



คม 211 เคมีวิเคราะห์ 1

Analytical Chemistry1

สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ภาคการศึกษาที่ 1 ปีการศึกษา 2560

คะแนน

คม 211 บรรยาย

- ❖ สอบกลางภาค (I) 30.33 % วัน-เวลา ตามประกาศของมหาวิทยาลัย
- ❖ กลางภาค (II) 33.33% (ขึ้นกับ อ.ผู้สอน) (อ.ดร.อนุกุล บุญเลิศ)
- ❖ สอบปลายภาค 33.34% (ขึ้นกับ อ.ผู้สอน) (ผศ.ดร.ศิริรัตน์ ไพศาลสุทธิชล)
- ❖ เกรด A, B+, B, C+, C, D+, D, F ($F < 35$) ช่วงคะแนนคิดตามหลักสถิติ

รู้จักกับ อ.ผู้สอน

Part 1

- บทนำเคมีวิเคราะห์
- การจัดการข้อมูล
- ความเข้มข้น
- สมดุลเคมี

อ.ดร. ธาณินทร์ แต่งกวารัมย์

สาขาวิชาเคมีประยุกต์/เคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เว็บไซต์ www.appliedchem.mju.ac.th

เว็บเพจ

http://www.appliedchem.mju.ac.th/wtms_webpageDetail.aspx?wID=1284

อ.ดร.ธานินทร์ แต่งกวารัมย์

ปรับปรุงข้อมูล : 4/8/2559 21:01:38 อ่าน : 159



Like Share

อ.ดร.ธานินทร์
Dr. Tanin Tang

อาจารย์ (พนักงาน

ตำแหน่งบริหาร

E-mail: tanin@

เพื่อความถูกต้องของฟอนท์ราชการ Th Sarabun New

ลงใน Windows/Fonts/ ก่อนเปิดไฟล์ pdf

Download ที่ <http://www.f0nt.com/release/th-sarabun-new/>



กำหนดการ Part 1 (อ.ดร.ธานีรินทร์)

- ❖ กลางภาค 1 สอบ 30.33 % วันเวลาตามประกาศของมหาวิทยาลัย
- ❖ คะแนนจากรายงาน 3 %
 - ทำรายงานจากเปเปอร์ในเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับสถิติทางเคมี (Statistics for chemists) ความคลาดเคลื่อน (error) หรือสมดุลเคมี (chemical equilibrium) คนละ 1 เปเปอร์ จาก www.sciencedirect.com, www.rsc.org, <http://pub.acs.org>
 - ส่งรายงานภายใน จ.-ศ. ที่ 24 - 28 ก.ค. 60 ก่อน 16.00 น. ในล็อกเกอร์ของ อ.ดร.ธานีรินทร์ แต่งกวารัมย์ หน้าห้อง 2310

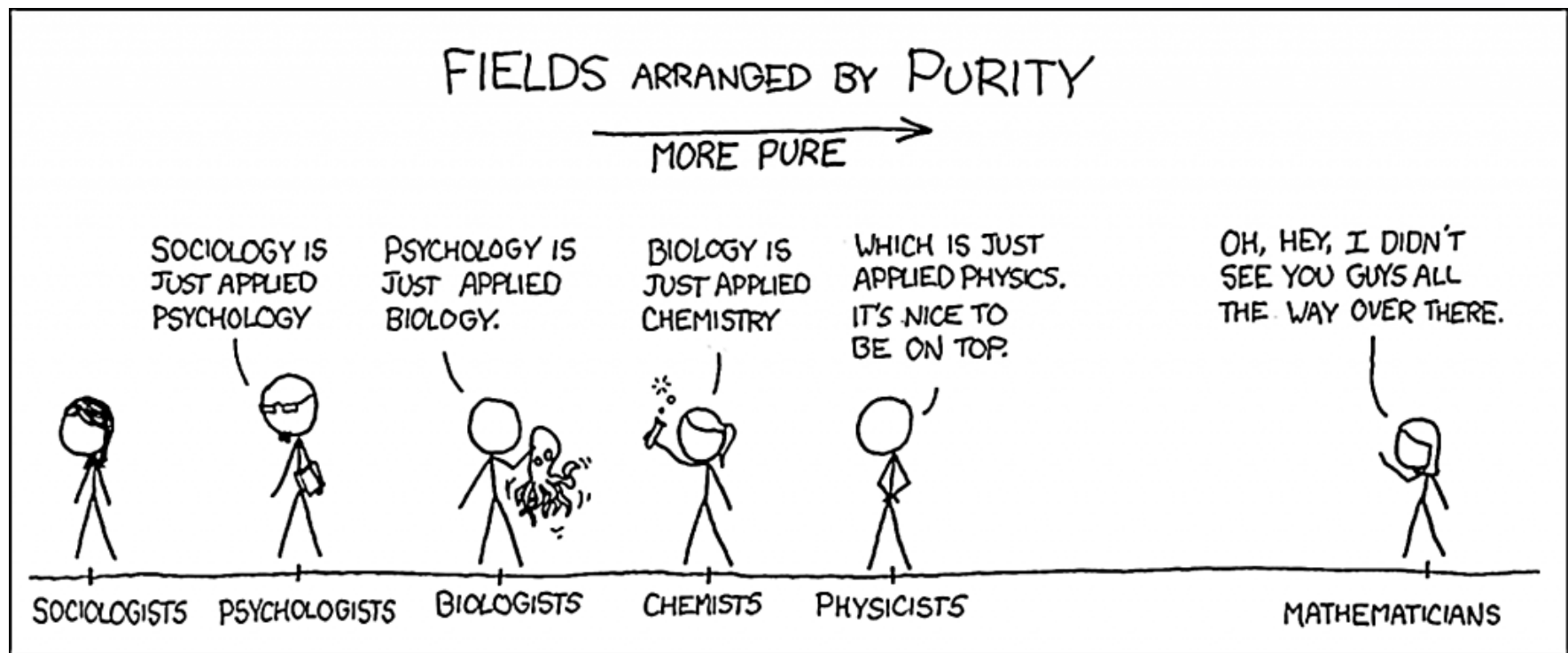
หนังสืออ่านประกอบ

- ❖ ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, เคมีวิเคราะห์, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2546.
- ❖ แม้น อมรลธิธิ และอมร เพชรสม, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2534.
- ❖ ชูติมา ศรีวิบูลย์, เคมีวิเคราะห์พื้นฐาน, รามคำแหง, กรุงเทพฯ, 2547.
- ❖ ธวัชชัย ศรีวิบูลย์, เคมีวิเคราะห์ 2, รามคำแหง, กรุงเทพฯ, 2535.
- ❖ D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 5th ed., Freeman, 1998.
- ❖ D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th ed., Thomson Brooks/Cole, 2004.

ลักษณะที่ต้องการของ นศ. เคมีวิเคราะห์

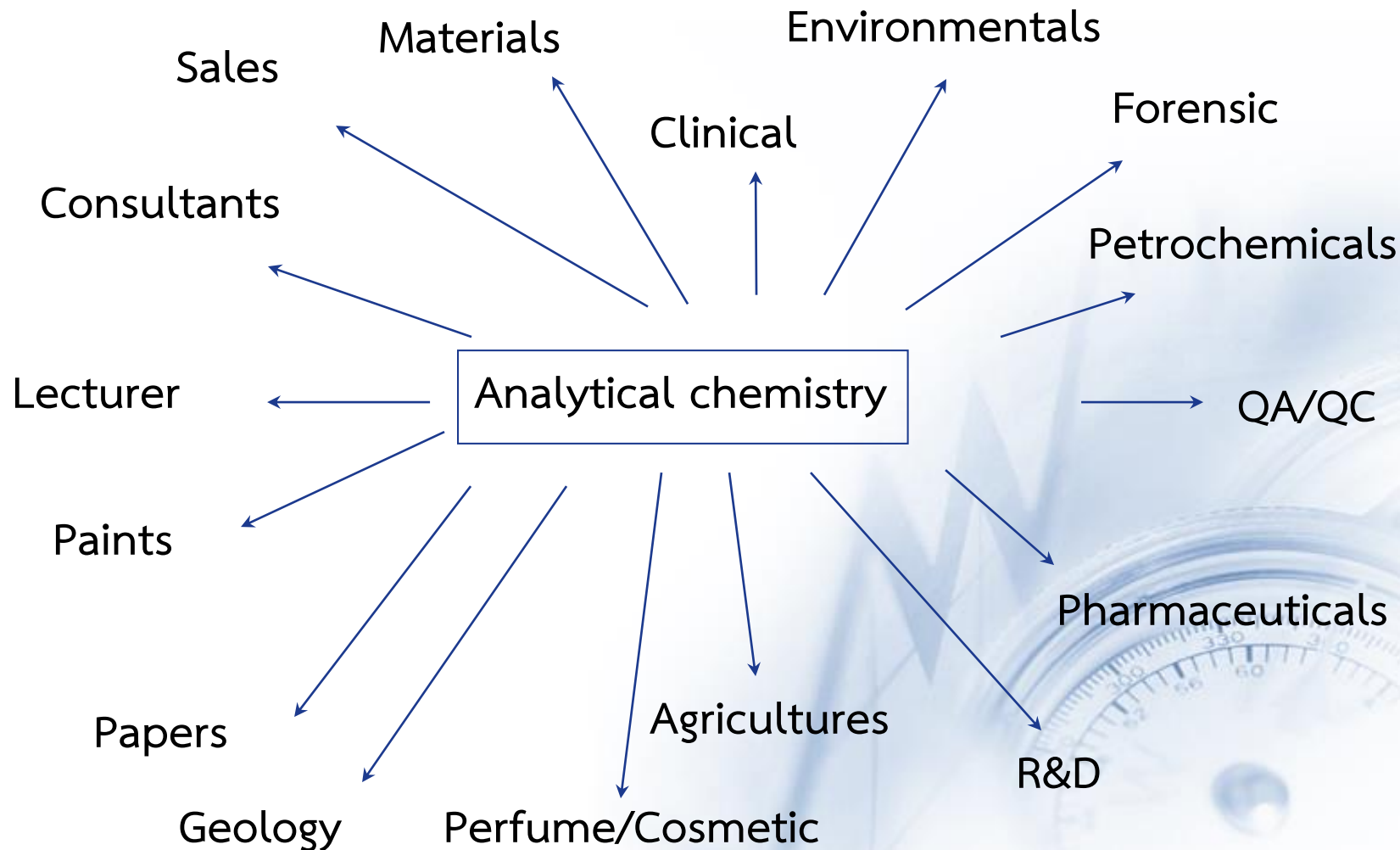
- สังเกต สงสัย มีเหตุมีผล
- อยากรู้ อยากเห็น ใฝ่รู้ และรู้รอบ
- เสาะแสวงข้อมูล สืบค้นข้อมูลจากอินเทอร์เน็ตได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น google.com, yahoo.com, sciencedirect.com, pub.acs.org, rsc.org
- อดทน อดกลั้น ตรงต่อเวลา
- ชอบคำนวณ สถิติ

Where are chemists?



<https://gehrcke.de/>

นักเคมีวิเคราะห์



❖ เคมีวิเคราะห์ คือ ?

