

Conductometric Method

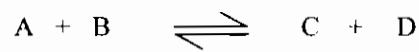
บทที่ 6

วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า

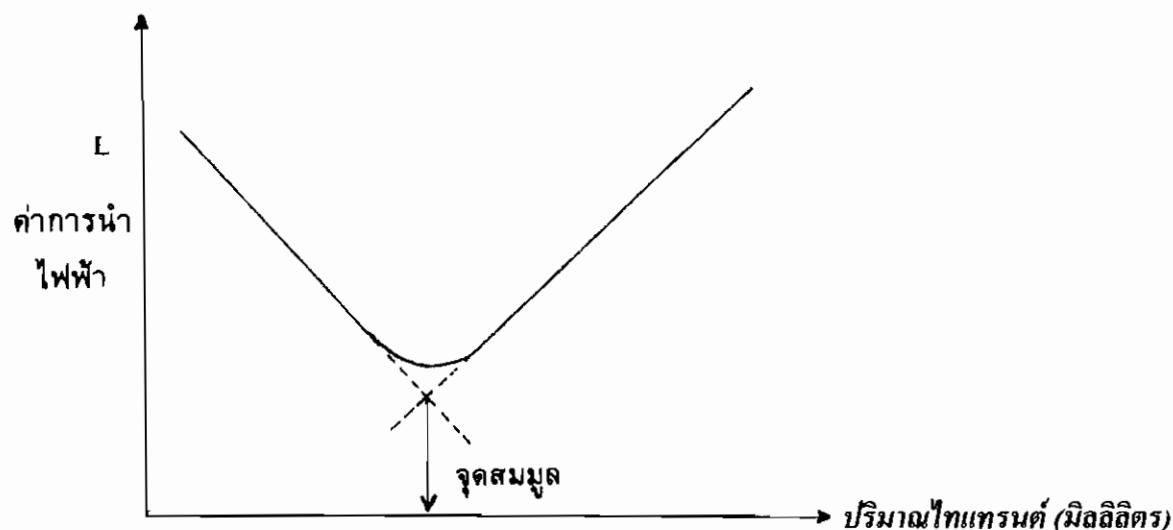
Conductometric Method

หลักการ (Principle)

สารละลายน้ำที่มีไออ่อนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (mobile ion) แสดงว่าสารละลายนี้สามารถนำไฟฟ้าได้ ส่วนในสารละลายน้ำที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ (immobile ion) จะทำให้สารละลายนั้นนำไฟฟ้าได้ไม่ได้ การนำไฟฟ้าของสารละลายนอกจากขึ้นอยู่กับชนิดของไออ่อนในสารละลายนี้ เดียว ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารละลายนี้ และความเข้มข้นของสารละลายนี้ก็จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไออ่อนชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลายนี้ เช่นเดียวกัน ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้าจึงไม่ได้เป็นค่าที่จำเพาะเจาะจงสำหรับไออ่อนใดไออ่อนหนึ่ง เราจึงไม่สามารถใช้วิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยตรงมาวิเคราะห์หาปริมาณได้ แต่สามารถนำเทคนิคของการวัดค่าการนำไฟฟ้ามาทำการวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยการกระทำร่วมกับการ titration ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณด้วยสารละลายน้ำตรฐาน ซึ่งสามารถใช้กับปฏิกิริยากรด-เบส การตกลงกัน และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ปฏิกิริยาใดปฏิกิริยานี้ก็ได้ แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายนัก จุดที่เติมไทแทนต์ลงไปปริมาณต่างๆ กัน เทคนิคการหาปริมาณแบบนี้เรียกว่า Conductometric titration ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายนะจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการ titration ทำให้สามารถหาจุดสูตรได้เมื่อสร้างไทเทนชั่นเคมีฟ์ โดยการเพียงทราบว่าปริมาตรของไทแทนต์ที่เติม (แกน x) กับค่าการนำไฟฟ้า (แกน y) โดยที่ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ต้องมีการแก้ไขปริมาตรแล้ว (corrected volume) ลักษณะของเคมีฟ์ที่ได้ก่อนถึงจุดสมมูลและหลังจุดสมมูลจะเป็นเส้นตรงที่มีความชันแตกต่างกันจากเส้นตรงหนึ่งมาเป็นเส้นตรงอีกเส้นหนึ่ง โดยจุดเปลี่ยนความชันของเส้นตรงคือจุดสมมูล ปกติแล้วปฏิกิริยาเคมีทั่วไปไม่สามารถเกิดผลิตผล (product) ได้ 100% ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดสมดุลของปฏิกิริยาขึ้นเสมอ



ดังนั้นลักษณะของเควอร์ฟตรงช่วงไกต้า จุดสมมูลซึ่งเป็นจุดเปลี่ยนความชันของเส้นตรงซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นโค้ง (curvature) ที่สามารถหาจุดสมมูลโดยการประมาณค่า (extrapolate) จากจุดที่กราฟเป็นเส้นตรงทั้งสองมาตัดกันดังรูปที่ 6.1 ความมากน้อยของมนุษย์ของจุดตัดของเส้นตรงทั้งสองขึ้นอยู่กับค่าการนำไฟฟ้าของไออ่อน (ionic conductance) ของสารตั้งต้น



รูปที่ 6.1 แสดงการหาจุดสมมูลจากไกแทรนคือร์ฟ

การไกแทรตเพื่อสร้างไกแทรนคือร์ฟโดยทั่วไปควรให้ไกแทรนต์มีความเข้มข้นมากกว่าสารละลายที่ถูกไกแทรตอย่างน้อย 10 เท่า เพื่อทำให้สารละลายขณะทำการไกแทรตมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเพียงเล็กน้อย การสร้างไกแทรนคือร์ฟต้องการให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมากควรนีการแก้ค่า (corrected value) การนำไฟฟ้านี้ออกจาก การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลายขณะทำการไกแทรตด้วย

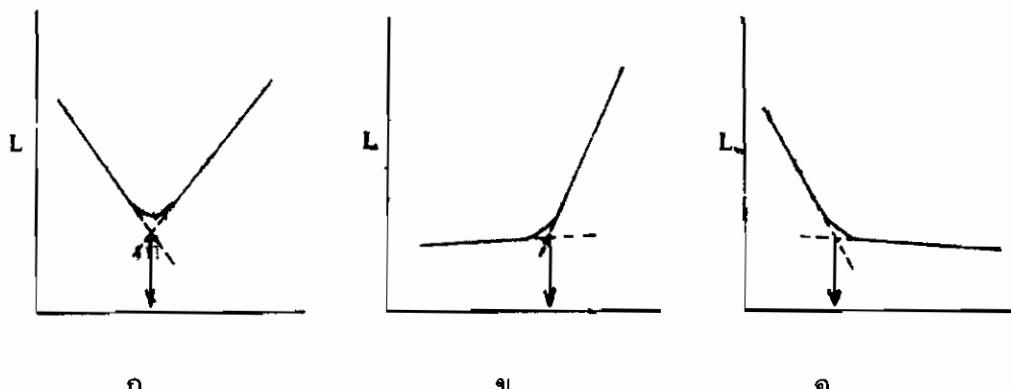
ค่าการนำไฟฟ้าที่ถูกต้องหาได้ดังนี้

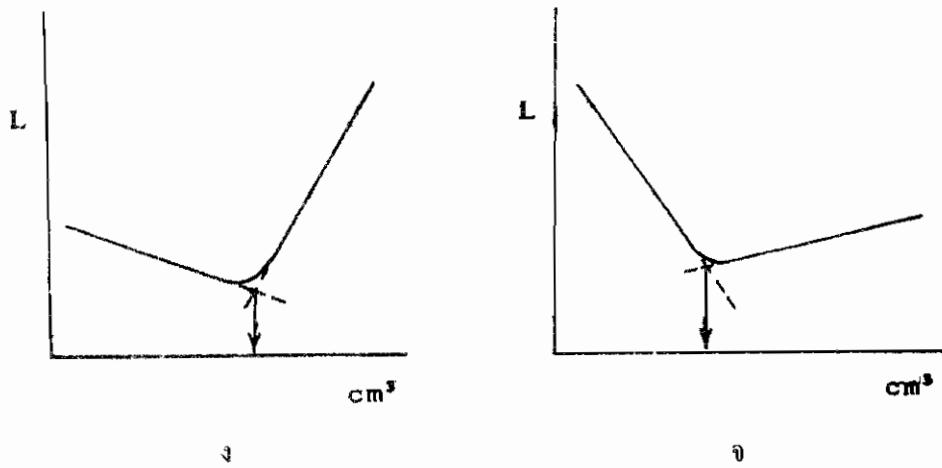
$$L_{actual} = \left(\frac{V+v}{V} \right) L_{obs}$$

V	คือ	ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลายน้ำที่ถูกไทยเกรต
v	คือ	ปริมาตรของไทยเกรตน์ที่เติม
L_{actual}	คือ	การนำไฟฟ้าที่ควรจะเป็นจริงโดยได้จากการคำนวณ
L_{obs}	คือ	ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลอง

อย่างไรก็ตามการแก้ไขค่าการนำไฟฟ้าแบบนี้ต้องอยู่บนพื้นฐานที่ว่าการนำไฟฟ้านั้น แปรผันเชิงเส้นกับสารละลายน้ำ คือถ้าเข้มข้นมากค่าการนำไฟฟ้าก็มีค่ามาก ถ้าเข้มข้นน้อยก็นำไฟฟ้าได้น้อย ซึ่งกฎนี้จะเป็นจริงในตอนแรกที่การไทยเกรตยังไม่ใกล้ถึงจุดสมบูรณ์ และเมื่อการไทยเกรต เกินจุดสมบูรณ์มากๆ ตรงช่วงใกล้ๆ จุดสมบูรณ์ค่าการนำไฟฟ้าจะไม่แปรผันเชิงเส้นกับความเข้มข้น ดังรูปที่ 6.1 ดังนั้นวิธีการไทยเกรตและวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ศูนย์ ไม่ควรมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรมากกว่าปริมาตรเริ่มต้นของสารละลายน้ำที่ถูกไทยเกรตเกิน 10 เปอร์เซ็นต์ การไทยเกรตควรใช้ไทยเกรตที่เข้มข้นกว่าสารละลายน้ำที่ถูกไทยเกรตมาก ๆ และใช้ไมโครบิวเรต (micro buret) ในการวัดปริมาตรของไทยเกรตน์

ลักษณะของไทยเกรตเօร์ฟจะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับความสามารถในการนำไฟฟ้าทั้งของสารละลายน้ำที่ถูกไทยเกรตและไทยเกรต ดังรูปที่ 6.2





- รูปที่ 6.2
- ก. สารละลายน้ำไฟฟ้าได้ดี
 - ข. สารละลายน้ำไฟฟ้าแต่ไม่ได้ดี
 - ค. สารละลายน้ำไฟฟ้าได้ดี แต่ไม่น้ำไฟฟ้า
 - ง. สารละลายน้ำไฟฟ้าได้ดีแต่น้อยกว่าไฟแทนต์
 - จ. สารละลายน้ำไฟฟ้าได้ดีกว่าไฟแทนต์

การนำไฟฟ้าของสารละลายเกิดขึ้นเนื่องจากไอออนเคลื่อนที่ไปยังขั้วที่มีประจุตรงข้ามกับประจุของไอออน การเคลื่อนที่ของไอออนขึ้นอยู่กับสภาพของสารละลายหรืออิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเส้นลวด การเคลื่อนที่จะไปได้ดีและมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความต้านทานของเส้นลวดซึ่งเป็นไปตามกฎของโอล์มคือ $i = E/R$ การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายมีสภาวะเหมือนกัน การเคลื่อนที่จะเกิดได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความต้านทานของสารละลาย แสดงว่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะแปรผันเป็นสัดส่วนกับลักษณะความต้านทาน

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{--- 6.1}$$

L คือ ค่าการนำไฟฟ้า (conductance) มีหน่วยเป็น โมห์ (mho) หรือ Ω^{-1} หรือ siemens
R คือ ความต้านทานมีหน่วยเป็น โอม (Ω)

การนำไฟฟ้าที่เกิดจากการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ภายในสารละลายนี้ขนาด 1 มล. เรียกการนำไฟฟ้านี้ว่า การนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductance, k) มีหน่วยเป็น $\text{cm}^{-1}\text{ohm}^{-1}$ หรือ mho/cm โดยทั่วไปค่าการนำไฟฟ้า (L) ของสารละลายเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่หน้าดัดของขั้วที่ไอออนนั้นวิ่งเข้าหา และเป็นสัดส่วนกลับกับระบบท่างของขั้วทั้งสอง

$$L = \frac{k}{A} \quad \text{--- 6.2}$$

ค่า $\frac{1}{A}$ คือค่าคงที่ของเซลล์ (cell constance) ให้สัญลักษณ์เป็น θ

$$\therefore L = \frac{k}{\theta} \quad \text{--- 6.3}$$

ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายจะขึ้นอยู่กับ ไอออนทุกๆ ไอออนในสารละลาย เพื่อที่จะให้สามารถแสดงการนำไฟฟ้าของ ไอออนแต่ละ ไอออน ได้ชัดเจน ค่าการนำไฟฟ้าค่าใหม่ ที่เรียกว่า ค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (equivalent conductance, Λ) ซึ่งหมายถึง ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จำนวน 1 กรัมสมมูล ที่เกิดระหว่างขั้วที่มีพื้นที่หน้าดัด 1 ตารางเซนติเมตร และวางห่างกันเป็นระยะทาง 1 เซนติเมตร ค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (Λ) สามารถคำนวณได้จากค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (k)

$$\Lambda = \frac{1,000 k}{C} \quad \text{--- 6.4}$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็นกรัมสมมูลต่อลิตร หรือนอร์มอลจากสมการที่ 6.3 $k = L\theta$

$$\therefore \Lambda = \frac{1,000 L \theta}{C} \quad \text{--- 6.5}$$

ในกรณีของสารละลายน้ำแล้วแตกตัวได้น้อยพบว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมาก ๆ ก็จะไม่ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปมากนัก ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นขึ้น จะไปทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (Λ) ลดลงไปได้ ตัวอย่างสารละลายพวกนี้ได้แก่ กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก และกรดอ่อนอื่นๆ แต่ถ้าเป็นกรณีของอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) ที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไอลอนได้มาก การเพิ่มความเข้มข้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นจะไม่ทำให้ค่าสมมูลการนำไฟฟ้าลดลงไปเท่าใดนัก ตัวอย่างสารละลายพวกนี้ได้แก่ สารละลายของเกลือต่างๆ และสารละลายของกรดแก่หรือเบสแก่ เป็นต้น

