บทที่ 1
ทฤษฎี

เทคนิคที่ใช้กับการติเตรตในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ

การติเตรตในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำสามารถทำได้เช่นเดียวกับเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเช่น ทำโดยวิธี Potentiometric titration หรืออาจติเตรตโดยการใช้อินดิเคเตอร์ ลักษณะของติเตรตชั่นเดิร์ฟที่ได้จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับการติเตรตสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ความสัมพันธ์ระหว่าง apparent acidity และรูปร่างของเดิร์ฟจะยุ่งยากกว่า กล่าวคือถ้าติเตรตกรดเบสในน้ำจะได้ pH break ไม่ชัดเจนทั้งนี้อาจเป็นเพราะกรดและเบสที่ใช้มีความแรงอ่อนกว่าน้ำมากๆจึงไม่สามารถหาจุดยุติของการติเตรตได้ แต่ถ้าหากใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำกรดและเบสจะมีความแรงมากขึ้นเมื่อทำการติเตรตจะให้ pH break ที่ชัดเจนมากขึ้นเช่นเดียวกับการติเตรตกรดแก่หรือเบสแก่โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

การติเตรตกรด-เบสโดยใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำโดยใช้วิธี Potentiometric titration จะต้องระมัดระวังเกี่ยวกับความชื้นและกาซคาร์บอนไดออกไซด์จากอากาศ กล่าวคือภาชนะที่ใช้ในการติเตรตจะต้องอบให้แห้งก่อนใช้ ถ้าต้องการใช้ความร้อนในการละลายสารต้องระมัดระวังในขณะที่ร้อนด้วย ตัวทำละลายและสารละลายต้องป้องกันไม่ให้ถูกกับไอน้ำในอากาศ กรณีตัวทำละลายที่เป็นเบสและสารละลายเบสจะต้องป้องกันไม่ให้ถูกกับกาซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ สำหรับงานที่ต้องการความถูกต้องสูงจะต้องทำการติเตรตในบรรยากาศของกาซไนโตรเจน โดยผ่านกาซไนโตรเจนเข้าไปในภาชนะที่ใช้ในการติเตรต