เป็นวิชาแขนงหนึ่งทางเคมีที่ศึกษาเกี่ยวกับการวิเคราะห์ส่วนประกอบของสารทั้งแบบคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis)

Qualitative analysis คือการวิเคราะห์หาชนิดของสารเคมีในตัวอย่าง

Quantitative analysis คือการวิเคราะห์หาปริมาณของสารเคมีในตัวอย่าง

ตัวอย่างการวิเคราะห์สารเคมีที่ทำให้ปลาตาย ต้องทำการวิเคราะห์แบบคุณภาพวิเคราะห์ก่อนว่ามีสารเคมีอะไรที่เป็นสาเหตุทำให้ปลาตาย แล้วจึงทำการวิเคราะห์แบบปริมาณวิเคราะห์ว่าปริมาณของสารเคมีนั้นมีปริมาณเท่าไร

เคมีวิเคราะห์

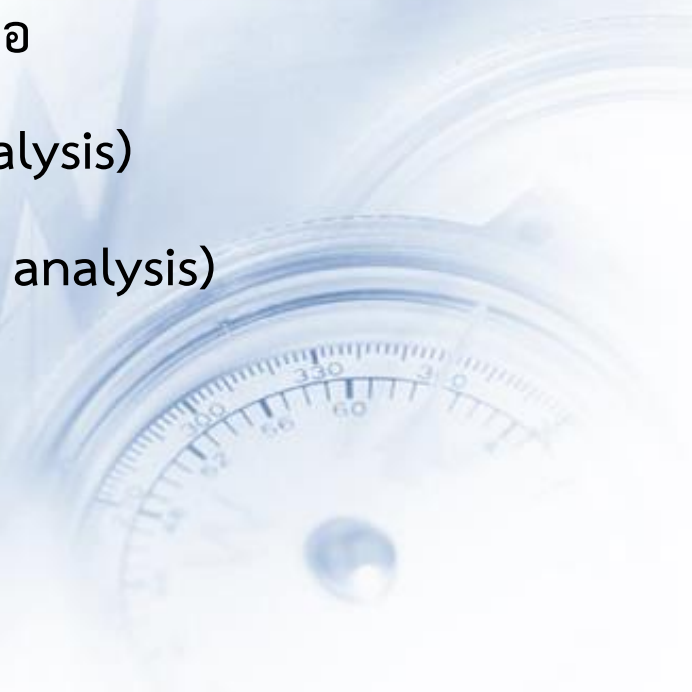
❖ การวิเคราะห์ทางเคมีแบ่งได้เป็น 2 แบบ

1. การวิเคราะห์แบบแผนเดิม (Classical or wet analysis) ได้แก่การวิเคราะห์โดยใช้การตวงวัดธรรมดาทางเคมี เช่นปิเปต บิวเรต กระจกตวง เครื่องชั่ง

การวิเคราะห์แบบแผนเดิมแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

(1) การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis)

(2) การวิเคราะห์แบบวัดปริมาตร (Volumetric analysis)



การวิเคราะห์ทางเคมี (ต่อ)

2. การวิเคราะห์โดยอุปกรณ์ (Instrumental analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือทันสมัย ซึ่งจะวัดสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารที่สนใจและเปลี่ยนให้เป็นปริมาณของสารได้

การวิเคราะห์โดยอุปกรณ์ได้แก่

(1) การใช้เทคนิคทางแสง (Photometry)

(2) เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

(3) เทคนิคการแยกและทำให้สารมีความเข้มข้นมากขึ้น Chromatography)

(4) เทคนิคการใช้รังสี

ขั้นตอนการวิเคราะห์ ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนหลัก

1. การเก็บตัวอย่าง (Sampling) เป็นขั้นตอนของการเก็บ และเคลื่อนย้ายสารตัวอย่างเพื่อให้สารตัวอย่างไม่สูญหายจนกว่าจะทำการวิเคราะห์ เช่นการเก็บตัวอย่างที่เป็นโลหะควรเก็บในขวดโพลีเอทิลีนแทนขวดแก้ว
2. การเลือกวิธีวิเคราะห์ (Method of analysis)
ปัจจัยที่เป็นองค์ประกอบในการตัดสินใจในการเลือกวิธีวิเคราะห์
 - ความแม่นยำ (Accuracy) จะต้องพยายามเลือกวิธีวิเคราะห์ให้ผลใกล้เคียงกับค่าจริง
 - ระดับความไว (Sensitivity) ระดับสัญญาณที่ตรวจวัดได้จากตัวอย่างควรมีค่าสูง

ปัจจัยที่เป็นองค์ประกอบในการตัดสินใจในการเลือกวิธีวิเคราะห์

- ความเลือกเฉพาะ (Selectivity) วิธีวิเคราะห์ที่มีความเลือกเฉพาะสูงจะปราศจากการรบกวนจากสารอื่น
- ความเร็วของการวิเคราะห์ (Speed) การวิเคราะห์ควรทำได้อย่างรวดเร็ว
- ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ (Cost) ควรมีราคาถูก
- การยอมรับในแง่กฎหมาย (Legality) ควรมีการใช้เครื่องมือที่ถูกต้องที่ระบุไว้ในมาตรฐานต่างๆ เช่น สมอ., อย., AOAC, ASTM

ขั้นตอนการวิเคราะห์ (ต่อ)

3. การขจัดสารรบกวนการวิเคราะห์ (Removing of interference)

- การแยก (separation)
- การตกตะกอน (precipitation)
- การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)
- การแยกโดยโครมาโทกราฟี (chromatography)
- การทำมาสคิง (Masking) การเปลี่ยนสารรบกวนให้เป็นสารอีกชนิดที่ไม่รบกวนการวิเคราะห์

4. การแปลความหมาย (Quantitation)

คือการนำสัญญาณที่ได้มาแปลเป็นปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์

5. การประเมินผลการวิเคราะห์ (Evaluation)

การประเมินความน่าเชื่อถือของการวิเคราะห์ ความเชื่อมั่นของการวิเคราะห์ต้องอาศัยความรู้ทางสถิติมาช่วย

2. การวิเคราะห์ข้อมูล

❖ เป็นการประเมินผลการวิเคราะห์โดยใช้หลักทางสถิติ ซึ่งได้แก่การสำรวจความคลาดเคลื่อน การวิเคราะห์ผลเพื่อปรับปรุงการวิเคราะห์ให้เกิดความแม่นยำ ตลอดจนการรายงานผลทดลอง

- การวิเคราะห์ความเที่ยงของวิธีทั้ง 2 วิธี
- การวิเคราะห์ความแม่นยำของวิธีทั้ง 2 วิธี
- การตัดข้อมูลทิ้ง



ความแม่นยำ (Accuracy)

คือค่าที่บอกถึงปริมาณที่แท้จริงของสารนั้น ถ้าการวัดมีค่าตรงกับค่าจริง ถือว่าการวัดนั้นมีความแม่นยำ

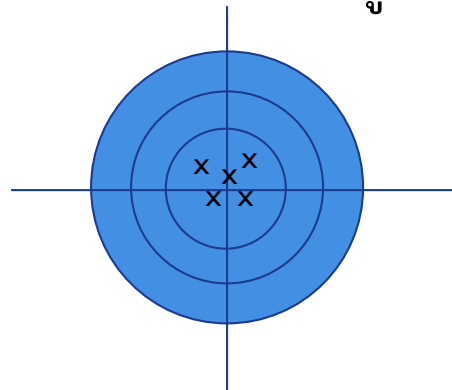
ความเที่ยง (Precision)

หมายถึงการทำซ้ำกันหลายๆ ครั้ง แล้วได้ผลที่ตรงกันทุกครั้ง

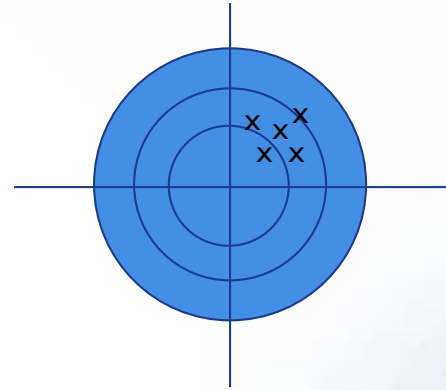


ความแม่นยำ (Accuracy ; A) vs. ความเที่ยง (Precision ; P)

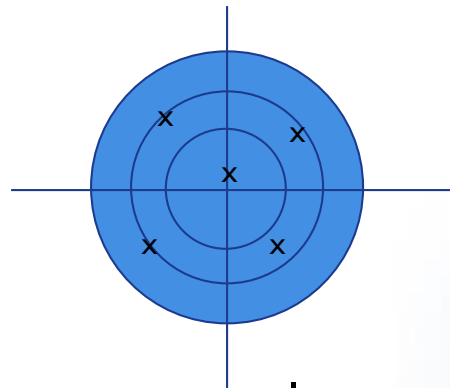
ถ้าเปรียบ เสร้เหมือนการยิงเป้า จะได้ดังรูป



A สูง P สูง



A ต่ำ P สูง



A สูง P ต่ำ



A ต่ำ P ต่ำ

x = ลูกปืนที่โดนเป้า

+ = จุดที่ต้องการยิงให้โดน
(ความแม่นยำ)

ในด้านการวิเคราะห์ต้องการ
เครื่องมือที่มีความเที่ยง
มากกว่าความแม่นยำ เพราะถ้า
ความเที่ยงสูง สามารถปรับ
เครื่องมือให้มีความแม่นยำได้ง่าย

ความคลาดเคลื่อน (Error)

- เป็นตัวเลขที่แสดงให้เห็นถึงความแม่นยำของการวัดมีมากน้อยแค่ไหน นิยมรายงาน 3 แบบคือ
- ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ $= x_i - \mu$
- เปอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อน $= \frac{(x - \mu)}{\mu} \times 100$
- เปอร์เซนต์ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ $\%RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$
(ในการรายงานผล $\%RSD$ ไม่ควรเกิน 10%)
- x_i = ค่าของการวิเคราะห์ที่ i , $\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ยของการวิเคราะห์
- μ = ค่าจริง

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

- ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของข้อมูล $x_1, x_2, \dots, x_N$ หาได้จาก

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_N - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

N = ครั้งที่ N ของการวิเคราะห์

$N-1$ = degree of freedom

ชนิดของความคลาดเคลื่อน

- แบ่งออกเป็น 2 ชนิด

- แบบความคุมได้ และแบบควบคุมไม่ได้

1. แบบควบคุมได้ (Determinate error) ทราบว่าเป็นความคลาดเคลื่อนที่มีผลไปทางบวกหรือลบ ความคลาดเคลื่อนแบบนี้สามารถแก้ไขได้ ความคลาดเคลื่อนชนิดนี้เกิดจากการอ่านมาตรวัดไม่ถูกต้อง การวิเคราะห์ที่ไม่ดำเนินการตามวิธีทดลอง

2. แบบควบคุมไม่ได้ (Indeterminate error) หรือเรียกว่า random error เป็นความคลาดเคลื่อนที่เปลี่ยนแปลงตลอดเวลา และเป็นไปได้ตามโอกาสของความน่าจะเป็น

ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ (Determinate error)

❖ เนื่องจากอุปกรณ์ (Instrumental error)

- เกิดจากการใช้เครื่องมือที่ไม่ได้ calibrate
- เกิดจากเครื่องมือที่ไม่ได้รักษามาตรฐาน เช่น ขาดความสะอาด

❖ เนื่องจากรีเอเจนต์ (Reagent error)

- เกิดจากการใช้รีเอเจนต์ที่มีความบริสุทธิ์ต่ำ



ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ (Determinate error) (ต่อ)

- ❖ เนื่องจากกระบวนการวิเคราะห์ (Method error)
 - ❖ - เช่นการวิเคราะห์โดยตกตะกอน จะเกิดความผิดพลาดขึ้นเนื่องจากตะกอนที่เกิดขึ้นไม่ได้เกิด 100%, การล้างตะกอนทำให้ตะกอนสูญหาย, การละลายของตะกอน, การใช้สารละลายที่น้อยกว่าการคำนวณทำให้ได้ตะกอนไม่หมด
- ❖ เนื่องจากผู้วิเคราะห์เอง (Personal error)
 - เกิดจากการขาดความระมัดระวัง ความรับผิดชอบของผู้วิเคราะห์ เช่นการตวงที่ผิดวิธี การอ่านบิวเรตที่ผิดวิธี ความเที่ยงธรรมในการบันทึกผล ความซื่อสัตย์ของผู้ทดลอง

ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้ (Determinate error) (ต่อ)

❖ ผลของความคลาดเคลื่อนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ 3 แบบ

- ซีสเต็มเมติก (Systematic error) เป็นความคลาดเคลื่อนที่มีผลไปทางเดียว คือไม่ไปทางบวกก็ไปทางลบ เกิดจากระบบที่ควบคุมได้ยากเช่นอุณหภูมิ อัตราการผสมสาร การคนสารละลาย
- แบบคงที่ (Constant error) เป็นความคลาดเคลื่อนที่คงที่ทุกการทดลองไม่ว่าจะเปลี่ยนปริมาณของสารตัวอย่างเป็นเท่าไรก็ตาม เกิดจากการใช้รีเอเจนต์ที่มีสารปนเปื้อน
- แบบแปรผัน (Proportional error) เป็นความคลาดเคลื่อนที่เป็นปฏิภาคกับปริมาณขององค์ประกอบของสารที่ต้องการวิเคราะห์ เกิดจากการมีสารตัวอย่างชนิดอื่นปนเปื้อน

การตรวจสอบความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมได้

- ❖ ทำการวิเคราะห์กับสารมาตรฐานที่ทราบค่า เพื่อปรับปรุงวิธีวิเคราะห์
- ❖ ทดสอบกับแบลงค์ (Blank determination) เป็นการหาความคลาดเคลื่อนอันเนื่องจากรีเอเจนต์และสภาพที่เกี่ยวข้อง
- ❖ การเปลี่ยนขนาดของสารตัวอย่าง จะทำให้ทราบความคลาดเคลื่อนว่าเป็นแบบแปรผันหรือแบบคงที่



