

## 8 ทฤษฎีของปฏิกิริยากรด-เบส THEORY OF ACID-BASE REACTION

ทฤษฎีที่อธิบายเกี่ยวกับคุณสมบัติของกรดและเบสมีอยู่หลายทฤษฎี บางทฤษฎีสามารถอธิบายคุณสมบัติของกรด-เบสได้เฉพาะกรดเบสที่ละลายน้ำ (aqueous solution) บางทฤษฎีสามารถอธิบายได้ทั้งกรดเบสที่ละลายในน้ำ และละลายในตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำ (nonaqueous solution) ในสมัยแรกที่นักวิทยาศาสตร์เริ่มรู้จักกรดและเบส ได้จัดคุณสมบัติของกรดและเบสไว้ดังนี้ สารที่เป็นกรดคือสารที่มีรสเปรี้ยว สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น สังกะสีแล้วให้แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ทำปฏิกิริยากับเกลือคาร์บอเนต ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ เบสหรือต่างคือสารที่มีรสฝาดส้นคล้ายสบู่ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือกับน้ำ และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ได้เช่นกัน ต่อมาได้มีนักวิทยาศาสตร์อีกหลายท่านได้ตั้งทฤษฎีเกี่ยวกับกรดและเบสไว้ต่าง ๆ กันดังนี้

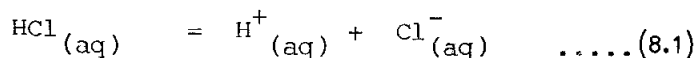
ลาวัวสิเออร์ (Antoine Laurent Lavoisier, ค.ศ. 1743-1794) นักเคมีชาวฝรั่งเศส เป็นคนแรกที่ให้นิยามคำว่ากรดไว้ใน ค.ศ. 1777 เขาเสนอว่ากรดคือสารประกอบที่มีออกซิเจน เพราะออกซิเจนเป็นสารสำคัญในการสันดาป เมื่อธาตุเกิดการสันดาปกับออกซิเจนแล้ว นำสารที่ได้มาละลายน้ำ จะมีฤทธิ์เป็นกรด เช่น C ให้  $CO_2$ , P ให้  $P_4O_6$ , S ให้  $SO_2$  เมื่อละลายน้ำแล้วให้  $H_2CO_3$ ,  $H_3PO_3$  และ  $H_2SO_4$

ในปี ค.ศ. 1808 เซอร์เดวี (Sir Humphry Davy, ค.ศ. 1778-1829) นักเคมีชาวอังกฤษได้สาธิตให้เห็นว่า  $H_2$  รวมตัวกับ  $Cl_2$  ได้แก๊ส HCl เมื่อละลายน้ำจะได้กรดทั้ง ๆ ที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ด้วยเลย จึงสามารถสรุปได้ว่า กรดได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจน และเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป

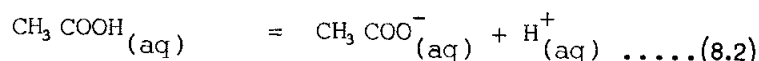
ในปี ค.ศ. 1880 อาร์เรเนียส (Svante August Arrhenius, ค.ศ. 1859-1927) นักเคมีชาวสวีเดนได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสไว้ดังนี้

กรด ได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. กรดแก่ ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  ได้มาก ตัวอย่างเช่น

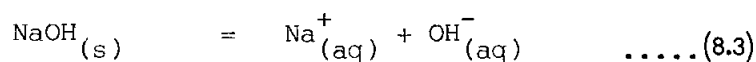


2. กรดอ่อน ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $H^+$  ได้น้อย ตัวอย่างเช่น

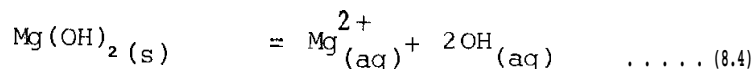


เบส ได้แก่สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้  $OH^-$  สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

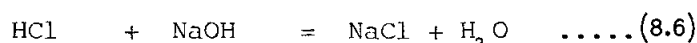
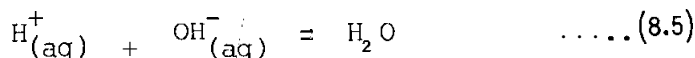
1. เบสแก่ ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้  $OH^-$  ได้มาก ตัวอย่างเช่น