การจัดเครื่องมือสำหรับ Potentiometric titration จัดได้ตามรูปที่ 1

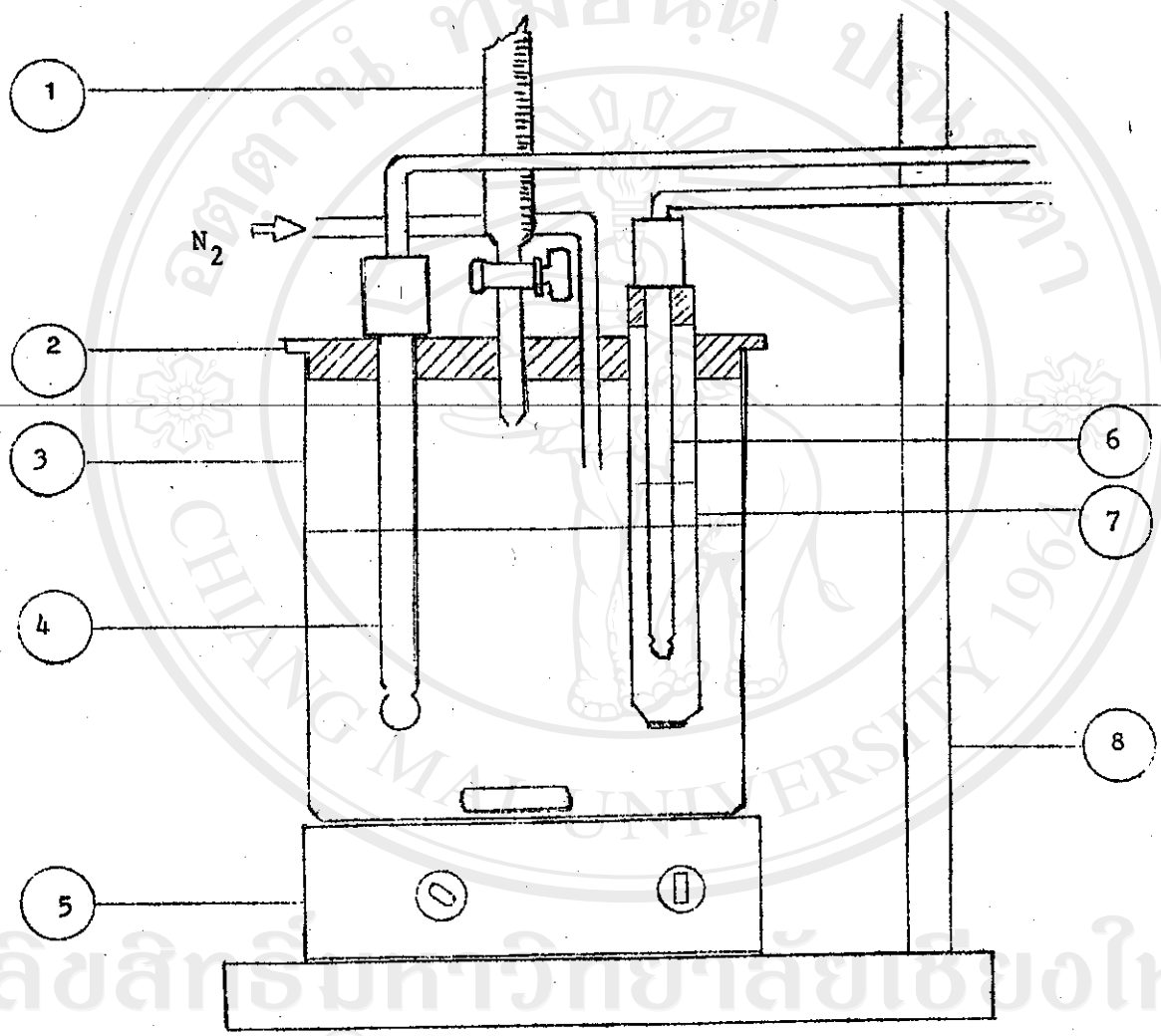
ความเป็นกรดเบสในตัวทำละลาย

สารต่างๆเมื่อละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกันจะมีความเป็นกรด-เบสแตกต่างกันออกไปเช่น HCl และ $HClO_4$ เมื่อละลายน้ำจะเป็นกรดแก่หรือมีความเป็นกรดสูง แต่ถ้าละลายในเกรเชียลอะซีติกจะเป็นกรดอ่อนหรือค่าความเป็นกรดต่ำลง สารใดที่มีความเป็นกรดสูงค่าความเป็นเบสจะต่ำ การพิจารณาค่าความเป็นกรดความเป็นเบสพิจารณาดังนี้

พิจารณา $HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$

$K_a^{HB} = a_{H^+} \cdot a_{B^-} / a_{HB}$ K_a^{HB} เป็นค่าคงที่สมดุลแสดงในเทอมความเป็นกรด

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 1. เครื่องมือการทำ Potentiometric Titration (1)บิวเรต (2)จุกคอร์ค (3)ภาชนะที่ใช้ติเตรต (4) Indicator electrode (5) Magnetic stirrer (6) Reference electrode (7)หลอดแก้วบรรจุอิเลคโตรไลต์ (8)ขาตั้ง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

$$B^- + H^+ \rightleftharpoons HB$$

$K_b^{B^-} = a_{HB} / a_{B^-}.a_{H^+}$ $K_b^{B^-}$ เป็นค่าคงที่สมดุลของในเทอมความเป็นเบส

$K_a^{HB} = 1 / K_b^{B^-}$

ถ้าพิจารณาสมบัติความเป็นกรดความเป็นเบสของตัวทำละลายพิจารณาจากตัวทำละลายที่สามารถแตกตัวด้วยตนเองได้คือพวก Amphiprotic Solvents เขียนแทนด้วยสูตร HS

(1) $HS \rightleftharpoons H^+ + S^-$ $K_a^{HS} = a_{H^+}.a_{S^-} / a_{HS}$

(2) $HS + H^+ \rightleftharpoons H_2S^+$ $K_b^{HS} = a_{H_2S^+} / a_{HS}.a_{H^+}$

(1) +(2) $2\ HS \rightleftharpoons H_2S^+ + S^-$ $K_S^{HS} = K_a^{HS}.K_b^{HS}$

K_S^{HS} เป็นค่าคงที่แสดงทั้งความเป็นกรดและความเป็นเบสของตัวทำละลาย

ถ้าประมาณว่า $a_{HS} \simeq 1$ จะได้ว่า $K_S^{HS} = a_{H_2S^+}.a_{S^-} = K_a^{HS}.K_b^{HS}$

ตัวอย่างเช่น

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_S^{H_2O} = K_w = a_{H^+}.a_{OH^-} = K_a^{H_2O}.K_b^{H_2O}$

$2\ EtOH \rightleftharpoons EtOH_2^+ + EtO^-$ $K_S^{EtOH} = a_{EtOH_2^+}.a_{EtO^-} = K_a^{EtOH}.K_b^{EtOH}$

$2\ HOAc \rightleftharpoons H_2OAc^+ + OAc^-$ $K_S^{HOAc} = a_{H_2OAc^+}.a_{OAc^-} = K_a^{HOAc}.K_b^{HOAc}$