ความคลาดเคลื่อนแบบควบคุมไม่ได้

- ❖ เกิดจากการผันแปรของวิธีการวิเคราะห์และมาตรวัดต่างๆ และอยู่เหนือการควบคุมของผู้วิเคราะห์ เช่นการอ่านอุณหภูมิของเทอร์โมมิเตอร์ที่มีสเกล 0.1°C แต่เราต้องการ 0.01°C ทำให้การอ่านไม่สามารถควบคุมได้
- ❖ การแก้ไขต้องใช้สถิติมาควบคุม เช่นการอ่านอุณหภูมิ ต้องให้ 100 คนมาอ่านแล้วพลอตกราฟระหว่างจำนวนคนที่อ่านได้ (y) และค่าอ่านได้ (x) ซึ่งเรียกรูปแบบนี้ว่า “นอร์มัลแอร์เรอะเคิร์ฟ” ค่าที่แท้จริงคือค่าที่มีคนอ่านได้มากที่สุด

ช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval) (ต่อ)

- ❖ ใช้ในการรายงานผลการทดลอง
- ❖ การรายงานผลการทดลอง ถ้าใช้จำนวนประชากร จะใช้

$$\mu = x \pm z\sigma$$

σ คือค่าเบี่ยงเบนของประชากร

ค่า z จะแปรผันตามเปอร์เซ็นต์ลิมิตของความเชื่อมั่น

ช่วงความเชื่อมั่นจะลดลง $(N)^{1/2}$ เท่าสำหรับค่าเฉลี่ยของการวัด N ครั้งและ

ใช้ค่าเฉลี่ย ($\bar{x}$) แทนค่าจากการวัด x

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

ช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval) (ต่อ)

- ❖ แต่ในความเป็นจริงการวัดจะไม่สามารถใช้จำนวนประชากรทั้งหมดได้ ดังนั้นจะใช้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (s) แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจริง (σ)

พร้อมกับเปลี่ยนจากการใช้ z มาเป็น t ซึ่งค่า t จะแปรผันตามจำนวนสมาชิกในแต่ละเซตของการวัด (N) ในตาราง t จะใช้ระดับชั้นของความเสรี ($N-1$) แทน N

ช่วงความเชื่อมั่นที่ลิมิตของความเชื่อมั่นหนึ่งๆ (confidence limit) โดยใช้ t หาได้จากสมการ (ยังคงใช้จำนวนตัวอย่างเป็น N)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

ช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval) (ต่อ)

- ❖ ตัวอย่าง การหาปริมาณเหล็กได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.12 และต้องการให้ได้ลิมิตของความเชื่อมั่น **95%** เพื่อให้ได้ค่าเฉลี่ยห่างจากค่าจริงที่ช่วง ± 0.04 จะต้องทำการวัดซ้ำๆ กันกี่ครั้ง (ให้ t ที่ **95%** ที่ระดับขั้นเสรีเท่ากับ $\infty = 1.96$)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$\mu - \bar{x} = \pm 0.04$$

$$\frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 0.04$$

$$\sqrt{N} = \frac{1.96}{0.04} \times 0.12 = 5.8 \approx 6$$

$$N = (6)^2 = 36$$

ตอบ ต้องทำการวัดซ้ำๆ กัน 36 ครั้ง

ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Degree of freedom	Factor for confidence interval, 95%t
1	12.7
2	4.30
3	3.18
4	2.78
5	2.57
6	2.45
7	2.36
8	2.31
9	2.26
10	2.23
11	2.20
12	2.18
13	2.16
14	2.14
∞	1.96

ตย. สารตัวอย่างเลือดเมื่อนำมาวิเคราะห์พบว่ามีเปอร์เซ็นต์แอลกอฮอล์เท่ากับ 0.084, 0.089 และ 0.079 ppm จงคำนวณหา 95% confidence limit ของค่าเฉลี่ย mean ตามเงื่อนไขดังนี้ (1) ไม่มีข้อมูลเกี่ยวกับความแน่นอนของการทดลอง และ (2) $s \approx \infty = 0.005\%$ ของแอลกอฮอล์

วิธีทำ (1)

$$\bar{x} = \left(\frac{0.084 + 0.089 + 0.079}{3} \right)$$
$$= 0.084$$
$$s = \sqrt{\frac{(0.084 - 0.084)^2 + (0.089 - 0.084)^2 + (0.079 - 0.084)^2}{3 - 1}}$$
$$= 0.0050$$

จากตาราง t ที่ 95% และระดับชั้นเสรี = 2 มีค่า $t = \pm 4.30$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}; \quad \mu = 0.084 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}}$$
$$= 0.084 \pm 0.012$$

(2) เมื่อ $\sigma = 0.005$
ที่ 95% confidence limit

$$\begin{aligned}\mu &= 0.084 \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \\ &= 0.084 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.006\end{aligned}$$

การตัดค่าที่สงสัยออก (Rejection of data)

- ❖ ใช้ตัดค่าที่ต่างจากกลุ่มมากๆ
- ❖ ใช้หลักสถิติ Q-test
- ❖ เรียงข้อมูลจากน้อยไปมากเป็น $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$
- ❖ $Q_{cal} > Q_{crit}$ ตัดค่าที่สงสัยทิ้งได้
- ❖ $Q_{cal} < Q_{crit}$ ตัดค่าที่สงสัยทิ้งไม่ได้

กรณีที่ค่าที่สงสัยเป็นค่าน้อยที่สุด

$$Q_{cal} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

กรณีที่ค่าที่สงสัยเป็นค่ามากที่สุด

$$Q_{cal} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

ค่า Q_{crit} ที่ 90% (Critical value for rejection quotient, Q)

จำนวนค่าที่วัด	Q_{crit} (90% confidence)
2	-
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

การตัดค่าที่สงสัยออก (Rejection of data)

ตย. การวัดปริมาณของปรอทในปลาชนิดหนึ่งได้ข้อมูล 5.12, 6.82, 6.12, 6.32, 6.32, 6.22 และ 6.02 ppm จงตัดข้อมูลที่สงสัยทิ้งโดยใช้ค่า Q_{crit} ที่ 90% CL

วิธีทำ เรียงข้อมูลจากน้อยไปมาก 5.12, 6.02, 6.12, 6.22, 6.32, 6.32, 6.82

ค่าต่ำสุดคือ 5.12 และค่าสูงสุด 6.82

ทดสอบค่าต่ำสุด 5.12

$$Q_{cal} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$
$$= \frac{6.02 - 5.12}{6.82 - 5.12} = 0.53$$

จากตารางค่า $Q_{crit}(n=7) = 0.51$

$Q_{cal} > Q_{crit}$ ตัดค่าที่สงสัยทิ้งได้ นั่นคือ 5.12 ppm ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงสุด 6.82

$$Q_{cal} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$
$$= \frac{6.82 - 6.32}{6.82 - 6.02} = 0.625$$

จากตารางค่า $Q_{crit}(n=6) = 0.56$

• $Q_{cal} > Q_{crit}$ ตัดค่าที่สงสัยทิ้งได้ นั่นคือ 6.82 ppm ตัดทิ้งได้

ทดสอบค่าสูงถัดมา 6.02

$$Q_{cal} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$
$$= \frac{6.12 - 6.02}{6.32 - 6.02} = 0.33$$

จากตารางค่า $Q_{crit}(n=5) = 0.64$

ถ้า $Q_{cal} < Q_{crit}$ ตัดค่าที่สงสัยทิ้งไม่ได้

นั่นคือ 6.02 ppm ตัดทิ้งไม่ได้

ค่าที่ใช้ได้คือ 6.02, 6.12, 6.22, 6.32, และ 6.32 ppm

Quiz

ในกระบวนการวิเคราะห์ทางเคมี ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนการวิเคราะห์ ได้แก่ 1. การเก็บตัวอย่าง 2. การเลือกวิธีวิเคราะห์ 3. การขจัดสารบกวน 4. การแปลความหมายข้อมูล และ 5. การประเมินผลการวิเคราะห์ นักศึกษาคิดว่าขั้นตอนใดสำคัญที่สุด อธิบาย

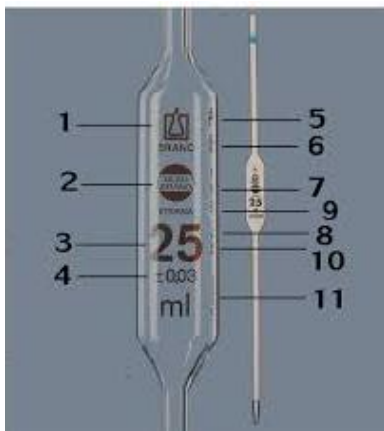


ตัวเลขนัยสำคัญ (Significant figure)

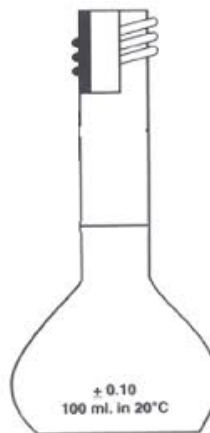
- ❖ บอกถึงความเที่ยงตรงของการวัด
- ❖ ประกอบด้วยตัวเลขทุกตัวที่แสดงความแน่นอน (certainty) และความไม่แน่นอน (uncertainty)
- ❖ ถ้าไม่ระบุความไม่แน่นอนกำกับไว้ท้ายตัวเลข ถือว่ามีความไม่แน่นอนเท่ากับ ± 1 ของตัวเลขสุดท้าย เช่น NaCl หนัก 33.07 กรัม จะถือว่าปริมาณของ NaCl มีค่าอยู่ระหว่าง 33.06 และ 33.08 กรัม
- ❖ ถ้ามีเลขความไม่แน่นอนกำกับไว้ เช่น NaCl หนัก 33.07 ± 0.04 กรัม หมายความว่า NaCl อยู่ระหว่าง 33.03 และ 33.11 กรัม

ตัวเลขนัยสำคัญ (Significant figure)

- ❖ การรายงานตัวเลขของปริมาตรจากเครื่องมือและเครื่องแก้ว
- ❖ให้อ่านที่เลขนัยสำคัญของเครื่องมือซึ่งมีบวกลบไว้ หากไม่มีให้ ± 1 ของตัวเลขสุดท้าย



ปิเปตมีความไม่แน่นอน ± 0.03 mL
 ปริมาตรมีความคลาดเคลื่อนในช่วง
 24.97 – 25.03 mL ตามหลักนัยสำคัญ
 หากรายงานเป็น 25.00 mL จะถูกต้อง ✓
 หากรายงานเป็น 25.0 mL จะผิด ✗
 หากรายงานเป็น 25.000 mL จะผิด ✗



ขวดวัดปริมาตรมีความไม่แน่นอน ± 0.10 mL
 ปริมาตรมีความคลาดเคลื่อนในช่วง
 99.90 – 100.10 mL ตามหลักนัยสำคัญ
 หากรายงานเป็น 100.00 mL จะถูกต้อง ✓
 หากรายงานเป็น 100.0 mL จะผิด ✗
 หากรายงานเป็น 100.000 mL จะผิด ✗



เครื่องชั่งมีความไม่แน่นอน ± 0.0001 g
 หากชั่งน้ำหนักได้ 1.0000 g
 จะมีความคลาดเคลื่อนในช่วง
 0.9999 – 1.0001 g ตามหลักนัยสำคัญ
 หากรายงานเป็น 0.0000 g จะถูกต้อง ✓
 หากรายงานเป็น 0.000 g จะผิด ✗
 หากรายงานเป็น 0.00000 g จะผิด ✗

