ้าที่จุดเริ่มต้นมีค่า = $5.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$

$$\Lambda = \frac{1000 \text{ L } \theta}{C}$$

ค่า θ มีค่า = 1.5 (ดูจากขั้วเซลล์ที่นำมาใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า)

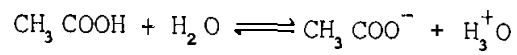
$$\Lambda = \frac{1000 \times 5.3 \times 10^{-5} \times 1.5}{3.75 \times 10^{-3}}$$
$$= 21.2$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

$$\Lambda_{\text{OHOAc}} \text{ มีค่า} = 390.71$$

$$\alpha = \frac{21.2}{390.71}$$

$$= 5.4 \times 10^{-2}$$



$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}$$

$$= \frac{(5.4 \times 10^{-2}) \times 3.75 \times 10^{-3}}{1 - 5.4 \times 10^{-2}}$$

$$= 1.2 \times 10^{-5}$$

เปรียบเทียบค่า K_a ที่เปิดจากตำราเคมีวิเคราะห์ซึ่งเท่ากับ 1.75×10^{-5}

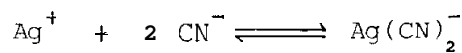
การใช้วิธีคอนดักโตเมตริกกับปฏิกิริยาการตกตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การทดลองที่ 8.2

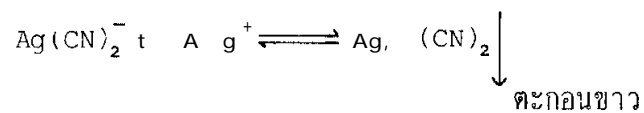
การติเตรตโปตัสเซียมไซยาไนด์ (KCN) ด้วยสารละลายเงินไนเตรต

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยาการติเตรตไซยาไนด์ไอออนด้วยเงินไอออนจะเป็นตัวอย่างที่ดีของการเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ในการติเตรตถ้าใช้เงินไอออนเป็นไตเตรนต์เมื่อเติมเงินไอออนลงในสารละลายของไซยาไนด์ไอออนจะเกิดปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น ดังนี้



เมื่อการติเตรตถึงจุดสมมูลแล้วเติมไตเตรนต์ต่อไปอีกจะเกิดตะกอนสีขาวของ $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$ ขึ้นการ



ติเตรตสามารถจะดำเนินต่อไปได้เรื่อย ๆ จนกระทั่ง $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ถูกติเตรตหมด ซึ่งการติเตรตขั้นที่สองนี้เป็นปฏิกิริยาของการเกิดตะกอน

จะเห็นได้ว่าในการติเตรตความเข้มข้นของไซยาไนด์ไอออนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นคอมเพลกซ์ไอออนและเมื่อถูกติเตรตต่อไปจะทำให้กลายเป็นตะกอน ดังนั้นถ้าทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าทุก ๆ จุดขณะทำการติเตรต ถ้าเขียนกราฟระหว่างค่าการนำไฟฟ้า (แกน y) กับปริมาณไตเตรนต์ (แกน x) จะทำให้สามารถหาจุดยุติของการติเตรตได้ 2 ค่า สำหรับจุดยุติจุดแรกคือจุดยุติของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จุดที่สองคือจุดยุติของปฏิกิริยาการเกิดตะกอน

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือค้อนดักโตมิเตอร์
- ขั้วเซลล์สำหรับใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า
- ปิเปตขนาด 25 มล. 2 อัน
- บีกเกอร์ ขนาด 400 มล. 5 ใบ
- เครื่องคนและแท่งคนแม่เหล็ก
- ขวดฉีดยาน้ำกลั่น 1 ใบ
- กระจกตวงขนาด 100 มล. 1 ใบ
- บิวเรต ขนาด 25 มล. 1 อัน
- ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. 3 ใบ
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 0.060 M KCN จำนวน 100 มล. (สาร KCN เป็นสารอันตรายควรใช้อย่างระมัดระวัง ถ้าถูกผิวหนังต้องรีบล้างด้วยน้ำปริมาณมาก ๆ และไม่ควรรใช้ใกล้ ๆ กับกรด หรือทำปฏิกิริยากับกรดเป็นอันขาด เพราะจากปฏิกิริยาจะได้ก๊าซ HCN ซึ่งเป็นก๊าซพิษรุนแรง)

- 0.200 M AgNO_3 จำนวน 100 มล.
- สารละลายตัวอย่าง KCN

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาลักษณะไตเตรชันเคอร์ฟของการไตเตรตสารละลาย KCN ด้วย AgNO_3 โดยวิธีค้อนดักโตเมตริก
2. หาคความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง KCN

วิธีทดลอง

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐาน 0.06 M KCN มา 25 มล. ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 400 มล. เติมน้ำกลั่น 100 มล. (วัดโดยกระจกตวง)
2. ใส่แท่งคนแม่เหล็กและวางบนเครื่องคน

3. ใส่ขั้วเซลล์ (ต้องจัดให้อยู่ในลักษณะที่แท่งคนแม่เหล็กไม่สามารถตีขั้วเซลล์แตกได้ และต่อเมื่อเครื่องมือตามคำแนะนำของอาจารย์ผู้ควบคุม)
4. เริ่มแรกวัดค่าการนำไฟฟ้าก่อนเติมไตเตรนต์
5. วัดค่าการนำไฟฟ้าทุก ๆ ขณะที่เติมไตเตรนต์ลงไปครั้งละ 0.2 มล.
6. ให้จดปริมาตรในขณะที่สายตาเห็นตะกอนเริ่มตกตะกอนสีขาวของ $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$
7. ล้างขั้วเซลล์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง
8. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยเปลี่ยนสารละลายมาตรฐาน 0.06 M KCN มาเป็นสารละลายตัวอย่าง KCN (ข้อควรระวัง ห้ามทดสอบสารละลายตัวอย่าง KCN ลงในกรดเป็นอันขาด เพราะจะเกิดกาซพิษ HCN)
9. สร้างไตเตรชันเคอร์ฟจากข้อมูลที่ได้ และหาจุดสมมูลแรกและจุดที่สองจากกราฟ
10. เปรียบเทียบจุดสมมูลจุดแรกที่ได้จากกราฟกับที่อ่านได้จากการเห็นตะกอนสีขาวที่เริ่มเกิดขึ้น
11. จากไตเตรชันเคอร์ฟของสารละลายตัวอย่าง KCN จงคำนวณหาความเข้มข้นของ KCN ในสารละลายตัวอย่าง และชี้ให้เห็นว่าสามารถใช้จุดสมมูลจุดใดในการคำนวณผลเพราะเหตุใด

คำถาม

1. จงอธิบายว่าการไตเตรต KCN ด้วย AgNO_3 โดยวิธีควนดักไตเมตริกได้ผลเป็นที่น่าพอใจหรือไม่
2. จากไตเตรชันเคอร์ฟสามารถหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้หรือไม่
3. จากเคอร์ฟที่ได้จงเขียนสมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงของเส้นตรงของกราฟ