$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$ $K_S^{NH_3} = a_{NH_4^+}.a_{NH_2^-} = K_a^{NH_3}.K_b^{NH_3}$

โปรตอนที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายเช่น $H_3O^+, EtOH_2^+, H_2OAc^+, NH_4^+$ เราเรียกว่า Lyonium ions ส่วนอิออนลบคือ $OH^-, EtO^-, OAc^-, NH_2^-$ เรียกว่า Lyate ions

ถ้าพิจารณาความเป็นกรดความเป็นเบสของกรดและเบสในตัวทำละลายต่างๆพิจารณาดังนี้

กรณีกรด HB ละลายในตัวทำละลาย HS ที่มี dielectric constant สูง

$$HB + HS \rightleftharpoons H_2S^+ + B^-$$

จะได้ว่า $K_{HB} = a_{H_2S^+}.a_{B^-} / a_{HB}.a_{HS} = K_a^{HB}.K_b^{HS}$

ประมาณว่า $a_{HS} \simeq 1$ $K_{HB} = a_{H_2S^+}.a_{B^-} / a_{HB} = K_a^{HB}.K_b^{HS}$

กรณีเบส B ละลายในตัวทำละลาย HS

$$B + HS \rightleftharpoons BH^+ + S^-$$

จะได้ว่า $K_B = a_{BH^+}.a_{S^-} / a_B = K_b^B.K_a^{HS}$

ถ้าหากเปรียบเทียบตัวทำละลาย 2 ชนิดคือ HS ที่มี $K_b^{HS} = 1$ และ HS^* ที่มี $K_b^{HS^*} = 10^5$ แสดงว่า HS^* เป็นเบสที่แก่กว่า HS มาก ถ้าพิจารณาการละลายของกรด HB มี $K_a^{HB} = 10^{-3}$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

และ HA มี $K_a^{HA} = 10^2$ ละลายในตัวทำละลายทั้งสอง เราจะพิจารณาความแรงของกรดทั้งสองในตัวทำละลายทั้งสองดังนี้

HB ละลายใน HS, $K_{HB} = K_a^{HB} . K_b^{HS} = 10^{-3} \times 1 = 10^{-3}$

จะเห็นได้ว่าความสามารถในการแตกตัวของ HB ในตัวทำละลาย HS มีค่าน้อย แสดงว่า HB เป็นกรดอ่อนในตัวทำละลาย HS

HB ละลายใน HS^*, $K_{HB} = K_a^{HB} . K_b^{HS^*} = 10^{-3} \times 10^5 = 10^2$

แสดงว่า HB เป็นกรดแก่ในตัวทำละลาย HS^*

HA ละลายใน HS, $K_{HA} = K_a^{HA} . K_b^{HS} = 10^2 \times 1 = 10^2$

แสดงว่า HA เป็นกรดแก่ในตัวทำละลาย HS

HA ละลายใน HS^*, $K_{HA} = K_a^{HA} . K_b^{HS^*} = 10^2 \times 10^5 = 10^7$

แสดงว่า HA เป็นกรดที่มีความแรงมากหรือแก่มากในตัวทำละลาย HS^*

<u>สมดุลของกรดเบสในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ</u>

ในการพิจารณาสมดุลของกรดเบสเมื่อนำมาละลายในตัวทำละลายนั้นจะต้องพิจารณาอยู่ 3 สมดุลที่เกี่ยวข้องเช่นพิจารณาการละลายของกรดจะเป็นดังนี้

1. สมดุลที่เกิดจากการรวมตัวของกรดกับโมเลกุลของตัวทำละลายจะทำให้เกิดอิออนคู่(ion pair) ขึ้นเช่น

$$HA + HS \rightleftharpoons SH_2^+A^-$$

ปฏิกิริยาที่ถ่ายเทโปรตอนทำให้เกิดอิออนคู่นี้เรียกว่า Ionization ซึ่งมีค่าคงที่สมดุลเขียนได้ดังนี้

$$K_i^{HA} = \frac{a_{SH_2^+A^-}}{a_{HA} \cdot a_{HS}} \qquad (1)$$

K_i^{HA} = ionization constant

ถ้าประมาณว่า activity = ความเข้มข้นและ [HS] มีค่าคงที่

$$K_i^{HA} = \frac{[SH_2^+A^-]}{[HA]} \qquad (2)$$

2. อิออนคู่ที่เกิดขึ้นเกิดการสลายตัวเป็นอิออนอิสระซึ่งเรียกขบวนการนี้ว่า Dissociation

$$SH_2^+A^- \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$$

$$K_d^{HA} = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{a_{SH_2^+A^-}} \qquad (3)$$

K_d^{HA} = dissociation constant

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

หรือ $$K_d^{HA} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[SH_2^+A^-]} \quad (4)$$