ภาพประกอบจาก gooogle.com

หลักการนับเลขนัยสำคัญ

❖ ตัวเลขศูนย์ถือว่าเป็นเลขนัยสำคัญ ยกเว้นเลขศูนย์ที่นำหน้าตัวเลขทั้งหมด

358 มีเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

0.0003582 มีเลขนัยสำคัญ 4 ตัว

305.9 มีเลขนัยสำคัญ 4 ตัว

305.80 มีเลขนัยสำคัญ 5 ตัว

0.00305800 มีเลขนัยสำคัญ 6 ตัว

❖ เลขยกกำลังให้นับดังนี้

4×10^3 มีเลขนัยสำคัญ 1 ตัว

4.02×10^3 มีเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

4.00×10^3 มีเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

แบบของความไม่แน่นอน

- ❖ ความไม่แน่นอนแบบสัมบูรณ์ (absolute uncertainty) คือความไม่แน่นอนที่ได้จากตัวเลขสุดท้ายของข้อมูล บวกหรือลบ ด้วยเลข 1 เช่นการวัดปริมาตรได้ 20.05 ลบ.ซม. มีความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ = ± 0.01 ลบ.ซม.
- ❖ ความไม่แน่นอนแบบสัมพัทธ์ (relative uncertainty) ค่าความไม่แน่นอนสัมบูรณ์หารด้วยตัวเลขของความแน่นอน ปกตินิยมบอกเป็นเปอร์เซ็นต์โดยคูณด้วย 100 จากตัวอย่างข้างต้นมีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เท่ากับ

$$= \pm \frac{0.01}{20.05}$$

$$\text{หรือเป็นเปอร์เซ็นต์} = \pm \frac{0.01}{20.05} \times 100 = 0.05\%$$

การปัดตัวเลขนัยสำคัญ

- ❖ ตัวเลขตามหลังเลขนัยสำคัญตัวสุดท้ายมากกว่า 5 ให้ปัดขึ้น ถ้าน้อยกว่า 5 ให้ตัดทิ้ง เช่น 9.47 ปัดเป็น 9.5 แต่ 5.23 ตัดทิ้งเป็น 5.2
- ❖ ตัวเลขตามหลังตัวเลขนัยสำคัญตัวสุดท้ายเป็นเลข 5
 - ถ้าเป็นเลขคู่หรือ 0 ให้ปัดเลข 5 ที่ตามทิ้ง เช่น 8.650 หรือ 8.65 ปัดเป็น 8.6 7.805 หรือ 7.8050 ปัดเป็น 7.80
 - ถ้าเป็นเลขคี่ให้ปัด 5 ที่ตามทิ้ง แล้วบวกตัวเลขตัวสุดท้ายให้มีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิมด้วย 1 เช่น 72.35 หรือ 72.350 ปัดเป็น 72.4
- ❖ ตัวเลขที่ตามหลังเลขนัยสำคัญตัวสุดท้ายเป็นเลข 5 และมีตัวเลขตามหลังเลข 5 ไม่ว่าเป็นเลขอะไรก็ตาม (ยกเว้น 0) เมื่อปัดเลข 5 ทิ้งแล้วจะต้องเปลี่ยนเลขนัยสำคัญให้มีค่าเพิ่มขึ้น 1 เสมอ เช่น 1.2453 หรือ 1.2456 ปัดเป็น 1.25

การคำนวณเลขนัยสำคัญ

- ❖ การบวกและลบ ให้คงเหลือจำนวนเลขหลังทศนิยมไว้ให้เท่ากับจำนวนเลขที่อยู่หลังทศนิยมที่มีจำนวนน้อยที่สุด เช่น

$$20.2 + 3.024 + 0.31 = 23.534 \text{ ปัดเป็น } 23.5$$

$$523.341 - 29.63 = 493.711 \text{ ปัดเป็น } 493.71$$

- ❖ การคูณและหาร จำนวนตัวเลขที่มีจำนวนเลขนัยสำคัญน้อยที่สุดจะเป็นตัวกำหนดจำนวนตัวเลขนัยสำคัญของผลลัพธ์

$$\text{เช่น } 21.1 \times 0.029 \times 83.2 = 50.91008 \text{ ปัดเป็น } 51$$

$$291 \times 272 / 0.086 = 920,372 \text{ ปัดเป็น } 9.2 \times 10^5$$

การคำนวณเลขนัยสำคัญ

❖ ลอการิทึม (logarithms) และแอนทิลอการิทึม (antilogarithms) ให้ถือว่าแมนทิสสะ เป็นตัวเลขแสดงนัยสำคัญ

เช่น $\text{Log } 122 = 2.086$ ให้นับว่ามีเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

แคริกเตอริสติก แมนทิสสะ

ตย. จงหา pH ของ HCl เข้มข้น 2.0×10^{-3} M ตอบโดยแสดงเลขนัยสำคัญ

วิธีทำ $\text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-3}) = 2.70$

เลขนัยสำคัญคือ .70 ส่วนเลข 2 ไม่ใช่ เลขนัยสำคัญ

ตอบ $\text{pH} = 2.70$

การทดสอบวิธีวิเคราะห์สองวิธีให้ผลแตกต่างกันหรือไม่

ใช้ในกรณีที่ต้องการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ใหม่ๆ ว่ามีความแม่นยำและความเที่ยงมากน้อยแค่ไหน โดยนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานอื่น

❖ เปรียบเทียบความคลาดเคลื่อน ใช้ F-test

❖ เปรียบเทียบค่าความถูกต้อง ใช้ t-test

หลักการจำ

F = Error = คลาดเคลื่อน = F-test

T = True = ถูกต้อง = T-test



การทดสอบแบบ F-Test

❖ เป็นการทดสอบว่าแวนเรียนซจาก 2 วิธีวิเคราะห์ว่าแตกต่างกันหรือไม่

สูตร $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ โดยที่ $s_1^2 > s_2^2$

เมื่อ s_1^2 คือ แวนเรียนซ ของผลการทดลองโดยวิธีที่ 1

s_2^2 คือ แวนเรียนซ ของผลการทดลองโดยวิธีที่ 2

ระดับชั้นความเสรี จะถูกใช้ในตาราง F

v_1 คือ ระดับชั้นความเสรี ของการวิเคราะห์โดยวิธีที่ 1 = $N_1 - 1$

v_2 คือ ระดับชั้นความเสรี ของการวิเคราะห์โดยวิธีที่ 2 = $N_2 - 1$

ถ้า $F_{cal} > F_{crit}$ แสดงว่าแวนเรียนซของ 2 วิธีแตกต่างกัน

ถ้า $F_{cal} < F_{crit}$ แสดงว่าแวนเรียนซของ 2 วิธีไม่แตกต่างกัน

ตาราง F_{crit} ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

$v_1 = n_1 - 1$ $v_2 = n_2 - 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	19	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785
4	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	5.786	5.409	5.192	5.05	4.95	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.06
7	4.737	4.347	4.12	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.5	3.438	3.388	3.347
9	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.23	3.179	3.137
10	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.02	2.978

การทดสอบแบบ F -Test (ต่อ)

❖ ในการวิเคราะห์หาคลอไรด์ในน้ำด้วยวิธีวิเคราะห์ 2 วิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกัน จงวิเคราะห์ว่าแวลเรียนซของทั้งสองวิธีแตกต่างกันหรือไม่

วิธีที่ 1 (mg/dm^3)

229, 225, 223, 231, 230, 226 และ 227

วิธีที่ 2 (mg/dm^3)

227, 225, 231, 229, 230 และ 228

การทดสอบแบบ F -Test (ต่อ)

วิธีทำ

หาค่าเฉลี่ย (mean) และ ความแปรปรวน (s^2) ของวิธีที่ 1

$$\bar{x} = \left(\frac{229 + 225 + 223 + 231 + 230 + 226 + 227}{7} \right)$$

$$= \frac{1591}{7}$$

$$= 227$$

$$s = \sqrt{\frac{(229 - 227)^2 + (225 - 227)^2 + (223 - 227)^2 + (231 - 227)^2 + (230 - 227)^2 + (226 - 227)^2 + (227 - 227)^2}{(7 - 1)}}$$

$$s = \sqrt{\frac{50}{6}}$$

$$s^2 = \frac{50}{6}$$

$$= 8.3$$

การทดสอบแบบ F-Test (ต่อ)

❖ วิธีทำ

❖ หาค่าเฉลี่ย (mean) และ ความแปรปรวน (s^2) ของวิธีที่ 2

$$\bar{x} = \left(\frac{227 + 225 + 231 + 229 + 230 + 228}{6} \right)$$

$$= \frac{1370}{6}$$

$$= 228$$

$$s = \sqrt{\frac{(227 - 228)^2 + (225 - 228)^2 + (231 - 228)^2 + (229 - 228)^2 + (230 - 228)^2 + (228 - 228)^2}{(6 - 1)}}$$

$$s = \sqrt{\frac{24}{5}}$$

$$s^2 = \frac{24}{5}$$
$$= 4.8$$

การทดสอบแบบ F-Test (ต่อ)

$$F = \frac{8.3}{4.8} \\ = 1.73$$

❖ เปิดตาราง F ที่ $v_1=6$, $v_2=5$ ที่ 95% จะได้ $F_{crit}=4.95$

ถ้า $F_{cal} < F_{crit}$ แสดงว่าแวนเรียนซของ 2 วิธีไม่แตกต่างกัน

เราได้ $F_{cal} = 1.73$ และ $F_{crit} = 4.95$

ตอบ แวนเรียนซที่ได้จากทั้งสองวิธี ไม่แตกต่างกัน อย่างมีนัยสำคัญ

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

- ❖ เป็นการเปรียบเทียบผลการทดลองของ 2 วิธี
- ❖ เป็นการเปรียบเทียบเพื่อวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธีวิเคราะห์ที่ต้องการทดสอบ (test method) กับวิธีวิเคราะห์ที่ยอมรับอยู่แล้ว (accepted method)
- ❖ ถ้า $t_{cal} > t_{crit}$ แสดงว่าผลการทดลองทั้งสองวิธีต่างกัน
- ❖ ถ้า $t_{cal} < t_{crit}$ แสดงว่าผลการทดลองทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกัน
- ❖ มีทั้งหมด 3 วิธีคือ
 1. ทราบค่าผลการวิเคราะห์ที่เป็นที่ยอมรับของสารตัวอย่างอยู่แล้ว
 2. โดยทำการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างชนิดเดียว
 3. โดยทำการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างหลายชนิด

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

- ❖ 1. ทราบค่าผลการวิเคราะห์ที่เป็นที่ยอมรับของสารตัวอย่างอยู่แล้ว
- ตัวอย่าง การปรับปรุงวิธีวิเคราะห์หาตะกั่วในเส้นผม โดยการสลายให้เป็นสารละลายของ Pb^{2+} แล้วหาปริมาณด้วย AA spectrophotometry ในการทดสอบความเป็นไปได้ที่วิธีวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถใช้ในการวิเคราะห์ตะกั่วในเส้นผมได้หรือไม่นั้น ท่านได้รับสารตัวอย่างที่เป็นที่ยอมรับจากสภาวิจัยแห่งชาติและผลของการวิเคราะห์สารตัวอย่างนี้โดยวิธีวิเคราะห์มาตรฐานที่เป็นที่ยอมรับและระบุค่าเท่ากับ 10.9 ppm ถ้าท่านนำสารตัวอย่างเดียวกันนี้มาทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีวิเคราะห์ที่ท่านปรับปรุง โดยทำการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 11.8 ppm และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็น ± 0.7 ppm วิธีวิเคราะห์ของท่านให้ค่าที่ถูกต้องในเชิงสถิติที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95% หรือไม่

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

วิธีทำ หา t_{cal} จากสูตร $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$

$$\begin{aligned}\pm t &= (\bar{x} - \mu) \times \frac{\sqrt{N}}{s} \\ &= (11.8 - 10.9) \times \frac{\sqrt{5}}{0.7} \\ &= 2.9\end{aligned}$$

การทดลอง 5 ครั้ง ค่าระดับชั้นความเสรี = $5 - 1 = 4$ จากตาราง t (หน้า 29)

ได้ค่า t_{crit} ที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95% มีค่า 2.776

■ ดังนั้น $t_{cal} > t_{crit}$ แสดงว่าผลการทดลองทั้งสองวิธีต่างกัน

ตอบ วิธีวิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐานที่สภาวิจัยทำแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ
จากวิธีที่ท่านปรับปรุง

การทดสอบแบบ F-Test (ต่อ)

❖ 2. โดยทำการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างชนิดเดียว

เป็นการทดสอบที่ใช้วิธีวิเคราะห์แรกเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ต้องการทดสอบกับวิธีที่สองเป็นวิธีวิเคราะห์มาตรฐานที่เป็นที่ยอมรับ

$$\text{สูตร } \pm t = \left(\frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_p} \right) \times \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum [(x_i)_1 - \bar{X}_1]^2 + \sum [(x_i)_2 - \bar{X}_2]^2 + \dots + \sum [(x_i)_k - \bar{X}_k]^2}{N - k}}$$

$\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k$ เป็นค่าเฉลี่ยแต่ละเซตของการวัด (มีทั้งหมด k เซต)