2. เบสอ่อน ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้  $OH^-$  ได้น้อย ตัวอย่างเช่น



ดังนั้นปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) ของกรดกับเบส จะให้ผลเป็นน้ำเนื่องจาก  $H^+$  ทำปฏิกิริยากับ  $OH^-$



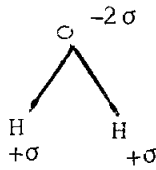
ทฤษฎีของอาร์เรเนียสเป็นทฤษฎีที่นำมาใช้อยู่บ้างแต่ไม่ค่อยนิยมมากนักเพราะมีปัญหาอยู่หลายประการดังนี้

1. สารที่เป็นกรดหรือเบสตามทฤษฎีนี้จะต้องละลายน้ำ มีกรดและเบสเป็นจำนวนมากที่ไม่ละลายในน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ น้ำก็ไม่อาจจัดได้ว่าสารนั้นเป็นกรดหรือเบส

2. สารบางตัว เช่น  $NH_3(g)$ ,  $Na_2CO_3$  ไม่มีหมู่  $OH^-$  อยู่ในสูตร แต่เมื่อละลายน้ำแล้วให้หมู่  $OH^-$  จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่กว้างขวางพอที่จะครอบคลุมสารต่าง ๆ ได้ทั่วถึง

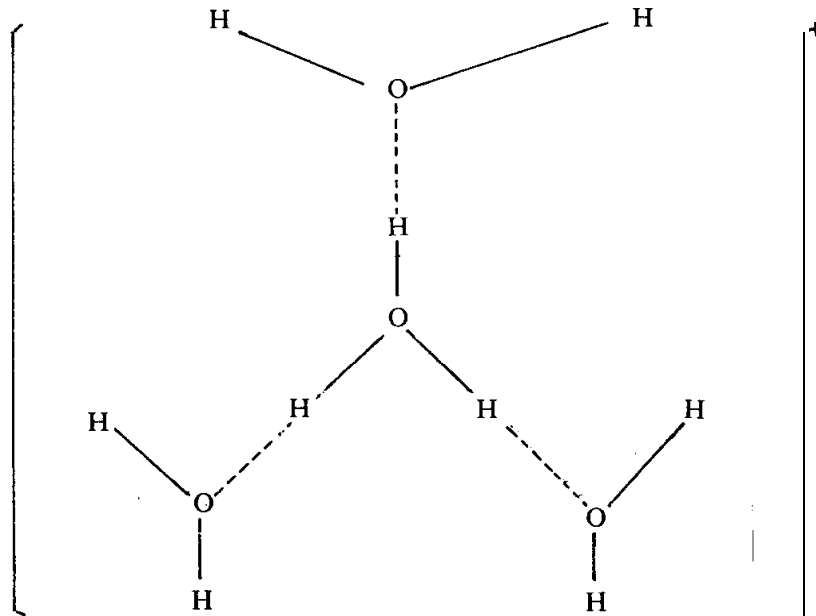
3. กรดเมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวให้  $H^+(aq)$  ซึ่ง  $H^+$  ก็คือนิวเคลียสของอะตอม

ไฮโดรเจนหรือคือโปรตอนนั่นเอง เนื่องจากน้ำเป็นโมเลกุลที่เป็นโพลาร์โมเลกุล ไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในน้ำจึงมีน้ำล้อมรอบเสมอ เรียกว่าไฮเดรตไอออน (Hydrated ion)