ถ้าพิจารณาในเทอมของไอออนคู่และไอออนอิสระแล้ว overall dissociation constant (K_{HA}) จะเขียนได้ดังนี้

$$K_{HA} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA] + [SH_2^+A^-]} \quad (5)$$

ถ้าแทนค่าของ K_i^{HA} และ K_d^{HA} ลงไป จัดสมการใหม่จะได้

$$K_{HA} = \frac{K_i^{HA} \cdot K_d^{HA}}{1 + K_i^{HA}} \quad (6)$$

3. สมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตนเองของตัวทำละลาย

$$2\ HS \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$$

$$K_{SH} = [SH_2^+][S^-]$$

ถ้าพิจารณาเบส B ในตัวทำละลาย HS จะได้ผลดังนี้

$$B + HS \rightleftharpoons BH^+S^- \qquad K_i^B = \frac{[B^+HS^-]}{[B]}$$

$$BH^+S^- \rightleftharpoons BH^+ + S^- \qquad K_d^B = \frac{[BH^+][S^-]}{[BH^+S^-]}$$

overall dissociation constant(K_B) จะเขียนได้ดังนี้

$$K_B = \frac{[BH^+][S^-]}{[B] + [BH^+S^-]} \quad (7)$$

$$= \frac{K_i^B \cdot K_d^B}{1 + K_i^B} \quad (8)$$

กรณีของปฏิกิริยากรด HA กับเบส B เกิดเกลือ BHA จะเกิดสมดุลดังนี้

$$BHA \rightleftharpoons BH^+A^- \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

$$K_i^{BHA} = \frac{[BH^+A^-]}{[BHA]} \quad (9)$$

$$K_d^{BHA} = \frac{[BH^+][A^-]}{\quad} \quad (10)$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

overall dissociation constant ของเกลือ BHA(K_{BHA}) เขียนได้ดังนี้

$$K_{BHA} = \frac{[BH^+][A^-]}{[BHA] + [BH^+A^-]} \qquad (11)$$

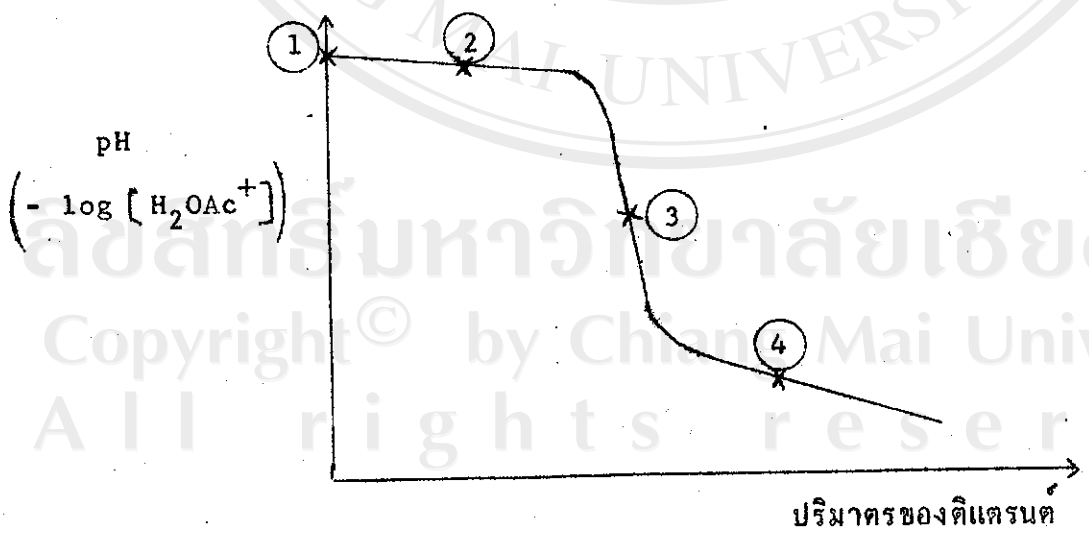
จากสมดุลของกรดและเบสในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ(HS)ถ้าหากทราบค่าคงที่ต่างๆและทราบค่าความเข้มข้นเมื่อเริ่มต้น ความเข้มข้น SH_2^+ สามารถหาได้ทำให้ทราบความเป็นกรดเบสของสารละลายหรือจะหาค่า pH ได้จาก pH = $- \log [SH_2^+]$