$(x_i)_1, (x_i)_2, \dots, (x_i)_k$ เป็นค่าที่วัดได้แต่ละครั้งในแต่ละเซต

N เป็นจำนวนครั้งของการวัดทั้งหมดใน k เซต, $N = N_1 + N_2 + \dots + N_k$

N-k เป็นระดับชั้นความเสรี (degree of freedom), $N-k = (N_1-1) + \dots + (N_k-1)$

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

ตัวอย่าง ในการหาปริมาณของคลอไรด์ด้วยวิธีการวิเคราะห์สองแบบคือ วิธีหาปริมาณโดยน้ำหนักและหาปริมาณโดยการไทเทรตแบบตกตะกอน ผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกันมีดังนี้

วิธีหาปริมาณโดยน้ำหนัก (ppm)	วิธีหาปริมาณโดยการไทเทรต (ppm)
20.10	18.89
20.40	19.20
18.75	19.74
19.25	19.40
19.50	19.02
	19.85

จงหาว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองแบบจะมีความเที่ยงและความแม่นยำแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

การทดสอบแบบ t -Test (ต่อ)

วิธีทำ

$(x_i)_1$	$(x_i)_1 - \bar{x}_1$	$[(x_i)_1 - \bar{x}_1]^2$	$(x_i)_2$	$(x_i)_2 - \bar{x}_2$	$[(x_i)_2 - \bar{x}_2]^2$
20.10	0.46	0.212	18.89	-0.40	0.160
20.40	0.76	0.578	19.20	-0.09	0.081
18.75	-0.89	0.792	19.74	0.45	0.202
19.25	-0.39	0.152	19.40	0.11	0.012
19.50	-0.14	0.020	19.20	-0.09	0.081
19.85	0.21	0.044			
Sum = 117.85		1.798	96.43		0.536

การทดสอบแบบ t -Test (ต่อ)

$$\bar{x}_1 = \frac{117.85}{6} = 19.64 \text{ ppm} \quad \bar{x}_2 = \frac{96.43}{5} = 19.29 \text{ ppm}$$

$$s_1^2 = \frac{1.798}{6-1} = 0.360 \quad s_2^2 = \frac{0.536}{5-1} = 0.134$$

$$F_{\text{cal}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0.360}{0.134} = 2.69$$

เปิดตาราง F_{crit} ที่ $v_1 = 5, v_2 = 4$ ได้ค่า $F_{\text{crit}} = 6.26$

$F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$ แสดงว่าความเที่ยงของทั้ง 2 วิธีไม่แตกต่างกัน

การทดสอบแบบ F-Test (ต่อ)

$$\begin{aligned}
 s_p &= \sqrt{\frac{\sum[(x_1)_i - \bar{x}_1]^2 + \sum[(x_2)_i - \bar{x}_2]^2}{N_1 + N_2 - k}} \\
 &= \sqrt{\frac{1.798 + 0.536}{6 + 5 - 2}} \\
 &= 0.509
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \pm t &= \left(\frac{19.64 - 19.29}{0.509} \right) \times \sqrt{\frac{6 \times 5}{6 + 5}} \\
 &= 1.13
 \end{aligned}$$

เปิดตาราง t_{crit} ที่ ระดับชั้นความเสรี = 9 ได้ค่า $t_{crit} = 2.262$

$t_{cal} < t_{crit}$ แสดงว่าความแม่นยำของทั้ง 2 ไม่แตกต่างกัน

ตอบ ทั้งค่าความเที่ยงและความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95%

การทดสอบแบบ F-Test (ต่อ)

❖ 3. โดยทำการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างหลายชนิด (pair-t-test)

เป็นการทดสอบที่วิธีวิเคราะห์แรกต้องทดสอบควบคู่กันไปกับวิธีวิเคราะห์ที่เป็นมาตรฐานกับสารตัวอย่างแต่ละสาร วิธีละหนึ่งครั้งซึ่งแต่ละสารตัวอย่างจะมีองค์ประกอบแตกต่างกันไป

$$t = \left(\frac{\bar{D}}{s_d} \right) \times \sqrt{N}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

D_i = ความแตกต่างของผลการทดลองโดยวิธีวิเคราะห์ทั้งสองต่อสารตัวอย่างแต่ละสาร

$\bar{D}$ = ค่าเฉลี่ยของ D_i

N = จำนวนสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

ตัวอย่าง ในการวิเคราะห์หาปริมาณของฟอสเฟตในน้ำตัวอย่าง 6 แหล่งด้วยวิธีวิเคราะห์ 2 วิธี ซึ่งวิธีหนึ่งเป็นวิธีมาตรฐานและอีกวิธีหนึ่งเป็นวิธีปรับปรุงใหม่ ผลของการวัดทั้งสองวิธีดังต่อไปนี้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

สารตัวอย่าง	วิธีปรับปรุงใหม่ (ppm)	วิธีมาตรฐาน (ppm)
A	9.5	8.9
B	12.3	12.8
C	11.3	11.7
D	10.8	10.2
E	11.2	11.0
F	14.8	15.1

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

สาร ตัวอย่าง	วิธีปรับปรุง ใหม่	วิธี มาตรฐาน	D_i	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$
A	9.5	8.9	0.60	0.57	0.32
B	12.3	12.8	-0.50	-0.53	0.28
C	11.3	11.7	-0.40	-0.43	0.19
D	10.8	10.2	0.60	0.57	0.32
E	11.2	11.0	0.20	0.17	0.03
F	14.8	15.1	-0.30	-0.33	0.11
		Sum =	0.20		1.25

การทดสอบแบบ t-Test (ต่อ)

$$\bar{D} = \frac{0.2}{6} = 0.033$$

$$s_d = \sqrt{\frac{1.25}{6-1}} = 0.50$$

$$t = \frac{0.033}{0.50} \times \sqrt{6} \\ = 0.16$$

เปิดตาราง t_{crit} ที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95% ระดับชั้นความเสรี = 5 ได้ $t_{crit} = 2.57$

ถ้า $t_{cal} < t_{crit}$ แสดงว่าผลการทดลองทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกัน

ตอบ ผลการวัดทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

Quiz

- ❖ ในการหาปริมาณของแคลเซียม ทำการทดลองด้วยวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธีกับสารตัวอย่างชนิดเดียวกัน คือ Atomic absorption spectrophotometry (AAS) และ UV-Vis ให้ผลดังนี้
- ❖ วิธี AAS (mg/dm^3) 20.50, 20.85 และ 20.94
- ❖ วิธี UV-Vis (mg/dm^3) 20.40, 20.02 และ 19.78
- ❖ จงหาว่าทั้ง 2 วิธี
 1. ความคลาดเคลื่อนแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95% หรือไม่
 2. มีความถูกต้องแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95% หรือไม่

3. หน่วยทางเคมี (chemical units)

❖ หน่วยน้ำหนัก

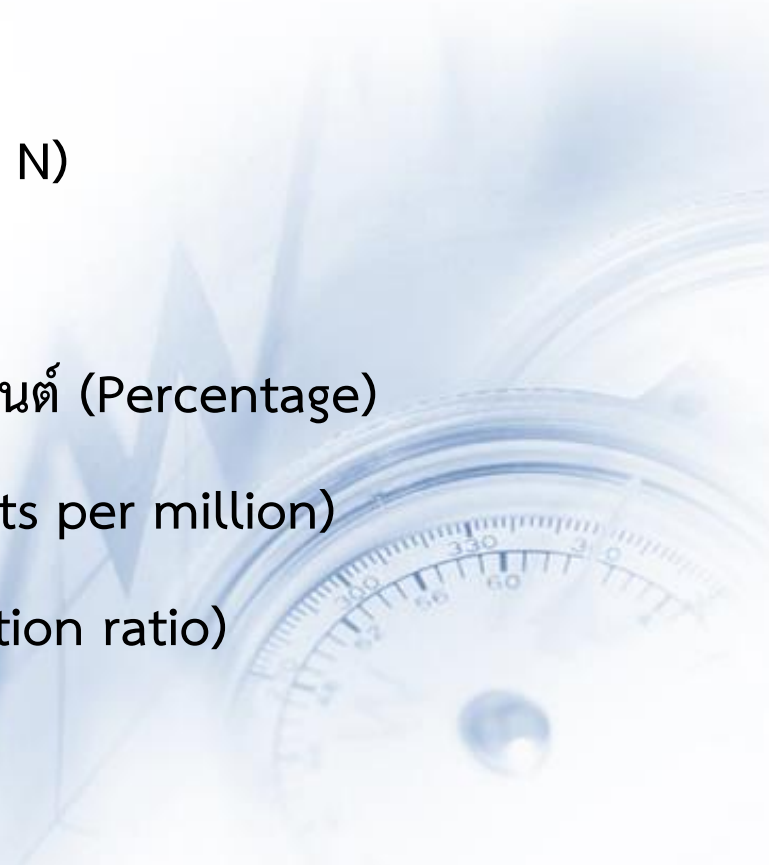
1. น้ำหนักอะตอม (atomic weight)
2. กรัมอะตอม (a gram atomic weight)
3. น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight)
4. กรัมโมเลกุล (A gram molecular weight)
5. น้ำหนักสูตร (Formula weight)
6. กรัมน้ำหนักสูตร (A gram formula weight)
7. น้ำหนักสมมูล (equivalent weight)
8. กรัมสมมูล (A gram equivalent weight)

หน่วยปริมาตร

1. ลิตร (liter)
2. มิลลิลิตร (milliliter)



หน่วยความเข้มข้น

1. โมลาริตี (Molarity, M)
 2. ฟอर्मลิตี (Formality, F)
 3. โมแลลิตี (Molality, m)
 4. นอร์แมลิตี (Normality, N)
 5. ไตเตอร์ (Titer, T)
 6. ความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ (Percentage)
 7. จำนวนส่วนในล้าน (Parts per million)
 8. อัตราส่วนเจือจาง (Dilution ratio)
- 

หน่วยน้ำหนัก

❖ เป็นหน่วยที่ได้จากอัตราส่วนของน้ำหนักของสารต่อน้ำหนักอะตอมหรือน้ำหนักโมเลกุลหรือน้ำหนักสูตร

❖ 1. น้ำหนักอะตอม (atomic weight)

หมายถึงน้ำหนักของธาตุต่างๆ ที่มีจำนวนอะตอมเท่ากับ 6.02×10^{23} อะตอมแล้วนำมาซึ่ง จะได้น้ำหนักที่เรียกว่าน้ำหนักอะตอม

เช่น Na จำนวน 6.02×10^{23} อะตอม มีน้ำหนัก 23 กรัมอะตอม

O จำนวน 6.02×10^{23} อะตอม มีน้ำหนัก 16 กรัมอะตอม

Cl จำนวน 6.02×10^{23} อะตอม มีน้ำหนัก 35.5 กรัมอะตอม

6.02×10^{23} คือค่าอโวกราโด (Avogadro's number)

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 2. กรัมอะตอม (a gram of atom weight, gAW)

หมายถึงหน่วยน้ำหนักของธาตุ 1 กรัมอะตอม มีค่าเท่ากับน้ำหนักอะตอมของธาตุนั้น เช่น 1 กรัมอะตอมของธาตุ O มีค่าเท่ากับ 16 กรัม

หรือ O หนัก 32 กรัม ถือว่ามีน้ำหนักเท่ากับ $32/16 = 2$ กรัมอะตอม

❖ 3. น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW)

หมายถึงน้ำหนักของสารต่างๆ ที่มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล แล้วนำมาชั่งหาน้ำหนักจะได้น้ำหนักที่เรียกว่า น้ำหนักโมเลกุล เช่น

H₂ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 2 กรัมโมเลกุล

O₂ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 32 กรัมโมเลกุล

Cl₂ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 71 กรัมโมเลกุล

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 4. กรัมโมเลกุล (A gram molecular weight, gMW or mole)

หมายถึงหน่วยน้ำหนักของสาร ซึ่ง 1 โมล (mole) ของสารมีค่าเท่ากับโมเลกุลของสารนั้น โมลจะถูกย่อด้วยตัวอักษร “n”

เช่น ออกซิเจน 1 โมล จะมีค่า = 32 กรัมโมเลกุล

หรือ คลอรีน 71 กรัมโมเลกุล จะมีค่าเท่ากับ $71/71 = 1$ โมล

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 5. น้ำหนักสูตร (Formula weight; FW)

หมายถึงน้ำหนักของสารประกอบต่างๆ ที่มีจำนวน 6.02×10^{23} ตัว คือถ้าเรานับสารประกอบได้ 6.02×10^{23} ตัว แล้วนำมาซึ่งจะได้ น้ำหนักที่เรียกว่าน้ำหนักสูตร ซึ่งสามารถคิดได้จากน้ำหนักอะตอม ของธาตุต่างๆ ในสูตรเคมีของสารประกอบนั้นมารวมกัน เช่น

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 562.0 กรัม

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 244 กรัม

NaCl จำนวน 6.02×10^{23} โมเลกุล มีน้ำหนัก = 58.5 กรัม

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 6. กรัมน้ำหนักสูตร (A gram formula weight, gFW)

หมายถึงหน่วยน้ำหนักของสารประกอบที่ 1 กรัมน้ำหนักสูตรมีค่าเท่ากับ น้ำหนักสูตรของสารประกอบนั้น

เช่น $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ มีน้ำหนักสูตรเท่ากับ 562 กรัม แสดงว่า

1 กรัม น้ำหนักสูตร (gram formula weight, gfw) ของ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 562.0$ กรัม นั่นคือ

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 7. น้ำหนักสมมูล (equivalent weight ; eq.wt)

หมายถึงน้ำหนักของสารใดๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไฮโดรเจน 1 กรัม อะตอม หรือน้ำหนักของสารใดๆ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับแคตไอออนที่เกิดปฏิกิริยา (reacting cation) ชนิดยูนีวาเลนต์ (univalent) 1 กรัม อะตอม

หรือน้ำหนักสูตรหารด้วยออกซิเดชันสเตต (oxidation state) ที่เปลี่ยนไปในปฏิกิริยารีดอกซ์

น้ำหนักสมมูลจะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา

หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ 8. กรัมสมมูล (a gram equivalent weight, gmE)

หมายถึงหน่วยน้ำหนักของสาร โดยที่ 1 กรัมสมมูลมีค่าเท่ากับ น้ำหนักสมมูลของสารนั้น เช่นออกซิเจน 1 กรัมสมมูลหนักเท่ากับ 8 กรัม, NaCl 1 กรัมสมมูลหนักเท่ากับ 58.5 กรัม หรือออกซิเจนหนัก 16 กรัม มีค่าเท่ากับ 2 กรัมสมมูล (gmE)



หน่วยน้ำหนัก (ต่อ)

❖ ตัวอย่าง จงคำนวณโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนหนัก 25.0 กรัม

วิธีทำ



หน่วยปริมาตร

- ❖ 1. ลิตร (liter) หมายถึงปริมาตรที่มีขนาดเท่ากับน้ำบริสุทธิ์หนัก 1 กิโลกรัมที่ อุณหภูมิที่น้ำมีความหนาแน่นที่สุดคือ 3.98°C และความดัน 1 บรรยากาศ
- ❖ 2. มิลลิลิตร (milliliter) มีค่าเป็นหนึ่งส่วนพันเท่าของปริมาตร 1 ลิตร
- ❖ การเทียบหน่วยต่าง ๆ



การคำนวณความเข้มข้น

1. วิธีคอนเวอร์ชันแฟคเตอร์ (Conversion factor)

❖ วิธีคอนเวอร์ชันแฟคเตอร์เป็นวิธีที่ค่อนข้างใหม่สำหรับการคำนวณหน่วยทางเคมี ส่วนใหญ่จะเจอในตำราภาษาอังกฤษ (text book) มีหลักการดังนี้

❖ 1.1 เอาสิ่งที่โจทย์ต้องการ เช่น ความเข้มข้น, น้ำหนัก, ปริมาตร ใส่ไว้ทางซ้ายมือของเครื่องมือเท่ากับ (=)

❖ 1.2 เอาสิ่งที่โจทย์ให้มาใส่ไว้ทางขวามือของเครื่องหมายเท่ากับ

❖ 1.3 ทำการคูณด้วย 1 ซึ่ง 1 นี้จะต้องมาจากหน่วยทางเคมี

เช่น $1 \text{ L} = 1,000 \text{ mL}$

ต.ย. น้ำ 45 mL มีกี่ L

$$? \text{ L น้ำ} = 45 \text{ mL น้ำ} \times \left(\frac{1 \text{ L น้ำ}}{1,000 \text{ mL น้ำ}} \right) = 0.045 \text{ L น้ำ}$$

$1 \text{ mol C} = 12 \text{ g C}$

ต.ย. C 6 g มีกี่โมล

$$? \text{ mol C} = 6 \text{ g C} \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \right) = 0.5 \text{ mol C}$$

❖ 1.4 ทำการคูณด้วย 1 ต่อไปเรื่อยๆ จนกว่าจะได้หน่วยที่โจทย์ต้องการ (ดูตัวอย่างในหัวข้อการคำนวณความเข้มข้น)

การคำนวณความเข้มข้น

❖ 2. วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

❖ เป็นวิธีดั้งเดิมสำหรับเกี่ยวกับหน่วยทางเคมี มีหลักการคือ

❖ 1.1 ตั้งบรรทัดแรกให้สอดคล้องกับความจริงที่มีอยู่หรือที่โจทย์ให้มา

❖ 1.2 ตั้งบรรทัดที่สองโดยเทียบกับบรรทัดแรกว่าจะมีอยู่เท่าไร แล้วคำนวณให้ได้ตัวเลข (หรือพจน์) ออกมา

❖ 1.3 ทำการตั้งบรรทัดต่อไป โดยใช้คำตอบของขั้น 1.2 ในการคำนวณต่อจนกว่าจะถึงคำตอบที่ต้องการ (ดูตัวอย่างในหัวข้อการคำนวณเกี่ยวกับความเข้มข้น)

หน่วยความเข้มข้น

1. โมลาริตี (Molarity, M) คือจำนวนโมลของสารประกอบที่มีอยู่ในสารละลาย ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร เรียกความเข้มข้นนี้อีกแบบว่าโมลาร์ (molar solution) ส่วนใช้สัญลักษณ์ $[x]$ แทนโมลาร์

ตัวอย่าง ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ มา 40.0 g ละลายน้ำ ปริมาตร 50.0 mL
จงหาว่ามี KCl อยู่กี่ M

วิธีทำ 1. วิธีคำนวณแบบคอนเวอร์ชันแฟคเตอร์

โจทย์ต้องการหาความเข้มข้น $\frac{? \text{ mol KCl}}{\text{L}}$

$$\text{MW KCl} = 35.10 + 35.45 = 74.55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\frac{? \text{ mol KCl}}{\text{L}} = \frac{40.0 \text{ g KCl}}{50.0 \text{ mL}} \times \left(\frac{1,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}} \right)$$

$$= \frac{40.0}{50.0} \times \left(\frac{1,000}{1 \text{ L}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55} \right)$$

$$= 10.731 \frac{\text{mol KCl}}{\text{L}}$$

$$= 10.7 \frac{\text{mol KCl}}{\text{L}}$$

วิธีทำ 2. วิธีคำนวณแบบเทียบบรรณัติไตรยางค์

KCl 74.55 g มี 1 mol

หากมี KCl 40.0 g จะคิดเป็น $= 40.0 \text{ g KCl} \times \left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}} \right)$

ลองคิดต่อเอง



2. ฟอर्मแมลิตี (Formality; F)

คือจำนวนกรัมน้ำหนักสูตร (gFW) ของสารที่มีอยู่ในสารละลายปริมาตร 1 ลบ.ดม. หรือจำนวน mgFW ของสารในสารละลาย 1 ลบ.ซม.

สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นฟอर्मแมลิตีจะเรียกว่าสารละลายฟอर्मแมล (Formal solution)

$$F = \frac{gFW}{L}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

❖ ตัวอย่าง $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ หนัก 4.57 กรัม ($\text{gfw}=244$) ละลายในน้ำแล้ว
 เจือจางให้เป็น 250 ลบ.ซม. โดยใช้ขวดเตรียมสารละลายมาตรฐาน
 (volumetric flask) จงหาความเข้มข้นเป็น ฟอर्मแมล ของ
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ Cl^-

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{gFWBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= 137.33 + 2(35.45) + 2((2 \times 1.01) + (1 \times 16.00)) = 244.27 \text{ gFW}^1 \\ ? \frac{\text{gFWBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} &= \frac{4.57 \text{ gBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{250 \text{ mL}} \times \left(\frac{1 \text{ gFWBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{244.27 \text{ gBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{1,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \\ &= 0.07483 \frac{\text{gFWBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} \\ &= 0.0748 \text{ FBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

จากสูตร $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แสดงว่าแตกตัวให้ Cl^- จำนวน 2 gfw

$$2 \text{ gFW } \text{Cl}^- = 1 \text{ gFW } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$? \frac{\text{gFW } \text{Cl}^-}{\text{L}} = 0.0748 \frac{\text{gFW } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} \times \left(\frac{2 \text{ gFW } \text{Cl}^-}{1 \text{ gFW } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= 0.0748 \times 2 \frac{\text{gFW } \text{Cl}^-}{\text{L}}$$

$$= 0.1496 \text{ FCl}^-$$

$$= 0.150 \text{ FCl}^-$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

❖ 3. โมแลลลิตี (Molality, m) คือจำนวนโมลของตัวถูกละลาย (solute) ต่อตัวทำละลาย (solvent) หนึ่งกิโลกรัม (ไม่ใช่สารละลาย) สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นโมแลลลิตี จะเรียกว่าสารละลายโมแลล (Molal solution)

$$m = \frac{n \text{ (no. mole of solute)}}{K \text{ (kilogram of solvent)}}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

4. นอร์แมลิตี (Normality, N) คือจำนวนกรัมสมมูล (no.gmE) ของสารที่มีอยู่ในสารละลาย 1 ลบ.ดม. หรือจำนวนมิลลิกรัมสมมูล (no.mgmE) ของสารในสารละลาย 1 ลบ.ซม. สารละลายที่มีหน่วยความเข้มข้นเป็นนอร์แมลิตีจะเรียกว่าสารละลายนอร์มัล

$$N = \frac{\text{กรัมสมมูล}}{\text{สารละลาย 1 ลิตร}} = \frac{\text{gmE}}{L}$$

$$\text{gmE} = \text{mol} \times \text{eq}$$

$$\text{eq} = \text{equivalent}$$

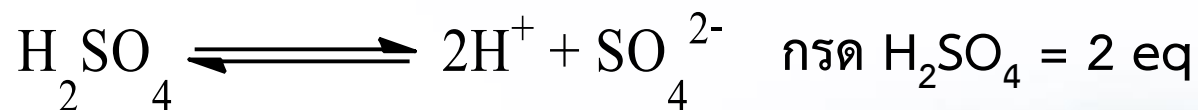
$$= \text{จำนวนไอออน, จำนวนอิเล็กตรอน, จำนวนประจุ}$$

หน่วย N เปลี่ยนเป็น M จากสูตร

$$N = \text{eq} \times M$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

❖ ตัวอย่าง นำผงกรดซัลฟิวริกมา 24.5 g เพื่อเตรียมเป็นสารละลายปริมาตร 250.0 mL จงหาว่ามี H_2SO_4 กี่ N และกี่ M



$$\text{MW } \text{H}_2\text{SO}_4 = (2 \times 1.01) + 32 + (4 \times 16.00) = 98.01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$? \text{N } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{gmE } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{L}}$$

$$\text{gmE } \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{eq } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\begin{aligned} ? \frac{\text{gmE } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{L}} &= \frac{24.5 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{250.0 \text{ mL}} \times \left(\frac{1,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98.01 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 \text{ eq } \text{H}_2\text{SO}_4 \times \left(\frac{1 \text{ gmE}}{1 \text{ mol eq}} \right) \\ &= 1.998 \frac{\text{gmE } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{L}} \\ &= 2.00 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

? M H_2SO_4

จากสูตร $N = eq \times M$

$$M = \frac{N}{eq}$$

$$= \frac{2.00}{2} M$$

$$= 1.00 M \text{H}_2\text{SO}_4$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

- ❖ 5. ไตเตอร์ (Titer, T) คือน้ำหนักของสารใดๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายนั้น 1 หน่วยปริมาตร
- ❖ การใช้หน่วยความเข้มข้นชนิดนี้จะสะดวกและดูง่ายขึ้นสำหรับงานที่ใช้ทำเป็นประจำ

$$\text{Titer} = \frac{\text{grams of substance (g)}}{\text{Volume of solution (L)}}$$

- ❖ 6. ความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ แบ่งได้ 3 แบบ

$$6.1 \text{ weight percent (w/w)} = \frac{\text{wt. of solute (g)}}{\text{wt. of solution (g)}} \times 100$$

$$6.2 \text{ volume percent (v/v)} = \frac{\text{volume of solute (mL)}}{\text{volume of solution (mL)}} \times 100$$

$$6.3 \text{ weight volume percent (w/v)} = \frac{\text{wt. of solute (g)}}{\text{volume of solution (mL)}} \times 100$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

❖ การแปลงหน่วย

แปลงจาก w/v เป็นโมลาริตีเมื่อทราบน้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย

$$M = \frac{10 \times P_{w/v}}{M.W.}$$

แปลงจาก w/w เป็นโมลาริตีเมื่อทราบความหนาแน่นของสารละลาย (d)

$$M = \frac{10 \times P_{w/v} \times d}{M.W.}$$

แปลงจาก v/v เป็นโมลาริตีเมื่อทราบความหนาแน่นของตัวถูกละลาย (D)

$$M = \frac{10 \times P_{w/v} \times D}{M.W.}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

❖ ตัวอย่าง Ethyl alcohol เขียนไว้ข้างขวดว่า 10% (v/v), MW = 46, D = 0.79 จะมีความเข้มข้นกี่โมลาร์

$$\text{จากสูตร } M = \frac{10 \times \% \times D}{MW}$$

$$\begin{aligned} ? M_{\text{EtOH}} &= \frac{10 \times 10 \times 0.79}{46} \\ &= 1.7 M \end{aligned}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

- ❖ จงเตรียมกรดซัลฟูริก 0.25 M ปริมาตร 250 ลบ.ซม. จากกรดซัลฟูริกเข้มข้น (ที่ข้างขวดระบุไว้ MW = 98.08, D=1.84 g/mL, 95%)

วิธีทำ หาความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกเข้มข้น

$$M = \frac{10 \times P_{w/v} \times D}{M.W.}$$

$$= \frac{10 \times 95 \times 1.84}{98.08}$$

หาปริมาตรที่จะนำมา (V_1) $\approx 17.822 M$ โดยเตรียมให้เป็น 0.25 M 250 mL

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$17.822 M \times V_1 = 0.25 M \times 250 mL$$

$$V_1 = \frac{0.25 M \times 250 mL}{17.822 M}$$

$$= 3.509 mL \approx 3.5 mL$$

นำกรดซัลฟูริกเข้มข้นมา 3.5 mL เติมลงไปใส่น้ำและปรับปริมาตรให้ได้ 250 ลบ.ซม.

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

- ❖ จงแสดงวิธีคำนวณเพื่อเตรียมกรดหรือเบสมาคนละ 1 ชนิด ส่งวันจันทร์หน้า ก่อนเที่ยง
- ❖ ความเข้มข้นที่ต้อง 0.050 M ปริมาตร 500.0 mL
- ❖ โดยค้นข้อมูลและความบริสุทธิ์ ความหนาแน่น จากเวปสารเคมี
- ❖ เช่น www.sigma.com
- ❖ www.merck.com



หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

- ❖ 7. จำนวนส่วนในล้านส่วน (Parts per million, ppm) ใช้สำหรับสารละลายที่เจือจางมากๆ เพื่อสะดวกในการบอกความเข้มข้น

$$\begin{aligned}\text{ppm} &= \frac{\text{weight of solute(g)}}{\text{volume of solution(mL)}} \times 10^6 \\ &= \frac{\text{g}}{1,000,000 \text{ mL}} \\ &= \frac{\text{mg}}{\text{L}}\end{aligned}$$

หน่วยความเข้มข้น (ต่อ)

- ❖ 8. อัตราส่วนเจือจาง (Dilution ratio) จะถูกใช้ในสารละลายของกรดหรือเบสในน้ำ การรายงานอัตราส่วนเจือจางจะรายงานเป็นตัวเลข 2 ตัวและขึ้นกลางด้วยเครื่องหมายโคลอน (:) เสมอ เช่น (A:B) A จะแทนปริมาตรของกรดหรือเบสเข้มข้น ส่วน B จะแทนปริมาตรของน้ำที่เติมลงไป การเขียนจะเอาวงเล็บขึ้นก่อนหรือหลังกรด-เบส เช่น HCl (1:1), H_2SO_4 (1:4) และ (1:5) HNO_3
- ❖ ตัวอย่าง (2:3) H_3PO_4 การเตรียมทำได้โดยการนำกรด H_3PO_4 มา 2 หน่วยปริมาตร แล้วเทลงในน้ำ 3 หน่วยปริมาตร

4. สมดุลทางเคมี (Chemical equilibrium)

❖ แนวคิดเกี่ยวกับแอกติวิตี (The activity concept)

1. สารบริสุทธิ์จะมีสถานะเป็นกลาง (neutral molecules)
2. ไอออน (ions) คือสารประกอบที่เกิดการละลาย
3. อิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) คือสารประกอบที่เกิดการละลายได้ดี
4. อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) คือสารประกอบที่เกิดการละลายได้เพียงเล็กน้อย

การนำไฟฟ้า ; strong electrolyte > weak electrolyte

แนวคิดเกี่ยวกับแอกติวิตี (The activity concept) (ต่อ)

- ❖ สารละลายที่มีความเข้มข้นมาก จะมีบางส่วนของไอออนเท่านั้นที่ไวต่อปฏิกิริยา (active concentration หรือ activity) ดังนั้น activity ของสารละลายจะน้อยกว่าความเข้มข้นที่แท้จริง

$$a_i = [i]f_i$$

a_i = ความเข้มข้นของไอออนที่มีความไว (activity)

f_i = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient)

$[i]$ = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration)

ในสารละลายที่เจือจางมากๆ ค่า f_i จะเข้าใกล้ 1

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

สัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับความแรงไอออนมีความสัมพันธ์ตามสูตร

$$\log f_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba'_i \sqrt{\mu}}$$

a'_i คือค่าความแรงของเส้นผ่านศูนย์กลางไอออน

A และ B คือค่าคงที่

μ คือค่าความแรงไอออน

ในสารละลายที่เจือจางมากๆ ค่า $Ba'_i \sqrt{\mu}$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1

ดังนั้นจะได้ว่า

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu}$$

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

❖ ถ้าสารละลายมีค่าความแรงไอออนอยู่ในช่วง 0.1 – 0.25 ค่า A จะมีค่าเท่ากับ 0.512

$$\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

โดยความแรงของไอออนมีความสัมพันธ์กับจำนวนประจุของไอออนทั้งหมดในสารละลายคือ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนที่มีประจุเป็น Z_i

$\sum$ คือผลรวมของโมลาร์กับไอออนประจุ Z ยกกำลังสอง

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

❖ ถ้าสารละลายมีอิเล็กโทรไลต์แก้อยู่เพียงชนิดเดียวคือ $A_x^{m+}B_y^{n-}$ ค่าความแรงของไอออนจะเป็น

$$\mu = \frac{C(x_m^2 + Y_n^2)}{2}$$

ค่า μ จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบ บางชนิดมีค่าเท่ากับความเข้มข้น (molar) บางชนิดมีค่าเป็น 2 หรือ 3 เท่าของความเข้มข้นของสารประกอบนั้น

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

❖ ตัวอย่าง จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนโซเดียม, โพแทสเซียม, คลอไรด์, และซัลเฟต ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเพียงพอที่จะทำให้สารละลายมีค่าความแรงของไอออนเท่า 0.20

วิธีทำ

สำหรับ Na^+ , K^+ และ Cl^-

$$\begin{aligned}\log f_i &= \frac{-0.512 \times 1^2 \times \sqrt{0.20}}{1 + \sqrt{0.20}} \\ &= -0.16 \\ f_i &= 10^{-0.16} \\ &= 0.69\end{aligned}$$

สำหรับ SO_4^{2-}

$$\begin{aligned}\log f_i &= \frac{-0.512 \times 2^2 \times \sqrt{0.20}}{1 + \sqrt{0.20}} \\ &= -0.62 \\ f_i &= 10^{-0.62} \\ &= 0.24\end{aligned}$$

ตอบ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี Na^+ , K^+ และ $\text{Cl}^- = 0.69$ ส่วนของ $\text{SO}_4^{2-} = 0.24$

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

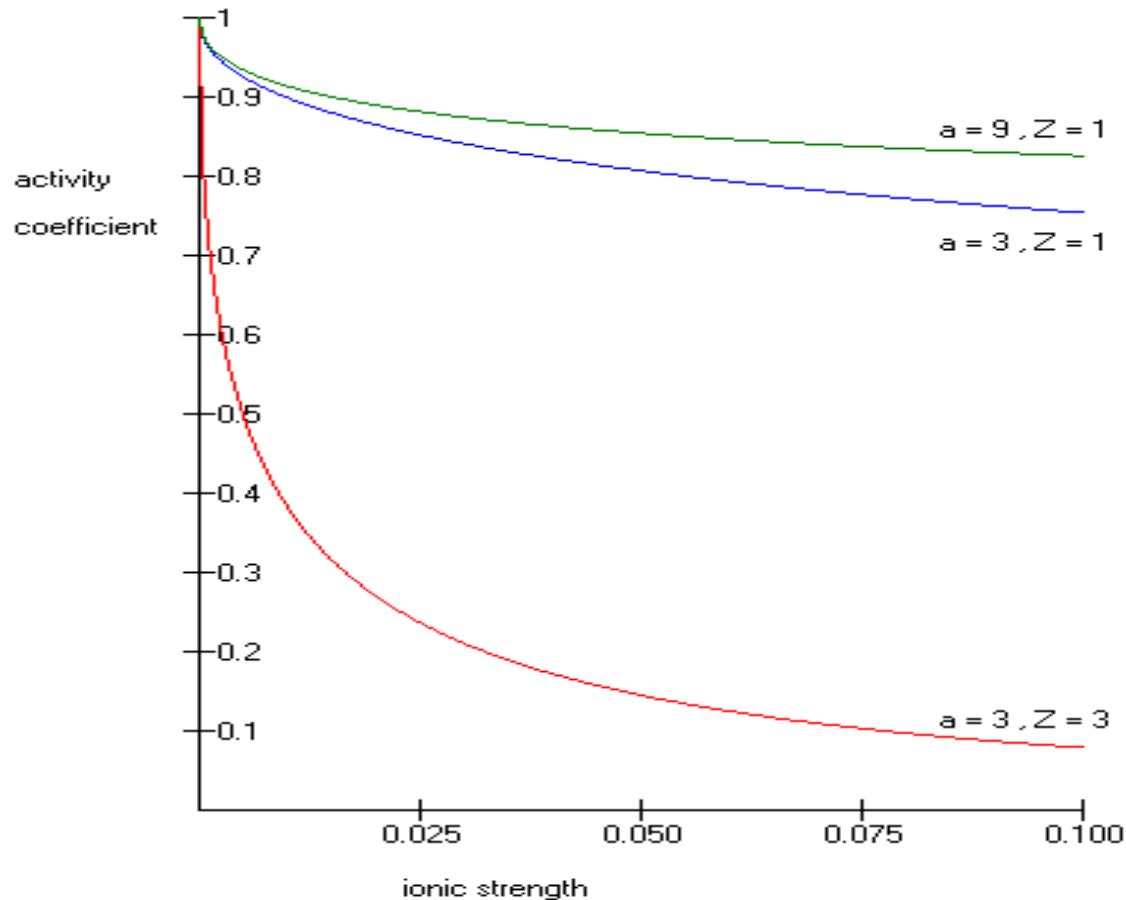
ในการทดลอง เป็นการยากที่จะควบคุมให้การทดลองมีเพียง 1 ไอออน ดังนั้น เมื่อต้องการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนในสารละลาย จะต้องมาจากไอออนทั้งสองตัว และเรียกว่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (mean activity coefficient, $f_{\pm}$) ซึ่งถ้ามีสารประกอบ $A_x^{m+}B_y^{n-}$ หาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย ได้จาก

$$(f_{\pm})^{m+n} = (f_A)^m (f_B)^n$$

หรือคำนวณจากสมการ $\log f_{\pm} = \frac{-0.512Z_mZ_n\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

ถ้าสารละลายเจือจางมากๆ ให้ใช้สมการ $\log f_{\pm} = -0.512Z_mZ_n\sqrt{\mu}$

ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความแรงไอออน

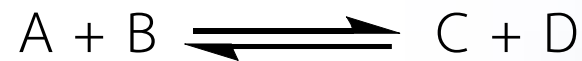


กราฟผลของความแรงไอออนที่มีต่อสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

- ถ้าค่าความแรงไอออนมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าลดลง
- ถ้าประจุไอออนมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าลดลง
- สารละลายเข้มข้นต่ำ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะไม่ขึ้นกับธรรมชาติของสารละลาย แต่จะขึ้นกับค่าความแรงไอออน

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constants)

❖ ในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จะมีสมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้น เขียนเป็น



หมายความว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง A และ B แล้ว
ให้ C กับ D จะเท่ากับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง C กับ D
แล้วให้ A กับ B

ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constants)

❖ ค่าคงที่สมดุล K_{eq} ทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถแสดงได้ในอัตราส่วนระหว่างแอกติวิตีของสารผลิตภัณฑ์ต่อสารตั้งต้น คือ

$$K_{eq} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$
$$= \frac{f_C [C] \times f_D [D]}{f_A [A] \times f_B [B]} = \frac{f_C f_D \times [C][D]}{f_A f_B \times [A][B]}$$

$$\text{จาก } \frac{f_A f_B}{f_C f_D} \times K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \times K_{eq} = K$$

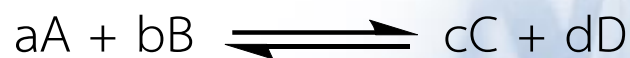
$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ค่าคงที่สมดุล (ต่อ)

❖ ในสารละลายที่เจือจางมากๆ ค่า $\frac{f_A f_B}{f_C f_D} = 1$ ดังนั้น

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

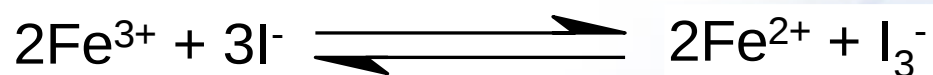
ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในอัตราส่วน 1:1 เช่น



จะได้ $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

ค่าคงที่สมดุล (ต่อ)

- ❖ ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาระหว่าง Fe(III) กับไอโอดีนเมื่อความเข้มข้นของ Fe(III) มีค่าเท่ากับ 0.200 และไอโอดีนเท่ากับ 0.300 M เมื่อถึงสมดุลความเข้มข้นของไตรไอโอดีน (I_3^-) มีค่าเท่ากับ 0.0866 M (การคำนวณไม่ต้องคำนึงถึงสัมประสิทธิ์แอคติวิตี)



วิธีทำ

$$K_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3}$$

จากปฏิกิริยาแสดงว่าถ้าเกิด I_3^- จำนวน 1 โมลจะต้องเกิด Fe^{2+} จำนวน 2 โมล

$$[I_3^-] = 0.0866 \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}] = 2 \times 0.0866 \text{ M} = 0.173 \text{ M}$$

ค่าคงที่สมดุล (ต่อ)

ก่อนเกิดปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ $[\text{Fe}^{3+}] = 0.200 \text{ M}$

เมื่อถึงสมดุล $[\text{Fe}^{3+}]$ จะลดลง เหลือ $[\text{Fe}^{3+}] = 0.200 - [\text{Fe}^{2+}]$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.200 - 0.173 = 0.027 \text{ M}$$

ก่อนเกิดปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ $[\text{I}^-] = 0.300 \text{ M}$

เมื่อถึงสมดุล $[\text{I}^-]$ จะลดลง เหลือ $[\text{I}^-] = 0.300 - 3[\text{I}_3^-]$

$$[\text{I}^-] = 0.300 - 3(0.0866)$$

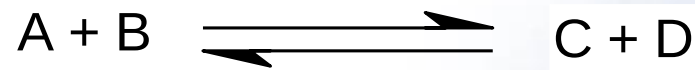
$$= 0.040 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \frac{(0.173)^2 (0.0866)}{(0.027)^2 (0.040)^3} \\ &= 5.55 \times 10^4 \end{aligned}$$

ปัจจัยที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา

❖ 1. ผลของความเข้มข้น (Effect of concentration)

เมื่อเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมดุลตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์



ถ้ามีการเติม A ลงไปในปฏิกิริยาอีก จะพบว่าได้ C กับ D มากขึ้น แต่ค่า K_{eq} ยังมีค่าเดิม อีกกรณีหนึ่งคือถ้ามีการเติม C ลงไป ปฏิกิริยาจะดำเนินย้อนกลับได้ A และ B มากขึ้น แต่เมื่อถึงสมดุลค่า K_{eq} ยังมีค่าเดิม อิทธิพลแบบนี้เรียกว่า ผลของคอมมอนไอออน (common ion effect)

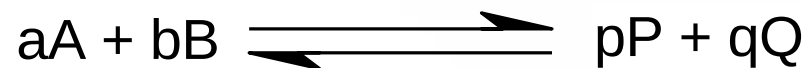
สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

❖ 2. ผลขององค์ประกอบต่างๆ ในสารละลาย (Effect of composition of solution)

ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหรือมีความแรงของไอออนมากขึ้นเนื่องจากไอออนอื่นผสมอยู่ จะมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีลดน้อยลงซึ่งทำให้ค่าค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนไปด้วย



สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)



$$K_{eq} = K \frac{f_P^p f_Q^q}{f_A^a f_B^b}$$

$$K = K_{eq} \frac{f_A^a f_B^b}{f_P^p f_Q^q}$$

ใส่ $-\log$ ลงทั้งสองข้างจะได้

$$-\log K = -\log K_{eq} - a \log f_A - b \log f_B + p \log f_P + q \log f_Q$$

$${}_pK = {}_pK^0 - a \log f_A - b \log f_B + p \log f_P + q \log f_Q$$

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

❖ แทนค่า $\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

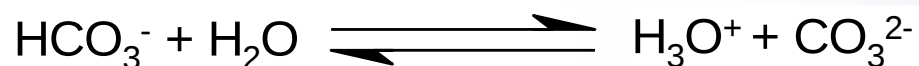
แล้วนำ $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$ ออกนอกวงเล็บจะได้

$${}_pK = {}_pK_{eq} + 0.512(a Z_A^2 + b Z_B^2 - p Z_P^2 - q Z_Q^2) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

ซึ่งค่าคงที่สมดุล (K) จะขึ้นอยู่กับความแรงของไอออน (μ) หรือขึ้นกับไอออนที่เป็นองค์ประกอบของสารละลาย

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

- ❖ ตัวอย่าง จงคำนวณหาค่า pK_2 ของกรดคาร์บอนิกในสารละลายที่มีความแรงของไอออนเท่ากับ 0.0500 ที่ 25 °C ($pK_{eq2} = 10.33$)



$$\begin{aligned} pK_2 &= pK_{eq2} + 0.512(aZ_{HCO_3}^2 - bZ_{H_3O}^2 - pZ_{CO_3}^2) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \\ &= 10.33 + 0.512(1 \times (-1)^2 - 1 \times (-1)^2 - 1 \times (-2)^2) \frac{\sqrt{0.0500}}{1 + \sqrt{0.0500}} \\ &= 10.33 - 2(0.183) \\ &= 9.96 \end{aligned}$$

Quiz 6 (ส่งวันจันทร์หน้า ก่อนเที่ยง)

❖ ถ้าปฏิกิริยา $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$ มีค่าคงที่ของสมดุลเป็น 0.0510 ที่ 320 K จงแสดงวิธีคำนวณหาว่าจะมี $\text{NO}_2 (\text{g})$ อยู่กี่กรัมในสมดุลที่มี 10.00 กรัมของ $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ ในปริมาตร 5.00 ลบ.ดม. (มวลอะตอม N = 14.006, O = 15.999)

❖ (ตอบ 7.66 g)

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

❖ 3. ผลของอุณหภูมิ (Effect of temperature)

การเปลี่ยนแปลงความร้อนหรือเอนทาลปี (enthalpy change) ของปฏิกิริยาบ่งบอกถึงการได้รับหรือสูญเสียพลังงานความร้อน ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่สภาวะมาตรฐาน (standard stat) จะมีสัญลักษณ์ ΔH°

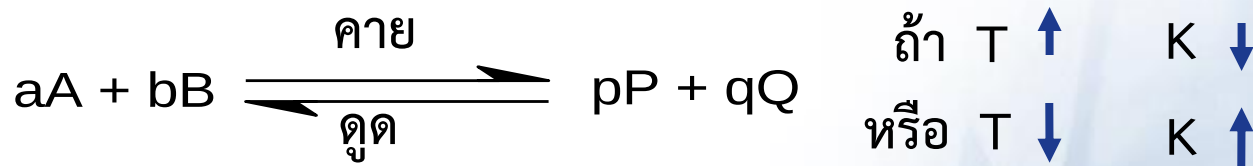
ถ้า ค่า K_1 และ K_2 คือค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_1 และ T_2 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่สมดุลคือ

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

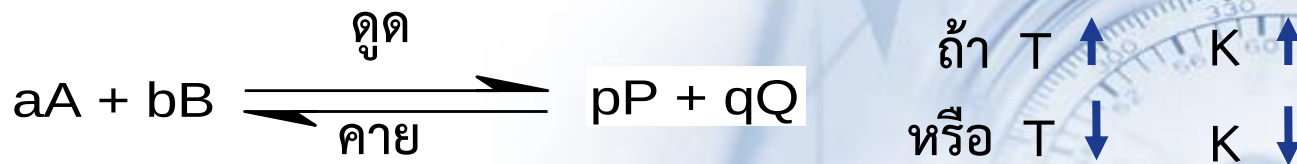
สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

ตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์

- 1 ปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามือ
ปฏิกิริยาดูดความร้อนเมื่อปฏิกิริยาย้อนไปทางซ้ายมือ

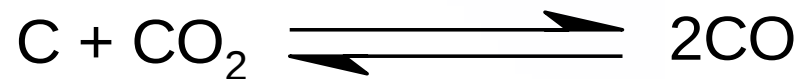


- 2 ปฏิกิริยาดูดความร้อนเมื่อปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามือ
ปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อปฏิกิริยาย้อนไปทางซ้ายมือ



สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

❖ ตัวอย่าง จากปฏิกิริยา



ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 1073 K มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (ΔH°) เท่ากับ 40.9 kcal/mole และค่าคงที่ของสมดุลเท่า

กับ 5.61 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ 1173 K (ให้ค่าคงที่ของแก๊ส (R) = 1.987 cal K⁻¹ mole⁻¹)

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

วิธีทำ $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{2308R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); R=1987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mde}^{-1}$$

$$\log \frac{K_2}{561} = -\frac{409 \times 10^3 \text{ cal mde}^{-1}}{2308 \times 1987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mde}^{-1}} \left(\frac{1}{1173 \text{ K}} - \frac{1}{1073 \text{ K}} \right)$$

$$\log K_2 - 0.749 = -894 \times 10^3 \times (852 \times 10^{-4} - 932 \times 10^{-4})$$

$$= 0.7152$$

$$\log K_2 = 0.7152 + 0.749$$

$$= 1.464$$

$$K_2 = 291$$

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

❖ 4. ผลของตัวทำละลาย (Effect of solvent)

ตัวทำละลายที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงจะทำให้สารประกอบแตกตัวเป็นไอออนได้ดี แต่สารประกอบจะมารวมกันเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อตัวทำละลายมีค่าไดอิเล็กตริกลดลง เมื่อถึงสมดุล ค่า K ไม่เปลี่ยนแปลง

❖ 5. ผลของความดัน

ความดันทำให้ทิศทางของปฏิกิริยาในสภาวะแก๊สเปลี่ยนแปลง

ถ้าจำนวนโมลของแก๊สตั้งต้นเท่ากับแก๊สผลิตภัณฑ์ ความดันจะไม่มีผลต่อปฏิกิริยา

แต่ถ้าจำนวนโมลของแก๊สไม่เท่ากัน ให้คิดดังนี้

ถ้าเพิ่มความดัน ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางโมลที่น้อยกว่า

ถ้าลดความดัน ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางโมลที่มากกว่า

สิ่งที่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (ต่อ)

เมื่อถึงสมดุลใหม่ อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ต่อสารตั้งต้นไม่เปลี่ยนแปลง (K ไม่เปลี่ยนแปลง)

ความดันไม่มีผลต่อปฏิกิริยาในสถานะของเหลว เนื่องจากปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง

❖ 6. ผลของตัวเร่ง (Effect of catalyst)

การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมดุลได้เร็วขึ้น แต่เมื่อถึงสมดุล ความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลง นั่นคือค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะเท่าเดิม