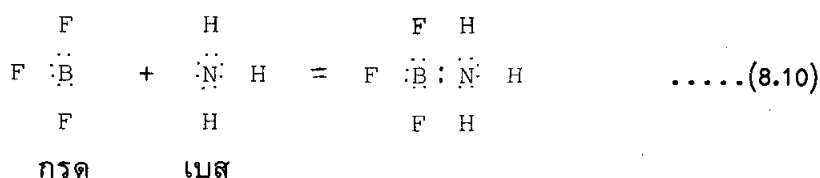
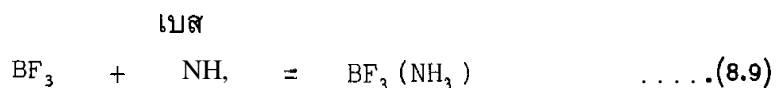
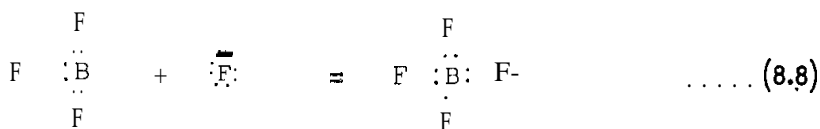


โพลาร์โมเลกุลของ H<sub>2</sub>O

จำนวนโมเลกุลที่น้ำล้อมรอบไอออนต่าง ๆ มีจำนวนไม่เท่ากันแล้วแต่ชนิดของไอออนประมาณ 4 หรือ 6 โมเลกุล H<sup>+</sup> เป็นโปรตอนมีประจุและมีขนาดเล็กรัศมีเพียง 10<sup>-13</sup> เซ็นติเมตร ดังนั้น H<sup>+</sup> ไม่น่าจะอยู่โดยอิสระควรจะรวมกับโมเลกุลของน้ำเป็น H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ไฮโดรเนียมไอออน หรือ ไฮดรอกโซเนียมไอออน) ซึ่งเสถียรกว่า และ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ก็จะมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบเพิ่มขึ้นอีกเป็น H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·nH<sub>2</sub>O แสดงว่า H<sup>+</sup> ไม่อยู่เป็นโปรตอนอิสระแน่นอน จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่สามารถครอบคลุมความหมายของ H<sup>+</sup> ที่แตกตัวออกมาจากกรดในน้ำได้ ในการเขียน H<sup>+</sup> ควรเขียนตามความเป็นจริง คือ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) แต่ก็มีหนังสือบางเล่มยังคงใช้ H<sup>+</sup>(aq) ทั้งนี้เพื่อง่ายแก่การทำสมการให้สมดุลในการเขียนปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามผู้ใช้ H<sup>+</sup> จะต้องเข้าใจดีว่าหมายถึง H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> โครงสร้างของไฮโดรเนียมไอออน ชนิด H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> มีลักษณะดังนี้



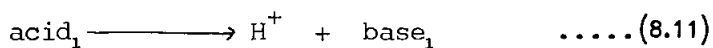
**ทฤษฎีของลิวอิส** (Lewis, ค.ศ. 1875-1846) นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสใหม่ในปี ค.ศ. 1923 โดยให้นิยามว่ากรดได้แก่สารที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอน (electron pair) และเบสคือสารที่สามารถให้คู่ของอิเล็กตรอนได้ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น



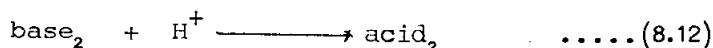
จะเห็นว่าทฤษฎีของลิวอิสกว้างขวางกว่าทุกทฤษฎี จึงสามารถนำมาใช้กับสารต่าง ๆ เพิ่มขึ้นได้อีกมาก แต่การจำแนกว่าสารใดเป็นกรดหรือเบสนั้น จำเป็นที่ต้องทราบ โครงสร้างทางอิเล็กตรอนของสารนั้น ๆ เสียก่อน ซึ่งต้องศึกษาอีกมาก

**ทฤษฎีของเบรินสเตด-เลารี** (Brønsted-Lowry)

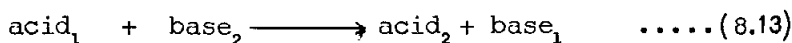
เจ.เอ็็น. เบรินสเตด ค.ศ. 1879-1947 นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก และ ที.เอ็็ม. เลารี ค.ศ. 1878-1936 นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านต่างได้เสนอแนะทฤษฎีของกรดและเบสขึ้นใหม่ โดยมีหลักเกณฑ์ที่เหมือนกันดังนี้  
กรดคือสารที่สามารถให้โปรตอนได้