ตัวอย่างการพิจารณาสมดุลของกรดเบสในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำเช่นการติเตรตในเกรเชียลอะซีติกซึ่งเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสำหรับการติเตรตเบสอ่อนกับติแตรนต์ที่เป็นกรดแก่เช่นกรดเปอร์-คลอริก สมดุลจะเกิดขึ้นดังนี้

$$B + HClO_4 \rightleftharpoons BH^+ClO_4^- \rightleftharpoons BH^+ + ClO_4^-$$

$$2\ HOAc \rightleftharpoons H_2OAc^+ + OAc^-$$

การติเตรตดำเนินไปดังนี้ ช่วงแรกจะมีแต่เบส B ละลายในเกรเชียลอะซีติกเพียงอย่างเดียว เมื่อเติมติแตรนต์ลงไปจะเกิดช่วงที่เป็นบัฟเฟอร์ขึ้นช่วงนี้จะประกอบด้วยสารที่สำคัญคือ B และ $BHClO_4$ เมื่อถึงจุดยุติสารละลายจะประกอบด้วยอิออนคู่คือ $BH^+ClO_4^-$ เมื่อเลยจุดยุติสารละลายจะประกอบด้วย $BH^+ClO_4^-$ และ $HClO_4$ ที่เหลือ ลักษณะของติเตรชั่นเคิร์ฟแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2. ติเตรชั่นเคิร์ฟระหว่างเบส B กับ $HClO_4$ ใน Glacial HOAc ซึ่งจะประกอบด้วยช่วงที่สำคัญคือ (1) จุดเริ่มต้น (2) ช่วงที่เกิดบัฟเฟอร์ (3) จุดยุติ (4) ช่วงที่เลยจุดยุติ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

การพิจารณา pH ณ.จุดต่างๆพิจารณาดังนี้

จุดที่ 1. ก่อนเติมติแตรนต์ลงไปจะเป็นสารละลายเบสอย่างเดียวเกิดสมดุลขึ้นดังสมการ

$$B + HOAc \rightleftharpoons BH^+OAc^- \rightleftharpoons BH^+ + OAc^-$$

จากสมการ (7) จะได้ว่า

$$K_B = \frac{[BH^+][OAc^-]}{[B] + [BH^+OAc^-]} \qquad (12)$$

ถ้าแทนความเข้มข้นของเบสที่ไม่แตกตัวด้วย C_B จะได้ว่า

$$K_B = \frac{[BH^+][OAc^-]}{C_B} \qquad (13)$$

ถ้าให้ $(C_B)_t$ = ความเข้มข้นรวมทั้งหมดของเบส B

$(C_B)_t$ = ความเข้มข้นของเบส B ที่ไม่แตกตัว + ความเข้มข้นของเบส B ที่แตกตัว

$= C_B + [BH^+]$

พิจารณาจากสมดุล $[BH^+] = [OAc^-]$

$(C_B)_t = C_B + [OAc^-]$

จากสมการ (13) จะได้ว่า $K_B = \frac{[OAc^-]^2}{(C_B)_t - [OAc^-]}$

เนื่องจากเกรเชียลอะซีติกมีค่าการแตกตัวต่ำ $[BH^+]$ และ $[OAc^-]$ จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[BH^+OAc^-]$ และน้อยมากๆเมื่อเทียบกับ C_B และ $(C_B)_t$ เราจะประมาณได้ว่า

$$K_B = \frac{[OAc^-]^2}{(C_B)_t} \quad \text{หรือ} \quad K_B = \frac{[OAc^-]^2}{C_B}$$

จากปฏิกิริยาแตกตัวด้วยตนเองของเกรเชียลอะซีติกจะได้ว่า

$$K_S = [H_2OAc^+][OAc^-] = 10^{-14.5}$$

$$[H_2OAc^+] = \frac{K_S}{[OAc^-]} = \frac{K_S}{\sqrt{K_B \cdot C_B}} \qquad (14)$$

ทราบ overall dissociation ของเบส B และทราบความเข้มข้นของเบส B จะคำนวน $[H_2OAc^+]$ และค่า pH ที่จุดเริ่มต้นได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จุดที่ 2. เมื่อเติมติแตรนต์ลงไปจะเกิดปฏิกิริยากับเบส B ในสารละลาย ได้สารละลายที่เป็นบัฟเฟอร์เกิดสมดุลของปฏิกิริยาดังนี้

$$B + HClO_4 \rightleftharpoons BHClO_4 \quad (15)$$

$$BHClO_4 \rightleftharpoons BH^+ + ClO_4^- \quad (16)$$

$$B + HOAc \rightleftharpoons BH^+ + OAc^- \quad (17)$$

$$2\ HOAc \rightleftharpoons H_2OAc^+ + OAc^- \quad (18)$$

จาก Electroneutrality rule ซึ่งกล่าวว่าผลบวกของความเข้มข้นของสารที่เป็นอิออนบวกจะเท่ากับผลบวกของความเข้มข้นของสารที่เป็นอิออนลบ จะได้ว่า