ถ้าเราเขียนกราฟระหว่างค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (Λ) กับรากที่สองของความเข้มข้นของสารละลายน้ำ (\sqrt{c}) จะได้กราฟเป็นเส้นตรง เมื่อสารละลายเจือจางมากๆ ถ้าต่อกราฟเส้นตรงให้ไปตัดแกน y หรือไปที่ที่ความเข้มข้นของสารละลามีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้ค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของสารละลายที่มีความเจือจางมากๆ (infinite dilution) ซึ่งเรียกว่า equivalent conductance at infinite dilution (Λ_0) สำหรับค่า Λ_0 ของสารละลายน้ำ สามารถเดาค่านี้ได้จากค่าราเคนเมิร์คราห์ หรือเคมี-ฟิสิกส์ทั่วๆ ไป

อาเรเนียส (Arrhenius) ได้เป็นผู้พิจารณาถึงสาเหตุที่ทำให้ค่า Λ ลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นในกรณีที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) เข้าพบว่าค่าการนำไฟฟ้าสมมูลจะแปรผันโดยตรงกับองศาการแตกตัว (degree of dissociation) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแสดงว่าองศาของการแตกตัวคืออัตราส่วนของค่าการนำไฟฟ้าสมมูลที่ความเข้มข้นใด ๆ (Λ) ต่อค่าการนำไฟฟ้าสมมูลที่สารละลายเจือจางถึงขั้นสุด (Λ_0)

ถ้า α คือองศาของการแตกตัว

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{--- --- 66}$$

ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เจือจางมากๆ องศาของการแตกตัวจะมีค่าเท่ากับ 1 ถ้าเพิ่มความเข้มข้น องศาของการแตกตัวจะลดลงเหลือน้อยกว่า 1 เมื่อต้องการรายงานองศาของการแตก

ด้วยเป็นเปอร์เซ็นต์ให้คูณด้วย 100 ตัวอย่างเช่น กรณีของชิ้นงาน มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.100 N ที่ 25°C ของสาร เชิงเส้น มีค่า $\Lambda = 5.201$ และค่า $\Lambda_0 = 390.71$

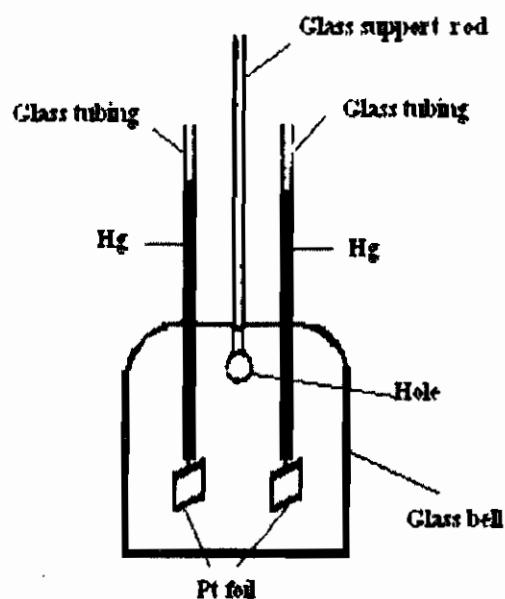
$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.201}{390.71} \\ &= 0.0133 \\ &= 1.33 \%\end{aligned}$$

ข้อเปรียบเทียบวิธีคอนดัคโภเมตริกกับวิธีโพเทนชิโอมetrik

1. ในกรณีที่ไม่สามารถหาค่าของวิธีคอนดัคโภเมตริกในช่วงไกล์ส์ต์ จุดสมมูลควรเดินทางไปทางซ้าย เพื่อให้ได้เครื่องที่ดี แต่ในกรณีของวิธีคอนดัคโภเมตริกในช่วงไกล์ส์จุดสมมูลไม่จำเป็นต้องเดินทางไปทางซ้าย แต่จะต้องเดินทางขวา คือการต่อสืบต่อจากเครื่องเดิม (extrapolate)
2. วิธีของวิธีคอนดัคโภเมตริกไม่สามารถใช้กับการทดสอบของปฏิกิริยาโดยการต่อสืบต่อจากเครื่องเดิม แต่ต้องใช้วิธีการของโพเทนชิโอมetrik
3. วิธีของวิธีคอนดัคโภเมตริกสามารถใช้ได้กับการทดสอบของปฏิกิริยาต่อสืบต่อ แต่ต้องใช้วิธีการของโพเทนชิโอมetrik
4. วิธีของวิธีคอนดัคโภเมตริกสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นเจือจากมากๆ ได้ดีกว่าวิธีการของโพเทนชิโอมetrik

ขั้วเซลล์ที่ใช้ในการทดสอบ

ขั้วเซลล์ที่ใช้ในการทำค่าอนดักก์โภเมตريكไทเทเรชัน ประกอบด้วย แพลตินัมฟอยล์ (platinum foil) ซึ่งจะบดด้วยแพลตินัมดำ (platinum black) เพื่อผลผลของการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) และเพิ่มประสิทธิภาพในการที่ไอออกของสารละลายจะวิ่งเข้าหาขั้ว การฉายแพลตินัมดำทำได้โดยผ่านกระแทกไฟฟ้าตรงไปยังขั้วทั้งสองที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 100 มล. ที่ประกอบด้วย Chloroplatinic acid 3 กรัม และ 0.2 - 0.3 กรัม ของ lead acetate ควรกลับทิศทางของกระแทกครองทุกๆ ครั้งนาที เมื่อทำการฉายเสร็จแล้วให้ล้างด้วยน้ำ แล้วทำความสะอาดห้องที่ใส่ขั้วセルล์ ครั้งหนึ่งเป็นเวลา 30 นาที (ทุก ๆ 1 นาทีให้กลับทิศทางของกระแทกไฟฟ้า) หลังจากนั้nl ล้างด้วยน้ำก้อนล้วนให้สะอาดแล้วนำไปไว้ในน้ำก้อนอีก 2 - 3 ชั่วโมง ก่อนนำมาใช้ รูปที่ 6.3 คือรูปร่างลักษณะของอิเล็กโทรดที่เครื่องมือมาใช้งาน



รูปที่ 6.3 ขั้วเซลล์ที่ใช้ในวิธีค่าอนดักก์โภเมต릭

ก่อนที่จะนำขั้วเซลล์มาใช้ในการทดสอบวิธีค่าอนดักก์โภเมตريكควรจะต้องทดสอบหาค่าคงที่ของเซลล์ (Cell constant, θ) เสียก่อน กรณีที่ใช้ขั้วสำเร็จที่สั่งซื้อมามาโดยตรงจากบริษัทผู้ผลิตที่ขั้วจะมีค่าคงที่ของเซลล์กำหนดไว้เรียบร้อย กรณีที่ต้องการตรวจสอบหาค่าคงที่ของเซลล์ทำได้โดยใช้สารละลายน้ำตาล KCl ที่ทราบความเข้มข้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ เมื่อทราบค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะได้

จากสมการที่ 6.4

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

เมื่อได้ค่า k สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของเซลล์ได้ตามสมการที่ (6.3)

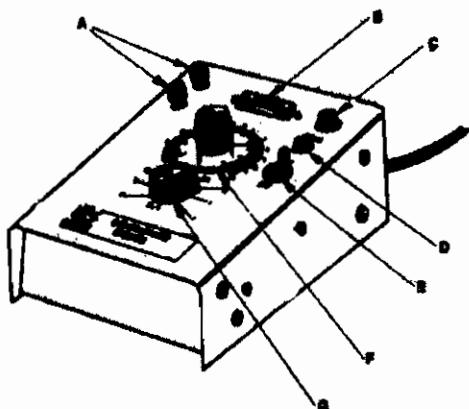
$$\theta = \frac{k}{L}$$

ค่า L คือการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากการทดลองโดยใช้ขั้วที่ต้องการหาค่าคงที่ของเซลล์ เป็นขั้วที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า

การใช้เครื่องมือ

เครื่องมือคอนดักโทมิเตอร์ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการทดลอง CM 337 มี 2 รุ่นคือ

1. เครื่องมือคอนดักโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Griffin รุ่น AVC 295/995



A : cell terminals

B : null point meter

C : fuse holder

D : mains indicator

E : on/off switch

F : bridge balance control

G : range selector

ลักษณะนิสัยในการใช้เครื่องมือ

1. ใช้สายไฟที่ต่อจากขัวเซลล์ต่อเข้ากับตัวเครื่องที่ปุ่ม A

2. เปิดเครื่องที่ไว้ 5 - 10 นาที และชุ่มน้ำขัวเซลล์ลงในสารละลายน้ำที่ต้องการวัดค่าการนำไฟฟ้า ก่อนอ่านค่าต้องแน่ใจว่าภายในขัวเซลล์ไม่มีฟองอากาศหรืออุ้ย และควรให้สารละลายน้ำท่วมรู (hole) ของขัวเซลล์

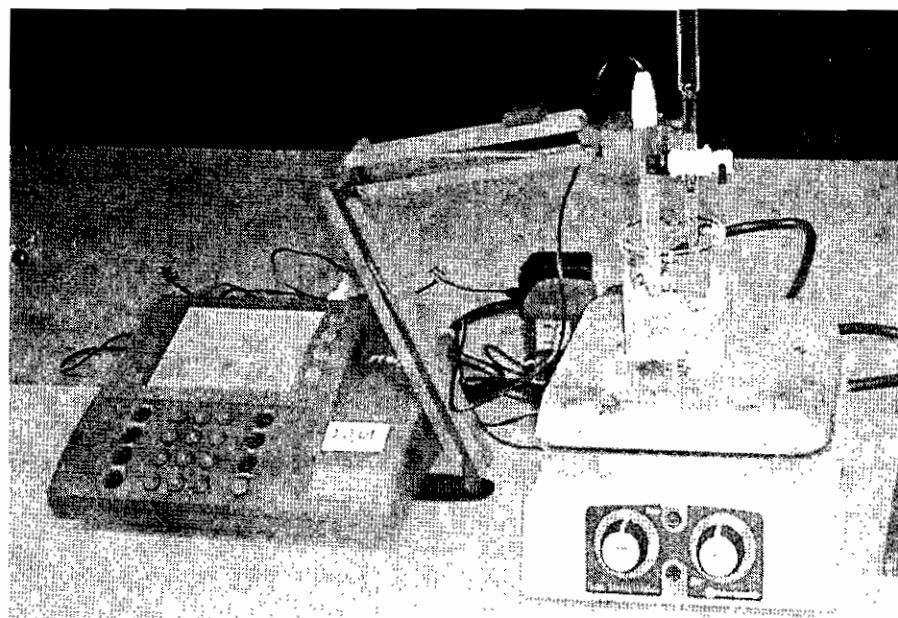
3. หมุนปุ่ม G ไปที่ 0.01 ในโครโนม์ หรือตัวหน่วยอื่นๆ ที่ตรงกับค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำ

4. ค่อยๆ หมุนปุ่ม F ช้าๆ ตามเข็มนาฬิกาจนกระทั่งเข็มสีแดงบนหน้าปัด B อุ้ยในตัวหน่วยสมดุล (ที่ที่ขาดต่ำสุด null point)

5. ถ้าสามารถตัวเข็มที่หน้าปัด B ไม่สามารถซึ่งที่ขาดต่ำสุด ให้ปรับปุ่ม G ไปตัวหน่วยที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น อาจเป็นที่ 0.1 ในโครโนม์ และลากอยู่บนปุ่ม F ช้าๆ อีกครั้ง ทดสอบจนกระทั่งได้ขาดที่เข็มสีแดงบนหน้าปัด B ที่ที่ขาดต่ำสุด (null point)

6. เมื่อได้ขาดต่ำสุดแล้วให้อ่านค่าการนำไฟฟ้าดังนี้
สมมติว่าปุ่ม G เลือกไว้ที่ 0.1 ในโครโนม์ และปุ่ม F ซึ่งไว้ที่ 4.45 และว่าค่าการนำไฟฟ้าที่อ่านได้มีค่าเท่ากับ 4.45×0.1 ในโครโนม์ หรือ $4.45 \times 0.1 \times 10^{-6}$ โนม์ ซึ่งเท่ากับ 4.45×10^{-7} โนม์ นั่นเอง

2. เครื่อง Ion/ISE/conductometer ยี่ห้อ Denver รุ่น 250



ลำดับขั้นตอนการใช้เครื่องมือ

1. ก่อนการใช้งานให้ตรวจสอบว่าการต่อสาย power และสายของขั้วเข้ากันเครื่องวัด pH-ISE Conductivity meter ที่อยู่ด้านหลังของเครื่องให้ตรงตามหมายเลขที่เขียนกำกับไว้ให้ถูกต้องเสียก่อน
2. ล้างขั้วและเท่่แม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมหั้งชั้บให้มีหัว
3. ใส่ magnetic bar ลงในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวัดค่าการนำไฟฟ้า พร้อมจุ่มขั้วหัวสองลงในสารละลายตัวอย่าง
4. เสียบปลั๊ก power และปลั๊กของเครื่องคนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
5. กด mode เพื่อเลือกวิธี (Select mode) สำหรับการวัดค่าการนำไฟฟ้า (ให้เลือกแบบ เข้มที่ 1.conductometric)

6. กด Enter ค่าที่อ่านได้บนจอคือค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายนั้นเอง
7. อ่านค่าจากหน้าจอ (ให้สังเกตคุณว่ายของค่าที่วัดค้าย) ทุกๆ 10 วินาที
8. เติมสารละลายน้ำตรฐาน (titrant) ลงไปครึ่งละ 0.2 มล. จนกระทั้งได้ถึงจุดสมมูล (ให้สังเกต titration curve) จากนั้นใส่สารละลายน้ำตรฐานต่อไปอีก 5- 6 ครั้ง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกินจุดสมมูล นำข้อมูลที่ได้ไปสร้าง titration curve โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Excel
9. เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเดิมตามนิการตามข้อ 8
10. เมื่อเสร็จทุกการทดลองก่อนเลิกใช้งานให้กด clear
11. ดึงปลั๊ก power ออก
12. ล้างข้าวคัวบนน้ำกลัน เช็ดให้แห้ง แล้วเก็บให้เรียบร้อย
13. ใช้ผ้าคลุมเครื่องมือป้องกันฝุ่นละออง

การใช้วิธีค่อนดักโภเมตريكไทยเทรชันกับปฏิกิริยากรด - เบส

การทดลองที่ 6.1

การไทยเทรตกรด HCl และ HOAc กับเบส NaOH

และการหาค่า K_a ของกรดอะซิติก

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สารละลายน้ำของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนมีการแตกตัวได้น้อยกว่าสารละลายน้ำของกรดแก่ หรือเบสแก่ โดยการไทยเทรตแบบธรรมชาติใช้อินดิเคเตอร์เป็นตัวชี้บอกจุดจัจไม่สามารถใช้ได้กับการไทยเทรตที่ใช้กรดอ่อนหรือเบสอ่อนเป็นไทยเทรนต์ หรือการไทยเทรตของกรดอ่อนกับเบสอ่อน แต่การทำการทดลองโดยวิธีค่อนดักโภเมต릭ไทยเทรชันนี้สามารถใช้ได้กับการไทยเทรตกรดกับเบสทุกคู่ ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทยเทรตระบุว่างกรดกับเบสชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 6.4

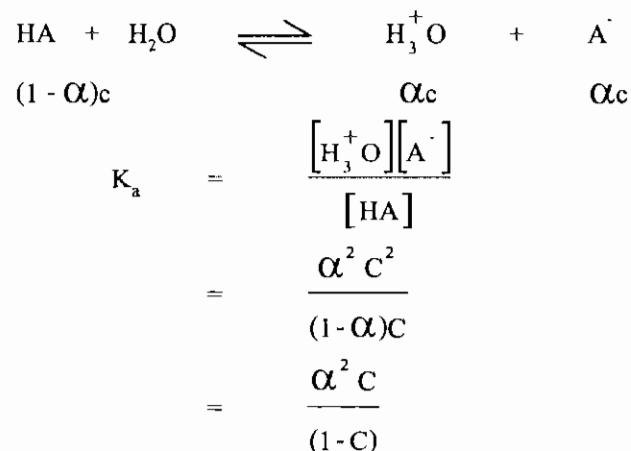
การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำของกรดอ่อนทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อนนั้นได้ ในการทดลองเมื่อหัวความเข้มข้นของสารละลายน้ำของกรดอ่อนได้และทราบค่าการนำไฟฟ้าสามารถคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (Λ) ได้

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

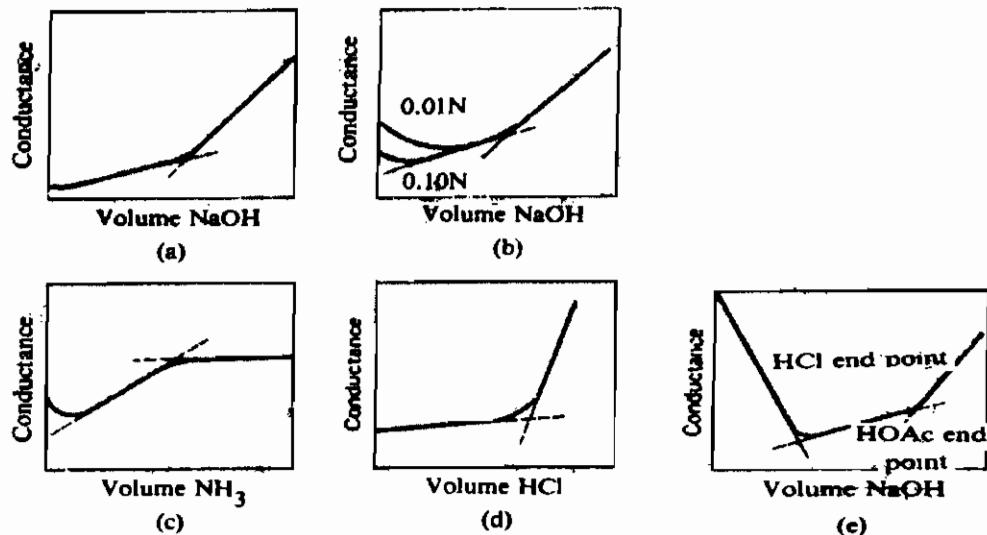
จากนั้นเปิดตำราดูค่า Λ_0 ของกรดอ่อนที่ต้องการหาจากภาคผนวก แล้วคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว

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

จากค่าของค่าของการแตกตัว สามารถคำนวณหาค่า K_a ของกรดอ่อนได้ดังนี้



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



รูปที่ 6.4 เครื่องพื้นที่การไฟเทอร์ตสารละลายน้ำ – เบส

- เกอร์ฟ
- a คือการไฟเทอร์ตกรดอ่อนมาก ($K_a \approx 10^{-10}$) ด้วยเบส NaOH
 - b คือการไฟเทอร์ตกรดอ่อน $K_a \approx 10^{-5}$ ด้วยเบส NaOH
 - c คือการไฟเทอร์ตกรดอ่อน $K_a \approx 10^{-5}$ ด้วยเบส NH₃
 - d คือการไฟเทอร์ตเกลือของกรดอ่อนด้วยกรด HCl
 - e คือการไฟเทอร์ตกรด HCl ผสมกับกรด CH₃COOH ด้วยเบส NaOH

จุดประสงค์ของการทดลอง

- เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายน้ำ HCl, CH₃COOH, NaOH และความเข้มข้นของสารละลายน้ำ HCl + CH₃COOH
- เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการไฟเกรดกรดอ่อนด้วยเบสแก่ (CH₃COOH ถูกไฟเกรดด้วย NaOH) และการไฟเกรดเบสด้วยกรดอ่อน (NaOH ถูกไฟเกรดด้วย CH₃COOH) โดยศึกษาจากไฟเกรดชั้นเครื่องพิเศษ
- เพื่อศึกษาค่า K_a ของกรดอ่อน CH₃COOH

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

► เครื่องคงดักโภ米เตอร์ Denver รุ่น 250 พร้อมทั้งขั้วเซลล์ที่ทราบค่าคงที่ของเซลล์ (cell constant)

► เครื่องคนสารละลายน้ำ (Magnetic stirrer) พร้อมแท่งคนแม่เหล็ก (Magnetic bar)			
► ปีเปต	ขนาด	25 มล.	2 อัน
► ขวดวัดปริมาตร	ขนาด	100 มล.	1 ใบ
► ระบบอุ่นห้อง	ขนาด	100 มล.	1 ใบ
► ขวดฉีดน้ำยาลับ			1 ใบ
► บีกเกอร์	ขนาด	400 มล.	6 ใบ
► บิเร็ต	ขนาด	50 มล.	1 อัน
► ถุงยางดูดสารละลายน้ำ			1 ถุง

สารละลายน้ำที่ใช้ในการทดลอง

► สารละลายน้ำมาตรฐานทุคิยูมิ 0.2 M NaOH จำนวน 100 มล. ที่ไฟเกรดหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลายน้ำมาตรฐานปฐมนิเทศ 0.1 M KHP (โดยทำ conductometric titration หรือการไฟเกรดแบบบัซาร์มิตตา)

► สารละลายน้ำมาตรฐาน 0.2 M CH₃COOH จำนวน 100 มล. ที่ไฟเกรดหาความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วกับสารละลายน้ำมาตรฐานทุคิยูมิ NaOH

► สารละลายน้ำอย่าง HCl

- สารละลายน้ำข้าวสาลี CH_3COOH
- สารละลายน้ำโซเดียมไฮดรอกไซด์ NaOH
- สารละลายน้ำข้าวสาลี + น้ำแข็ง $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$

วิธีทดลอง

1. ปั๊ปเปดสารละลายน้ำข้าวสาลี HCl มา 25 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ทรงสูงขนาด 400 มล.
เจือจางด้วยน้ำอุ่น 250 มล. (ดวงโดยใช้กรอบอุ่นคง)
2. วางบีกเกอร์บนเครื่องคนสารละลายน้ำ
3. ใส่ขี้วัวเซลล์สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้าลงในบีกเกอร์ ต้องระมัดระวังไม่ให้แห้งคน
แม่เหล็กกระแทบขี้วัวเซลล์เดก และสารละลายน้ำข้าวสาลีต้องมีระดับที่ท่วมรูข้างเซลล์
4. เปิดเครื่องวัดค่าอนดัคโทมิเตอร์ ทิ้งไว้ประมาณ 5 - 10 นาที
5. อ่านค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำข้าวสาลี ก่อนทำการไทยเรต ตามวิธีของการใช้เครื่องมือ
ตั้งได้กล่าวมาแล้วข้างต้น
6. เติมไทยเรต NaOH ครั้งละ 0.2 มล. คนสารละลายน้ำข้าวสาลีให้ทั่ว ปิดเครื่องคนแล้ววัดค่า
การนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำข้าวสาลี ทำการไทยเรต ครั้งละ 0.2 มล. จนกระทั่งสังเกตว่าถึงทุกสมญลแล้วให้
ไทยเรตต่อไปอีก 5-6 ครั้ง โดยใช้ปริมาตร ครั้งละ 0.2 มล. ตลอด (การสังเกตทุกสมญลให้ร่างกราฟ
คร่าวๆ ขณะทำการไทยเรต)
7. ทำการทดลองซ้ำใหม่ โดยเปลี่ยนสารละลายน้ำข้าวสาลีเป็นกรดอะซิติก ปั๊ปเปดกรดอะซิติก
มา 25 มล. เจือจางให้มีปริมาตรเป็น 250 มล. โดยใช้ขวดปริมาตรแล้วเทใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด
400 มล. (ที่ต้องทำให้ปริมาตรถูกต้องเพื่อต้องการทราบค่าการนำไฟฟ้าและความเข้มข้นตอน
เริ่มต้น เพื่อใช้ในการคำนวนค่า K_a)
8. วัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายน้ำข้าวสาลีต้องกรดอะซิติกก่อนเติมไทยเรต NaOH
และทุกๆ ครั้งที่เติมไทยเรตไป 0.2 มล. จนกระทั่งได้ปริมาตรของเบส NaOH เท่ากับ 4 มล.

9. วัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยการเติมนเบส NaOH ครั้งละ 0.2 มล. โดยสังเกตว่าเกินจุดสมมูลมา 5-6 ครั้ง

10. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยใช้สารละลายตัวอย่างผสมของกรด HCl และ CH_3COOH แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้าตามวิธีทดลองข้อ 8 และ 9

11. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็นเบส NaOH ทำการไทเทรตกับสารละลายน้ำตาล 0.2 M CH_3COOH แล้ววัดค่าการนำไฟฟ้า

12. สังเขปด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้งเช็คให้แห้งแล้วนำไปเก็บ

13. บันทึกอุณหภูมิขณะทำการทดลอง

14. สร้างไทเทรชันเคอร์ฟจากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

15. คำนวณผลตามจุดประสงค์ของการทดลอง

หมายเหตุ ในการทดลองนักศึกษาสามารถเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารละลายตัวอย่างที่ใช้เพื่อความถูกต้องของข้อมูล

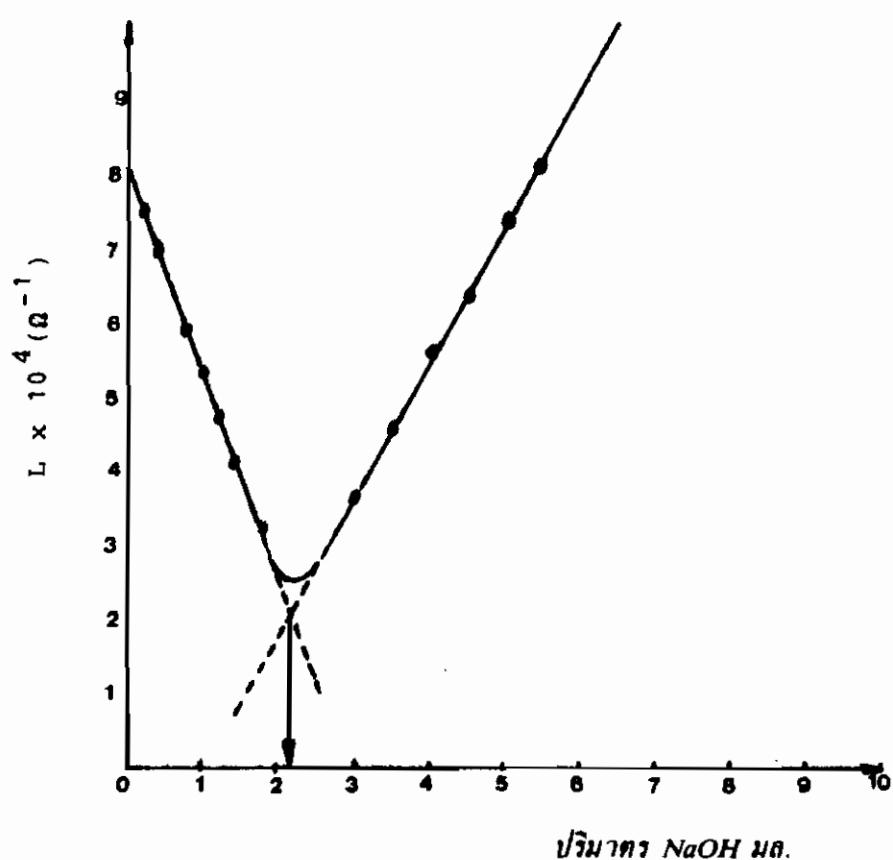
ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

- สารละลายน้ำ NaOH ที่เตรียมแล้วนำมายาความเข้มข้นที่แน่นอนได้เท่ากับ 0.19 M
- สารละลายน้ำ CH₃COOH ที่เตรียมแล้วนำมายาความเข้มข้นที่แน่นอนได้เท่ากับ 0.14 M
- ข้อมูลที่ได้จากการไฟเกรตมีดังนี้

1. การไฟเกรตสารละลายน้ำ HCl ด้วย NaOH

ปริมาณ NaOH (㎖.)	$L \times 10^4 (\Omega^{-1})$
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
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

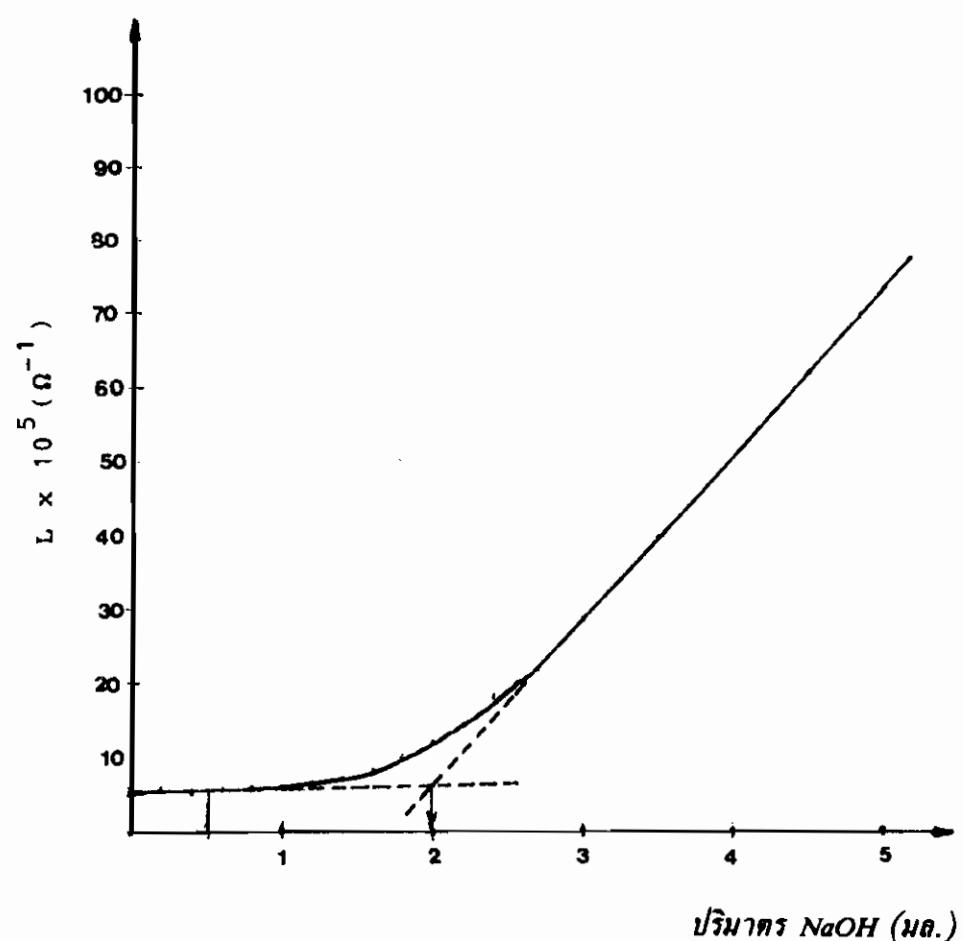
ปริมาณ NaOH (มล.)	$L \times 10^4 (\Omega^{-1})$
6.0	9.2
6.5	10.0
7.0	10.8
7.5	11.8
8.0	12.0
8.5	13.0
9.0	13.0
9.5	14.0
10.0	15.0



รูป ก. การไฟแทรคสารละลายน HCl ด้วย NaOH

2. การวัดกระแสสารละลายน้ำด่าง HOAc ด้วย NaOH

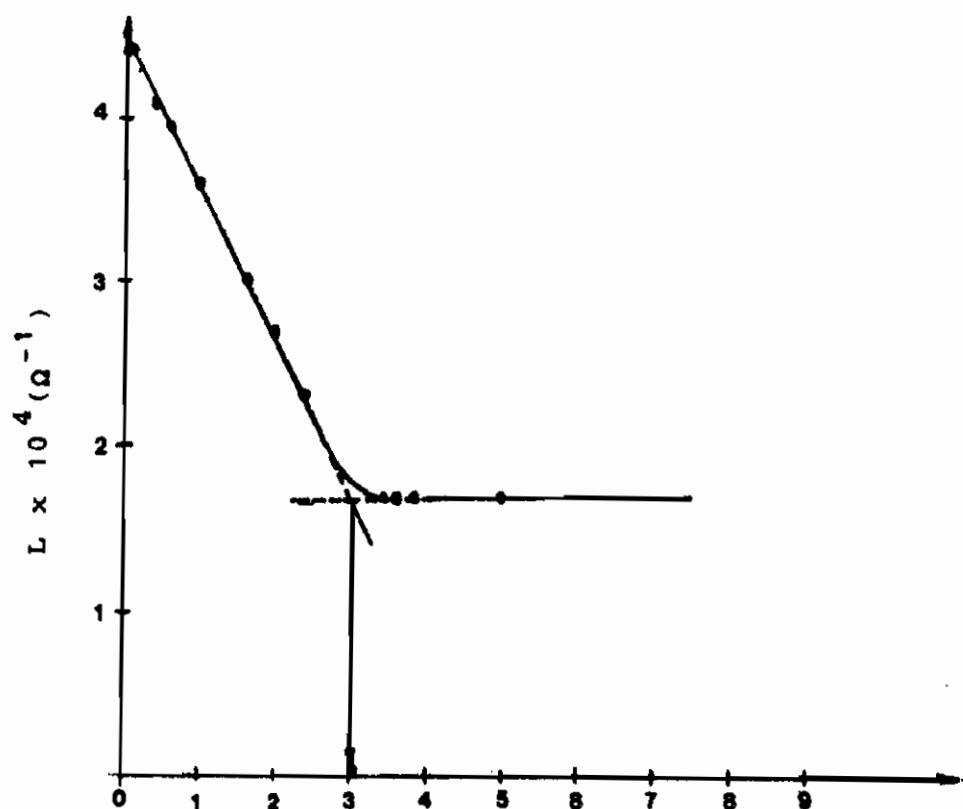
ปริมาณ NaOH (มล.)	$L \times 10^5 (\Omega^{-1})$
0.0	5.3
0.2	5.4
0.4	5.5
0.6	5.7
0.8	5.9
1.0	6.1
1.2	6.5
1.4	7.0
1.6	8.2
1.8	10.1
2.0	12.0
2.2	14.5
2.4	17.5
2.6	20.1
3.0	28.7
3.5	40.0
4.0	51.0
4.5	62.0
5.0	74.0
5.5	85.5
6.0	95.0
6.5	104.0
7.0	115.0
7.5	126.0
8.0	137.0



รูป ข. การไฟฟาระดับตัวอย่าง HOAc ด้วย NaOH

3. การไฟฟาระดับตัวอย่าง NaOH ด้วย HOAc

ปริมาณ 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	1.7
4.5	1.7
5.0	1.7

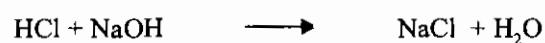


รูป ค. การไทเทρตสารละลายน้ำด้วย NaOH ด้วย HOAc

1. การคำนวณความเข้มข้นของสารละลายน้ำด้วย HCl

1.1 สารละลายน้ำด้วย HCl

จากกราฟรูป ก. จุดยุติของการไทเทρตตรงกับที่มีปริมาตร NaOH = 2.2 มล.

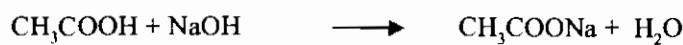


$$\text{mmole HCl} = \text{mmole NaOH}$$

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

1.2 สารละลายน้ำยา HOAc

จากกราฟรูป ข. จุดยุติการไทยเทรดตรงกับที่มีปริมาณ NaOH = 2.0 มล.

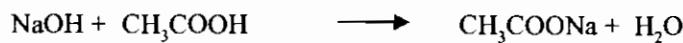


mmole HOAc = mmole NaOH

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

1.3 สารละลายน้ำยา NaOH

จากกราฟรูป ก. จุดยุติของการไทยเทรดตรงกับที่มีปริมาณ HOAc = 3.1 มล.



mmole NaOH = mmole 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 แต่เนื่องจากน้ำยา 25 มล. แล้วเจือจางเป็น 250 มล. แสดงว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้ามีค่าดังนี้

$$C = \frac{0.015 \times 25}{250} = 0.0015 \text{ M}$$

$$= 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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

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

ค่า θ มีค่า = 1.5 (คูจากขั้วเซลล์ที่นำมาใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า)