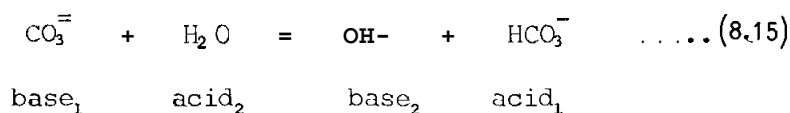
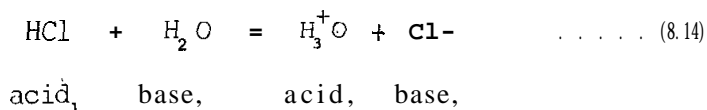
เบส คือ สารที่สามารถรับโปรตอนได้



รวมสมการทั้ง 2 สมการข้างต้นจะได้สมการทั่ว ๆ ไปของปฏิกิริยาระหว่าง acid<sub>1</sub> กับ base<sub>2</sub> ดังนี้



ผลที่ได้ (product) จะต้องมีความเป็นกรดและเบสอ่อนกว่ากรดและเบสที่ทำปฏิกิริยากัน



สำหรับกรดและเบสที่ต่างกันที่จำนวนโปรตอน (H<sup>+</sup>) เรียกกรดและเบสนั้นว่าเป็นคู่กรด-เบส (conjugate pair) ซึ่งกันและกัน เช่น

Cl<sup>-</sup> จะเป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด HCl

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> จะเป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

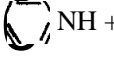

จาก (8.14) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> จะเป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส H<sub>2</sub>O

จาก (8.15) OH<sup>-</sup> จะเป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด H<sub>2</sub>O

จะเห็นได้ว่าน้ำอาจเป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอน สารที่เป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอนนี้เรียกว่าสารแอมฟิโพรติก (amphiprotic substance)

คำนิยามกรดและเบสตามทฤษฎีของเบรินสเตด-เลารีใช้ได้กว้างขวางกว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียส แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดคือ สามารถใช้ได้กับสารที่ให้และรับโปรตอนได้เท่านั้น

ตัวอย่าง คู่กรด - เบส

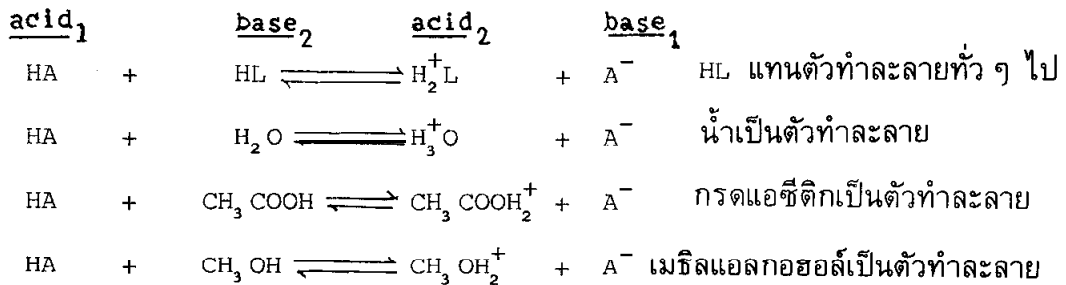
กรด (Acid)	คู่เบส (conjugate base)
HCN	CN <sup>-</sup>
HCl	Cl <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
 NH <sup>+</sup>	 N
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

การศึกษาในระดับนี้ทฤษฎีที่ใช้กันมากคือ ทฤษฎีของอาร์เรเนียส (Arrhenius) และเบรินสเตด - เลารี (Brønsted - Lowry)

**การแตกตัวของกรดและเบส (Dissociation of acid and base)**

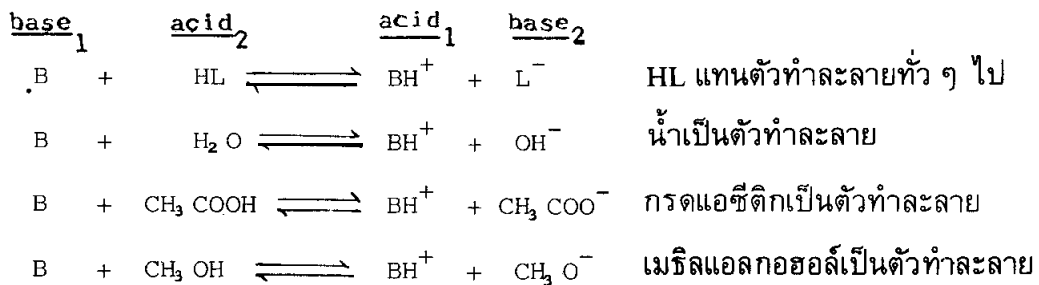
การศึกษาการแตกตัว (dissociation) ของกรดกับเบส คือการศึกษาว่ากรดหรือเบสเมื่อนำมาละลายในตัวทำละลาย (solvent) แล้วจะเกิดการแตกตัวให้โปรตอน หรือรับโปรตอนได้มากน้อยเท่าไร กรดแก่จะสามารถให้โปรตอนได้มากกว่ากรดอ่อน และเบสแก่จะรับโปรตอนได้มากกว่าเบสอ่อน แต่ทั้งนี้การแตกตัวของกรดและเบสจะต้องขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ด้วย

มีตัวทำละลายอยู่หลายตัวที่เป็นแอมฟิโพรติก คือแสดงฤทธิ์ได้ทั้งกรดและเบส เมื่อนำกรด HA ละลายในตัวทำละลาย HL ผลที่เกิดจากการแตกตัวคือปฏิกิริยาของกรด-เบส โดยที่ตัวทำละลายแสดงฤทธิ์เป็นเบสดังนี้



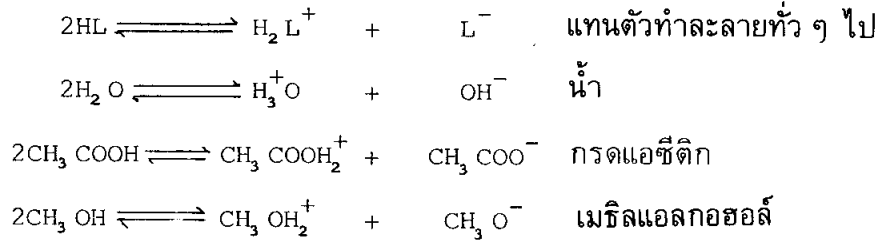
ในแต่ละปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า H<sup>+</sup> ในสารละลายจะถูกล้อมรอบ (solvated) ด้วยตัวทำละลายที่ใช้

เมื่อนำเบสมาละลายในตัวทำละลาย HL, ตัวทำละลายนี้ก็จะแสดงฤทธิ์เป็นกรด



จากตัวอย่างของปฏิกิริยาการแตกตัว (dissociation) ที่ยกมาจะเห็นได้ว่าตัวทำละลายต่าง ๆ เหล่านี้สามารถแสดงได้ทั้งความเป็นกรดและเบส ดังนั้นจึงเรียกตัวทำละลายนี้

ว่าแอมฟิโพรติก ถ้ามีตัวทำละลายที่บริสุทธิ์ (pure solvent) อยู่ มันสามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นเอง (self-dissociation) ซึ่งเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ออโตโปรโตไลซิส (Autoprotolysis)



สมดุลของปฏิกิริยาออโตโปรโตไลซิส เรียกว่าค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซิส (autoprotolysis constant,  $K_s$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของแอกติวิตีของไอออนในตัวทำละลาย

$$K_s = a_{H_2L^+} \times a_{L^-} \quad \dots\dots (8.16)$$

ในกรณีที่ตัวทำละลายนั้นบริสุทธิ์จะได้

$$a_{H_2L^+} = a_{L^-} = \sqrt{K_s} \quad \dots\dots (8.17)$$

เราสามารถใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอกติวิตีได้ เพราะในตัวทำละลายที่บริสุทธิ์จะมีไอออนอยู่จำนวนน้อย ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าประมาณ 1

$$\therefore K_s = [H_2L^+][L^-] \quad \dots\dots (8.18)$$

ตารางที่ 8.1 ค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซิสของตัวทำละลายบางตัว

ตัวทำละลาย	$-\log K_s (pK_s)$
กรดซัลฟูริก (100%)	3.6
กรดฟอร์มิก	6.2
น้ำ	14.0
กรดแอซีติก	14.5
ดีวเรียมออกไซด์ (heavy water, $D_2O$ )	14.7
เอธิลีนไดอะมีน (Ethylenediamine)	15.3
เมธิลแอลกอฮอล์	16.7
เอธิลแอลกอฮอล์	19.1

ค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิสของน้ำ โดยปกติเขียนเป็น  $K_w$

$$K_w = a_{H_3O^+} \times a_{OH^-} \quad \dots\dots(8.19)$$

ที่อุณหภูมิห้องน้ำที่บริสุทธิ์มีค่า  $K_w = 1 \times 10^{-14}$  และ  $a_{H_3O^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$

เมื่อนำกรดมาละลายในน้ำจะทำให้  $a_{H_3O^+}$  เพิ่มขึ้น และถ้านำเบสมาละลายน้ำ  $a_{OH^-}$  จะเพิ่มขึ้น เมื่อมี  $a_{H_3O^+}$  เพิ่มขึ้นปริมาณ  $a_{OH^-}$  จะลดลง เพื่อให้ผลคูณระหว่าง  $a_{H_3O^+}$  และ  $a_{OH^-}$  มีค่าคงที่คือเท่ากับ  $K_w$  ในทำนองเดียวกันถ้ามี  $a_{OH^-}$  เพิ่มขึ้น  $a_{H_3O^+}$  ก็จะลดลงเพื่อให้ผลคูณยังคงมีค่าเท่ากับ  $K_w$

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดหรือเบสไม่มากนัก เราสามารถใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอกติวิตีได้ เพราะค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 นั่นคือ

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \dots\dots(8.20)$$

เนื่องจากความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  หรือ  $[OH^-]$  ในสารละลายจะมีอยู่น้อยเป็นเลขจำนวน  $10^{-x}$  ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการแสดงความเป็นกรดและเบสของสารละลาย จึงนิยมใช้ทอม  $p$ - ฟังก์ชันของ  $H_3O^+$  และ  $OH^-$  ซึ่งมีความหมายดังนี้

$$pH = - \log[H_3O^+] \quad \dots\dots(8.21)$$

$$pOH = - \log[OH^-] \quad \dots\dots(8.22)$$

และ

$$pK_w = -\log K_w \quad \dots\dots(8.23)$$

จาก  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  เมื่อนำ  $-\log$  เข้าในสมการทั้งสองข้าง

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

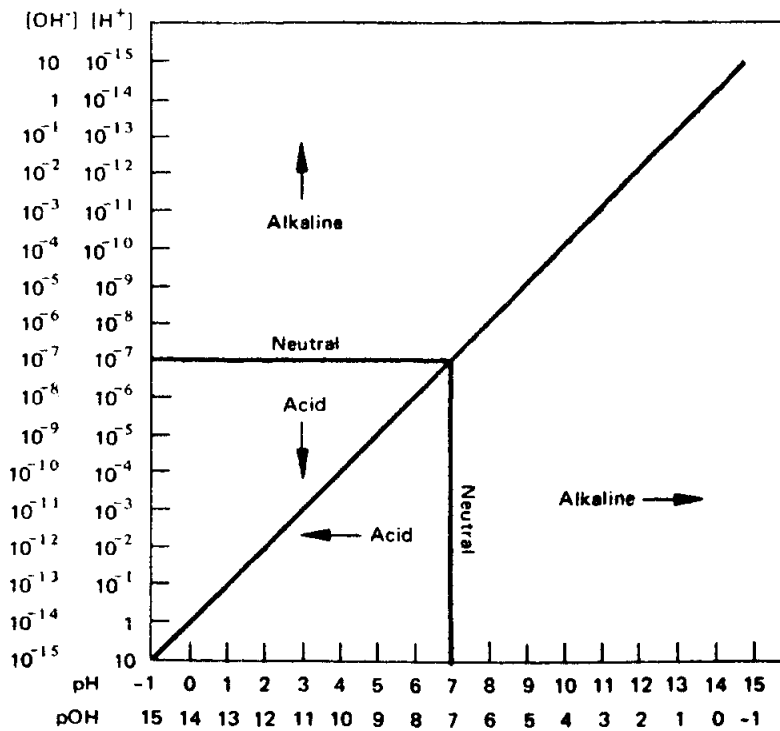
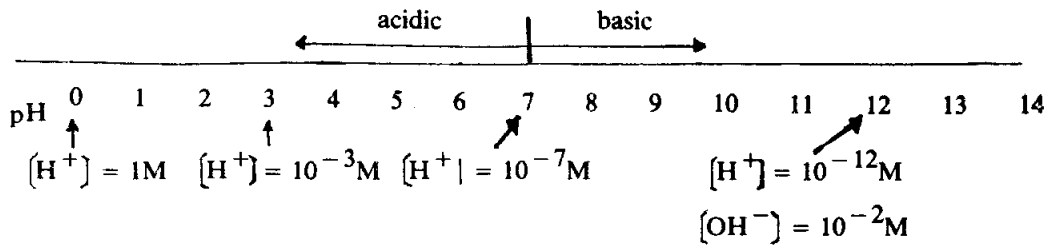
$$pK_w = pH + pOH \quad \dots\dots(8.24)$$