$$[H_2OAc^+] + [BH^+] = [OAc^-] + [ClO_4^-]$$

$$[H_2OAc^+] = [OAc^-] + [ClO_4^-] - [BH^+] \quad (19)$$

จาก (18) $$K_S = [H_2OAc^+][OAc^-]$$

$$[OAc^-] = \frac{K_S}{[H_2OAc^+]} \quad (20)$$

จาก (17) $$K_B = \frac{[BH^+][OAc^-]}{C_B}$$

$$[BH^+] = \frac{K_B \cdot C_B}{[OAc^-]}$$

แทนค่าจาก (20) $$[BH^+] = \frac{K_B \cdot C_B [H_2OAc^+]}{K_S} \quad (21)$$

จาก (16) $$K_{BHClO_4} = \frac{[BH^+][ClO_4^-]}{C_{BHClO_4}}$$

$$[ClO_4^-] = \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{[BH^+]}$$

แทนค่าจาก (21) $$[ClO_4^-] = \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B} \cdot \frac{K_S}{[H_2OAc^+]} \quad (22)$$

แทนค่า (20), (21), (22) ลงใน (19) จะได้ว่า

$$[H_2OAc^+] = \frac{K_S}{[\quad]} + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} \cdot K_S}{K \quad C [H_2OAc^+]} - \frac{K_B \cdot C_B [H_2OAc^+]}{K}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เอา $[H_2OAc^+]$ คูณตลอด

$$[H_2OAc^+]^2 = K_S' + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} \cdot K_S}{K_B \cdot C_B} - \frac{K_B \cdot C_B [H_2OAc^+]^2}{K_S}$$

$$\left(1 + \frac{K_B \cdot C_B}{K_S}\right)[H_2OAc^+]^2 = K_S \left(1 + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B}\right)$$

$$[H_2OAc^+] = \sqrt{\frac{K_S \left(1 + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B}\right)}{1 + \frac{K_B \cdot C_B}{K_S}}} \quad (23)$$

สมการ (23) ใช้คำณวน pH เมื่อมีเบสจำนวนมากพอและสารละลายเป็นบัฟเฟอร์ กรณีใช้เบสอ่อนที่แตกตัวได้ดีพอสมควรใน Glacial HOAc ค่าของ $\frac{K_B \cdot C_B}{K_S} \gg 1$ จะได้ว่า

$$1 + \frac{K_B \cdot C_B}{K_S} = \frac{K_B \cdot C_B}{K_S}$$

$$[H_2OAc^+] = \sqrt{K_S^2 \frac{\left(K_B \cdot C_B + K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}\right)}{K_B^2 \cdot C_B^2}} \quad (24)$$

ในกรณีเป็นเบสอ่อนมากๆ $K_B \cdot C_B \ll 1$ จะได้ว่า

$$[H_2OAc^+] = \frac{K_S}{K_B \cdot C_B} \sqrt{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}} \quad (25)$$

ถ้าเป็นจุดกึ่งกลางของช่วงบัฟเฟอร์ $C_B = C_{BHClO_4} = C$ จะได้ว่า

$$[H_2OAc^+] = \frac{K_S}{K_B} \sqrt{\frac{K_{BHClO_4}}{C}} \quad (26)$$

จุดที่ 3. ที่จุดยุติ

$$B + HClO_4 \rightleftharpoons BHClO_4$$

$$K_f^{BHClO_4} = \frac{C_{BHClO_4}}{C_B \cdot C_{HClO_4}} \quad (27)$$

$K_f^{BHClO_4}$ = formation constant ของเกลือ $BHClO_4$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ถ้าแทนในรูปของค่า K_{HClO_4}, K_B และ K_S จะได้ว่า

$$K_f^{BHClO_4} = \frac{K_{HClO_4} \cdot K_B}{K_S \cdot K_{BHClO_4}} \quad (28)$$

(27) = (28), $\frac{C_{BHClO_4}}{C_B \cdot C_{HClO_4}} = \frac{K_{HClO_4} \cdot K_B}{K_S \cdot K_{BHClO_4}}$ (29)

ที่จุดยุติ $C_B = C_{HClO_4}$ แทนค่าลงใน (29)

$$K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} = \frac{K_{HClO_4} \cdot K_B \cdot C_B^2}{K_S} \quad (30)$$

แทนค่า (30) ลงใน (25)

$$\left[H_2OAc^+\right] = \frac{K_S}{K_B \cdot C_B} \sqrt{\frac{K_{HClO_4} \cdot K_B \cdot C_B^2}{K_S}}$$

$$\left[H_2OAc^+\right] = \sqrt{\frac{K_S \cdot K_{HClO_4}}{K_B}} \quad (31)$$

จุดที่ 4. เป็นจุดที่เลยจุดยุติ สารละลายจะประกอบด้วยเกลือ $BHClO_4$ และ $HClO_4$ ที่เหลือ

