

หลักการและองค์ประกอบที่มีผลต่อ

Enthalpimetric Titration

2.1 การเปลี่ยนแปลงความร้อน (Enthalpy change) ΔH จะเกิดขึ้น

เสมอเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารหรือเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ΔH เป็นคุณสมบัติที่ขึ้นอยู่กับปริมาณ (extensive property) ของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ฉะนั้นในการวัดค่า ΔH จะเป็นการบอกได้ว่าสารนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปไคนขนาดไหน โดยทั่ว ๆ ไปแล้วเขาไม่นิยมวัดค่า ΔH โดยตรง แต่จะวัดค่าที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปมากกว่า โดยทำการวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปภายใต้สิ่งแวดล้อมที่ไม่มีมีการถ่ายเทความร้อนให้กับบรรยากาศที่ห้อมล้อมข้างนอกหรือภายใต้ adiabatic environment นั้นเอง โดยการวัดค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปเช่นนี้ สามารถนำไปประยุกต์เข้ากับการทำเคมีวิเคราะห์ได้ โดยเฉพาะการวิเคราะห์หาปริมาณสาร (quantitative analysis) ซึ่งทำได้โดยใช้วิธีทาง calorimetry กล่าวคือบรรจุ reactant หนึ่งใน calorimeter หรือให้ไหลต่อเนื่องเข้าไปก็ได้ แล้วให้ reactant อีกชนิดหนึ่งเติมลงไปหรือ generate ภายใน calorimeter จะเป็นแบบต่อเนื่องหรือแบบไม่ต่อเนื่องก็ได้ ดีกรี (degree) ของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอัตราของการเติมหรือ generate reactant ตัวที่สอง เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น ก็ทำให้อุณหภูมิของของไหลภายใน calorimeter เกิดการเปลี่ยนแปลง และสามารถจะบันทึกผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวได้โดยอาศัยเครื่องวัดอุณหภูมิ

2.2 ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)

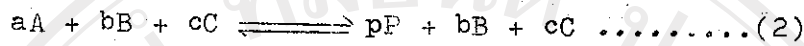
จากการศึกษาทาง thermodynamic การเปลี่ยนแปลงความร้อนอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีภายใต้ความดันคงที่ในระบบใดระบบหนึ่งโดยเฉพาะ จะมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (free energy change) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (entropy change) ของปฏิกิริยาเคมีตามสมการที่เรียกว่า Gibbs-Helmholtz equation

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \dots\dots\dots(1)$$

โดยที่ ΔH = enthalpy change, ΔG = free energy change

ΔS = entropy change, T = Temperature (Kelvin)

ถ้าพิจารณาปฏิกิริยาเคมีชนิดหนึ่ง



เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นแล้วและเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยที่ให้ B เป็น titrant เติมลงไป
 สู่ A ซึ่งเป็น titrand ในสารละลายที่มี C เป็น solvent เมื่อเติม B ลงไปจนกระทั่ง
 มีปริมาณเกินพอ เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้วให้ความร้อนต่อหนึ่งหน่วยโมล (molar heat
 of reaction) ของสาร ซึ่งเราจะวัดออกมาในรูปของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ΔT)
 และถ้าเป็นปฏิกิริยาที่ให้ความร้อน (exothermic reaction) ควณแล้ว ปริมาณความ
 ร้อนทั้งหมด (total heat evolved), Q หลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วจะสัมพันธ์กับ ΔT
 และ ΔH ได้ดังสมการ

