

# Potentiometric Method

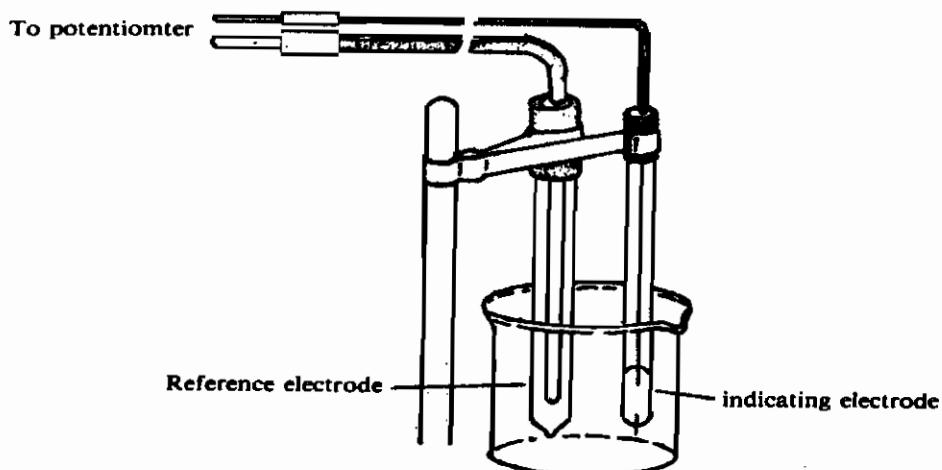
# บทที่ 5

## วิธีโพแทโนซิโอมิตริก

### Potentiometric Method

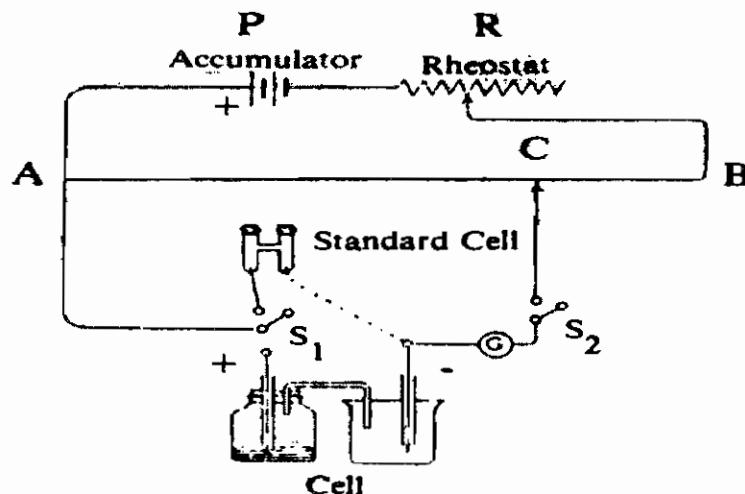
#### หลักการ (Principle)

วิธีโพแทโนซิโอมิตริก คือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกัลวานิกเซลล์ภายในเซลล์ประกอบด้วยขั้ว 2 ชนิด ชนิดหนึ่งคือขั้วอ้างอิง (reference electrode) โดยปกติใช้ SCE และอีกชนิดหนึ่งคือขั้วชี้บวก (indicator electrode) ซึ่งเป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น ใช้กลาสอิเล็กทรอนิก (glass electrode) เป็นขั้วชี้บวกเมื่อการวัดนั้นเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของไฮโคลเรตในอ่อน โดยการต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเข้ากับเครื่องมือที่ใช้วัดความต่างศักย์ที่เรียกว่า โพแทโนซิโอมิเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 5.1 ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ 5.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดศักย์ไฟฟ้า

โพเทนชิโอมิเตอร์ที่ทำหน้าที่วัดศักยไฟฟ้าของเซลล์นั้นจะวัดค่าได้ถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับเซลล์มาตรฐาน (standard cell) ที่นำมาใช้เทียบกับสเกลในการอ่านค่า ตามปกติไม่สามารถอ่านค่าศักยไฟฟ้าจากเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ได้โดยตรง เพราะหลักการในการทำงานของเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์อยู่ที่การปรับความด้านทานของเครื่องมือจนกระแสที่ได้จาก power supply มีค่าเท่ากับกระแสที่มาจากการหักไฟฟ้าเคมีที่ทำการวิเคราะห์ ความด้านทานที่ปรับได้จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับศักยไฟฟ้าของเซลล์ เพื่อความเข้าใจให้พิจารณาแผนภาพของการทำงานของเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ ดังรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 แผนภาพวงจรการทำงานของเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์

- P คือ แบตเตอรี่ หรือ Power supply
- R คือ Rheostat ที่สามารถปรับความด้านทานได้
- AB คือ ขาดความด้านทานที่สามารถปรับได้ตามความยาว
- G คือ กัลวานومิเตอร์
- $S_1$  และ  $S_2$  คือ สวิตช์ไฟฟ้าสำหรับปิดวงจร

ความด้านทาน  $R_{AC}$  จะแปรผันโดยตรงกับความยาว

$$R_{AC} = kAC \quad \text{--- 5.1}$$

$$\text{หรือ } R_{AB} = kAB$$

เมื่อกระแส I ที่ผ่านอุณหภูมิแบตเตอรี่ P นัยจังหวัดความด้านท่าน AB ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้ค่าเท่ากับกระแสคูณกับความด้านท่าน

$$\therefore E_{AB} = IR_{AB} \quad \text{--- 5.2}$$

แทน (5.1) ลงใน (5.2)

$$E_{AB} = IR_{AB} = kIAB \quad \text{--- 5.3}$$

ถ้ามีการปรับความด้านท่าน AB ให้อยู่ที่ตำแหน่ง C ศักย์ไฟฟ้าที่ได้คือ  $E_{AC}$

$$\therefore E_{AC} = IR_{AC} = kIAC \quad \text{--- 5.4}$$

สมการ (5.3) หารด้วยสมการ (5.4) จะได้ว่า

$$\frac{E_{AB}}{E_{AC}} = \frac{kIAB}{kIAC} = \frac{AB}{AC} \quad \text{--- 5.5}$$

จาก (5.5) ข้างบน

$$E_{AC} = E_{AB} \cdot \frac{AC}{AB} \quad \text{--- 5.6}$$

เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์มาตรฐาน  $E_s$  มีค่าเท่ากับ  $E_{AC}$  จะปรากฏว่าไม่มีกระแสไฟ流ผ่านกัลวนอมิเตอร์ หรือถ้าเปิดสวิตช์  $S_1$  ไปที่เซลล์ที่ไม่ทราบค่า (unknown cell) ถ้า  $E_{unk}$  เท่ากับ  $E_{AC}$  ก็จะไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวนอมิเตอร์เรื่องกัน เมื่อความด้านท่าน AC แทนได้ด้วยความขาวที่สามารถแบ่งสเกลได้ เพื่อให้สเกลที่อ่านได้เป็นค่าที่เทียบได้เท่ากับค่าศักย์ไฟฟ้าควรเทียบสเกลกับเซลล์มาตรฐานก่อนที่จะวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่า นั่นคือวิธีการดำเนินการทำได้โดย เปิดสวิตช์  $S_1$  ไปที่เซลล์มาตรฐาน และดึงความขาว AC ให้อ่านค่าได้เท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานหลังจากนั้นให้ปรับความด้านท่าน R (Rheostat) จนกระทั่งไม่มีกระแสไฟ流ผ่านกัลวนอมิเตอร์ แสดงว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานจะมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของกระแสที่ออกจากแบตเตอรี่แล้ว ผ่านความด้านท่าน  $AC_s$  (ซึ่ง  $AC_s$  ได้ดังไว้ที่ความขาวที่เท่ากับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานนั้นเอง)

$$\therefore E_s = E_{AC_s} = AC_s \quad \text{--- 5.7}$$

หลังจากนั้นให้ความด้านทาน  $R$  (Rheostat) คงที่แล้วเปิดสวิทช์  $S_1$  ไปที่เซลล์ที่ไม่ทราบค่า (unknown cell) แล้วปรับความด้านทาน  $AC$  ให้เป็น  $AC_x$  ก็คือไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่านี้ค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าของกระแสที่ผ่านความด้านทาน  $AC_x$  ซึ่งความยาว  $AC_x$  ก็คือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ไม่ทราบค่านั้นเอง

$$E_x = E_{AC_x} = AC_x \quad \text{——— 5.8}$$

นำสมการที่ (5.7) / (5.8)

$$\frac{E_s}{E_x} = \frac{AC_s}{AC_x} \quad \text{——— 5.9}$$

$$E_x = E_s \times \frac{AC_x}{AC_s} \quad \text{——— 5.10}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ (ทั้ง  $E_s$  และ  $E_x$ ) ตามทฤษฎีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากขัวอ้างอิงขัวซึ่นออก และศักย์ไฟฟ้าที่รอยด์ของสารละลาย (liquid junction potential)

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

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขัว  $E_{ref}$  และ  $E_{ind}$  เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นซึ่งเป็นไปตามสมการของเนินส์ (Nernst's equation) โดยปกติขัวอ้างอิงที่ใช้คือขัวของ Saturated Calomel Electrode ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรก็ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขัวซึ่นออก เพราะศักย์ไฟฟ้าที่รอยด์ของสารละลาย ( $E_j$ ) มีค่าคงที่ ขัวซึ่นออกจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่าไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ reaction ion ตามสมการของเนินส์

$$E_{ind} = E_{ind}^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad \text{——— 5.12}$$

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

$$E_{cell} = Q + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad 5.13$$

เมื่อ  $Q = E_{ref} - E_{ind}^o + E_j$

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



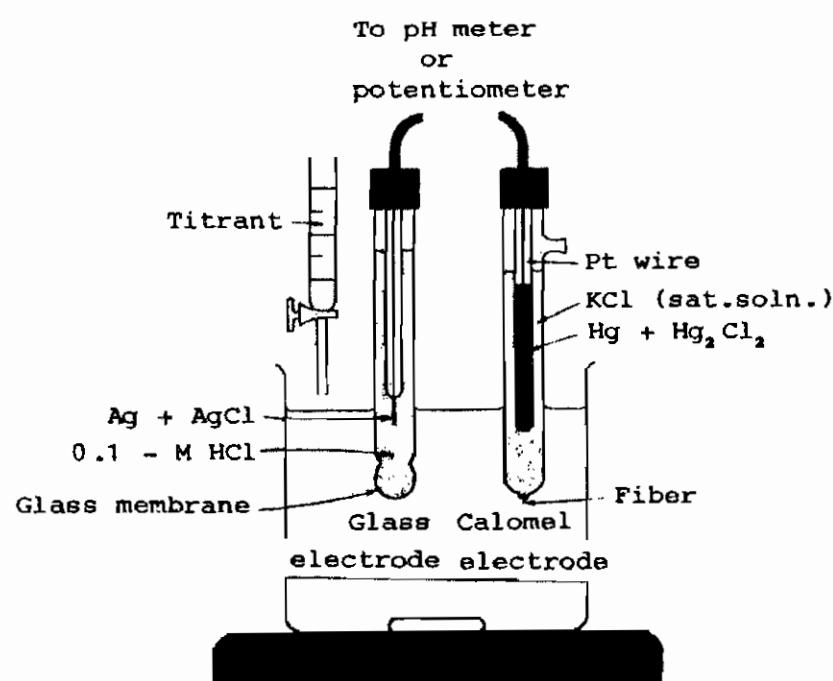
ดังนั้นค่า  $A_{red}$  จึงมีค่าคงที่

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

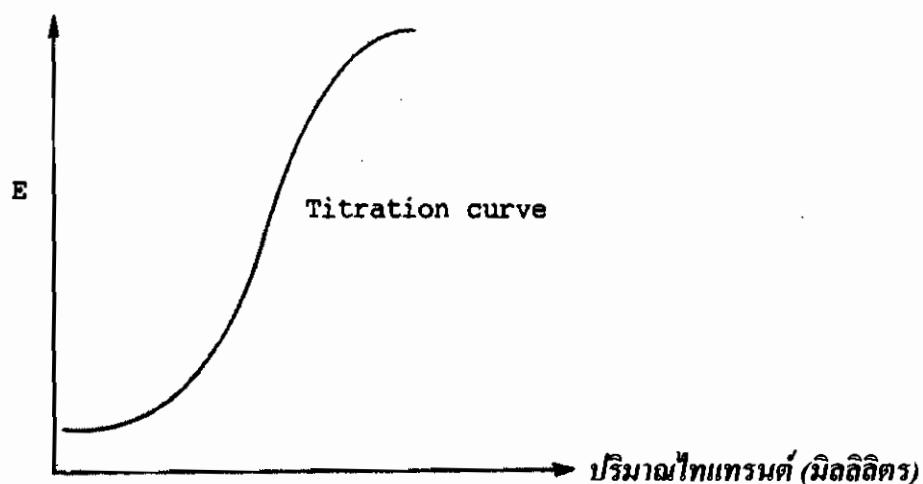
$$= k + 0.0591 pA_{ox} \quad 5.15$$

จากสมการที่ (5.14) และ (5.15) แสดงให้เห็นว่าเราสามารถหาความเข้มข้นของ  $A_{ox}$  ได้ถ้าทราบว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ และค่าคงที่  $k$  เป็นค่าคงที่ที่สามารถหาได้จากการทดลองโดยการทำการวัด ศักย์ไฟฟ้าของสารละลามาตรฐาน เมื่อทราบค่า  $E_{cell}$  และ  $[A_{ox}]$  ก็สามารถคำนวณค่า  $k$  ได้ เมื่อนำสารละลายนี้ไม่ทราบค่ามาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะทำให้คำนวณหาค่า  $[A_{ox}]$  ได้โดยใช้ค่า  $k$  ที่หาได้จากสารละลามาตรฐาน วิธีการนี้เรียกว่า Direct potentiometry

การนำเอาระบบของโพเทนชิโอมetri กามาใช้ควบคู่กับวิธีการไทเทเรต เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายนี่เรียกว่า Potentiometric titration ทำได้โดยใช้สารละลายนี่ที่ต้องการวิเคราะห์หาความเข้มข้นดื่มเข้าเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี และวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (ดังแสดงในรูป 5.3) สารที่นำมาวิเคราะห์ต้องมีคุณสมบัติที่สามารถเกิดปฏิกิริยา กับสารละลายนี่กันนั่นที่ใช้เป็นไทแทรนต์ได้ เมื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในช่วงที่เติมไทแทรนต์ลงไปปริมาณต่างๆ กัน จะได้ข้อมูลที่สามารถนำมาสร้างกราฟได้ซึ่งเรียกว่า ไทแทรนต์คورฟ (titration curve) โดยการเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (แกน Y) กับปริมาณไทแทรนต์ (แกน X)



รูปที่ 5.3 ลักษณะการต่อเครื่องมือเพื่อทำ Potentiometric Titration



รูปที่ 5.4 แสดงไทแทรชันเคอร์ฟ

ในการผิวที่วัดความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน  $[H_3^+O]$  จะใช้ขั้นตอนเป็นกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) เครื่องมือที่ใช้วัดศักย์ไฟฟ้าคือโพเทนชิโอมิเตอร์นั่นเอง แต่เพิ่มสเกลขึ้นมาอีก 1 สเกล ซึ่งเป็นสเกลที่อ่านค่าได้ดังนี้ 0 – 14 ค่าที่อ่านได้เป็น pH ดังนั้นเครื่องมือนี้จึงมีชื่อเรียกใหม่ว่า pH meter การสร้างไทแทรชันเคอร์ฟ ทำได้โดยการเขียนกราฟให้ค่า pH เป็นแกน Y และปริมาณของไทแทรนต์เป็นแกน X เช่นกัน

วิธีการของโพเทนชิโอมิเตอริกสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาทางการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตร (volumetric reaction) ทุกปฏิกิริยา หลักการคำนวณและการวิเคราะห์ทดลองจะเหมือนกัน ต่างกันที่การเลือกใช้ขั้นตอนให้ถูกต้องกับชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สำหรับวิธีการของโพเทนชิโอมิเตอริกไทแทรชันสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยาทั้ง 4 ปฏิกิริยา เช่นเดียวกับวิธีการของการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตร คือ

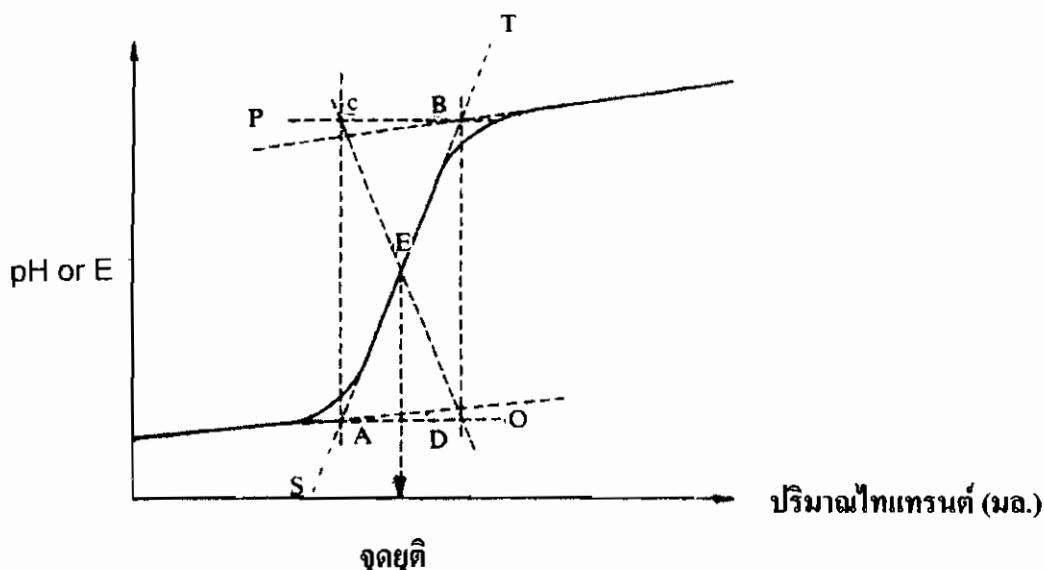
- Acid – Base reaction
- Precipitation reaction
- Complex formation reaction
- Redox reaction

## การหาจุดยุติจากไทเทเรชันเคมอร์ฟ

ในการทำโพเทนซิโอมetriki ไทเทเรชันเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสารที่ไม่ทราบค่านั้น สิ่งที่สำคัญที่สุดคือการหาจุดยุติจากเคมอร์ฟที่ได้ซึ่งทำให้หาปริมาณของไทเทเรนต์ที่ทำปฏิกิริยาเพื่อกับสารละลายนั้นๆ ได้ การหาจุดยุติจากไทเทเรชันเคมอร์ฟทำได้ 3 วิธี คือ

### 1. หาจากไทเทเรชันเคมอร์ฟ

พิจารณาจากเคมอร์ฟที่ได้ โดยการสร้างรูปเส้นห่วงผืนผ้าด้านบนบวณที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าหรือค่า pH อย่างมาก



รูปที่ 5.5 แสดงการหาจุดยุติจากไทเทเรชันเคมอร์ฟ

วิธีการหาจุดยุติทำได้ตามขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ลากเส้นสัมผัส ST ให้สัมผัสถูกที่มีการเปลี่ยนแปลง pH หรือศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด
- 2) ลากเส้นสัมผัสที่ผ่านจุดที่ pH หรือศักย์ไฟฟ้าเริ่มคงที่มากที่สุดทั้งก่อนและหลังจุดสมมูล ตัดเส้นตรง ST ที่จุด A และจุด B
- 3) จากจุด A ให้ลากเส้นตรง AO ขนานแกน X และจากจุด B ให้เส้นตรง BP ขนานแกน X

4) จากจุด A ถากเส้นบนกับแกน Y ตัด BP ที่จุด C และจากจุด B ถากเส้นบนกับแกน Y ตัด AO ที่จุด D

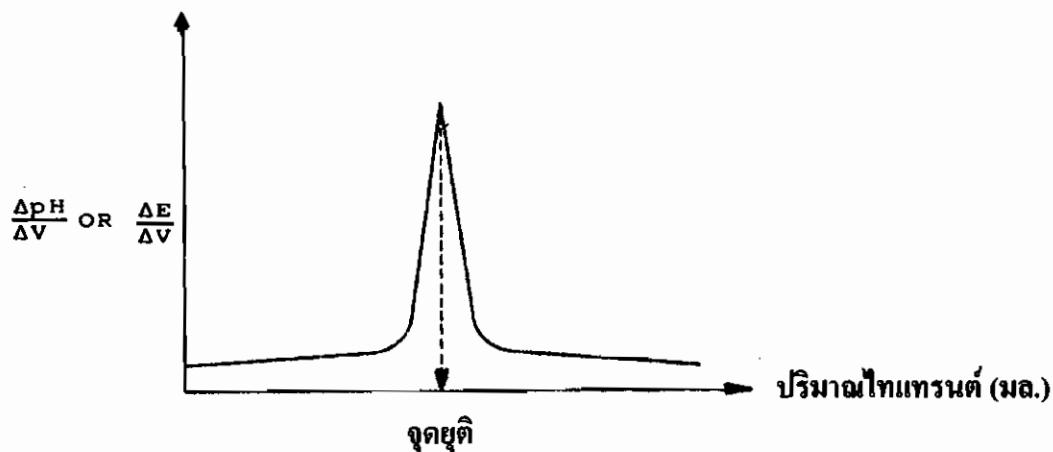
5) จากสี่เหลี่ยมผืนผ้า ADBC ให้ถากเส้นทแยงมุม CD

6) เส้นทแยงมุม CD จะตัดเคอร์ฟที่จุด E โดยจุด E นี้คือจุดขุติ (End point) จาก E ถากเส้นบนกับแกน Y มาตัดแกน X ปริมาตรของไทแทรนต์ที่อ่านได้คือปริมาตรของไทแทรนต์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายที่ถูกไทแทรตนั้นเอง

วิธีนี้เหมาะสมสำหรับการไทแทรตที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าและค่า pH อย่างมากที่จุดสมมูล ในกรณีที่การทดลองต้องการให้ผลของการหาจุดขุติทำได้ถูกต้องและแน่นอนกว่าควรหาจากการสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งแรก (first derivative) หรือกราฟของอนุพันธ์ครั้งที่สอง (second derivative)

## 2. การสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งแรก (first derivative)

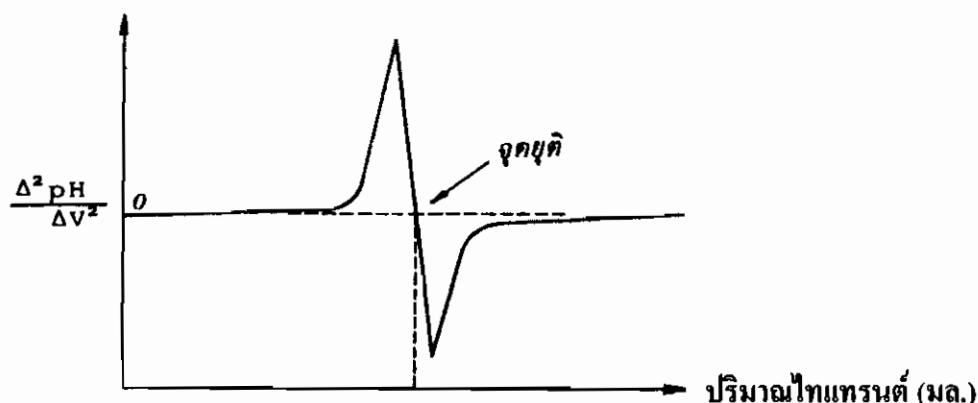
การคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าหรือ pH ต่อ 1 หน่วยของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ( $\Delta E / \Delta V$  หรือ  $\Delta pH / \Delta V$ ) คือการหาค่าอนุพันธ์ครั้งแรกที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาการไทแทรต จะมีค่า  $\Delta E / \Delta V$  สูงที่สุด ดังนั้นมีการสร้างกราฟโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า  $\Delta E / \Delta V$  เป็นแกน Y กับปริมาณของไทแทรนต์ที่ใช้ในการไทแทรตเป็นแกน X จะได้กราฟดังรูป 5.6 ซึ่งจุดขุติคือจุดที่มีค่า  $\Delta E / \Delta V$  มากที่สุด



รูปที่ 5.6 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งแรก

### 3. การสร้างกราฟของอนุพันธ์ครั้งที่ 2 (second derivative)

เมื่อทำการคำนวณหาความแตกต่างของการเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเทียบกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณตรารีกครั้งหนึ่ง ( $\Delta^2 E / \Delta V^2$  หรือ  $\Delta^2 \text{pH} / \Delta V^2$ ) หรือเรียกว่าการทำอนุพันธ์ครั้งที่ 2 จุดขุติคือจุดที่มีค่า  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  เป็น 0 ดังรูปที่ 5.7

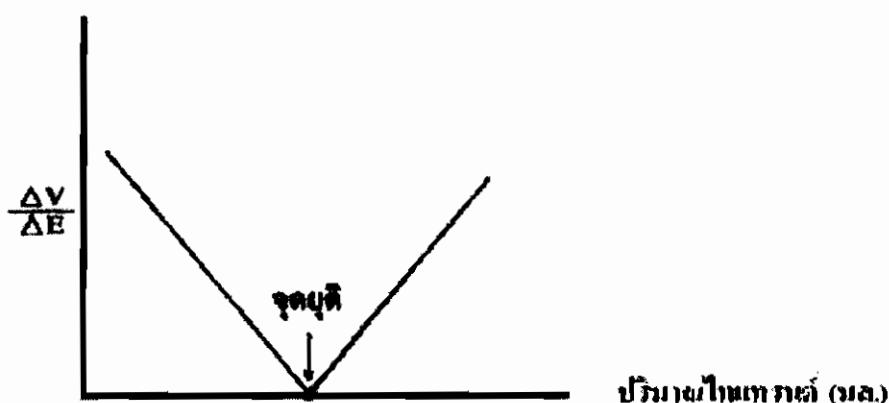


รูปที่ 5.7 เกรฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2

### 4. การสร้างกราฟโดยวิธีแกรนplot (Gran's Plot)

คือการสร้างกราฟ โดยการพลอตระหว่างเศษส่วนกัลบของอนุพันธ์ครั้งแรก  $\frac{1}{\Delta E / \Delta V}$

หรือ  $\Delta V / \Delta E$  นั่นเองเมื่อเทียบกับปริมาณไฟแทนที่ได้ในสักษะกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง 2 เส้นที่มีความชันต่างกันตัดกัน จุดตัดของเส้นตรงทั้งสองคือจุดขุติ ดังรูป 5.8



รูปที่ 5.8 เกรฟโดยวิธีแกรนplot

**ตัวอย่าง** ในการทำโพเทนซิโอมิเตอริกไทเทรชัน ข้อมูลที่จะนำมาคำนวณหาอนุพันธ์ครั้งแรก และ ครั้งที่ 2 จะเป็นข้อมูลตรงช่วงไอกล้าฯ จุดสมมูลเท่านั้น ไม่จำเป็นต้องนำการไทเทรตทั้งหมดมา คำนวณ ตัวอย่างข้อมูลข้างล่างนี้เป็นผลของการไทเทรตตรงช่วงไอกล้าฯ จุดบุคคลซึ่งมีวิธีการทำ คำนวณหาอนุพันธ์ครั้งแรก และครั้งที่สองดังนี้

V, ml	E <sub>VS REF</sub>	$\Delta E$	$\Delta V$	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E$	$\Delta V^2$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
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	0.850	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  $\Delta V$  คือช่วงที่เติมไทเทเรนต์ลงไปแต่ละครั้ง (แต่ละช่วงควรมีปริมาตรเท่ากัน トイเบตลดอคเพื่อสะดวกในการคำนวณ) ในกรณีเติมไทเทเรนต์ลงไปครั้งละ 0.05 มล. ดังนั้น  $\Delta V$  จึง มีค่าเท่ากับ 0.05 มล. (ซึ่งมากจากค่า 35.50 – 35.45 ) และในทำนองเดียวกัน  $\Delta E / \Delta V$  คำนวณจาก การนำค่า  $\Delta E$  หารด้วย  $\Delta V$

$\times \Delta^2 E$  คำนวณได้จากนำ  $\Delta E$  ครั้งที่ 2 ลบด้วย  $\Delta E$  ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 3 ลบด้วย  
ครั้งที่ 2 ไปเรื่อยๆ จนกระทิ่งได้ข้อมูลครบ

$\times \Delta V^2$  คือค่า 0.05 นั้นเอง ซึ่งพิจารณาได้ว่าค่า  $\Delta V^2$  มาจากการนำค่า 35.525 –  
35.475 , 35.575 – 35.525..... ฯลฯ ถูกกี่กลางระหว่าง 35.45 กับ 35.50 คือ 35.475 และถูกกี่กลาง  
ของ 35.50 กับ 35.55 คือ 35.525 เป็นต้น

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

ก. คำนวณโดยการใช้ผลต่างระหว่าง  $\Delta E / \Delta V$  แต่ละค่า 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

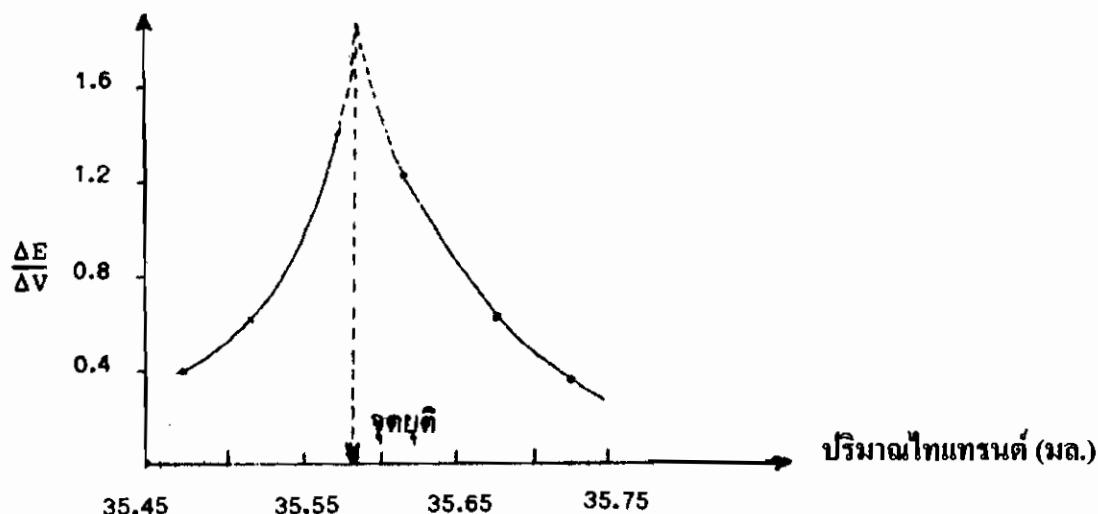
$\times$  เมื่อคำนวณหาค่าอนุพันธ์ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ได้แล้ว นำมาสร้างกราฟโดยการ  
เขียนกราฟระหว่าง  $\Delta E / \Delta V$  หรือ  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  กับปริมาตรของไทแทรนต์ โดยปริมาณของไทแทรนต์  
ที่จะใช้นำมาเขียนกราฟกับค่าที่สองต้องให้เป็นค่าที่สัมพันธ์กัน แสดงดังตารางได้ดังนี้

ปริมาตรไทแทรนต์ ที่ใช้ (แกน X)	35.475	35.525	35.575	35.625	35.675	36.725
$\Delta E / \Delta V$ (แกน Y)	0.40	0.60	1.40	1.20	0.60	0.40

ปริมาตรไทแทรนต์ ที่ใช้ (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

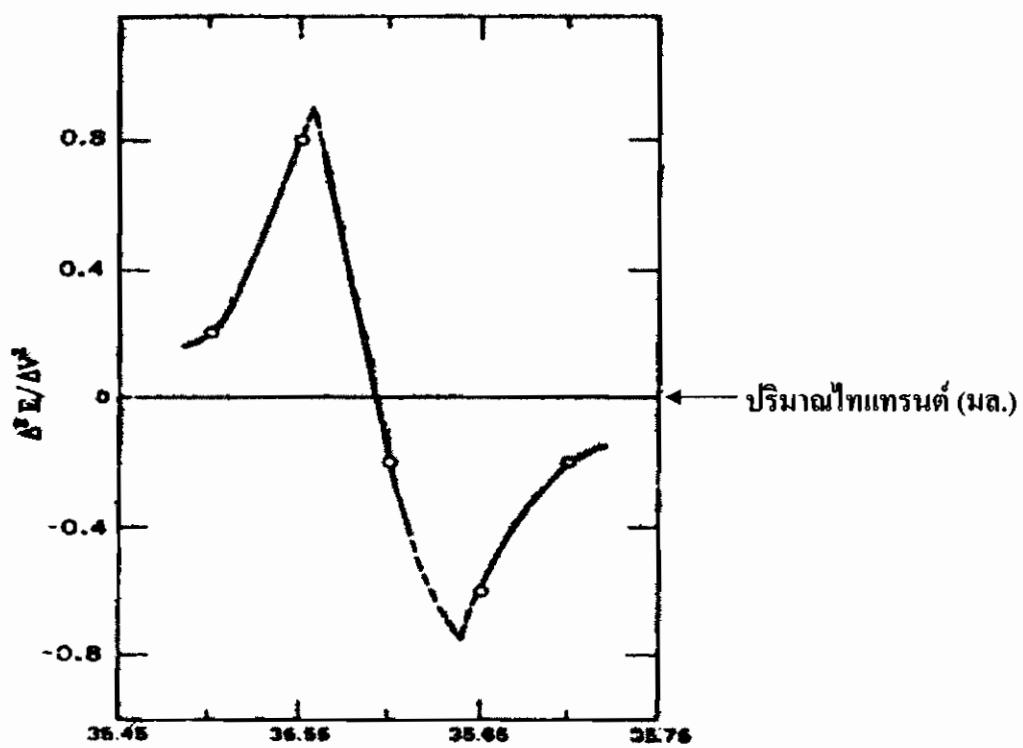
### 1. กราฟอนุพันธ์ครั้งแรก $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ v.s. ปริมาตรไกแทรนต์



รูปที่ 5.9 เคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งแรก

การวัดกราฟต้องให้สมมาตร (symmetry) จุดสูงสุดจุดแรกอาจไม่ใช่จุดยอดได้ ต้องมีการต่อเคอร์ฟขึ้นไปให้ได้ลักษณะเคอร์ฟที่สมมาตร จุดยอดคือจุดที่สูงที่สุดของเคอร์ฟ

2. กราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  v.s. ปริมาณไกแกรนต์



รูปที่ 5.10 เกอร์ฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2

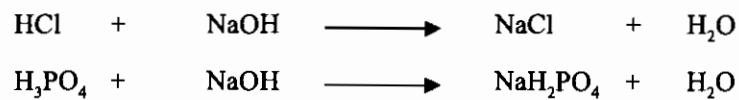
## การทดลองที่ 5.1

### วิธีโพแทโนเมตริกไทเทรชันของปฏิกิริยา กรด – เบส

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

#### กฎภัยที่เกี่ยวข้อง

ในการไทเทรตสารผสมระหว่าง HCl,  $H_3PO_4$  และ  $NaH_2PO_4$  พบว่า HCl เป็นกรดแก่ดังนั้นสามารถถูกไทเทรตด้วยเบส NaOH ได้ก่อน เมื่อ HCl ถูกไทเทรตซึ่งไม่หมดโปรดอนที่เกิดจาก การแตกตัวครั้งแรกของ  $H_3PO_4$  ( $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ) จะสามารถถูกไทเทรตด้วย ดังนั้นจะหมดหมดครั้งแรก จึงเป็นการไทเทรตระหว่างโปรดอนของ HCl กับโปรดอนที่มาจากการแตกตัวครั้งแรกของ  $H_3PO_4$



การไทเทรตช่วงต่อไปเป็นการไทเทรตโปรดอนที่มาจากการ  $NaH_2PO_4$  ซึ่งคือการแตกตัวครั้งที่ 2 ของกรด  $H_3PO_4$



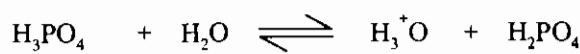
จะหมดของการไทเทรตนี้ขึ้นคงสามารถหาได้จากไทเทรชันเคอร์ฟ สำหรับการไทเทรตโปรดอนที่ได้จากการแตกตัวครั้งที่ 3 ไม่สามารถหาจุดยุดจากไทเทรชันเคอร์ฟได้ ทั้งนี้เนื่องจากค่าคงที่ของการแตกตัวครั้งที่ 3 ( $K_3$ ) มีค่าน้อยมากเท่ากับ  $4.8 \times 10^{-13}$



จากการไทเทรตสารละลายน้ำ HCl กับ  $H_3PO_4$  ด้วยสารละลายน้ำตรฐานทุติยภูมิ แล้วใช้เครื่องมือพิเอชมิเตอร์วัดค่า pH ทุกๆ ครั้งที่เติมไห้แทนต์ในปริมาณที่เท่ากัน แล้วนำข้อมูลมาสร้างไห้กราฟจะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณของ HCl และ  $H_3PO_4$  ในสารละลายน้ำของ HCl กับ  $H_3PO_4$  ได้

การไทเทรตสารละลายน้ำ  $H_3PO_4$  ด้วยสารละลายน้ำตรฐาน NaOH จะทำให้สามารถคำนวณหาค่า  $K_1$ ,  $K_2$  และ  $K_3$  จากไห้กราฟได้ โดยพิจารณาหาจุดกึ่งกลางของการไทเทรต (midpoint) เมื่อทำการไทเทรตไปครึ่งหนึ่งพอดี ปริมาตรของ  $H_3PO_4$  ที่เหลืออยู่เมื่อทำการไทเทรตไปได้ครึ่งหนึ่งจะเป็นครึ่งหนึ่งของที่มีอยู่เริ่มต้น และปริมาตรของ  $H_2PO_4^-$  ที่เกิดขึ้นจะเป็นครึ่งหนึ่งของ  $H_3PO_4$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นเช่นกัน

$$\text{ตั้งนี้} \quad [H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$$



$$K_1 = \frac{[H_3^+O][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad 5.16$$

$$\text{แทนค่า} \quad [H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$$

$$\therefore K_1 = [H_3^+O]$$

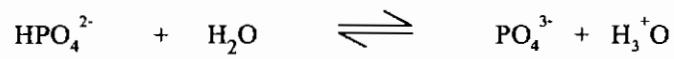
$$\text{หรือ} \quad pK_1 = pH \quad (\because -\log[H_3^+O] = pH)$$

จากไห้กราฟสามารถอ่านค่า pH เมื่อทำการไทเทรตไปได้ครึ่งหนึ่ง ค่า pH อ่านได้คือค่า  $pK_1$  สามารถคำนวณหาค่า  $K_1$  ได้ โดยการใช้ Anti – log

ในการคำนวณเดียวกัน ค่า  $K_2$  ที่สามารถคำนวณได้จาก pH ของจุดกึ่งกลางของการไทเทรต จุดสมมูลครั้งที่ 2

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

สำหรับการคำนวณหาค่า  $K_3$  ไม่สามารถใช้จุดกึ่งกลางของการไทเกอร์ตจุดสมมูลครั้งที่ 3 ได้ เพราะจากไทเกอร์ฟ์ไม่สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่ 3 ได้ เนื่องจาก  $K_3$  มีค่าน้อยมาก

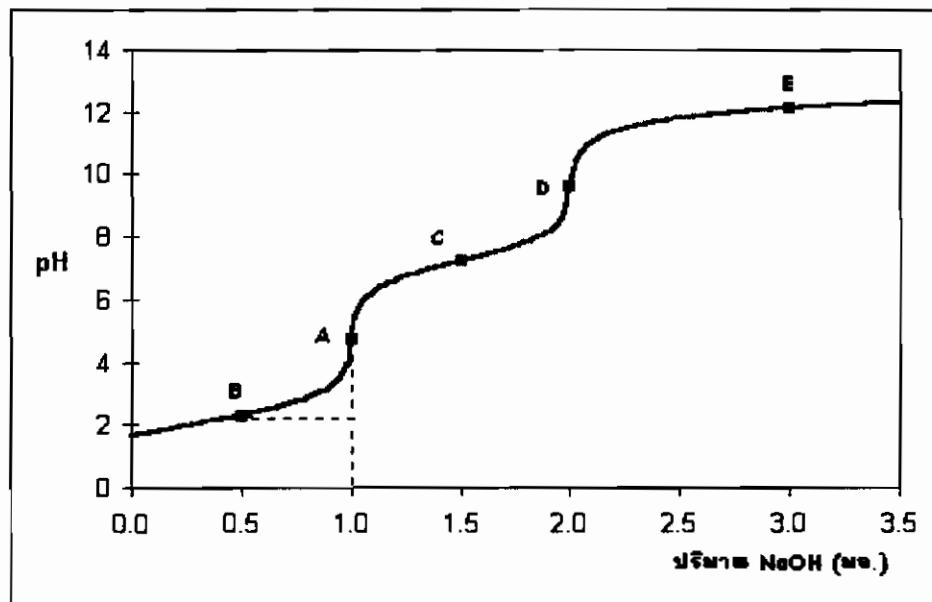


$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \text{--- 5.17}$$

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

จากรูปที่ 5.11 กำหนดให้ D เป็นจุดสมมูลครั้งที่ 2 และ E คือจุดใดๆ ที่อยู่บนเคอร์ฟหลังจุดสมมูลครั้งที่ 2 ดังนั้นสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[\text{OH}^-]$  ที่เดิมเกินจุดสมมูลครั้งที่ 2 ได้

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

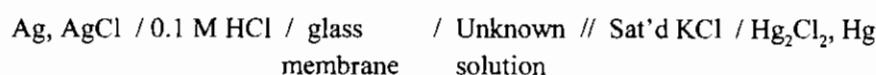


รูปที่ 5.11 การไทเกอร์  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ด้วย  $\text{NaOH}$

แต่จริงๆ แล้ว ความเข้มข้นของ  $[OH^-]$  ที่จุด E เราสามารถอ่านได้จากเควอร์ฟที่จุด E ซึ่งจะได้เป็นค่า pH จากนั้นคำนวณข้อนอกลับมาเป็นค่า  $[OH^-]_{pH}$  ดังนั้นสามารถคำนวณหาความแตกต่างระหว่าง  $OH^-$  ที่เดิมเกินจากสมมูลครั้งที่ 2 กับ  $OH^-$  ที่อ่านได้จากเควอร์ฟ ( $[OH^-]_{added} - [OH^-]_{pH}$ )  $OH^-$  ที่แตกต่างนี้คือค่าที่ใช้ในการเปลี่ยน  $HPO_4^{2-}$  ไปเป็น  $PO_4^{3-}$  นั่นเองซึ่งสามารถคำนวณหาค่า  $HPO_4^{2-}$  และ  $PO_4^{3-}$  แต่ละค่าได้ จากนั้นแทนค่าในสมการ (5.17) เรา便สามารถคำนวณหาค่า  $K_3$  ได้

ขัวที่ใช้ในการวัด pH คือกลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) ที่ผลิตขึ้นมาเป็นขัวรวม (combination electrode) โดยให้ไวต่อความเข้มข้นของไฮโคลรอน  $[H^+]$  ขัวอ้างอิงที่อยู่ในขัวรวมคือขัวมาตรฐานคาโลเมลอื่นตัว (Saturated Calomel Electrode, S.C.E.) รอยต่อระหว่างสารละลายน้ำกลาสอิเล็กโทรดกับสารละลายน้ำออกเป็นกลาสมembrane (glass membrane) ที่ทำด้วยแก้วชนิดพิเศษที่ยอมให้โปรตอนผ่านได้ แต่ไอออนดั่งอื่นไม่สามารถผ่านได้

### แผนภาพของเซลล์สำหรับวัด pH ของสารละลายนี้ดังนี้



$$E_{cell} = E_{SCE} + E_J - E_{Ag} - E_G$$

เมื่อ  $E_G$  คือศักยไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่กลาสมembrane ซึ่ง

$$\begin{aligned} E_G &= E_G^0 + 0.059 \log [H^+] \\ &= E_G^0 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned}$$

ค่าศักยไฟฟ้าของ  $E_{SCE}$ ,  $E_J$  และ  $E_{Ag}$  เป็นค่าคงที่

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

$E_{cell}$  ที่วัดได้โดยปกติจะแปรผันโดยตรงกับค่า pH การที่วัดค่า pH ของสารละลายได้ถูกต้องหรือไม่เพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับสารละลายบวกเฟอร์มารตรฐานที่นำมาใช้ เมื่อใช้สารละลายบวกเฟอร์มารตรฐาน pH = 7 มาวัด ควรปรับความด้านทาน Rheostat ของเครื่องพีเอชมิเตอร์ให้อ่านค่า pH ได้เท่ากับ 7 เสียก่อน ก่อนที่จะทำการวัดค่า pH ของสารละลายเรียกว่าการ Standardize เครื่องมือ

ประโยชน์ในการใช้เครื่องมือพีเอชมิเตอร์ในการวัดสารละลายนี้ดังนี้คือ

1. ง่ายและสะดวกต่อการใช้ค่าที่อ่านได้คือค่า pH โดยตรง
2. ศักยภาพฟ้าของข้าวไม่ขึ้นอยู่กับตัวอุณหจิไดส์ หรือตัวรีดิวซ์ นอกจากโปรดอน
3. ค่าที่วัดจะคงที่อย่างรวดเร็ว และอ่านได้สะดวก
4. สามารถใช้ได้กับปริมาณสารตัวอย่างน้อยๆ
5. สามารถนำมามปรับปรุงใช้กับเครื่องบันทึก (recorder) บันทึกออกมาเป็นไฟแทรคชันเครป์ได้

### ข้อควรปฏิบัติในการวัดค่า pH

ในการใช้เครื่องมือพีเอชมิเตอร์ควรมีข้อปฏิบัติดังนี้

◎ ในสารละลายที่เป็นเบสการวัด pH ควรทำให้สารละลายปราศจาก  $\text{CO}_2$  ในกรณีของ การวัดค่าความเป็นกรด – เบส สารละลายที่ต้องการวัดควรสัมผัสด้วยกระดาษในช่วงเวลาหนึ่งที่สุด

◎ สารละลายที่มีค่า pH สูงกว่า 11 คลาสโซลิกไฮดรอยด์จะกรุบกรวนโดยใช้เดินไอก้อน ( $\text{Na}^+$ ) การใช้คลาสโซลิกไฮดรอยด์ไม่สามารถใช้ได้กับสารละลายที่มี pH มากกว่า 11

◎ ถ้าใช้เด็กไฮดรอยด์ที่นำมาใช้ไม่แปรผันเป็นเส้นตรงกับ pH ควรนำข้าวหน้า เช่น HCl เจือจางสักระยะหนึ่ง ในการตรวจสอบว่าข้าวสามารถใช้งานได้หรือไม่ ทำได้โดยใช้สารละลายบวกเฟอร์มารตรฐานที่มีค่า pH ตั้งแต่ 4 – 9 เมื่อนำค่าที่วัดได้มาสร้างกราฟดังได้กราฟเส้นตรง และค่าที่อ่านได้ไม่ควรผิดพลาดจากค่าจริงมากกว่า 0.05 หน่วย pH

◎ ก่อนใช้เครื่องวัดค่า pH ทุกครั้งต้องทำการ Standardize เครื่องมือด้วยสารละลายบวกเฟอร์มารตรฐานด้วยทุกครั้ง และควรใช้สารละลายบวกเฟอร์มารตรฐานที่มี pH ใกล้เคียงกับสารละลายที่ต้องการวัด

๑ เพื่อที่จะให้การทดลองได้ผลที่ถูกต้องและคงที่ ควรแข็งอิเล็กโทรดที่นำมาใช้ใหม่ๆ ด้วยสารละลายน้ำฟเฟอร์อย่างน้อย 2 ชั่วโมง และเวลาเก็บควรแข็งไว้ในน้ำกลั่นบริสุทธิ์หรืออาจจะแข็งไว้ในสารละลายนิ่มด้วยของเกลือ KCl

๒ สำหรับการทดลองที่ต้องการวัดค่า pH ของสารละลายน้ำกรดหรือเบสที่เจือจางมากๆ ในระบบที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.01 M ควรมีการเติม inert electrolyte ลงไปเพื่อทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำกรดหรือเบสที่ต้องการวัดค่า pH ได้แน่นอนถูกต้องยิ่งขึ้น

### ๓ สารละลายน้ำฟเฟอร์น้ำมาตรฐานที่นิยมใช้ ดังตาราง

สารละลายน้ำฟเฟอร์	pH
1. 0.10 M HCl	1.10
2. Saturated (0.03 M ) potassium hydrogen tartrate	3.57
3. 0.05 M potassium hydrogen phthalate	4.01
4. 0.025 M potassium dihydrogen phosphate,0.025 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

### จุดประสงค์ของการทดลอง

- ศึกษาวิธีการทำโพแทนซิโอมทริกไทด์เทอร์ชันของปฏิกิริยากรด – เบส
- หากความเข้มข้นของสารละลายน้ำฟเฟอร์ตัวอย่าง กรดเกลือ กรดผสมของ  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  และกรดน้ำส้ม
- หาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดน้ำส้ม และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

■ เครื่องวัดกรดด่าง (pH-meter) ของ Orion Model 720A			
■ เครื่องคนสารละลายน้ำ (Magnetic stirrer) พร้อมแท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar)			
■ บีกเกอร์ ขนาด 250 มล.	6 ใบ		
■ กระบอกตวง ขนาด 100 มล.	1 อัน		
■ ขวดวัดปริมาณ ขนาด 500 มล.	1 ใบ		
ขนาด 100 มล.	2 ใบ		
■ บิวเร็ค ขนาด 50 มล.	1 อัน		
■ ปีเปต ขนาด 25 มล.	1 อัน		
■ ถุงยางดูดสารละลายน้ำ	1 ถุง		

## สารละลายน้ำที่ใช้ในการทดลอง

\* 1. สารละลายน้ำตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1M เตรียมโดยใช้ของแข็งโซเดียมไฮดรอกไซด์หนักประมาณ 2 กรัม ทำเป็นสารละลายน้ำ 500 มล. แล้วหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยการไหเทรดกับสารละลายน้ำตรฐานปูนภูมิโพแทสเซียมไฮดรเจนพาเลท (KHP) เข้มข้น 0.1M

### 2. สารตัวอย่าง

ก. สารละลายน้ำตัวอย่าง HCl +  $H_3PO_4$

ข. สารละลายน้ำตัวอย่าง  $H_3PO_4$

ค. สารละลายน้ำตัวอย่าง HCl

ง. สารละลายน้ำตัวอย่างน้ำมันพาริกดอง (นำมาจากร้านอาหารต่างๆ ในมหาวิทยาลัย)

### 3. สารละลายน้ำเฟอร์ม่าตรฐาน pH 7 (นักศึกษาเบิกจากเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ)

\* **หมายเหตุ** การหาความเข้มข้นของสารละลายน้ำตรฐาน NaOH สามารถหาได้ 2 วิธีคือ

1. ปีเปตสารละลายน้ำ 0.1 M KHP 25.0 มล. ใส่ลงในขวดลูกชิ้มพิเศษ 3 ใบ หยดฟินอลพาลีน 3-5 หยดแล้วไหเทรดกับสารละลายน้ำ NaOH จนสารละลายน้ำเป็นสีชมพูอ่อน

2. ใช้วิธีการทำไฟเทนซิโอมิตริกไหเทรดัน โคลบีปีเปตสารละลายน้ำ 0.1 M KHP มา 10.0 มล. เสื้ออาจเป็น 100 มล. แล้วนำไปวัดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อนำมาไหเทรดกับสารละลายน้ำ NaOH โดยเติม NaOH ครั้งละ 1.0 มล. ตรงช่วงใกล้ๆ จุดสมมูลให้เติมครั้งละ 0.5 มล.

## วิธีการทดลอง

1. เปิดเครื่องมือ พี-อีช มิเดอร์ ทิ้งไว้สักครู่ประมาณ 15 นาที โดยให้ข้าวเชือยู่ในสารละลายน้ำฟเฟอร์นัมารตรฐาน pH 7 จากนั้น Standardize เครื่องให้อ่านค่า pH ได้ = 7 โดยปฏิบัติตามคำแนะนำของอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง (หรือตามวิธีการใช้เครื่องหน้า 110) หลังจากนั้นถ้างั้วให้สะอาดด้วยน้ำก้อนลับ

2. ปีเป็ตสารละลายน้ำอ่อน弱 ก. ซึ่งเป็นสารผสมของ  $H_3PO_4 + HCl$  มา 25 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำก้อนลับให้มีปริมาตรเป็น 100 มล. ใส่ลงในบิกเกอร์ขนาด 250 มล.

3. จุ่มน้ำข้าวที่ล้างสะอาดแล้วลงในสารละลายน้ำโดยไม่ให้แตกหักหนึ่งข้างใดของบิกเกอร์ ใส่ magnetic bar ลงในสารละลายน้ำและวางบิกเกอร์บนเครื่องคนสารละลายน้ำ (Magnetic stirrer) ต่อเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 5.12 (ระวังเท่นคนแม่เหล็กกระแทกกับข้าวแตกในขณะคนสารละลายน้ำ)

4. ให้สารละลายน้ำอยู่ตลอดเวลาขณะที่ทำการไทยเหระด

5. ก่อนเติมไทยเหระน์ต์ให้วัด pH ของสารละลายน้ำเริ่มต้น จากนั้นให้เติมไทยเหระน์ต์ครั้งละ 1 มล. แล้ววัด pH ของสารละลายน้ำ ตรงช่วงไก่ด้า ถึงจุดสมมูลอาจจะลดปริมาตรการเติมไทยเหระน์ต์ให้เหลือครั้งละ 0.5 มล. ทำการไทยเหระดไปเรื่อยๆ จนกระทั่ง pH ของสารละลายน้ำมีค่าประมาณ 11 (ทำการไทยเหระดต่อไปอีก 1-2 มล.)

6. บันทึกผลการทดลอง

7. เปลี่ยนสารละลายน้ำอ่อน弱 เป็นสารด้าวอ่อน弱 ฯ ค และ ฯ ซึ่งเป็นสารละลายน้ำของ  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  และสารละลายน้ำ  $CH_3COOH$  ตามลำดับ แล้วดำเนินวิธีการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 1-6

สำหรับด้าวอ่อน弱น้ำส้มพริกคงที่นำมาน้ำ ถ้ามีพริกคงอยู่ให้กรองผ่านกระดาษกรองก่อน และปีเป็ตสารละลายน้ำส้มมา 3 มล. ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. เจือจางด้วยน้ำก้อนลับจนถึงขีด แล้วจึงนำสารละลายน้ำทั้งหมดไปทำโพเทนซิโอมิเตอร์ไทยเหระด

## การวิเคราะห์ข้อมูล

### 1. สร้างกราฟของการไฟเกรตต่างๆ กันดังนี้

1.1 ระหว่าง pH กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

1.2 ระหว่าง  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

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

1.4 ระหว่าง  $\Delta V / \Delta \text{pH}$  กับปริมาตรของ NaOH ที่ใช้

และหาจุดศูนย์จากกราฟ (ตัวอย่างไฟเกรตชั้นคอร์ฟที่ได้ คั่งรูปที่ 5.13 )

### 2. คำนวณหาความเข้มข้นของกรดต่างๆ ในสารละลายน้ำอย่างทั้ง 4 ชนิด

### 3. หาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด $\text{H}_3\text{PO}_4$ จากตัวอย่าง บ. และของกรดน้ำส้มจากตัวอย่าง ง.



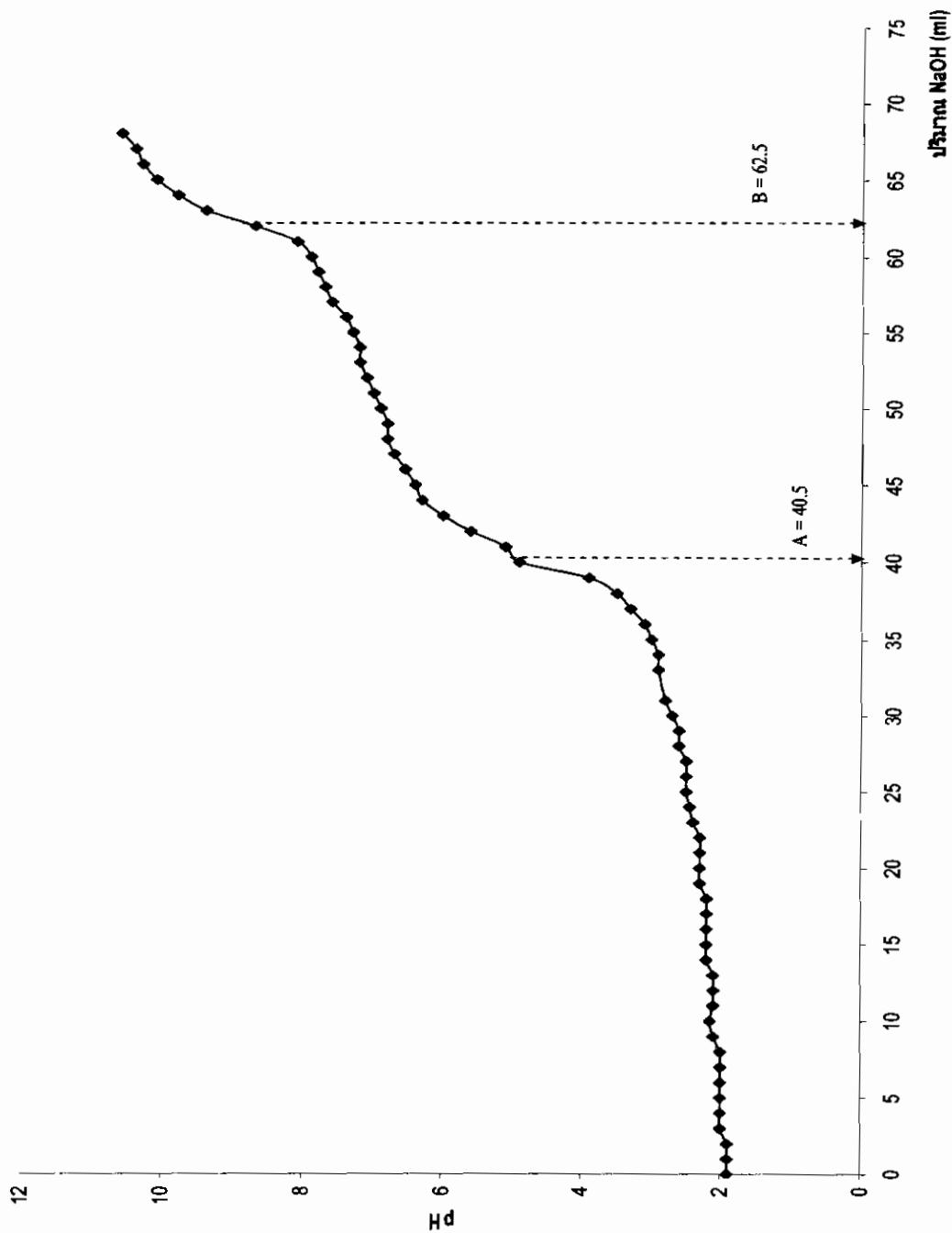
## วิธีการใช้เครื่อง pH มิเตอร์ Orion Model 720A

\_\_\_\_\_

### ข้อมูล (ต่อ)

ไฟแทนต์ที่เติม (มล.)	pH	ไฟแทนต์ที่เติม (มล.)	pH
33	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	8.70
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

捺ผลที่ได้จากการทดลองสร้างกราฟไทเทรชันเคอร์ฟดังรูป



\*\*\* ไทเทรชันเคอร์ฟของ  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$  ทำปฏิกิริยา กับ  $0.1 \text{ M NaOH}$  \*\*\*

## 💡 การคำนวณ

สมมุติว่าสารละลายน้ำตรฐานทุคิยูมิโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่อ Standardize แล้วหาความเข้มข้นได้ = 0.1070 M

⊕ จากกราฟจุดสมมูลจุดแรกที่ใช้ปรินิการของ NaOH เท่ากับ 40.50 มล.

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

⊕ ที่จุดสมมูลจุดที่ 2 ใช้ปรินิการของ NaOH เท่ากับ 62.5 มล.

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า NaOH ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีดับ H}_2\text{PO}_4^- &= 62.5 - 40.5 \text{ มล.} \\ &= 22.0 \text{ มล.} \\ \therefore \text{จำนวนโมลของ H}_2\text{PO}_4^- \text{ ที่มี} &= 22.0 \times 0.1070 \\ &= 2.35 \text{ มิลลิโมล....(2)} \end{aligned}$$

⊕ จำนวนโมลของ H}\_2\text{PO}\_4^- \text{ น้อยกว่าที่รักเสดงว่ามีจำนวนโมลของ H}\_2\text{PO}\_4^- \text{ อยู่เท่านั้นด้วย}  
 $\therefore \text{นิคลิโนล H}_3\text{PO}_4 \text{ } 2.35 \text{ มิลลิโนลในสารละลายน้ำตัวอ่าย่างที่นำมามาก 25 \text{ มล.}}$   
 $\therefore \text{สารตัวอ่าย่างนี้ H}_3\text{PO}_4 \text{ เข้มข้น} = \frac{2.35}{25} = \textbf{0.0940 M}$

(1) – (2)

$$\begin{aligned} \text{นิคลิโนลของ HCl} &= 4.33 - 2.35 \\ &= 1.98 \text{ มิลลิโนล} \\ \therefore \text{สารตัวอ่าย่างนี้ [HCl] เข้มข้น} &= \frac{1.98}{25} = \textbf{0.0790 M} \end{aligned}$$

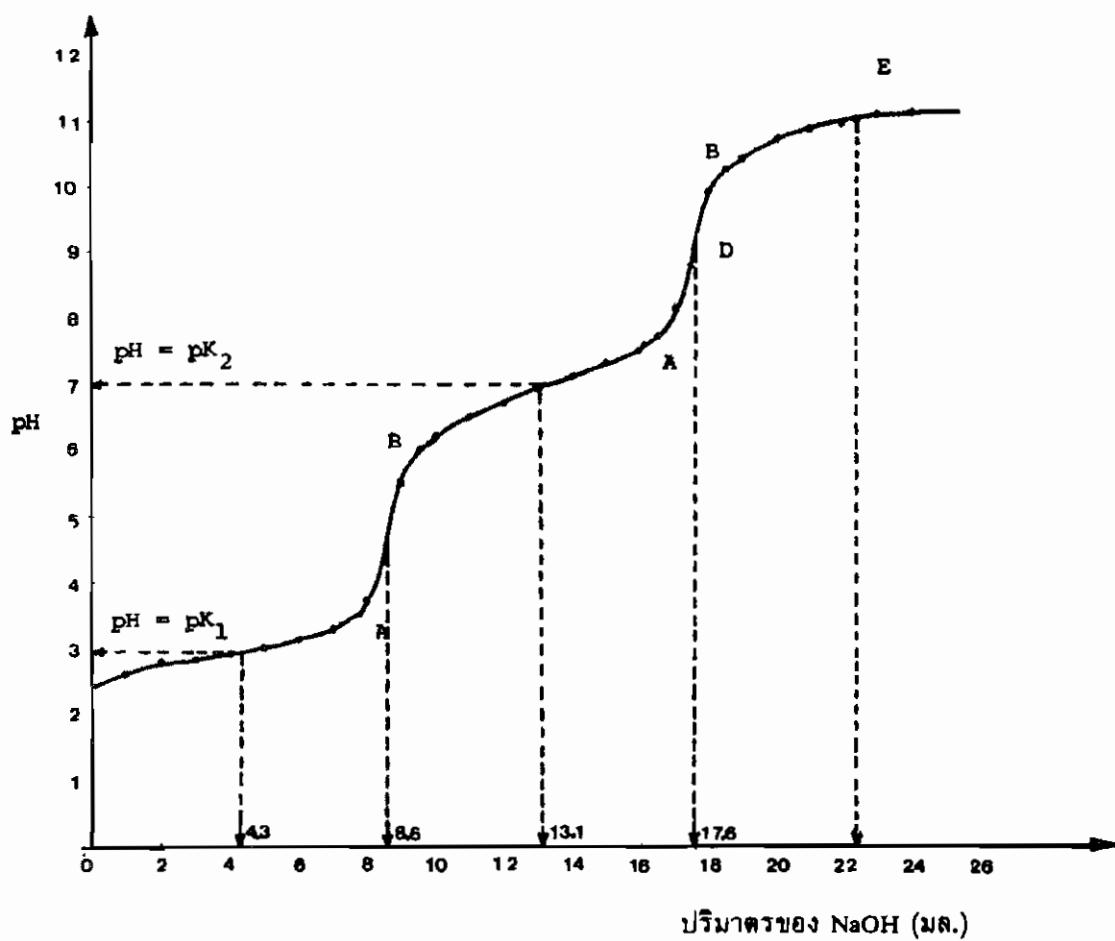
② สารตัวอย่าง ช.  $H_3PO_4$

↓ ได้ข้อมูลดังนี้

ไทแทรนต์ที่เติม (ml.)	pH	ไทแทรนต์ที่เติม (ml.)	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	3.70	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 ที่คำนวณ ได้จากข้อมูลมีค่าเท่ากับ 0.1070 M

๘ นำผลที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟไทยเทรชันเคอร์ฟดังรูป



รูป titration curve ที่ได้จากการทดลอง

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

$$\begin{aligned} \text{ช่วง } 1^{\text{st}} \text{ eq.pt} - 2^{\text{nd}} \text{ eq.pt} &= 17.6 - 8.6 = 9 \text{ มล.} \\ \therefore \text{ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทเรต} &= 4.5 \text{ มล.} \\ \text{นั่นคือปริมาตรของ NaOH ที่ใช้จนถึงจุดกึ่งกลางครั้งที่ 2} &= 8.6 + 4.5 \\ &= 13.1 \text{ มล.} \end{aligned}$$

⇒ วิธีคำนวณ  $K_1$

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

$$\therefore pK_1 = pH = 2.95$$

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

⇒ วิธีคำนวณ  $K_2$

ดำเนินองเดียวกันกับการหาค่า  $K_1$  ที่จุดกึ่งกลางของการไทเทเรตจุดสมมูลครั้งที่ 2 คือจุดที่ใช้ NaOH 13.1 มล. (อ่านค่า pH จากกราฟ = 7)

$$\therefore pK_1 = pH = 7$$

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

⇒ วิธีคำนวณ  $K_w$

ที่จุด E คือจุดที่มีปริมาตรของ NaOH 22.4 มล. (กำหนดจุด E บนกราฟแค่จะดึงน้ำมายังจุด E ไม่นานมากไปกว่าจุดสมมูลครั้งที่ 3) ดังนั้นปริมาตรที่จุด E นี้ทั้งหมดจะดึงรวมปริมาตรของสารละลายที่อยู่ในบีกเกอร์ด้วย

.ที่จุด E สารละลายทั้งหมดจะมีปริมาตรรวม  $110 + 22.4 = 132.4$  มล.  
(หมายเหตุ ถ้าในการทดลองคุณสารตัวอย่างมาจำนวน 10 มล. +  $H_2O$  100 มล.)

$$[\text{OH}^-] \text{ ที่เติม} = \frac{\text{ml NaOH (E - D) x N}}{\text{vol at E}}$$

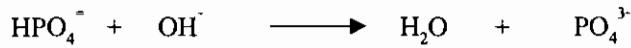
$$= \frac{(22.4 - 17.6) \times 0.1070}{132.4} = 3.9 \times 10^{-3}$$

ความเข้มข้นของ  $[\text{OH}^-]$  ที่อ่านจากกราฟ ณ จุด E ( $\text{pH} = 11$ )

$$\therefore \text{ คำนวณ } [\text{OH}^-] \text{ ได้จากค่า } K_w \text{ นั้นคือ } [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-11}}$$

$$= 1 \times 10^{-13}$$

ดังนั้น ความแตกต่างระหว่าง  $[\text{OH}^-]$  ที่เติมกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่อ่านได้ จะต้องเป็นความเข้มข้นของเบสที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับ  $\text{HPO}_4^{2-}$  แล้วได้  $\text{PO}_4^{3-}$  เกิดขึ้นดังสมการ



(ถ้า  $[\text{OH}^-]$  ถูกใช้ไป 1 มล จะให้  $\text{PO}_4^{3-}$  1 มลด้วย)

$$\text{นั้นคือ } [\text{OH}^-] \text{ ที่ใช้จริง} = [\text{PO}_4^{3-}] = 3.9 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-3}$$

$$= 2.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

จำนวน mole  $\text{HPO}_4^{2-}$  = mole  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ที่มีอยู่เริ่มต้น หรือมีค่าเท่ากับ NaOH ที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยา ที่ 1<sup>st</sup> equivalence point

$$\therefore \text{จำนวน millimole } \text{HPO}_4^{2-} = 0.1070 \times 8.6 = 0.09254 \text{ m-mole}$$

$$\therefore \text{จำนวน millimole } [\text{HPO}_4^{2-}] \text{ ที่เหลือ} = 0.9254 - 2.9 \times 10^{-3} \times 132.4 \\ = 0.5414 \text{ m-mole}$$

$$\text{นั่นคือ ในปริมาตร } 132.4 \text{ ml. มี } [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.5414 \text{ m-mole}$$

$$\text{นั่นคือ ในปริมาตร } 1 \text{ ml. มี } [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{0.5414}{132.4} \text{ m-mole} \\ = 4.09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

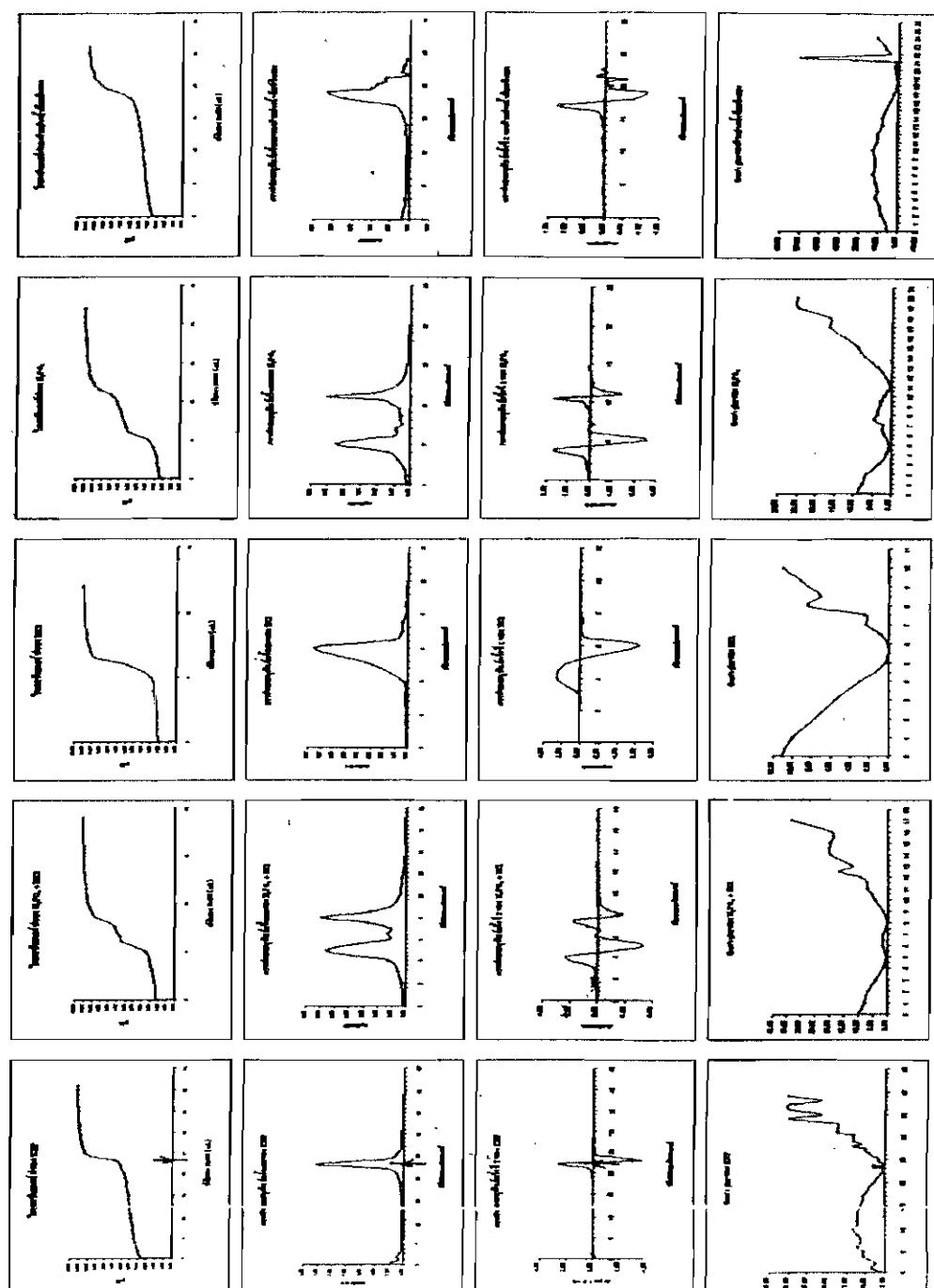
$$\therefore K_3 = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\ = \frac{1 \times 10^{-11} \times 2.9 \times 10^{-3}}{4.09 \times 10^{-3}} \\ = 7.1 \times 10^{-12}$$

### คำถาม

1. ความเข้มข้นของสารละลายน้ำย่างที่หาได้จากการหาจุดยุติทั้ง 4 วิธี ให้ผลแตกต่างหรือเหมือนกันอย่างไร

2. ในการศึกษาปฏิกิริยากรด-เบสท่านคิดว่าวิธีการโพแทนซิโอมetri กับเทอร์ชัน มีประโยชน์อย่างไรเมื่อเทียบกับวิธี classical method (ปริมาณวิเคราะห์)

**ตัวอย่าง Titration Curve ที่แสดงวิธีการ plot แบบต่างๆ**



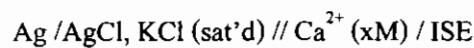
รูปที่ 5.13 ตัวอย่างไทเทรชันเคมี

## ตารางทดลองที่ 5.2.1

### การหาปริมาณแคลเซียมในนมโดยใช้ขั้วแคลเซียม (Ion selective electrode, ISE)

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่อต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายนม  $\text{Ca}^{2+}$  โดยใช้ขั้ว  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วอ้างอิง และใช้ขั่วที่ไวต่อ  $\text{Ca}^{2+}$  เป็นขั้วซึบออก ดังนี้



ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือผลรวมของค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคลเซียมกับขั้วแอลลอยด์

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad \text{--- 5.18}$$

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคลเซียมจะมีค่าอย่างไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายนม  $\text{Ca}^{2+}$  ตามสมการของเนิน势

$$E_{\text{Ca}^{2+}} = E_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{--- 5.19}$$

ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอลลอยด์ซึ่งคือขั้วอ้างอิง  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  จะมีค่าคงที่

$$E_{\text{Ca}^{2+}} = E_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \quad \text{--- 5.20}$$

$E_{\text{Ca}^{2+}}^0$  และ  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  มีค่าคงที่ ดังนั้นรวมกันเป็นจะได้ว่า

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{0.059}{2} \log [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{--- 5.21}$$

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

ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนด้วยที่มีความไวน้อยๆ พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจะมีผลทำให้ความแรงของไอออนในสารละลายเปลี่ยนไปมาก ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไม่แปรผันอย่างเป็นเส้นตรงกับ  $\log [\text{Ca}^{2+}]$  ดังนั้นในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยๆ จำเป็นต้องควบคุมความแรงของไอออนในสารละลายให้คงที่ โดยการเติมอิเล็กโทรไลต์แก่ที่มีความเข้มข้นสูงกว่าสารละลายด้วยอัตราที่เท่ากัน ไปด้วย

### จุดประสงค์ของการทดสอบ

1. ศึกษาวิธีการ Potentiometric method โดยใช้ขั้ว ISE
2. หาปริมาณแคลเซียมในน้ำยี้ห้อค่างๆ ที่ผลิตขึ้นในประเทศไทยโดยวิธี
  - ❖ Standard method
  - ❖ Standard addition
  - ❖ Double known-addition

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

- เครื่องมือโพเทนชิโอมิเดอร์ของ Coring, pH / Ion meter 135
- ขั้วอ้างอิง Ag/AgCl และขั้วซึบออกที่ไวต่อ  $\text{Ca}^{2+}$
- เครื่องคนพรมอัตโนมัติ
- นาฬิกาจับเวลา
- บีกเกอร์
- ปีเปต
- ขวดวัดปริมาตร

## สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

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

## วิธีทดสอบ

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

2. เตรียมสารละลายน้ำแข็ง ไอโอดินเข้มข้น 200 ppm 250 มล. โดยปีเปตสารละลายน้ำแข็ง ไอโอดิน 1000 ppm มา 5 มล. ใส่ลงในขวดปริมาตรขนาด 250 มล. และเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

3. เตรียม 1M KCl 1000 มล. โดยชั่ง KCl หนัก 74.56 กรัม แล้วนำมาระลายน้ำกลั่นจากนั้นเจือจางให้มีปริมาตร 1000 มล. ในขวดปริมาตร

4. เตรียมสารละลายน้ำฟเฟอร์ pH 5 โดยชั่ง  $\text{NaOAc}$  มา 13.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่นเดือนอยู่บนตะเกียงหมุด ถ่ายสารละลายน้ำแข็งปริมาตรขนาด 1000 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด เตรียมสารละลายน้ำกรดอะซิติก 0.1 M 1000 มล. โดยปีเปตกรดอะซิติกเข้มข้นจำนวน 5.8 มล. ลงในขวดปริมาตรขนาด 1000 มล. ที่มีน้ำกลั่นอยู่แล้วประมาณ 500 มล. จากนั้นเจือจางสารละลายน้ำฟเฟอร์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นเมื่อต้องการเตรียมเป็นสารละลายน้ำฟเฟอร์ให้น้ำสารละลายน้ำ  $\text{NaOAc}$  มา 115 มล.  $\text{HOAc}$  มา 100 มล. ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลายน้ำฟเฟอร์ที่มี pH = 5

หรืออาจเตรียมจากกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) โดยเตรียมเป็นสารละลายน้ำกรดบอริกที่เข้มข้นประมาณ 0.1 (ซึ่ง  $\text{H}_3\text{BO}_3$  6.2 กรัม เตรียมเป็นสารละลายน้ำ 1 ลิตร)

5. ปีเปตสารละลายน้ำแข็งมา 5 มล. (ในการนี้ที่เป็นของเหลว) ถ่ายลงสู่ขวดปริมาตรขนาด 50 มล. แล้วเจือจางสารละลายน้ำกลั่นจนถึงขีด ในการนี้ที่เป็นน้ำผึ้งให้รังน้ำหนัก 0.1 กรัม ละลายน้ำกลั่นแล้วเจือจางให้พอดี 50 มล. ในขวดปริมาตร

6. ปีเป็คสารละลายน้ำมีค่า pH 7.0 ให้อ่อน 200 ppm ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. จำนวน 9 ใบ โดยมีปริมาตรต่างๆ กันดังนี้คือ 0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 และ 30.0 มล. ตามลำดับ เติม 5 มล. ของ 1M KCl และ 10 มล. ของสารละลายน้ำฟอฟอร์ pH 5 ลงไว้ในขวดวัดปริมาตร แต่ละใบ เขย่าสารละลายน้ำให้เข้ากัน และจ่อจากสารละลายน้ำที่ต้องการลงในขวดวัดปริมาตร แล้วอีกครั้ง ซึ่งแต่ละขวดจะมีค่า pH 7.0 ให้อ่อนเท่านั้นตามลำดับดังนี้ คือ 0, 6, 10, 20, 40, 60, 80, 100 และ 120 ppm

7. ปีเป็คสารละลายน้ำที่เตรียมไว้ในข้อ 5 มา 20 มล. ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. เติม 10 มล. ของ 1M KCl และ 20 มล. ของสารละลายน้ำฟอฟอร์ pH 5 เขย่าสารละลายน้ำให้เข้ากันแล้ว เจือจากด้วยน้ำก้อนล้วนถึงจุด

8. ปีเป็คสารละลายน้ำที่เตรียมไว้ในข้อ 5 ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. 8 ใบ ด้วยปริมาตรเท่าๆ กัน คือ 3.0 มล. ตามด้วย 5 มล. ของ 1M KCl และ 10 มล. ของสารละลายน้ำฟอฟอร์ pH 5 เขย่าสารละลายน้ำให้เข้ากัน จากนั้นเติมสารละลายน้ำมาตรฐาน 200 ppm ของแคลเซียมไอกอนลงไปในขวดวัดปริมาตรทั้ง 8 ใบ ตามลำดับดังนี้ คือ 0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 มล. เขย่าสารละลายน้ำให้เข้ากันแล้วเจือจากพอดีจิดด้วยน้ำก้อนแล้วเขย่าให้ทั่ว กันอีกครั้ง ซึ่งแต่ละขวดจะมีปริมาณของแคลเซียมไอกอนดังนี้ คือ A, 6 + A, 10+A, 20+A, 40+A, 60+A, 80+A และ 100+A ppm ตามลำดับ เมื่อ A หมายถึงปริมาณของแคลเซียมไอกอนในสารละลายน้ำอย่างน้อย 3.0 มล. ที่นำมา

9. ต่อขั้วแคลเซียมตรงช่อง “Sensing” ที่อยู่ทางด้านหลังของเครื่อง pH/ Ion meter 135 และต่อขั้วข้างอิง Ag/AgCl ตรงช่อง “Reference electrode” ที่อยู่ด้านหลังของเครื่อง เช่นกัน จากนั้นให้เสียบปลั๊กของเครื่องเข้ากับไฟบ้าน จะปรากฏตัวเลขเหล่านี้บนจอ

.8 .8 .8 .8 .8

-I 2 3 - 4

ตามด้วยเสียง “บีบ” เกิดขึ้นจากเครื่อง แล้วตัวเลขเหล่านี้จะหายไปปรากฏเป็นบุค “ “สีแดงเกิดขึ้น ต่อมาก็จะใช้นิ้วสัมผัสที่คำแห่ง “change mode” เพื่อเลือก mode ที่ต้องการให้กดปุ่ม “ไปเรื่อยๆ ควบไฟสีแดงก็จะเคลื่อนคำแห่ง “ไปเรื่อยๆ เมื่อเรากด กดจนให้คำแห่งของดวงไฟสีแดงหยุดที่

mode “mV” จึงค่อยอาบิวออก จากนั้นต่อเครื่องคนเข้ากับเครื่องจับเวลา และสีบนปลั๊กให้เรียบร้อย (ด้วยเวลาของนาฬิกาจับเวลาไว้ที่ 70 วินาที) ล้างข้อทั้งสองด้วยน้ำกลันและซับน้ำที่เกาะอยู่ออกให้หมดด้วยกระดาษที่นุ่มและสะอาด

10. รินสารละลายแคลเซียมที่ได้เตรียมไว้ในข้อ 6 ในหนึ่งลงในบีกเกอร์พลาสติกขนาด 50 มล. ประมาณ 30–40 มล. ใส่เท่ากันแล้วเทลึกที่ล้างให้สะอาดและซับให้แห้งลงในบีกเกอร์ วางตั้งไว้บนเครื่องคน ค่อยๆ จุ่นข้อทั้งสองที่สะอาดและแห้งแล้วลงในสารละลายโดยพยาบาลไม่ให้มีฟองอากาศ เกิดขึ้นระหว่างปลายของข้อกับสารละลายในบีกเกอร์ ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Read” บนเครื่องมือ และปุ่มที่มีเครื่องหมาย “=” บนนาฬิกาจับเวลาพร้อมๆ กัน จะพบตัวเลขเริ่มปรากฏข้อพร้อมๆ กัน แห่งเมื่อเหล็กจะเริ่มคนสารละลายในบีกเกอร์ (จะสังเกตพบว่า จุดไฟสีแดงและตัวเลขที่ปรากฏขึ้นจากพิริน แสดงว่าเครื่องกำลังทำงานอยู่) เมื่อจับเวลาครบ 70 วินาที แห่งเมื่อเหล็กจะหยุดคน และมีเสียงเตือนจากนาฬิกาจับเวลา ให้ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Read” อีกครั้ง ตัวเลขและจุดไฟสีแดงจะหยุด กะพริบบันทึกตัวเลขที่ปรากฏขึ้นซึ่งมีหน่วยเป็น “mV” นำข้อทั้งสองและแห่งเมื่อเหล็กออกจากบีกเกอร์ ล้างด้วยน้ำกลันและซับให้แห้ง

---

หมายเหตุ ควรรักษาเดียวของข้อทั้งสองที่จุ่มลงในสารละลายในบีกเกอร์ให้เท่ากันทุกครั้ง

11. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 10 กับสารละลายที่เหลือที่เตรียมไว้ในข้อ 6 ทุกตัวและสารละลายในข้อ 7 และ 8 ทุกตัวเช่นกัน

12. ปีปีดสารละลายตัวอย่างน้ำในข้อ 7 มา 25 มล. ถ่ายลงสูบีกเกอร์พลาสติกขนาด 50 มล. วัดค่าศักย์ไฟฟ้าแบบเดียวกันกับการทดลองข้อ 10 ปีปีดสารละลามาตรฐานแคลเซียม 200 มล. มา 5 มล. ใส่ลงบีกเกอร์ใบเดมนี้ คนให้ทั่วแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า จดข้อมูลแล้วปีปีดสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 200 มล. มาอีก 5 มล. มาใส่บีกเกอร์ใบเดมนี้อีกเช่นกัน คนให้ทั่วแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าอีกครั้ง จดข้อมูล

13. ล้างข้อทั้งสองและแห่งคนเมื่อเหล็กให้สะอาดด้วยน้ำกลัน ซับให้แห้งก่อนเก็บข้อ จางอิงในสารละลายอั่นด้วย KCl และเก็บข้อแคลเซียม โดยใช้ไฟสีแดงปีกที่ปลายข้อ ใช้นิ้วมือสัมผัสปุ่ม “Clear” และถอนปลั๊กเครื่องมือ พร้อมเก็บและทำความสะอาดให้เรียบร้อย

## การวิเคราะห์ข้อมูล

1. นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า ( $mV$ ) กับ log ความเข้มข้นบนกราดคายกึ่งล็อก (Semilogarithm) ของสารละลายที่เตรียมขึ้นในข้อ 6 กราฟที่ได้ควรเป็นเส้นตรง จุดแรกซึ่งมี  $[Ca^{2+}] = 0$  ไม่นำมาคิดในการหาค่าสัมประสิทธิ์ ดังแสดงในรูปที่ 1

2. นำข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายตัวอย่างนั้นในข้อ 7 มาเทียบหาความเข้มข้นจาก standard calibration curve (คือกราฟที่ได้จากการวัดสารละลายที่เตรียมจากข้อ 6) ดังแสดงในรูปที่ 1

3. ส่วนกราฟที่ได้จากการวัดสารละลายที่เตรียมจากข้อ 8 สามารถหาความเข้มข้นของแคลเซียมในสารตัวอย่างนี้ได้โดยวิธีการที่เรียกว่า Standard addition โดยการต่อกราฟมาตัดแกนความเข้มข้น (แกนความเข้มข้น ต้องอยู่ ณ จุดที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าที่มีความเข้มข้นของ  $Ca^{2+} = 0$  บนกราฟที่ได้จากข้อ 1,  $E_0$ ) จุดตัดของกราฟบนแกนความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นของแคลเซียม ไอออนในสารละลายตัวอย่างนั้นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2

4. สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลองข้อ 12 เมื่อเติมสารละลายน้ำตราชาน แคลเซียม 200 ppm ครั้งแรก 5 mL สามารถหาความเข้มข้นของแคลเซียม ไอออนในสารละลายตัวอย่างนั้นได้ตามสูตร

$$C_x = \frac{C_s V_s}{\frac{-n \Delta E / 0.059 - V_x}{(V_x V_s) \times 10}} \quad 5.22$$

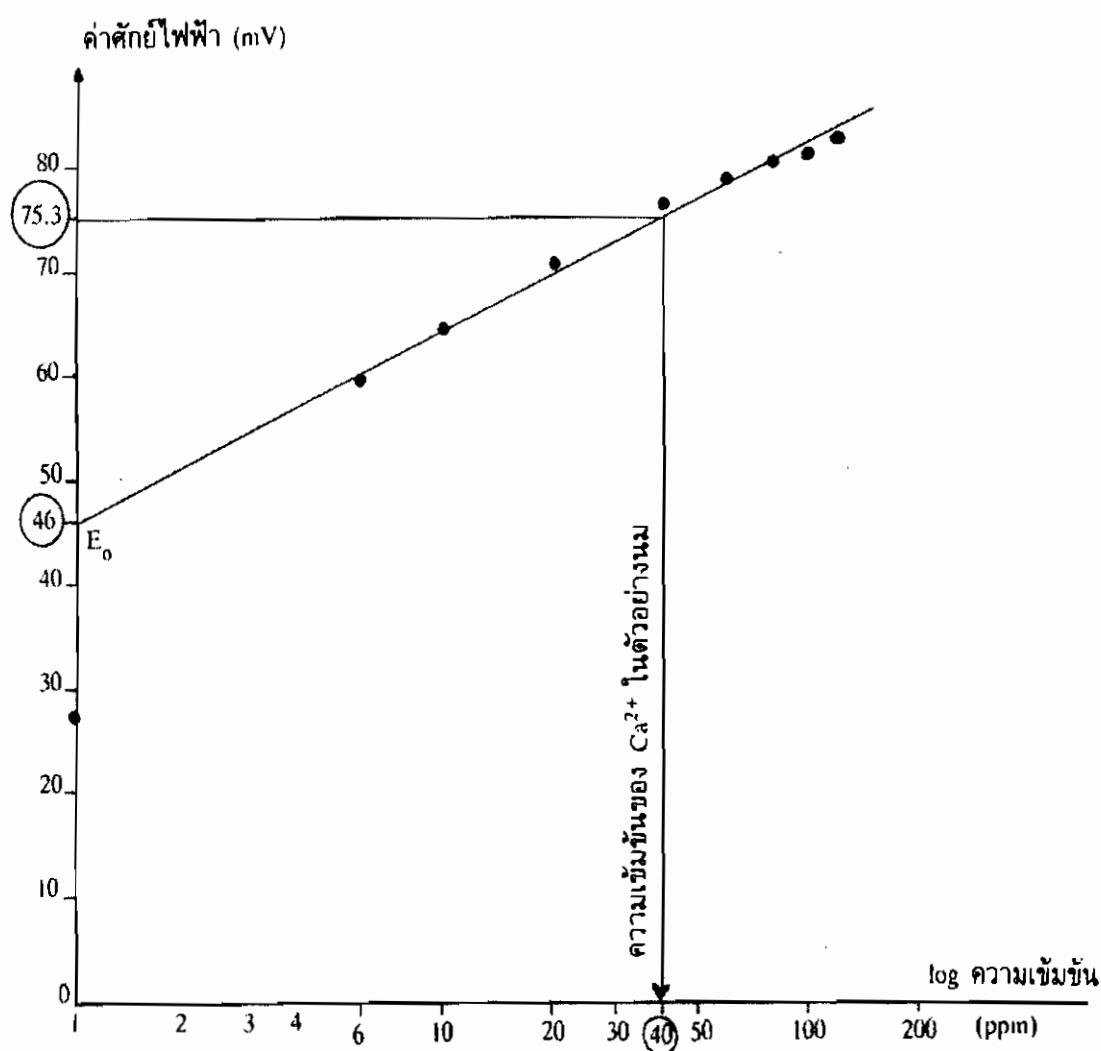
$C_x$  = ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั้นที่นำมาเป็นโมลาร์ (M)

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารละลายน้ำตราชานแคลเซียม ไอออนเป็นโมลาร์ (M)

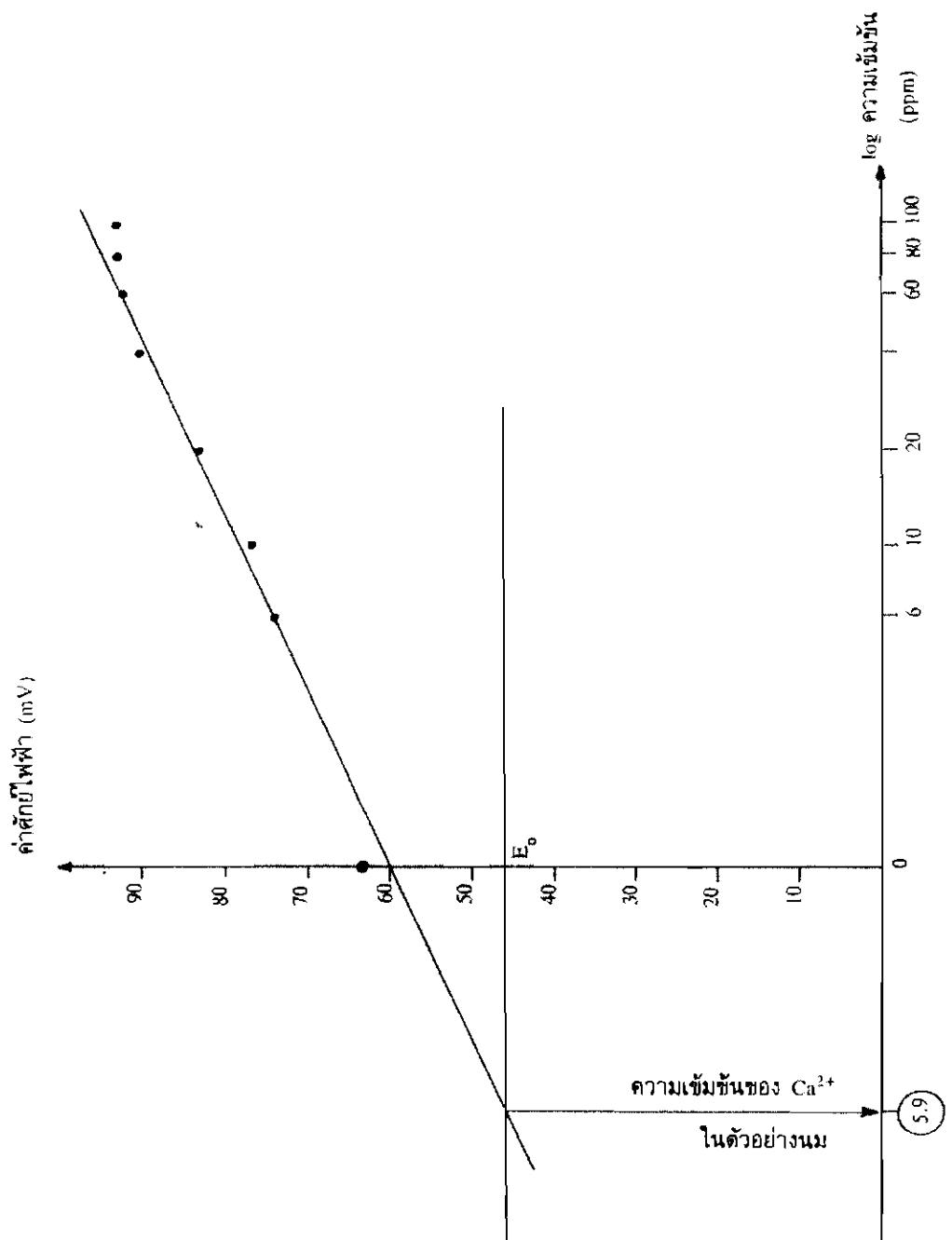
$V_x$  = ปริมาตรของสารละลายตัวอย่างนั้น เป็น mL.

$V_s$  = ปริมาตรของสารละลายน้ำตราชานแคลเซียม ไอออน เป็น mL.

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



รูปที่ 1 กราฟนาครูณที่ได้จากการวัดสารละลายน้ำแข็ง และการหาความเข้มข้นของสารละลายน้ำแข็งจากกราฟนาครูณ



รูปที่ 2 กราฟที่ได้จากการวัดสารละลายน้ำข้อ 8 สามารถหาปริมาณแคลเซียมในสารละลายน้ำด้วย  
น้ำโดยวิธี standard addition

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

เมื่อ

$E_2$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่ต้องขึ้นกับสารละลายน้ำตรารูน  
แคลเซียมไออกอน (V)

$E_1$  = ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่ต้องขึ้นกับสารละลายน้ำเดียว (V)

5. สำหรับการทดสอบที่ 12 เมื่อทำการเติมสารละลายน้ำที่ต้องขึ้น 200 ppm เพิ่มขึ้นอีก 5 มล. แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแคลเซียมไออกอนในสารละลายน้ำที่ต้องขึ้นได้ โดยวิธีการที่เรียกว่า Double known addition method ดังนี้คือ

ให้หา factor R ก่อน

$$R = \frac{\log [(CV + 2C_s V_s) / C(V + 2V_s)]}{\log [(CV + 2C_s V_s) / C(V + 2V_s)]} \quad 5.23$$

เมื่อ

C = ความเข้มข้นของแคลเซียมไออกอนในสารต้องขึ้น (M)

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารละลายน้ำตรารูนแคลเซียมไออกอนเป็น (M)

V = ปริมาตรของสารละลายน้ำที่ต้องขึ้น (มล.)

$V_s$  = ปริมาตรของสารละลายน้ำตรารูนแคลเซียมไออกอน(มล)

ค่า  $\log [ \text{ความเข้มข้น} ]$  จะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ ในเมื่อ

$E_0$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดจากสารละลายน้ำที่ต้องขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ในเมื่อ

$E_1$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายน้ำที่ต้องขึ้น + สารละลายน้ำตรารูนแคลเซียมไออกอนครึ่งแรก (5 มล.) ( $V_s$ )

$E_2$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายน้ำที่ต้องขึ้น + การเติมสารละลายน้ำตรารูนแคลเซียมไออกอน 2 ครั้ง ( $5+5=10$  มล.) ( $2V_s$ ) ดังนั้น

$$E_0 = E_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{C} \right] \quad 5.24$$

$$E_1 = E_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{(CV + C_s V_s) / (V + V_s)} \right] \quad 5.25$$

(5.25) – (5.24)

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \frac{0.059}{2} \log [(CV + C_s V_s) / C(V + V_s)] \quad 5.26$$

เมื่อเติมสารละลายน้ำครูณแคลเซียม ไอออน ไปอีกครั้งหนึ่งจะได้

$$E_2 = E_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{1}{(CV + 2C_s V_s) / (V + 2V_s)} \right] \quad 5.27$$

(5.27) – (5.24)

$$\Delta E_2 = E_2 - E_0 = \frac{0.059}{2} \log [(CV + 2C_s V_s) / C(V + 2V_s)] \quad 5.28$$

(5.28) / (5.26) จะได้

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

$$\text{นั่นคือ } R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{E_2 - E_0}{E_1 - E_0} \quad 5.29$$

เมื่อกำนวนหาค่า R จากผลที่ได้จากการทดลอง ได้แล้วจะพบว่า ค่า R จะมีความสัมพันธ์กับค่า  $CV / C_s V_s$  ดังแสดงในตารางข้างล่างนี้

เพราะว่า  $V, C_s$  และ  $V_s$  ทราบ ดังนั้นเราสามารถคำนวนหาค่า C ได้

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

R	$CV/C_s V_s$	R	$CV/C_s V_s$
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	2.326
1.515	0.675	1.740	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

ในการวิเคราะห์คัวบีวิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน (standard calibration curve) ที่ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นเป็นเส้นตรงนั้น จะพบอยู่ทุกครั้งที่จุดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ไม่อุบัติเส้นตรงเดียวกัน ดังนั้นจึงต้องมีวิธีการลากเส้นตรงในกราฟให้จุดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์เข้าหากัน หรือ Fit กับเส้นตรงที่จะใช้เป็นเครื่องฟาร์มาตรฐานให้มากที่สุด ซึ่งทำได้โดยการหาค่าความชันและจุดตัดแกน  $y$  ในสมการเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัด (แกน  $y$ ) กับค่าความเข้มข้น (แกน  $x$ ) ให้ได้ พิจารณาความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของสมการ

$$y = bx + a$$

$$\text{ความชัน (slope)} = b$$

$$\text{จุดตัดแกน } y \text{ (intercept)} = a$$

การคำนวณหาค่า  $a$  และ  $b$  โดยวิธีการ least – squares สามารถหาได้จากสูตร

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

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

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

$N$  = จำนวนครั้งของการทดลอง

เมื่อหาค่า  $a$  และ  $b$  ได้ก็สามารถลากเส้นตรงที่เหมาะสมกับจุดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ ดังนั้นในการวิเคราะห์ทุกครั้งเมื่อต้องการสร้างกราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงจากข้อมูล ที่ได้จากการวิเคราะห์ ควรทำ Fitting the least squares line ด้วยซึ่งจะทำให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง

## คำอ่าน

1. 1 M KCl และสารละลายน้ำฟเฟอร์ pH5 มีหน้าที่อย่างไรในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมไอกอน โดยวิธีโพเทนซิโอมทริก
2. จงเปรียบเทียบปริมาณของแคลเซียมไอกอนในสารละลายนมตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ได้ทั้ง 3 วิธี พร้อมทั้งวิจารณ์ผลที่ได้เทียบกับค่าที่ถูกต้อง (ถ้ามี)
3. ถ้าในสารละลายนมตัวอย่างนมมีโซเดียมไอกอนปนอยู่ในปริมาณที่มาก ทำนคิดว่าการวิเคราะห์แคลเซียมไอกอนด้วยวิธีนี้จะเป็นเช่นใด

## การทดสอบที่ 5.2.2

### การหาปริมาณโซเดียมในน้ำประปาโดยวิธีโพแทนซิโอมทรี

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เหมือนกับการทดสอบที่ 5.2.1

#### อุดประสงค์ของการทดสอบ

- ศึกษาวิธีการ Potentiometric method โดยใช้ชี้วัด ISE
- หาปริมาณโซเดียมในน้ำประปา

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

เหมือนกับการทดสอบที่ 5.2.1

#### สารละลายน้ำในการทดสอบ

1. สารละลายน้ำมาตรฐาน 0.1000 M NaCl เตรียมโดยคลาย NaCl ที่บริสุทธิ์ หนัก 5.8500 กรัม ในน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 1 ลิตร ในวัดปริมาตร

2. สารละลายน้ำมาตรฐาน 0.0100 M NaCl เตรียมโดยปีเปต 1 มล. ของสารละลายน้ำ 0.1000 M NaCl และถ่ายลงสู่ขวดปริมาตรขนาด 100 มล. พร้อมทั้งเจือจากสารละลายน้ำได้ด้วยน้ำกลั่นถึงขีด

3. สารละลายน้ำฟเฟอร์ เตรียมโดยชั่ง 20.0 กรัม  $\text{NH}_4\text{Cl}$  และนำมาละลายด้วยน้ำกลั่นจำนวนเล็กน้อย หลังจากนั้นเติมสารละลายน้ำ  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น จำนวน 27.0 มล. ลงไป และเจือจากสารละลายน้ำฟเฟอร์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มล.

4. สารละลายน้ำไฟฟ้า เตรียมโดยเจือจากสารละลายน้ำฟเฟอร์จำนวน 20.0 มล. ด้วยน้ำกลั่น จนมีปริมาตร 1 ลิตร

### วิธีทำการทดสอบ

1. เตรียมสารละลายน้ำตาล NaCl ที่มีความเข้มข้น 0.0500, 0.0100, 0.0050, และ 0.0010 M โดยปีเปตสารละลายน้ำตาล 0.100 M NaCl จำนวน 25.00, 5.00, 2.50 และ 0.50 มล. ถ่ายลงสู่ขวดวัสดุปริมาณขนาด 50 มล. จำนวน 4 ใบ ตามลำดับ และปีเปตสารละลายน้ำฟเฟอร์ไส่ในขวดวัสดุปริมาณขนาดที่มีสารละลายน้ำตาล NaCl แต่ละใบ จำนวน 5.00 มล. หลังจากนั้นเจือจากสารละลายน้ำที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนถึงจุด ดังนั้นสารละลายน้ำตาล NaCl ที่ได้จะมีความเข้มข้น 0.0500, 0.0100, 0.0050, และ 0.0010 M ตามลำดับ
2. เตรียมสารละลายน้ำอ่อนย่าง โดยปีเปตหน้าประปาและถ่ายลงสู่ขวดวัสดุปริมาณขนาด 50 มล. จำนวน 10 มล. หลังจากนั้นเติมสารละลายน้ำฟเฟอร์จำนวน 5.00 มล. พร้อมทั้งเจือจากด้วยน้ำกลั่นจนถึงจุด
3. ปีเปตตัวอย่างน้ำประปา และถ่ายลงสู่ขวดวัสดุปริมาณขนาด 50 มล. จำนวน 10 มล. เติมสารละลายน้ำตาล 0.0100 M NaCl ที่เตรียมได้ในข้อ 2 (หน้า 134) จำนวน 1.0 มล. และสารละลายน้ำฟเฟอร์จำนวน 5.00 มล. พร้อมทั้งเจือจากด้วยน้ำกลั่นจนถึงจุด
4. ปีเปตตัวอย่างน้ำประปา และถ่ายลงสู่ขวดวัสดุปริมาณขนาด 50 มล. จำนวน 10 มล. เติมสารละลายน้ำตาล 0.0100 M NaCl ที่เตรียมได้ในข้อ 2 (หน้า 134) จำนวน 2.0 มล. และสารละลายน้ำฟเฟอร์จำนวน 5.00 มล. พร้อมทั้งเจือจากด้วยน้ำกลั่นจนถึงจุด
5. ทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่เตรียมได้ทั้งหมดโดยใช้เครื่อง Denver pH-ISE Model 225
6. นำข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้า และความเข้มข้นสารละลายน้ำตาล NaCl ที่เตรียมในข้อ 1 มาสร้างกราฟระหว่างค่าห้องสอง โดยใช้กราฟกึ่งล็อก (semi-log) นำค่าศักย์ไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำประปาที่เตรียมได้ในข้อ 2 มาเทียบหาปริมาณของโซเดียมไฮดรอนในน้ำประปากลางที่ได้

7. นำข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่ได้รีบมานำมาคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไฮอ่อนในน้ำประปาโดยใช้สมการที่ (5.22) หน้า 126

8. นำข้อมูลของค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่ได้รีบมานำมาคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไฮอ่อนในน้ำประปารอย่างดูๆ หรือ double known standard addition (ดูรายละเอียดหน้า 129)

### วิธีใช้เครื่อง Denver pH-ISE Model 225



- ☞ เสียบปลั๊กเครื่อง pH/ISE – Meter และเครื่องตั้งเวลา (Timer)
- ☞ ถางข้าวคัวน้ำถางข้าว (เครื่มนไวนิลแล้ว) และซับให้แห้ง จุ่มลงในสารละลายน้ำโซเดียมไฮอ่อน
- ☞ ตั้งเวลาในการอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่เครื่องตั้งเวลาเป็นเวลา 60 วินาที
  - กด CE (CLEAR)
  - กด 60 แล้วกด DS (Data Store)
  - เสร็จสิ้นการตั้งเวลาหน้าปัดแสดง 60 วินาที

- ☞ ที่เครื่อง pH-ISE กด mode เลือก MV กด enter
- ☞ กด run (=) ที่เครื่อง timer ซึ่งต่อไว้กับเครื่องคนสารละลาย เมื่อมีเสียงร้องของ timer เครื่องคนจะหยุดคน ให้อ่านค่าศักย์ไฟฟ้าที่จอ (display) ของเครื่อง pH-ISE
- ☞ เปลี่ยนสารละลายด้วยใหม่ที่ต้องการอ่านค่าศักย์ไฟฟ้า ทุกครั้งที่เปลี่ยนต้องล้างข้าว และซับให้แห้ง
- ☞ วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทุกด้วยที่เตรียมไว้

### คำถาม

- 1.) สารละลายบีฟเพอร์ที่ใช้ในการทดสอบที่ 5.2.1 กับ 5.2.2 แตกต่างกันด้วยเหตุผลใด
- 2.) ควรอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายเมื่อใด (หลังจากจุ่มขี้วลงในสารละลายทันที หรือเมื่อถึงสมุด หรือเมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที) จงอธิบายเหตุผล
- 3.) ท่านคิดว่าวิธี standard addition กับ double known standard addition วิธีใดให้ผลน่าเชื่อถือมากกว่ากัน

## การทดสอบที่ 5.3

### การไทยเกรตกรด – เบสในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ

(non – aqueous solution)

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

กรดอ่อนมากๆ หรือเบสอ่อนมากๆ ไม่สามารถทำการไทยเกรตในสารละลายของน้ำได้ เพราะลักษณะของเคมีฟ์ที่ได้จะไม่คุณชัด หาจุดยุติได้ยาก การนำกรดอ่อนหรือเบสอ่อนมาละลาย ในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ จะช่วยเพิ่มความเป็นกรดหรือเบสให้แรงขึ้นได้<sup>(1)</sup> แต่การทำการไทยเกรตธรรมชาติโดยใช้ Visual indicator ทำได้ยาก เพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ การใช้วิธีการของโพเทนซิโอมิตริกไทยเกรตจะหาจุดยุติได้ดี การวัดสักปีไฟฟ้าบั้งคงทำได้โดยการ ใช้กลาสอิเล็กโทรดและขั้วคาโลเมลเหมือนกับการวัดในระบบของตัวทำละลายของน้ำ (aqueous solution) แต่อย่างไรก็ตามบั้งคงมีปัญหาอยู่อีก 2 ประการในการใช้กลาสอิเล็กโทรดและขั้วคาโลเมลคือ ประการแรกแก้วที่ใช้ทำเป็นกลาสอิเล็กโทรดต้องมีน้ำปนอยู่ด้วยจึงจะทำหน้าที่ได้ถูกต้อง ถ้าใช้ตัวทำละลาย อินทรีย์แกลเซียลอะซิติกแอซิด (glacial acetic acid) นั้นพบว่าสารตัวนี้เป็นสารที่แห้งและสามารถ ดูดน้ำได้ทำให้ดูดน้ำจากแก้วซึ่งอาจทำให้อิเล็กโทรดทำหน้าที่ได้ไม่ดีนัก ถ้าขั้วนี้เก็บไว้โดยแซ่ไว ในน้ำเมื่อนำมาทำการทดสอบ หากใช้เวลาในการทดสอบไม่นานก็ไม่มีปัญหาเกิดขึ้น ประการที่สอง คือขั้วคาโลเมลต้องใช้โพแทสเซียมคลอไรด์อิมตัวเป็นอิเล็กโทรไลท์ซึ่งโพแทสเซียมคลอไรด์จะ ละลายได้น้อยในแกลเซียลอะซิติกแอซิดอันอาจจะทำให้โพแทสเซียมคลอไรด์ตกตะกอนและอุดรู เดือกๆ ของขั้วคาโลเมล ทำให้ขั้วทำหน้าที่ไม่ได้ ซึ่งการแก้ไขปัญหานี้เกิดขึ้นนี้ทำได้โดยแซ่ขั้วคา โลเมลในน้ำสักครู่หนึ่ง หรืออาจแก้ไขโดยใช้ขั้วคาโลเมลแยกออกจากต่างหากจากสารละลายที่ ต้องการวัดแล้วเชื่อมต่อกันด้วยสะพานเกลือขนาดใหญ่ โดยที่ปลายของสะพานเกลือจะอยู่ใน สารละลายที่ไม่ใช่น้ำด้วย

(1) เคมีวิเคราะห์พื้นฐาน (CM 233) รศ. ชุดินา ศรีวิบูลย์ บทที่ 6

## ขุดประสงค์ของการทดลอง

1. แสดงให้เห็นถึงผลของตัวทำละลายที่มีต่อปฏิกิริยา กรด – เบส โดยการไทยเกรตสารละลายไฮบริดในน้ำด้วยกรดเปอร์คลอริกในน้ำกับการไทยเกรตสารละลายไฮบริดในแกลเชียลอะซิติกอะซิด
2. หา pH – range ของอินดิเคเตอร์ เมธิลไวโอลेट ในการไทยเกรตในตัวทำละลายแกลเชียลอะซิติกอะซิด
3. หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างไฮบริดในแกลเชียลอะซิติกอะซิด

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

✖ เครื่องมือ พี – เอชมิเตอร์, เครื่องคน, แท่งคนแม่เหล็ก		
✖ กลาสอิเล็กโทรด และขั้วคาโลเมล ที่อยู่รวมกัน (Combination electrode)		
✖ ปีเปต	ขนาด 25 มล.	2 อัน
✖ บิวเร็ต	ขนาด 50 มล.	1 อัน
✖ ขวดปริมาตร	ขนาด 100 มล.	2 ใบ
✖ บีกเกอร์	ขนาด 150 มล.	4 ใบ
✖ สูกยางดูดสารละลาย		1 ถุง

## สารละลายน้ำในการทดสอบ

### (1.) สารละลายน้ำ

✖ ไพริดีน (pyridine) เตรียมโดยปฏิเปตไพริดีน 28 มล. ลงในขวดที่มีจุกปีกและมีน้ำกลั่นอยู่แล้ว 2 ลิตร เขย่าขวดและเชือจากด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรเป็น 4 ลิตร และเขย่าให้ทั่วอีกครั้งหนึ่ง

✖ 0.1M กรดเปอร์คลอริก ( $\text{HClO}_4$ ) เตรียมโดยปฏิเปตกรดเปอร์คลอริกที่มีความเข้มข้น 70 – 72 % มา 17 มล. ลงในขวดที่มีจุกปีก และมีน้ำกลั่นอยู่แล้ว 1 ลิตร เขย่าแล้วเชือจากด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร เป็น 2 ลิตร

✖ สารละลายน้ำฟเฟอร์มาร์คูร์จูาน โพแทสเซียมไฮโคลเจนฟาร์เทตที่อ่อนตัว สำหรับ standardize เครื่องพี – เอชมิเตอร์ที่  $25^{\circ}\text{C}$ . มีค่า  $\text{pH} = 3.57$  (เบิกจากอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง)

### (2) สารละลายน้ำแกลเชียลอะซิติกแอซิด (Glacial acetic acid)

(ด้องระวังเป็นพิเศษ ไม่ให้กรคนี้ถูกผิวน้ำ ถ้าบังเอิญถูกผิวน้ำดองล้างด้วยน้ำมากๆ ทันที)

✖ ไพริดีน ปฏิเปตไพริดีน 28 มล. ลงในขวดที่มีจุกปีกและมีแกลเชียลอะซิติกแอซิดอยู่แล้ว 2 ลิตร เขย่าขวดและเชือจากด้วยแกลเชียลอะซิติกแอซิดให้มีปริมาตรเป็น 4 ลิตร

✖ 0.1M กรดเปอร์คลอริก ( $\text{HClO}_4$ ) เตรียมโดยปฏิเปตกรดเปอร์คลอริกที่มีความเข้มข้น 70 – 72 % มา 17 มล. ลงในขวดที่มีจุกปีกและมีอะซิติกแอนไฮไดรด์ (acetic anhydride) ช้าๆ พร้อมกับคนสารละลายน้ำดองด้วยจำนวน 30 มล. หลังจากนั้นเชือจากให้มีปริมาตร 2 ลิตรด้วยแกลเชียล – อะซิติกแอซิด (การเตรียมอะซิติกไฮไดรด์ลงไปจะทำให้คุณน้ำที่อาจมีประปนา กับกรดแกลเชียล – อะซิติกให้หมดไป)

✖ อินดิกेटอร์ (ใช้ในการไฟเกรตของสารละลายน้ำแกลเชียลอะซิติกแอซิดเท่านั้น)  
คลาเรนซ์มีทิลไวโอลेट (methyl violet) 200 มิลลิกรัม ในคลอรอโรเบนซิน 100 มล.

### (3) สารตัวอย่างไพริดีน (อาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้เตรียมและแยกให้นักศึกษา)

## วิธีทำการทดสอบ

1. Standardize เครื่องมือ พี – เอช มิเตอร์ ด้วยสารละลายน้ำฟเฟอร์มานาตรฐานโพแทสเซียมไนโตรเจนทาร์เทต pH 3.57
2. ปั๊ปสารละลายน้ำฟเฟอร์มานาตรฐาน 25 มล. ใส่ลงในบิกเกอร์ขนาด 150 มล. และวัด pH ของสารละลายเริ่มต้น
3. ไหเทรตสารละลายโดยเดินกรดเปอร์คลอริกจากบิวเวอร์ร้อนกับคนสารละลายด้วยเครื่องคนคลอดเวลา อ่านค่า pH จากเครื่องทุกๆ ขณะที่ทำการไหเทรตโดยเดินไหแทนต์ลงไปประมาณต่างๆ กัน (ให้ติดช่วงละ 1 มล.)
4. จดข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ โดยบันทึกค่า pH และปริมาตรของไหแทนต์ที่ใช้
5. ตรงช่วงที่ใกล้ๆ จุดบุต อาจจะลดปริมาตรของไหแทนต์ที่เติมเหลือครึ่งละ 0.5 มล. ก็ได้
6. ทำการทดสอบแบบเดียวกันนี้ซ้ำใหม่ แต่เปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายที่เตรียมโดยใช้แกลลิเชียลอะซิติกเป็นตัวทำละลาย
7. ให้หยดเมธิลไวนิลเดทอล ไป 8 – 10 หยด แล้วสังเกตว่าอินดิเคเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ pH ช่วงใด ในขณะที่ทำการไหเทรตด้วย
8. ทำการทดสอบแบบเดียวกันนี้อีกรึ่ง โดยใช้สารละลายตัวอย่างไพรีดีนที่อาจารย์แจกให้ ปั๊ปสารละลายตัวอย่างไพรีดีนมา 25 มล. เจือจางตัวยแกลลิเชียลอะซิติกในขวดปริมาตรให้มีปริมาตรวัดค่า pH แบบเดียวกับวิธีทดสอบข้างต้น

## จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้

1. สร้างไทเทรชันเคอร์ฟ แล้วเปรียบเทียบการไทเทรตไพริตินในสารละลายน้ำ กับในสารละลายนองแกลเชียลอะซิติกแอซิก
2. หา pH range ของอินดิเคเตอร์เมธิลไวโอลेथ
3. หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างไพริติน

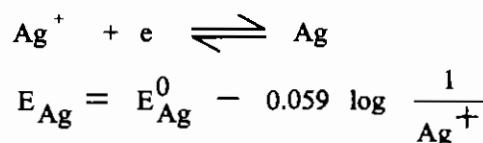
## การทดลองด้วยวิธีโพแทนซิโอมทริก ของปฏิกิริยาการตกตะกอน

### การทดลองที่ 5.4

การหาปริมาณคลอไรด์และไอโอดีดในสารละลายผสม  
และการหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{AgCl}$  กับ  $\text{AgI}$

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในการหาจุดบุตของการไฟเกรตของปฏิกิริยาการตกตะกอนต้องใช้ขั้วที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ



สารละลายที่ถูกไฟเกรตคือแอนไออกอนที่สามารถตกตะกอนกับ  $\text{Ag}^+$  เช่น เชไคลด์ไออกอน ( $X^-$ ) ไซยาไนด์ไออกอน ( $\text{CN}^-$ ) และ ไออกโซเนตไออกอน ( $\text{SCN}^-$ ) เป็นต้น ใน การไฟเกรตก่อนถึงจุดสมมูลความเข้มข้นของ  $[\text{Ag}^+]$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับ  $K_{sp}$  ของตะกอน นั่นคือ

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 - 0.059 \log \frac{[\text{X}^-]}{K_{sp}}$$

เพราะว่าค่า  $K_{sp}$  ของตะกอนเป็นค่าคงที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ  $[\text{X}^-]$  นั่นเอง

ในการตอกตะกอนสารผสมของคลอไรด์ กับ ไอโอดีน ไอโอดีนจะตอกตะกอนกับเงิน ไอออนก่อน เพราะมีค่าผลคูณของการละลายต่ำกว่าช่วงแรกๆ ของการไฟเกรตเมื่อ  $\text{AgI}$  เริ่มตอกตะกอน การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อถึงจุดที่ไอโอดีนเริ่มตอกตะกอนหมวด (จุดสมมูล จุดแรก) ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเพรา  $\text{Ag}^+$  เริ่มมีเพิ่มขึ้นมากอย่างรวดเร็ว เมื่อปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  ที่เติมลงไปมากเกินพอที่คลอไรด์เริ่มตอกตะกอนต่อการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าก็จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เกือบคงที่จนกระทั่งใกล้ถึงจุดสมมูลของคลอไรด์ ก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วขึ้นอีกทำให้สามารถหาจุดสมมูลครั้งที่สองได้

### จุดประสังค์ของการทดลอง

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

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- ① เครื่องมือไฟแทนซิโอมิเตอร์ หรือ พี – เอช มิเตอร์ (pH-meter)
- ② ขี้ว์ชื้นออกใช้ขี้เงิน (Ag-electrode) โดยตรงก็ได้หรือจะใช้ขี้ที่เตรียมโดยการทำ electroplating ขี้แพลตินัมในสารละลายโพแทสเซียมซิลเวอร์ใช้ยาไนด์เป็นเวลา 30 นาที
- ③ ขี้อ้างอิง ใช้ขี้  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  และใช้เกลือซัลเฟตเป็นสะพานไอออน(salt-bride)
- ④ ปีเปต ขนาด 25 มล. 2 อัน
- ⑤ ขวดวัสดุปริมาตร ขนาด 100 มล. 2 ใบ
- ⑥ บีกเกอร์ ขนาด 150 มล. 4 ใบ
- ⑦ เครื่องคนพร้อมแท่งคนแม่เหล็ก
- ⑧ บิวเร็ต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- ⑨ กระบอกตัวง ขนาด 100 มล. 1 ใบ
- ⑩ ถุงยางคุณสารละลาย 1 ถุง

### สารละลายนี้ใช้ในการทดสอบ

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

### วิธีทดสอบ

1. ศึกษาภูมิปัญญาในการใช้เครื่องโพเทนซิโอมิเตอร์ก่อนใช้เครื่อง เปิดเครื่องทิ้งไว้เป็นเวลา 10 – 15 นาที
2. อาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้แสดงวิธีการใช้เครื่องมือและการทำข้ออ้างอิง  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ที่มี  $\text{K}_2\text{SO}_4$  อิมตัวเป็นสะพานเกลือ ข้าวที่ใช้ต้องเตรียมโดยให้ปราศจากคลอไรด์และไอโอดีดไอโอดอน
3. ปีเปตสารตัวอย่างผสมของไอโอดีด กับคลอไรด์มา 25 มล. ใส่ลงในบิกเกอร์ขนาด 150 มล. เจือจางให้มีปริมาตร 75 มล. ด้วยน้ำกลั่น เติม 6 M  $\text{HNO}_3$  2 - 3 หยด และของแข็ง  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0.5 กรัม
4. เริ่มคนสารละลายนี้แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดเริ่มต้นในขณะที่ยังไม่ได้เติมไทแทรนต์
5. เติมไทแทรนต์ 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  ครั้งละ 0.5 มล. แล้วอ่านค่าศักย์ไฟฟ้า ตรงช่วงใกล้ๆ จุดยุติครั้งแรกและครั้งที่สองให้เติมไทแทรนต์ทีละน้อยๆ อาจจะเติมครั้งละ 1 หยดเท่านั้น ทำการไทแทรตให้เกินจุดสมมูลครั้งที่สองโดยการเติมไทแทรนต์อีก 2 – 3 มล.
6. บันทึกข้อมูลศักย์ไฟฟ้า ( $E$ ) และปริมาตรไทแทรนต์ที่เติมลงไป

### จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้

1. สร้างไทรเทรชันเคอร์ฟ และหาจุดสมมูล
2. คำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{NaCl}$  และ  $\text{NaI}$  ในสารละลายน้ำอ่าย่าง
3. คำนวณหาค่าคงที่ของผลกู้ดของสารละลายน้ำ ( $K_{sp}$ ) ของ  $\text{AgI}$  กับ  $\text{AgCl}$  จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

## การทดลองด้วยวิธีโพเทนชิโอมetriกของปฏิกิริยาเรียดออกซ์

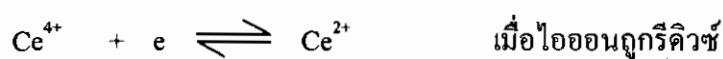
### การทดลองที่ 5.5

#### การไฟเกรตหาปริมาณเหล็ก

( $\text{Fe}^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่าง และศึกษาลักษณะไฟเกรตขันเกอร์ฟ)

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่อจุ่ม inert electrode เข้าขึ้นแพลตินัมลงในสารละลายที่ประกอบด้วยไฮอ่อนที่เป็นตัวออกซิไดส์และตัวเร็วิวซ์ เมื่อไฮอ่อนในสารละลายถูกเร็วิวซ์จะได้ไฮอ่อนที่มีประจุบวกลดลง แต่ถ้าไฮอ่อนในสารละลายถูกออกซิไดส์ จะได้ไฮอ่อนที่มีประจุบวกมากขึ้น เช่น



ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์ และตัวเร็วิวซ์

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

ถ้าการไฟเกรตถึงจุดที่ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์เท่ากับตัวเร็วิวซ์ จะได้  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0$  ในการไฟเกรต ค่า  $E_{\text{cell}}$  จะเปลี่ยนไปตามอัตราส่วนของ  $[\text{Ox}] / [\text{Red}]$  ที่จุดสมมูล  $E_{\text{cell}}$  จะเปลี่ยนไปอย่างรวดเร็ว

ในการไฟเกรตระบบของ  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  จะเป็นตัวอย่างที่ดีในการศึกษาถึงผลของการเกิดสารประกอบเชิงช้อนของ  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะมีผลทำให้รูปร่างลักษณะของไฟเกรตขันเกอร์ฟผิดไป ในระบบของ  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  ค่าศักย์ไฟฟ้านี้ค่าคงนิ่

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

ซึ่งมี  $E^{\circ} = 0.77$  Volt

ถ้ามีการเติม  $H_3PO_4$  ลงไปในสารละลายนี้  $Fe^{3+}$  จะเกิดสารประกอบเชิงช้อนดังนี้



ทำให้มี  $[Fe^{3+}]$  เหลืออยู่น้อยมาก ซึ่งทำให้  $E^{\circ}$  มีค่าลดลงเหลือเพียง 0.61 ถ้ามีปริมาณของ 0.5 M  $H_3PO_4$  และ 1 M  $H_2SO_4$  อยู่ด้วย ดังนั้นถ้า  $[Fe^{3+}]$  ลดลงเนื่องจากมีการเกิดสารประกอบเชิงช้อนจะทำให้ค่า  $E_{cell}$  ลดลงด้วยซึ่งแสดงว่าการเกิดสารประกอบเชิงช้อนจะมีผลต่อไทเทรชันเคมิคร์ฟ

### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาการสร้างเคมิคร์ฟของการไทเทรต  $Fe^{2+}$  ด้วย  $Ce^{4+}$  และหาจุดยุติ (end – point)
2. เพื่อศึกษาผลของการเกิดสารประกอบเชิงช้อนของ  $Fe^{3+}$  ที่มีต่อไทเทรชันเคมิคร์ฟ

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์	พร้อมเครื่องคนสารละลายน้ำ
บิวเร็ต	ขนาด 50 มล.
ขี้วแพลตินัม และขี้วคาโลเมล	1 อัน
บีกเกอร์	ขนาด 250 มล.
ปีเปต	ขนาด 25 มล.
ลูกยางดูดสารละลายน้ำ	3 ใบ
	2 อัน
	1 ถุง

## สารละลายน้ำในการทดสอบ

▣ 5% HgCl<sub>2</sub>

▣ เตรียม SnCl<sub>2</sub> โดยใช้ 90 กรัม ละลายน้ำในกรดเกลือเข้มข้น 200 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่น 400 มล.

▣ สารละลายน้ำที่ต้องย่างเหล็ก สารละลายน้ำที่ให้จะอยู่ในรูปของเฟอร์ริกไอออน (Fe<sup>3+</sup>)

▣ สารละลายน้ำ 0.1M Ce<sup>4+</sup> ใน 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ซึ่งหากความเข้มข้นที่แผ่นอนแล้วโดยการไห้เกรดกับสารละลายน้ำตรฐานปฐมนิยมของเหล็กเข้มข้น 0.1M หรือสารละลายน้ำตรฐานปฐมนิยมเฟอร์รัสแอมโนเนียมซัลไฟด์เข้มข้น 0.1M

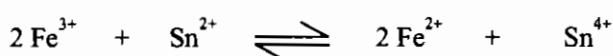
▣ กรดไนโตริกเจือจาง (dil. HNO<sub>3</sub>)

▣ กรดเกลือเข้มข้น (conc.HCl)

▣ สารละลายน้ำ NaHCO<sub>3</sub>

## วิธีการทดสอบ

1. ทำความสะอาดขี้วัสดุติดน้ำด้วยสารละลายน้ำตริกเจือจางแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น
2. เปิดเครื่องโพเทนทิโอมิเตอร์ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 – 15 นาที
3. ปีเปต 25 มล. ของสารต้องย่างเหล็กเพื่อเตรียมให้เป็น Fe<sup>2+</sup> ใส่สารต้องย่างเหล็กนี้ลงในบิกเกอร์ขนาด 250 มล. เติมกรดเกลือเข้มข้น 10 มล. อุ่นแต่ไม่ให้สารละลายน้ำเดือด เติม SnCl<sub>2</sub> อย่างช้าๆ ที่ละหดจนกระหั่งสีเหลืองจางหายไป



ทำการละลายน้ำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 100 มล. และเติม 5%  $HgCl_2$  10 มล. อย่างรวดเร็วเพื่อทำลาย  $Sn^{2+}$  ที่มากเกินพอด้วย



สารละลายจะเกิดตะกอนขาวของ  $Hg_2Cl_2$  ถ้าสารละลายไม่ปราศจากตะกอนขาว  $Hg_2Cl_2$  แสดงว่า  $Fe^{3+}$  ถูกรีดิวช์ไม่หมด แต่ถ้าสารละลายเป็นสีดำแสดงว่าเติม  $Sn^{2+}$  เพื่อรีดิวช์  $Fe^{3+}$  มากเกินไป ถ้าเกิดกรณีทั้งสองนี้ขึ้นต้องทำการเตรียมสารละลายเพื่อรักษาใหม่อีกรั้ง

4. จุ่มน้ำอิเล็กโทรดทั้งสองลงในสารละลายข้อ 3 ที่เตรียมไว้ วางบีกเกอร์บนเครื่องคนสารละลาย พร้อมใส่เท่งคนแม่เหล็กด้วย (ระวังเท่งคนแม่เหล็กกระแทกข้ออิเล็กโทรด)

5. ปรับเครื่องมือไฟแทนซิโอมิเตอร์ให้เข็มที่ 0 ในตอนเริ่มต้น ขณะที่ขึ้นไม่ได้เดินไฟแทนต์ ( $Ce^{4+}$ ) ลงไป เพื่อทำการไฟแทนสามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้านสเกลได้ตลอด

6. เติมสารละลาย  $NaHCO_3$  1 – 2 มล. (หรือเติมลงไปจนกระทั่งสังเกตได้ว่าไม่มีฟองก๊าซเกิดขึ้น) เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย อาจใช้ก๊าซไนโตรเจนหรือการรับอนไดออกไซด์ผ่านลงไปในสารละลายก็ได้

7. อ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายก่อนเดินไฟแทนต์ ในขณะที่ทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควรให้สารละลายคนอยู่ตลอดเวลา

8. ไฟแทนสารละลายโดยเดินไฟแทนต์  $Ce^{4+}$  ตอนช่วงแรก ๆ ให้เติมครั้งละ 2-4 มล. เมื่อศักย์ไฟฟ้าเริ่มเปลี่ยนอย่างรวดเร็ว ให้ลดปริมาณของไฟแทนต์ลงเหลือครั้งละ 0.2 มล.

9. ทำการทดลองซ้ำกับข้างต้นโดยเดินสารละลายของ 5 มล. กรณีซัลฟูริกเข้มข้นกับ 15 มล. กรด  $H_3PO_4$  เข้มข้นลงในสารละลายตัวอย่าง แทนการเติมกรดเกลือเข้มข้น จากนั้นดำเนินวิธีการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 4-8

### จากผลการทดลองที่ได้กำหนดให้

1) สร้างกราฟของการไทยเกรต โดยเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับปริมาตรของ  $Ce^{4+}$  ที่เดินลงไป เปรียบเทียบกับกราฟที่ได้จากสารละลายตัวอย่างที่มี และไม่มีกรดซัลฟูริก กับ  $H_3PO_4$

2) หากความเข้มข้นของ  $Fe^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่างเหล็ก โดยการหาจุดสมมูลของปฏิกิริยาจากการสร้างไทยเกรตชันเคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งแรก และไทยเกรตชันเคอร์ฟอนุพันธ์ครั้งที่สอง