จาก (23) $$\left[H_2OAc^+\right] = \sqrt{\frac{K_S\left(1 + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B}\right)}{1 + \frac{K_B \cdot C_B}{K_S}}}$$

จาก (29) $$K_B \cdot C_B = \frac{C_{BHClO_4} \cdot K_{BHClO_4}}{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}} \cdot K_S \quad (32)$$

แทน (32) ลงใน (23)

$$\left[H_2OAc^+\right] = \sqrt{\frac{K_S\left(1 + \frac{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}}{K_S}\right)}{1 + \frac{C_{BHClO_4} \cdot K_{BHClO_4}}{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}}}}$$

$$\left[H_2OAc^+\right] = \sqrt{\frac{K_S + C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}\ C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}}{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4} + C_{BHClO_4} \cdot K_{BHClO_4}}}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จุดที่เลยจุดยุติค่าของ $C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4} \gg K_S$ จะได้ว่า

$$[H_2OAc^+] = \frac{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4}}{\sqrt{C_{HClO_4} \cdot K_{HClO_4} + C_{BHClO_4} \cdot K_{BHClO_4}}} \quad (33)$$

จากค่า $[H_2OAc^+]$ เราสามารถหา pH ที่จุดต่างๆที่เลยจุดยุติได้

<u>สิ่งสำคัญในการทำ Potentiometric Titration ในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ</u>

<u>ตัวทำละลาย</u> ดังได้กล่าวแล้วว่าตัวทำละลายแบ่งออกได้หลายชนิดซึ่งแต่ละชนิดจะมีผลต่อความเป็นกรดเบสของตัวถูกละลายไม่เหมือนกัน การเลือกตัวทำละลายเพื่อใช้ในการติเตรตจะต้องให้มี Leveling effect น้อยเพื่อจะทำให้ความชันของเคิร์ฟมากและชัดเจนสะดวกต่อการหาจุดยุติ โดยทั่วไปการเลือกตัวทำละลายไม่มีหลักที่แน่นอน แต่ควรคำนึงถึงสิ่งต่างๆต่อไปนี้

1. ในการติเตรตเบสอ่อนต้องเลือกตัวทำละลายที่เป็นเบสน้อยกว่าน้ำ ดังนั้นจึงควรใช้พวก Acidic Solvents หรือพวก Inert Solvents

2. ในการติเตรตกรดอ่อนต้องเลือกตัวทำละลายที่เป็นกรดน้อยกว่าน้ำซึ่งอาจใช้ได้ทั้งพวก Basic Amphiprotic Solvents และ Inert Solvents

3. Basic Amphiprotic Solvents ที่แก่มีความโน้มเอียงที่จะทำให้กรดอ่อนกลายเป็นกรดแก่ ทำให้ติเตรตได้ง่าย ในทำนองเดียวกัน Acidic Amphiprotic Solvents จะทำให้เบสอ่อนเป็นเบสแก่ เพราะฉนั้นถ้าเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมเราสามารถหาความแตกต่างของความแรงของกรดและเบสได้

4. Inert Solvents ไม่ปิดบังความแรงของกรดหรือเบสใดๆ จึงสามารถใช้เป็นตัวทำละลายในการติเตรตทั้งกรดและเบสได้และอาจใช้หาความแตกต่างของความแรงของกรดและเบสได้ กล่าวคือกรดหรือเบสที่แก่จะให้ pH break ของเคิร์ฟได้ชัดเจนกว่าพวกกรดหรือเบสที่อ่อนกว่า

5. ต้องเลือกตัวทำละลายที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของโปรตอนที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงมากๆเมื่อใกล้จุดยุติเมื่อค่าอื่นๆเท่ากันหมด ได้แก่พวกที่มีค่าคงที่การแตกตัวต่ำๆ

6. สารที่ต้องการติเตรตจะต้องละลายในตัวทำละลายได้ หรือเมื่อเติมติเตรนต์มากเกินพอลงไปสามารถติเตรตย้อนกลับได้

7. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการติเตรตจะต้องละลายในตัวทำละลายได้ ถ้าหากเป็นตะกอนควรมีลักษณะเป็นผลึกไม่เป็นตะกอนลักษณะคล้ายวุ้นและแข็งซึ่งจะก่อให้เกิดอุปสรรคในการหาจุดยุติ

8. ตัวทำละลายที่ใช้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาอื่นนอกเหนือจากปฏิกิริยาที่ต้องการ ซึ่งจะมีอุปสรรคต่อ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

9. ต้องเลือกตัวทำละลายที่มีราคาถูกและทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย ตัวทำละลายอินทรีย์ส่วนมากมีพิษ เวลาใช้ต้องระมัดระวังเป็นพิเศษ