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

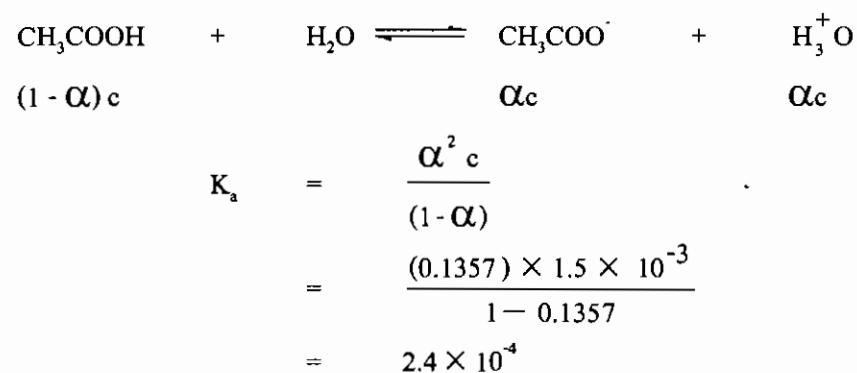
$$= 53$$

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

$$\Lambda_{0_{\text{HOAc}}} \text{ มีค่า} = 390.71$$

$$\alpha = \frac{53}{390.71}$$

$$= 0.1357$$



เปรียบเทียบค่า K_a ที่เปิดจากตัวเรขาคณิตวิเคราะห์ซึ่งเท่ากับ 1.75×10^{-5}

ผลการทดลองของนักศึกษาได้ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีหรือไม่ ถ้าแตกต่างให้อธิบายเหตุผลว่าทำไม่จึงได้ค่าไม่เท่ากัน

การใช้วิธีค่อนดักโทเมติกกับปฏิกริยาการตกตะกอน

และการเกิดสารประกอบเชิงช้อน

การทดลองที่ 6.2

การไทเทրต์โพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN)

ด้วยสารละลายน้ำเตรต

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกริยาการไทเทรต์ไซยาไนด์ไอออนด้วยเงินไอออนจะเป็นตัวอย่างที่ดีของการเกิดปฏิกริยาการตกตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงช้อน ในการไทเทรต์ไซยาไนด์ไอออนเป็นไทด์ แม่ดีเคนเจนไอออนลงในสารละลายน้ำของไซยาไนด์ไอออนจะเกิดปฏิกริยาการเกิดสารประกอบเชิงช้อนขึ้น ดังนี้



เมื่อการไทเทรต์ถึงจุดสมมูลแล้วเดินไทด์เรนต์ต่อไปอิจฉาก็จะเกิดตะกอนสีขาวของ $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$ ขึ้น



สามารถจำแนนค่าไปได้เรื่อยๆ จนกระทั่ง $\text{Ag}(\text{CN})_2$ ถูกไทเทรตหมด ซึ่งการไทเทรตขึ้นที่สองนี้ เป็นปฏิกริยาของการเกิดตะกอน

จะเห็นได้ว่าในการไทเทรต ความเข้มข้นของไซยาไนด์ไอออนจะเกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นคอกมเพล็กซ์ไอออนและเมื่อถูกไทเทรตต่อไปจะทำให้เกิดตะกอน ดังนั้นถ้าทำการวัดค่าการนำไปฟื้นฟูของสารละลายน้ำ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไปฟื้นฟูทุกๆ จุดจะทำการไทเทรต ถ้าเป็นกราฟระหว่างค่าการนำไปฟื้นฟู (แกน y) กับปริมาณไทด์เรนต์ (แกน x) จะทำให้สามารถหาจุดขุตขุตของ การไทเทรตได้ 2 ค่า สำหรับจุดขุตขุตที่จุดแรกคือจุดขุตขุตของการเกิดสารประกอบเชิงช้อน จุดที่สองคือจุดขุตขุตของการเกิดตะกอน

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาลักษณะไหเกรชันเคน์ฟายของการไหเกรตสารละลาย KCN ด้วย AgNO_3 , โดยวิธีคอนดักโทเมตริก

2. หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง KCN

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือคอนดักโทมิเตอร์			
- ขี้วเชลล์สำหรับใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า			
- ปีเปต	ขนาด	25 มล.	2 อัน
- บีกเกอร์	ขนาด	400 มล.	5 ใบ
- เครื่องคนแคะเท่งคนแม่เหล็ก			
- ขวดฉีดน้ำกลั่น			1 ใบ
- กระบอกดูด	ขนาด	100 มล.	1 ใบ
- บีเวร์ต	ขนาด	25 มล.	1 อัน
- ขวดวัสดุปริมาตร	ขนาด	100 มล.	3 ใบ
- ลูกยางดูดสารละลาย			1 ถุง

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 0.060 M KCN จำนวน 100 มล. (สาร KCN เป็นสารอันตรายควรใช้อย่างระมัดระวัง ถ้าถูกผิวน้ำต้องรีบล้างด้วยน้ำปริมาณมากๆ และไม่ควรใช้ใกล้ๆ กับกรด หรือทำปฏิกิริยากับกรดเป็นอันขาด เพราะจากปฏิกิริยาจะได้ก๊าซ HCN ซึ่งเป็นก๊าซพิษรุนแรง)

- 0.200 M AgNO_3 จำนวน 100 มล.

- สารละลายตัวอย่าง KCN

วิธีทดลอง

1. ปีเปตสารละลามาตรฐาน 0.06 M KCN 25 มล. ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 400 มล. เดิม
น้ำกลั่น 250 มล. (วัสดุโดยรอบอุดตัว)
2. ใส่เท่งคนแม่เหล็กและวางบนเครื่องคน
3. ใส่ขี้ว เชลล์ (ต้องจัดให้ออยู่ในลักษณะที่เท่งคนแม่เหล็กไม่สามารถดึงขี้ว เชลล์ เต็กล้าได้
และต่อเครื่องมือตามคำแนะนำของอาจารย์ผู้ควบคุม)
4. ให้วัสดุการนำไฟฟ้าก่อนเติมไทแทรนต์
5. วัดค่าการนำไฟฟ้าทุก ๆ ขณะที่เติมไทแทรนต์ลงไปครึ่งละ 0.2 มล.
6. ให้จดปริมาณในขณะที่สายตาเห็นตะกอนเริ่มตกเป็นสีขาวของ $\text{Ag}_2(\text{CN})_2$
7. ถางขี้ว เชลล์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง
8. ทำการทดลองซ้ำใหม่โดยเปลี่ยนสารละลามาตรฐาน 0.06 M KCN มาเป็น
สารละลามตัวอย่าง KCN (ข้อควรระวัง ห้ามเทสารละลามตัวอย่าง KCN ลงในกรดเป็นอันขาด
เพราะจะเกิดก๊าซพิษ HCN)
9. สร้างไทแทรนเคอร์ฟจากข้อมูลที่ได้ และหาจุดสมมูลจุดแรกและจุดที่สองจากกราฟ
10. เปรียบเทียบจุดสมมูลจุดแรกที่ได้จากการฟอกกับที่อ่านได้จากการเห็นตะกอนสีขาวที่
เริ่มเกิดขึ้น
11. จากไทแทรนเคอร์ฟของสารละลามตัวอย่าง KCN งคำนวนหาความเข้มข้นของ
KCN ในสารละลามตัวอย่าง และซึ่งให้เห็นว่าสามารถใช้จุดสมมูลจุดใดในการคำนวณผล เพราะเหตุ
ใด

คำถาม

1. จงอธิบายว่าการไทเทรต KCN ด้วย AgNO_3 โดยวิธีคอนคักไทเมตริกได้ผลเป็นที่น่าพอใจหรือไม่
2. จากไทเทรชันเคอร์ฟสามารถหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นได้หรือไม่
3. จากเคอร์ฟที่ได้จงเขียนสมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงของเส้นตรงของกราฟ