$$Q = C_s \Delta T = -n_p \Delta H$$

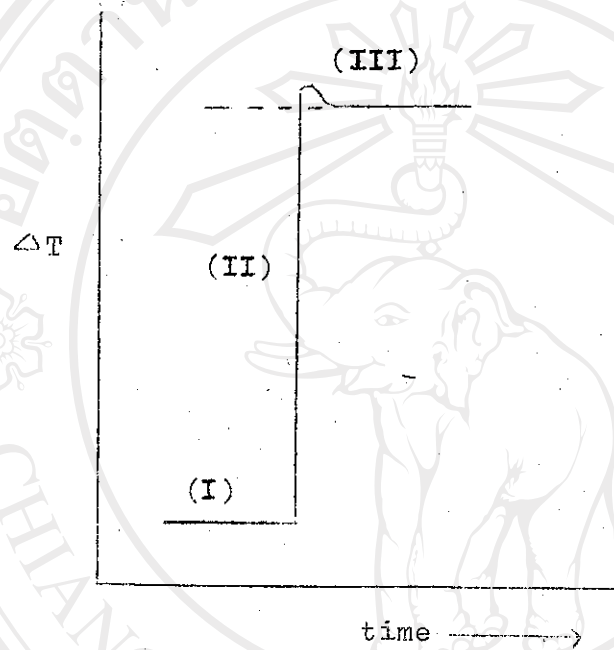
หรือ $\Delta T = -\frac{n_p \Delta H}{C_s} \dots\dots\dots(3)$

โดยที่ C_s เป็นความจุความร้อนของระบบ (heat capacity of the system)
 และ n_p เป็นจำนวนโมลของสารที่เกิดจากปฏิกิริยา (mole of reaction products)
 ถ้าค่าของ entropy term, $T\Delta S$ ในสมการที่ 1 มีทิศทางหรือเครื่องหมาย
 ของการเปลี่ยนแปลงอย่างเดียวกันกับ free energy term, ΔG และค่าของ ΔT ไม่
 เป็นศูนย์แล้ว ΔT ในสมการที่ 3 จะเป็นสิ่งวัดไม่เพียงแต่ค่าของ ΔH เท่านั้น แต่ยังเป็น
 สิ่งวัดของปริมาณสารคิดเป็นโมลที่ทำปฏิกิริยากันอีกด้วย

2.3 Basis of enthalpimetric titrimetry

จากสมการที่ 2 ถ้ามีการเติม titrant B ลงสู่ titrand A ในทันทีทันใด
 โดยเติมให้เกินพอ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะเป็นการวัดจำนวนโมลของสารที่ทำปฏิกิริยา
 กันได้ซึ่งจะเป็นวิธี enthalpimetric titration โดยสามารถจะหาความเข้มข้น
 ของ A ได้

ถ้า plot graph ระหว่างอุณหภูมิของระบบเทียบกับเวลาของ titrant ที่เติมลงไปใน titrand จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 2.1 กราฟดังกล่าว เรียกว่า "Enthalpogram"



รูปที่ 2.1 Ideal enthalpimetric titration curve for an exothermic reaction

- (I) base line ยังไม่ได้เติม titrant
- (II) ช่วงที่เกิดปฏิกิริยา - เติม titrant แล้ว
- (III) end point - เติม titrant เกินพอ

จากรูป 2.1 เราสามารถจะหาปริมาณของ A ได้โดยการเปรียบเทียบ กล่าวคือ หาปริมาณของ A ได้จาก calibration graph ที่ทำไว้ดังนี้ ทำ enthalpograms ของสารละลายมาตรฐานหลาย ๆ ความเข้มข้น แล้ว plot ΔT กับความเข้มข้นทั้งจะเป็นกราฟเส้นตรง จากนั้นก็ทำ enthalpograms ของสารตัวอย่าง จากค่า ΔT ที่วัดได้นำไปเทียบหาความเข้มข้นได้จากกราฟ

2.4 The Fundamentals of Enthalpimetric Titration

ถ้าเติม titrant B ลงไปใน A ไหมมากเกินไปในขั้นที่หนึ่ง เพื่อให้เกิดสมการที่ 2 ไปทางขวาได้อย่างสมบูรณ์แล้ว ภายใต้เงื่อนไขนี้ จะได้

$$n_p = \frac{p}{a} n_A \dots\dots\dots (4)$$

เมื่อ n_A เป็นจำนวนโมลของ titrand A ที่มีอยู่ เพราะฉะนั้นเมื่อรวมสมการที่ 3 กับ 4 เข้าด้วยกันแล้วแทนค่า n_p จะได้

$$\Delta T = - \frac{p n_A \Delta H}{a C_s}$$

หรือ $n_A = - \Delta T \left[\frac{a C_s}{p \Delta H} \right] \dots\dots\dots (5)$

ค่า a กับ p ในปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะคงที่ และสามารถทำให้ความจุความร้อนของระบบ C_s มีค่าคงที่ใด ก็ทำให้สมการที่ 5 เขียนใหม่ได้เป็น

$$n_A = k_1 \Delta T \dots\dots\dots (6)$$

จากสมการที่ 6 ถ้าหารด้วย V_1 ตลอด ก็จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ A, C_A กับ ΔT ดังสมการ

$$C_A = \frac{n_A}{V_1} = \frac{k_1 \Delta T}{V_1} \dots\dots\dots (7)$$

เพราะฉะนั้นในการหาปริมาณของ A ทุก ๆ ครั้ง ถ้าทำภายใต้ปริมาตรเท่ากันหรือคงที่ ทุกครั้งก็จะได้

$$C_A = k_2 \Delta T \dots\dots\dots (8)$$

ค่าคงที่ k_1 ในสมการที่ 6 และ k_2 ในสมการที่ 8 สามารถจะทดลองหาค่าได้ โดยการทดลองจากปริมาณที่ทราบค่าของ A และผลลัพธ์ที่ได้จะหาค่า C_A ได้ ก็ต่อเมื่อทำการทดลองภายใต้สภาพแวดล้อมอย่างเดียวกัน

2.5 แพลตฟอร์มการไทเทรตที่มีผลกระทบท่อ Enthalpimetric Titration

การ titration โดยอาศัยเทคนิคนี้ จะโดยผลผลิตหรือโมลคืออย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับแพลตฟอร์มการไทเทรต หมายความว่า ปริมาตรของ titrant, ปริมาตรของ titrand อุณหภูมิเริ่มต้นของ reactants, heat of dilution effects และอัตราเร็วของปฏิกิริยา ฯลฯ เป็นต้น แพลตฟอร์มทั้งหมดที่มีผลต่อ titration ดังกล่าวจะแยกอธิบายเป็นข้อ ๆ ดังต่อไปนี้

2.5.1 ปริมาตรของ titrant จะพบว่าถ้าปริมาตรของ titrant ที่เติมลงไป แม้จะแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ก็อาจจะทำให้เกิด sensible change ใน heat of dilution ได้ เป็นผลทำให้ calibration curve เคลื่อนไปจากที่ควรจะเป็น ดังนั้น titrant ควรจะเติมลงไปให้มีปริมาตรเท่า ๆ กัน ทุกครั้งตลอดการทดลองทั้ง standards กับ sample อย่างไรก็ตาม ปริมาตรของ titrant ในกรณีนี้ไม่เป็นปัญหาที่ยากนัก ถ้าปริมาตรสุทธิของระบบใหญ่มากเมื่อเทียบกับปริมาตรของ titrant ที่เติมลงไป

2.5.2 อุณหภูมิของ titrant อุณหภูมิของ titrant มีผลกระทบท่อกระท่อนมาก เพราะว่าเทคนิคนี้ต้องการ enthalpogram ที่ไม่เป็น true heat pulse ที่เป็นผลมาจากปฏิกิริยาเท่านั้น ถ้าหากเกิดความรอนส่วนเกิน (extraneous heat effect) ไปยุ่งเกี่ยวกับความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ศึกษา จะโดยผลลัพท์มากขึ้น หรือลดลงก็ได้แล้วแต่ทิศทางของความรอนที่เป็นส่วนเกินนั้น อย่างไรก็ตาม สามารถจะขจัดปัญหานี้ได้โดยบรรจุ titrant ลงไปในกระเปาะแก้ว แล้วจุ่มลงไปในส่วนละลาย titrand แยกไว้สักพักหนึ่ง ผลที่สุดจะได้อุณหภูมิเท่ากัน เรียกว่า thermal equilibrium.

2.5.3 ปริมาตรของ titrand และความจุความร้อน
จากสมการที่ 5 ถ้าหากว่าความจุความร้อนของระบบไม่คงที่ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสาร n_A กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ΔT จะไม่เป็นเส้นตรง เพื่อให้ C_p คงที่ ปริมาตรของ titrand ที่ใช้ควรจะมีมากพอเมื่อเทียบกับปริมาตรของ titrant ที่

จะต้องเพิ่มขึ้น

2.5.4 อุณหภูมิของระบบ เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือทางเคมีของสารใด ๆ เมื่อการเปลี่ยนแปลงนั้นเข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว จะมีค่าสมดุลคงที่ (equilibrium constant) อันหนึ่ง ซึ่งอาจแสดงความสัมพันธ์ได้กับ free energy change ได้ดังนี้

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots(9)$$

โดย R เป็น ideal gas constant

เมื่อรวมสมการที่ 1 กับสมการที่ 19 เข้าด้วยกัน จะได้

$$\frac{\Delta H}{T} = -R \ln K + \Delta S \quad \dots\dots\dots(10)$$

ดังนั้นค่า ΔH กับ ΔS มีค่าคงที่ อุณหภูมิของระบบเท่านั้นที่มีผลต่อการ titration กล่าวคือ ถ้าการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบคายความร้อน ($\Delta H < 0$) ค่า K จะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ดังนั้นถ้าทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ขึ้น ในทางกลับกันถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน ($\Delta H > 0$) ค่า K จะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นถ้าทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ขึ้น

2.5.5 Kinetics ของปฏิกิริยากับอัตราการเติม titrant

ปฏิกิริยาที่เลือกมาทำ enthalpimetric titration จะต้องเป็น kinetic ของปฏิกิริยาที่พอสมควร กล่าวคือ ปฏิกิริยาที่เกิดต้องเร็วมากพอที่จะทำให้การบันทึก enthalpogram ที่มีรูปร่างใกล้เคียงกับทฤษฎีได้ พบว่าปฏิกิริยาควรที่จะเกิดสมบูรณ์ภายใน 0.1 วินาทีหลังจากเติม titrant ลงไปแล้ว และจะต้องเติมให้เร็วที่สุดเท่าที่จะทำได้ เพื่อที่จะได้ heat pulse ที่แท้จริง

2.5. ปฏิกิริยาข้างเคียง (subsidiary reactions)

การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงมักจะพบเสมอในปฏิกิริยาเคมีซึ่งแบ่งได้เป็นสองพวกด้วยกัน

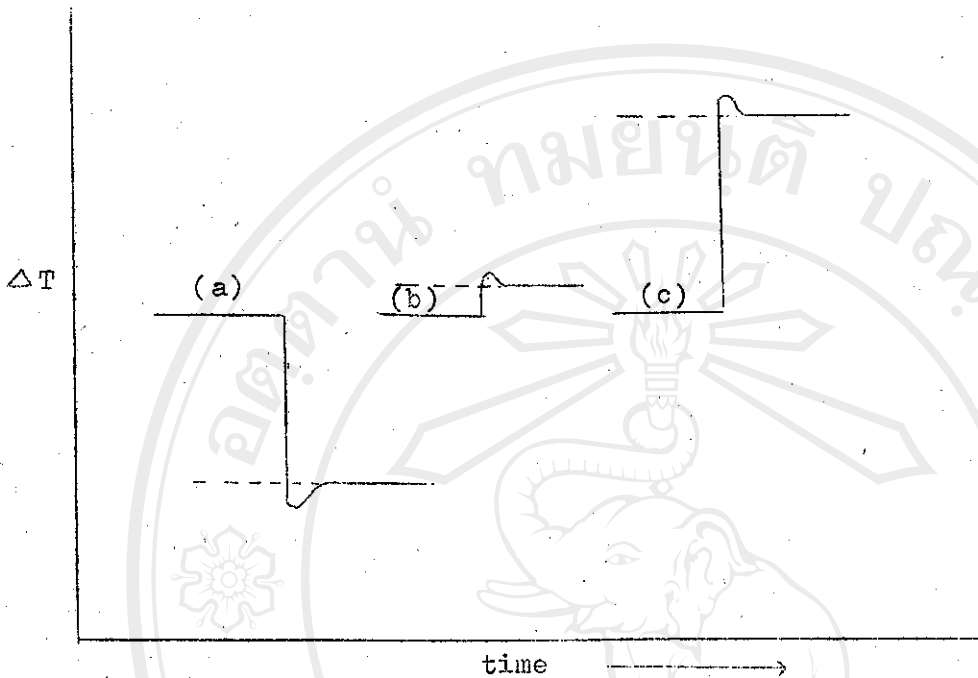
พวกที่หนึ่งได้แก่ ปฏิกิริยาซ้อนที่เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่เป็นปฏิภาค โดยตรงกับปริมาณสารที่จะวิเคราะห์ พวกที่สองได้แก่ ปฏิกิริยาซ้อนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเช่นกัน แต่อุณหภูมิที่เปลี่ยนไม่เกี่ยวข้องหรือไม่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารที่จะวิเคราะห์

ปฏิกิริยาซ้อนสำหรับพวกแรกมักจะเกิดตามมาหลังจากปฏิกิริยาที่ศึกษาได้สิ้นสุดแล้ว ผลผลิตจากปฏิกิริยาที่ศึกษาจะทำปฏิกิริยาต่อกับสารบางตัวในสารละลาย เช่น เหล็กมี oxidation state + 3 (Fe(III)) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา oxidation ของเหล็ก + 2 ในสารละลายของ citric acid จะทำปฏิกิริยาต่อโดยเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับอนุภาค citrate ถ้าปฏิกิริยาซ้อนนี้เกิดได้เร็วและเป็นแบบชนิด quantitative reaction ความแฉะ และเกิดขึ้นขณะทำ enthalpimetric titration จะไม่ทำให้การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ผิดพลาด เพราะอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปยังคงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารที่จะวิเคราะห์อยู่ เพียงแต่ calibration curve ที่ได้จะมี slope เปลี่ยนไปเท่านั้น

ส่วนปฏิกิริยาซ้อนพวกหลัง มักจะพบเสมอในการผสมกันของสารละลาย แล้วเกิดความร้อนเปลี่ยนแปลงขึ้น เช่นการผสมสารละลาย titrand กับสารละลาย titrant จะเกิดความร้อนขึ้นหรือเย็นลงได้ แล้วแต่ลักษณะการเกิด ถ้าเป็นแบบคายความร้อนก็จะเป็นลง ทั้งนี้อาจจะเกิดจากตัวทำละลาย titrant ไม่เหมือนกับตัวละลายของ titrand ปัญหาจะพบบ่อย ๆ ในการทำไตเตรชันที่ไม่ใช้น้ำเป็น medium (Non-aqueous titration) หรือถ้าใช้ตัวทำละลายอย่างเดียวกันก็ตาม ก็อาจจะเกิดความร้อนขึ้นหรือเย็นลงได้เมื่อสารละลายหนึ่งถูกเจือจางลง ซึ่งพบบ่อย ๆ ในการเติม titrant ที่เข้มข้นลงไปในสารละลายที่เจือจางกว่า นอกจากนี้อาจจะเป็นผลมาจากการแตกตัวของสารประกอบ (dissociation) หรือการจับโมเลกุลของน้ำเพื่อช่วยให้เกิดการละลายสาร (hydration of dissolved substances) ก็จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความร้อนได้เช่นเดียวกัน ผลทั้งหมดที่กล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้

หมายเหตุ คำว่า "ปฏิกิริยาซ้อน" เปลี่ยนเป็น "ปฏิกิริยาข้างเคียง"

เสมอ อาจะเกิดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างไปพร้อม ๆ กันก็ได้ และถ้าเกิดขึ้นแล้ว ก็จะทำให้การวิเคราะห์แบบ enthalpimetric titration มีความคลาดเคลื่อน กล่าวคือ จะโคจรลัพท์น้อยลงถ้าความร้อนจากปฏิกิริยาอื่นเหล่านั้นมีทิศทางในการเปลี่ยนแปลงไปทางลบ(เย็นลง) เมื่อกำลังศึกษาปฏิกิริยาแบบคายความร้อน และ จะโคจรลัพท์มากขึ้น ถ้าปฏิกิริยาที่ศึกษาเป็นแบบดูดความร้อน อันนี้อาจจะเขียนรูป แสดง enthalpograms ต่าง ๆ ที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่เป็นแบบคาย ความร้อนแล้วเกิด endothermic heat of dilution ขึ้น เช่นถ้าทำ reduction ของเกลือซีเรียมสี่ (ceric salt) ในน้ำควยสารละลายที่เข้มข้นของ KI(4) enthalpogram ที่ได้จะมี heat pulse เล็กน้อย แต่ถ้าวทำในสารละลายที่เป็น กรดกำมะถัน 1 นอร์มัล จะได้ heat pulse สูงขึ้นมา ดังรูปที่ 2.2 ที่เป็นอย่าง นี้เพราะว่าสารละลาย KI ที่เข้มข้น (25 กรัมหนัก/ปริมาตร) จะถูกเจือจางลงเมื่อ เติมน้ำในน้ำ เกิดการเปลี่ยนแปลงความร้อนไปในทางลบ(เย็นลง) แต่ปฏิกิริยา ระหว่าง Ce(IV) กับ KI เป็นแบบ exothermic redox reaction จะทำให้เกิด ความร้อนขึ้น แต่ถูกหักล้างจากผลของการเจือจาง KI จึงทำให้ความร้อนสุทธิลดลง แต่ถ้าวเติม Conc. KI ดังกล่าวลงไปในสารละลาย ceric sulphate อย่างเดียว กันโดยมีกรดกำมะถันอยู่นอร์มัล จะได้ heat pulse เพิ่มขึ้นก็เพราะกรดกำมะถัน ที่มีอยู่ถูกเจือจาง และการเจือจางกรดกำมะถันได้ความร้อนออกมา เกิด heat of dilution 2 ทิศทาง ซึ่งจะหักกันไปในตัว ทำให้ได้ heat pulse ของ redox reaction หากสามารถที่จะใส่ปริมาณของ KI (ซึ่งทำหน้าที่เป็น titrant) กับปริมาณของกรดกำมะถัน(ซึ่งทำหน้าที่เป็น medium) ให้ได้ส่วนสัมพันธ์กันแล้วจะได้ ผลที่เรียกว่า "zero heat of mixing" ซึ่งมีความสำคัญมากใน enthalpimetric titration แล้ว heat pulse ที่บันทึกได้ก็จะเป็น true heat pulse ที่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ cerium (IV) จริง ๆ



รูปที่ 2.2 Enthalpograms ที่ได้จากการเติม 2 มิลลิลิตร
 25 ใช้น้ำหนัก/ปริมาตร KI ลงในสารละลาย 20 มิลลิลิตร

- (a) น้ำกลั่น
 (b) 0.05 M. ceric sulphate ในน้ำ
 (c) 0.05 M. ceric sulphate ใน 1 N H_2SO_4

2.5.7 อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม (The temperature of the surrounding) อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมในที่นี้หมายถึง อุณหภูมิของที่ทำการศึกษาทดลอง จากสมการต่าง ๆ ที่ได้ derive โดยกฎของไมกูดาวถึงการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบที่ศึกษาที่สิ่งแวดล้อมข้างนอกเลย ซึ่งความจริงแล้วการสร้างเครื่องมือสำหรับปฏิบัติการทาง enthalpimetric titration นั้นทำกันอย่างง่าย ๆ เป็นส่วนมาก คือ ใช้ขวดพลาสติก (polyethylene หรือ polypropylene bottle) ปากกว้างสำหรับบรรจุ titrand แล้ววางอยู่ตรงกลางของกล่องคั่นทำด้วยโฟม (polystyrene foam) กล่องมีขนาดประมาณ $20 \times 20 \times 20$ ซม³ อาจจะมีฝาปิดหรือไม่ก็ได้ เพราะฉะนั้นจึง

หลักเลี้ยงไม่ทนต่อการถ่ายเทความร้อนไปสู่สิ่งแวดล้อมข้างนอก จึงมีผู้คิดหาสมการใหม่เกี่ยวกับเรื่องนี้คนแรกคือ Sajo (5) และพวกเขาทำการทดลองแคลิฟิสิกส์ให้เห็นว่า ถ้า $\Delta T''$ เป็นผลจากการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ก็จะทำให้เกิดผลของการนำความร้อน (conduction) และการระเหย (evaporation) ในอัตราการแลกเปลี่ยนต่าง ๆ กันแล้วเศษจะเป็นระบบของอะไรและสามารถจะแสดงโคควยสมการ

$$\Delta T'' = (\Delta T_1''/\Delta t + \Delta T_2''/\Delta t) t \dots\dots\dots(11)$$

เมื่อให้ t เป็นเวลาที่เกิดปฏิกิริยา $\Delta T_1''/\Delta t$ เป็นอัตราการแลกเปลี่ยนความร้อนเป็นผลจากการนำความร้อน และ $\Delta T_2''/\Delta t$ เป็นอัตราการแลกเปลี่ยนความร้อนเป็นมาจากการระเหย

ในทางปฏิบัติควรจะทำให้ $\Delta T''$ มีค่าน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้ หมายถึงจะต้องอุณหภูมิเครื่องมือไว้เป็นอย่างดีที่สุด แต่สำหรับงานวิเคราะห์จะให้ผลลัพธ์ใช้ได้ถ้าปรับอุณหภูมิของ titrand ให้มีความแตกต่างจากอุณหภูมิห้องเพียง 0.2-0.5 °C. นั่นคือ ถ้าอุณหภูมิของสารตัวอย่างต่ำกว่าอุณหภูมิห้องประมาณ 0.5 °C จะโคควยของ $\Delta T''/\Delta t$ อยู่ระหว่าง 10^{-4} และ 10^{-5} องศาต่อวินาที จึงคิดหึงได้ไม่คำนึงถึงได้สำหรับปฏิกิริยาที่เร็วมาก (fast reactions) แต่เนื่องจาก temperature coefficients ของการแลกเปลี่ยนความร้อนทั้งสองแบบไม่เหมือนกัน ฉะนั้นการเปลี่ยนแปลงความร้อนของสารละลายอื่นเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี (ที่ศึกษา) ย่อมจะมีผลกระทบต่อ $\Delta T''/\Delta t$ แต่ในทางปฏิบัติ ผลอันนี้คิดหึงได้ เพราะทำ calibration curve กับสารตัวอย่างภายใต้ภาวะแวดล้อมอย่างเดียวกัน ทำให้เกิดการตัดทอนข้อผิดพลาดโคควยอย่างอัตโนมัติ

2.5.8 Ionic strength Ewing กับ Mazac (6) ได้ชี้ให้เห็นว่าในการทำ enthalpimetric titration จะเกิดข้อผิดพลาดของผลลัพ์ได้ ถ้าใช้สารละลาย ตัวอย่างที่มี ionic strength แตกต่างไปจากสารละลายมาตรฐานที่ใช้ทำ calibration curve เขาแนะนำว่าการใช้ ionic strength ต่าง ๆ ควรจะศึกษา ให้ดีเสียก่อน ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์โดยวิธีนี้ เพราะว่าถ้าสารละลายที่ทดลอง มีสารต่าง ๆ อยู่มาก heat of reaction ที่ต้องการจากปฏิกิริยาที่สนใจจะมีค่า แตกต่างออกไปได้หลายอย่าง

ข้อดีและข้อเสียของวิธี Enthalpimetric Titration ดังนี้

ข้อดี :

1. ไม่ต้องใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นแน่นอนเป็น titrant
2. สามารถจะทำ sequential titration ได้
3. ทำได้ง่ายและรวดเร็ว
4. สารละลายที่มี surfactants และโหนดไฟฟ้าก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้
5. เครื่องมือทำได้ง่าย ราคาถูก

ข้อเสีย :

1. มี extraneous heat effect หลายอย่าง เช่น heat of dilution และ heat of mixing เป็นผลกระทบต่อการวิเคราะห์ จะทำให้มีผิดพลาดได้ง่าย
2. selectivity ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเคมีที่เลือกใช้