ในบางกรณีการใช้ตัวทำละลายอาจใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดผสมกันเพื่อปรับปรุงความแก่อ่อนของกรดและเบส เช่นเติม Inert Solvents ลงไปในตัวทำละลายพวก Protogenic หรือ Protophilic Solvents Inert Solvents ที่เติมลงไปจะไปลด Amphiprotic Character ของตัวทำละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส ทำให้จุดยุติชัดเจนขึ้น

<u>ติแตรนต์</u> ในการติเตรตกรดเบสโดยวิธี Potentiometric Titration การเลือกติแตรนต์มีความสำคัญมาก กล่าวคือต้องเลือกให้เหมาะสมเช่นการติเตรตกรดอ่อนต้องเลือกติแตรนต์ที่เป็นเบสมากๆ แต่ถ้าติเตรตเบสอ่อนต้องเลือกติแตรนต์ที่เป็นกรด

ติแตรนต์ที่เป็นกรดมีหลายชนิดเช่น Methanetrisulfonic acid,Perchloric acid, Chloromethanetrisulfonic acid,Sulphuric acid,Hydrochloric acid ในการติเตรตส่วนใหญ่นิยมใช้ Perchloric acid เนื่องจากสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งหมดและมีเสถียรภาพดีในตัวทำละลายเหล่านั้น

ติแตรนต์ที่เป็นเบสมีหลายชนิดเช่น Alkali Metal Hydroxide เช่น KOH หรือ NaOH Alkali Metal Alkoxide เช่น CH_3ONa หรือ CH_3OK,Alkylammonium Hydroxide เช่น Tetraethylammonium Hydroxide(Et_4NOH) หรือ Tetrabutylammonium Hydroxide $(C_4H_9)_4NOH$(TBAH) การเลือกใช้ติแตรนต์เหล่านี้พิจารณาจากเสถียรภาพในตัวทำละลายต่างๆ

<u>การหาจุดยุติ</u> การติเตรตในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำสามารถหาจุดยุติได้เช่นเดียวกับการติเตรตในน้ำคือหาจากความสัมพันธ์ของค่า pH กับปริมาตรติแตรนต์ที่เติมลงไป การจัดเซลไฟฟ้าในการติเตรตมีลักษณะดังนี้

Ag | AgCl,HCl(0.1 M) ¦ Nonaqueous Solvents || Saturated Calomel Electro

glass membrane

Indicater Electrodes ส่วนใหญ่นิยมใช้ glass electrode ซึ่งจะตอบสนองความแตกต่างระหว่าง activity ของ Solvated proton ในสารละลายภายใน glass membrane และ activity ของ Solvated proton ในสารละลาย แต่เนื่องจากใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำสมดุลระหว่างสารละลายภายในกับภายนอก membrane จะเกิดได้ช้า การวัด pH จะไม่คงที่แน่นอน ซึ่งแก้ไขได้โดยการแช่ glass electrode ในตัวทำละลายที่ใช้ให้อิ่มตัวเสียก่อนประมาณ 1-2 วัน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จะทำให้สมดุลเกิดเร็ว pH ที่วัดได้ค่อนข้างจะคงที่ นอกจากจะใช้ glass electrode แล้วเรายังสามารถใช้พวกโลหะแทนได้เช่น Platinium,Gold,Bismuthและ Antimony แต่ต้องทำความสะอาดผิวของโลหะเสียก่อนโดยการนำไปแช่ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 50% ประมาณ 4-8 ชั่วโมง

Reference Electrodes ส่วนใหญ่นิยมใช้ Saturated Calomel แต่เนื่องจากสารละลายใน calomel มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เมื่อจุ่มลงในสารละลายที่ทำการติเตรตนั้นจะเกิด Liquid junction potential ขึ้นและค่านี้จะทำให้ pH ไม่คงที่ตลอดเวลา แก้ไขโดยการจุ่มอิเลคโตรดลงในสารละลายอิเลคโตรไลต์คือสารละลายอิ่มตัวของโปตัสเซียมคลอไรด์ในเมทานอลที่บรรจุภายในหลอดแก้วซึ่งปลายหลอดจะมีแผ่นแก้วพรุนเชื่อมอยู่เพื่อให้อิออนผ่านได้ นอกจาก Saturated Calomel แล้วเราอาจใช้ Ag|AgCl electrode หรือ Graphite electrode แทนก็ได้ กรณีแกรไฟต์อิเลคโตรดให้เปลี่ยนอิเลคโตรไลต์จากโปตัสเซียมคลอไรด์ให้เป็นคอปเปอร์(II)อะซีเตตแทน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved