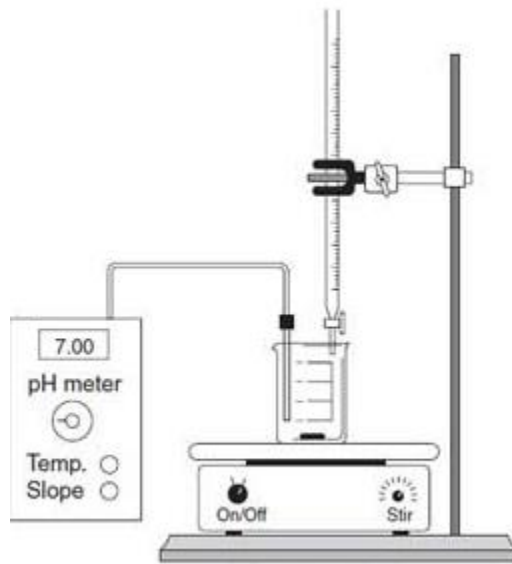


หลักการ

วิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (potentiometric method) คือวิธีวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วซึ่งบอกที่วัดต่อไอออนที่ต้องการวัดหาปริมาณ โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันเป็นเทคนิคที่สามารถใช้กับปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ 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 เป็นตัวบอกการเปลี่ยนแปลงค่า pH

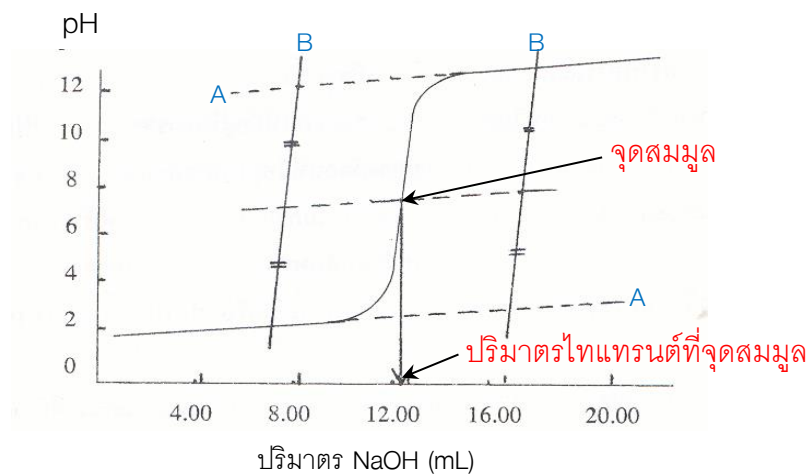


รูปที่ 5.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน

จุดสมมูลปฏิกิริยากรด-เบส คือจุดที่สารที่สนใจและไทเทรนต์ทำปฏิกิริยาพอดี ซึ่งในการทดลองจะอาศัยการสังเกตการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ เพื่ออนุมานเป็นจุดสมมูล แต่การใช้อินดิเคเตอร์จะมีความคลาดเคลื่อน เนื่องจากจุดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีจะเกินจุดสมมูลเสมอ ในการทดลองนี้จะใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน เพื่อหาจุดสมมูลปฏิกิริยากรด-เบส ซึ่งโดยทั่วไปสามารถหาได้หลายวิธี เช่น

1. โดยใช้กราฟไทเทรชัน (titration curve)

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



รูปที่ 5.2 กราฟไทเทรชันของปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับ NaOH

2. โดยใช้กราฟอนุพันธ์ (derivative curve)

โดยเขียนกราฟระหว่างค่า pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ($\Delta\text{pH}/\Delta v$) เทียบกับปริมาตรของไทเทรนต์ ตัวอย่างการไทเทรตระหว่างกรด HCl และเบส NaOH มีข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต และค่าอนุพันธ์ (derivative) ที่ได้จากการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 5.1 ส่วนรูปกราฟไทเทรชันแสดงในรูปที่ 5.3

จากกราฟรูปที่ 5.2 เมื่อเข้าใกล้จุดยุติ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่า pH ต่อปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้จะเพิ่มมากขึ้นและมีอัตราการเปลี่ยนแปลงสูงสุดยุติพอดี ค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (first derivative) ซึ่งเป็นไปตามสมการ

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

เมื่อนำค่าอนุพันธ์ที่ 1 มาเขียนกราฟเทียบกับปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ จะได้รูปกราฟอนุพันธ์ที่ซึ่งมีจุดยุติอยู่ที่จุดสูงสุดของกราฟ ดังรูป 5.3 (ก) ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงในเทอมของอนุพันธ์ที่ 2 (second derivative) จะได้จุดยุติมีอัตราการเปลี่ยนแปลงเท่ากับศูนย์ซึ่งเป็นไปตามสมการ

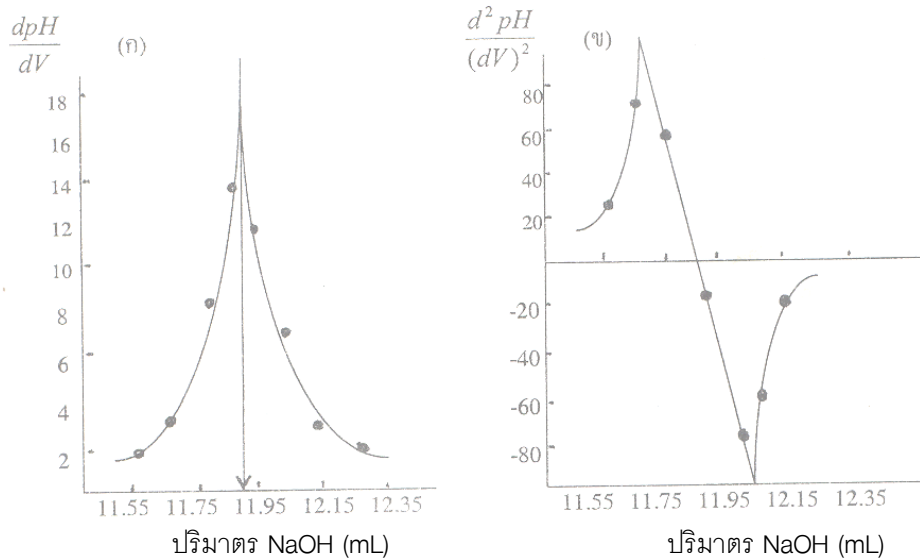
$$\frac{d\left(\frac{dpH}{dv}\right)}{dv} = \frac{d^2 pH}{(dv)^2} = \frac{\Delta^2 pH}{(\Delta v)^2} = 0$$

และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอนุพันธ์ที่ 2 เทียบกับปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้จะได้รูปกราฟอนุพันธ์ที่ 2 ซึ่งมีจุดยุติอยู่ที่เส้นกราฟตัดแกนปริมาตรตัดตัวไทเทรต ดังรูป 5.3 (ข)

หมายเหตุ 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	$\Delta\text{pH}/\Delta v$	$\Delta(\text{pH}/\Delta v)$	Δv	$\Delta^2\text{pH}/\Delta v^2$
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						



รูปที่ 5.3 (ก) รูปกราฟอนุพันธ์ที่ 1 และ (ข) อนุพันธ์ที่ 2 ของการไทเทรตระหว่าง HCl กับ NaOH

การทดลองที่ 5.1 การทำ potentiometric titration

วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อสามารถใช้เครื่องวัด pH meter
- 2) เพื่อสามารถหาจุดสมมูลจากกราฟไทเทรชันและกราฟอนุพันธ์

อุปกรณ์

1. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
2. magnetic stirrer

สารเคมี

1. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4)
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
3. สารละลายตัวอย่าง HCl และ CH_3COOH

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ NaOH

ตอนที่ 2 การทำกราฟไทเทรชันของ HCl

1. (*เจ้าหน้าที่) เตรียมเครื่องวัด pH ตามคำแนะนำของเจ้าหน้าที่ผู้ควบคุม จดล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำกลั่น ชั้บเบา ๆ ด้วยกระดาษทิชชูแล้วทำการปรับค่ามาตรฐาน (calibration) โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าลงในขวดสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานพีเอช 4, 7 และ 10 ตามลำดับ (ควรทำตามคำแนะนำของเจ้าหน้าที่และอาจารย์ผู้ควบคุมอย่างเคร่งครัด โดยเฉพาะการล้างขั้วอิเล็กโทรด เนื่องจากมีราคาแพง)

2. ปิเปตสารละลายตัวอย่าง HCl 20.00 mL ถ่ายใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 mL เติมน้ำกลั่นประมาณ 75 mL (ให้ท่วมกระเปาะขั้วไฟฟ้า) ใส่แท่งแม่เหล็กที่ล้างสะอาดแล้วปรับให้หมุนอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องหมุนแท่งแม่เหล็ก

3. จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ล้างสะอาดลงไป โดยให้สารละลายอยู่ในระดับท่วมกระเปาะแก้ว ระวังอย่าให้กระทบแท่งแม่เหล็ก และผนังบีกเกอร์

4. บรรจूसารละลาย 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) ปริมาตร 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 แต่เปลี่ยนจาก HCl เป็น 0.01 M CH_3COOH

4. ผลการทดลอง

4.1 ผลการวัดค่า pH

V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH	V_{NaOH}	pH
1.00		11.00		22.00		33.00	
2.00		12.00		23.00		34.00	
2.00		13.00		24.00		35.00	
3.00		14.00		25.00		36.00	
4.00		15.00		26.00		37.00	
5.00		16.00		27.00		38.00	
6.00		17.00		28.00		39.00	
7.00		18.00		29.00		40.00	
8.00		19.00		30.00			
9.00		20.00		31.00			
10.00		21.00		32.00			

เขียนกราฟไทเทรชันระหว่าง HCl กับ NaOH



4.2 ผลการวัดค่า pH (ครั้งที่ 2)

V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH	V _{NaOH}	pH
1.00		14.00		19.50		21.90		31.00	
2.00		15.00		19.60		22.00		32.00	
2.00		16.00		19.70		22.20		33.00	
3.00		17.00		19.80		22.40		34.00	
4.00		18.00		19.90		22.60		35.00	
5.00		18.20		20.00		22.80		36.00	
6.00		18.40		21.10		23.00		37.00	
7.00		18.60		21.20		24.00		38.00	
8.00		18.80		21.30		25.00		39.00	
9.00		19.00		21.40		26.00		40.00	
10.00		19.10		21.50		27.00			
11.00		19.20		21.60		28.00			
12.00		19.30		21.70		29.00			
13.00		19.40		21.80		30.00			

ผลการหาอนุพันธ์อันดับหนึ่ง

V _{NaOH}	pH	ΔpH	ΔV	ΔpH/ΔV
18.00				
18.20				
18.40				
18.60				
18.80				
19.00				
19.10				
19.20				
19.30				
19.40				
19.50				
19.60				
19.70				
19.80				
19.90				
20.00				

V _{NaOH}	pH	ΔpH	ΔV	ΔpH/ΔV
21.10				
21.20				
21.30				
21.40				
21.50				
21.60				
21.70				
21.80				
21.90				
22.00				
22.20				
22.40				
22.60				
22.80				
23.00				

