ปฏิบัติการที่ 5
โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน
(Potentiometric titration)

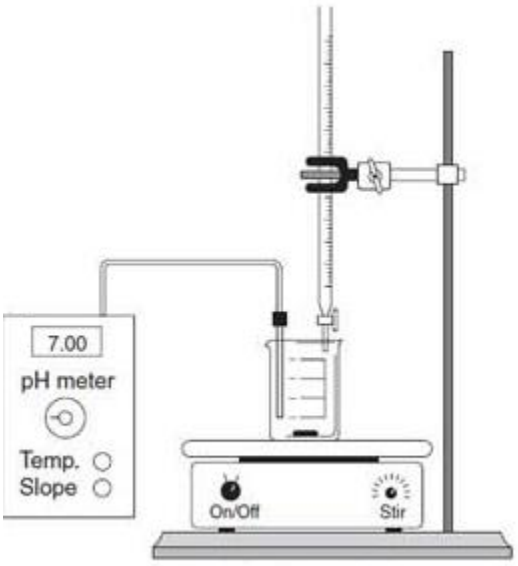
การทดลองที่ 5.1 การวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

วัตถุประสงค์

1) เพื่อฝึกทักษะการใช้เครื่องวัด pH (pH meter)
2) เพื่อหาจุดสมมูลจากกราฟไทเทรชันและกราฟอนุพันธ์

หลักการ

วิธีโพเทนชิเมตริไทเทรชัน (potentiometric method) คือวิธีวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอกที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวัดหาปริมาณ โพเทนชิเมตริไทเทรชันเป็นเทคนิคที่สามารถใช้กับปฏิกิริยาเคมีแบบต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยากรด-เบส ปฏิกิริยาการเกิดตะกอน ปฏิกิริยาการไอออนเชิงซ้อน และปฏิกิริยารีดอกซ์ การติดตามวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้น จะต้องเลือกใช้ขั้วบ่งชี้ที่เหมาะสมกับสารที่จะศึกษา เช่น ใช้ขั้วกลาส (glass electrode) สำหรับวัดปริมาณ H_3O^+ หรือขั้ว Ag/AgCl สำหรับ Cl^- หรือ Ag^+ เป็นต้น ในการทดลองนี้จะศึกษาปฏิกิริยากรด-เบส โดยใช้ pH meter เป็นตัวบอกการเปลี่ยนค่า pH

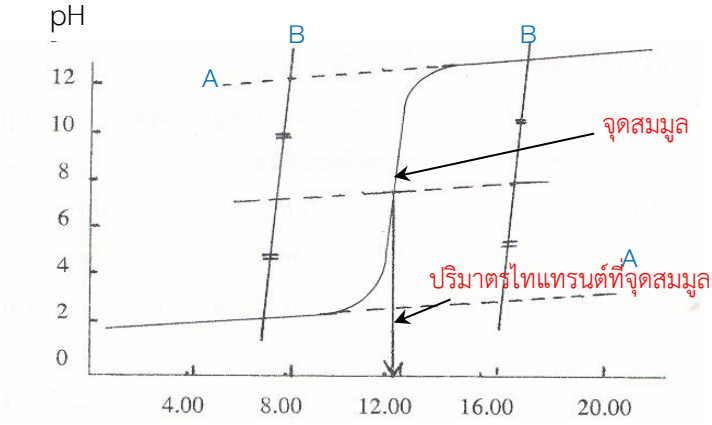


ภาพที่ 5.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับวิธีโพเทนชิเมตริไทเทรชัน

จุดสมมูลปฏิกิริยากรด-เบส คือจุดที่สารที่สนใจและตัวไทเทรตทำปฏิกิริยาพอดี ซึ่งในการทดลองจะอาศัยการสังเกตการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ เพื่ออนุมานเป็นจุดสมมูล แต่การใช้อินดิเคเตอร์จะมีความคลาดเคลื่อนเนื่องจากจุดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีจะเกินจุดสมมูลเสมอ ในการทดลองนี้จะใช้วิธีโพเทนชิเมตริไทเทรชัน เพื่อหาจุดสมมูลปฏิกิริยากรด-เบส ซึ่งโดยทั่วไปสามารถหาได้หลายวิธี เช่น

1. โดยใช้กราฟไทเทรชัน (titration curve)

กราฟไทเทรชันของปฏิกิริยากรด–เบส สามารถเขียนขึ้นระหว่างค่า pH ที่วัดได้ เทียบกับปริมาตรไทแทนต์ที่ใช้ จุดสมมูลจะอยู่ในช่วงที่เส้นกราฟเปลี่ยนค่าไปอย่างรวดเร็ว (pH jumped) ตัวอย่างการไทเทรตระหว่างกรด HCl และเบส NaOH กราฟไทเทรชันแสดงในภาพที่ 5.2 จุดสมมูลหาได้โดยการลากเส้นสัมผัสต่อจากเส้นกราฟ (เส้นปะ A) โดยทั้งสองเส้นต้องขนานกัน และลากเส้นแนวตั้งให้ขนานกับกับเส้นกราฟ สองเส้น (เส้นทึบ) วัดจุดกึ่งกลางของเส้น B แล้วลากผ่านเส้นกราฟ จุดตัดบนเส้นกราฟ คือจุดสมมูล



ภาพที่ 5.2 กราฟไทเทรชันของปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับ NaOH

2. โดยใช้กราฟอนุพันธ์ (derivative curve)

โดยเขียนกราฟระหว่างค่า pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร (ΔpH/Δv) เทียบกับปริมาตรของตัวไทเทรต ตัวอย่างการไทเทรตระหว่างกรด HCl และเบส NaOH มีข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต และค่าอนุพันธ์ (derivative) ที่ได้จากการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 5.1 ส่วนรูปกราฟไทเทรชันแสดงในภาพที่ 5.3

จากกราฟภาพที่ 5.2 เมื่อเข้าใกล้จุดยุติ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่า pH ต่อปริมาตรของตัวไทเทรตใช้จะเพิ่มมากขึ้นและมีอัตราการเปลี่ยนแปลงสูงสุดยุติพอดี ค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (first derivative) ซึ่งเป็นไปตามสมการ

$$\frac{dpH}{dV} = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \quad \text{ค่าสูงสุด}$$

เมื่อนำค่าอนุพันธ์ที่ 1 มาเขียนกราฟเทียบกับปริมาตรของไทแทรนต์ที่ใช้ จะได้รูปกราฟอนุพันธ์ที่ซึ่งมีจุดยุติอยู่ที่จุดสูงสุดของกราฟ ดังภาพที่ 5.3 (ก) ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงในเทอมของอนุพันธ์ที่ 2 (second derivative) จะได้จุดยุติมีอัตราการเปลี่ยนแปลงเท่ากับศูนย์ซึ่งเป็นไปตามสมการ

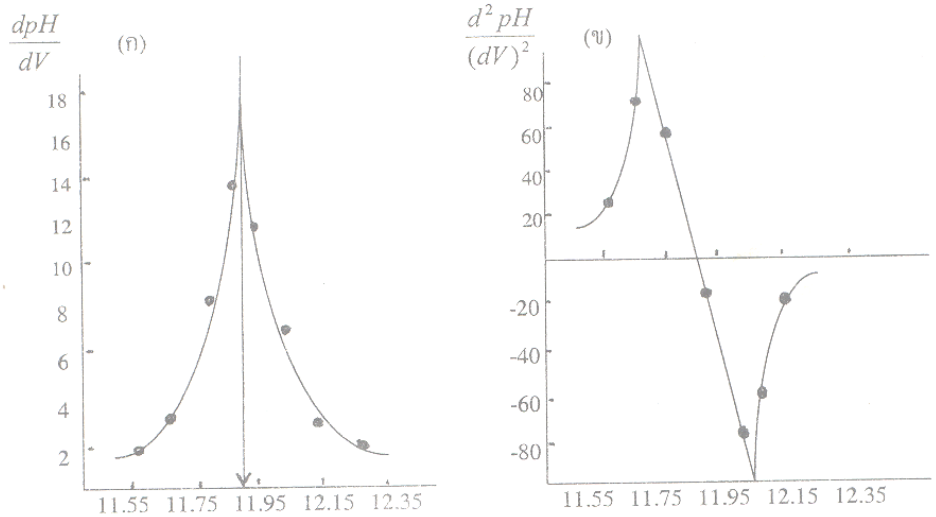
$$\frac{d(\frac{dpH}{dv})}{dv} = \frac{d^2pH}{(dv)^2} = \frac{\Delta^2 pH}{(\Delta v)^2} = 0$$

และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอนุพันธ์ที่ 2 เทียบกับปริมาตรของไทแทรนต์ที่ใช้จะได้รูปกราฟอนุพันธ์ที่ 2 ซึ่งมีจุดยุติอยู่ที่เส้นกราฟตัดแกนปริมาตรตัดตัวไทเทรต ดังภาพที่ 5.3 (ข)

<u>หมายเหตุ</u> ในปฏิกิริยาของกรด-เบส การลากต่อเส้นกราฟในรูปกราฟอนุพันธ์ที่ 1 และกราฟอนุพันธ์ที่ 2 จะต้องให้รูปกราฟที่เขียนขึ้นนั้นมีความสมมาตร

ตารางที่ 5.1 ค่าอนุพันธ์ที่ 1 และ 2 ของการไทเทรต 0.05 M HCl กับ 0.1010 N NaOH

ปริมาตร	pH	ΔpH	Δv	ΔpH/Δv	Δ(pH/Δv)	Δv	Δ^2pH/Δv^2
4.00	1.70						
8.00	2.00						
10.00	2.30						
11.00	2.70						
11.50	3.15						
11.60	3.35	0.20	0.10	2.00	2.50	0.10	2.50
11.70	3.80	0.45	0.10	4.50	7.50	0.10	75.0
11.80	5.00	1.20	0.10	12.00	6.50	0.10	65.0
11.90	6.85	1.85	0.10	18.50	-1.50	0.10	-15.0
12.00	8.55	1.70	0.10	17.00	-7.00	0.10	-70.0
12.10	9.55	1.00	0.10	10.00	-6.00	0.10	-60.0
12.20	9.95	0.40	0.10	4.00	-1.50	0.10	-15.0
12.30	10.20	0.25	0.10	2.50			
13.00	10.85						
14.00	11.30						
16.00	11.65						
20.00	11.85						



ภาพที่ 5.3 กราฟอนุพันธ์ (ก) กราฟอนุพันธ์ที่ 1 และ (ข) กราฟอนุพันธ์ที่ 2 ของการไทเทรตระหว่างสารละลาย HCl กับสารละลาย NaOH

อุปกรณ์

1. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
2. เครื่องกวนสารละลายแบบแม่เหล็ก

สารเคมี

1. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพธาเลต ($KHC_8H_4O_4$)
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.010 mol/L
3. สารละลาย HCl 0.010 mol/L และ CH_3COOH 0.010 mol/L

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย NaOH

ทำการทดลองเหมือนการทดลองที่ 2.1

ตอนที่ 2 การทำกราฟไทเทรชันของสารละลาย HCl

1) (*เจ้าหน้าที่) เตรียมเครื่องวัด pH ตามคำแนะนำของเจ้าหน้าที่ผู้ควบคุม ฉีดล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำกลั่นซับเบาๆ ด้วยกระดาษทิชชูแล้วทำการปรับค่ามาตรฐาน (calibration) โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าลงในขวดสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานพีเอช 4, 7 และ 10 ตามลำดับ (ควรทำตามคำแนะนำของเจ้าหน้าที่และอาจารย์ผู้ควบคุมอย่างเคร่งครัด โดยเฉพาะการใช้งานขั้วอิเล็กโทรด)
2) ปิเปตสารละลาย HCl 20.00 mL ถ่ายใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 mL เติมน้ำกลั่นประมาณ 75.00 mL (ให้ท่วมกระเปาะขั้วไฟฟ้า) ใส่แท่งแม่เหล็กที่ล้างสะอาดแล้วปรับให้หมุนอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก
3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ล้างสะอาดลงไป โดยให้สารละลายอยู่ในระดับท่วมกระเปาะแก้ว ระวังอย่าให้กระทบแท่งแม่เหล็ก และผนังบีกเกอร์
4) บรรจุสารละลาย NaOH ลงในบิวเรต จัดให้ปลายบิวเรตอยู่ในระดับ และตำแหน่งที่พอเหมาะ
5) เตรียมกระดาษกราฟ เขียนแกน x และ y ให้มีอัตราส่วน (scale) ที่เหมาะสม
6) อ่านค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย แล้วเริ่มไทเทรตโดยปล่อยสารละลาย NaOH ลงมาครั้งละ 1.0 mL บันทึกค่า pH ที่ได้ พร้อมทั้งลากกราฟเพื่อหาจุดยุติ (ตามรูปที่ 5.2) ปริมาตรสารละลาย NaOH หลังจุดยุติควรมีปริมาตรเท่ากับก่อนจุดยุติ
7) ทำการทดลองเหมือนเดิมอีกครั้ง แต่ช่วงก่อนถึงจุดยุติและหลังจุดยุติประมาณ 2 mL ให้ปล่อยสารละลาย NaOH ทีละ 0.10 mL บันทึกค่า pH สำหรับเขียนกราฟอนุพันธ์ (ตามรูปที่ 5.3)

ตอนที่ 3 การทำกราฟไทเทรชันของ CH_3COOH

ทำการทดลองเช่นเดียวกับตอนที่ 2 แต่เปลี่ยนจากสารละลาย HCl เป็นสารละลาย CH_3COOH 0.0100 mol/L