นั่นคือ  $pH + pOH = 14 \quad \dots\dots(8.25)$



จากสมการที่ 8.25 แสดงว่า ค่าความเป็นกรดและเบสในสารละลายของน้ำ จะมีค่า pH ได้ตั้งแต่ 0 → 14 ในกรณีนี้ที่สารละลายเป็นกลาง pH = 7 ถ้าสารละลายเป็นกรด pH น้อยกว่า 7 และถ้าสารละลายเป็นเบสจะมี pH มากกว่า 7 ดังที่แสดงในตารางที่ 8.2 และรูปที่ 8.1

ตารางที่ 8.2 ตารางแสดงความเป็นกรดและเบส



รูปที่ 8.1 แสดงสเกลของ pH และ pOH

จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงค่า pH ไป 1 หน่วยทำให้ความเข้มข้นเปลี่ยนไป 10 เท่า ถ้า pH 8 เปลี่ยนไปเป็น pH 5 ซึ่ง pH เปลี่ยนไป 3 หน่วย ก็จะทำให้ความเข้มข้นของ  $H^+$  เปลี่ยนไป 1,000 เท่า จาก  $[H_3O^+] = 10^{-8}$  ไปเป็น  $10^{-5}$  ค่า pH สามารถเป็นค่าลบ (-) ได้เรียกว่า Negative pH ค่า pH จะเป็น - เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนสูง ๆ เช่น ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $H_3O^+ = 10M$  แสดงว่าสารละลายนั้นมี  $pH = -1$  ค่าที่ถูกต้องคำนวณจากค่าแอกติวิตี เพราะสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ ค่าแอกติวิตีไม่เท่ากับความเข้มข้น

จากค่าคงที่ของการเกิดอโตโปรโตไลซิส ( $K_s$ ) ของตัวทำละลายต่าง ๆ นอกเหนือจากน้ำ ก็สามารถสร้าง pH สเกล ได้เช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น pH สเกลของเอทิลแอลกอฮอล์ ( $pK_s = 19.1$ ) จะมีค่ามาจาก 0  $\rightarrow$  19.1 และที่ pH เป็นกลางจะมีค่าเท่ากับ 9.55 สำหรับค่า  $K_w, K_s$  จะเป็นค่าคงที่ ณ.อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น

ตารางที่ 8.3 ค่า  $K_w$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (°C)	0	10	20	25	30	40	60	80	100
$K_w (\times 10^{-14})$	0.115	0.293	0.681	1.01	1.47	2.92	9.61	23.4	51.3
$pK_w$	14.94	14.53	14.17	14.00	13.83	13.54	13.02	12.63	12.29

### การคำนวณ pH และ pOH ของสารละลาย

ตัวอย่างที่ 8.1 สารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $H_3O^+$  เท่ากับ  $1.5 \times 10^{-2} M$  จะมี pH เท่ากับเท่าไร  
วิธีทำ

$$\begin{aligned}
 [H_3O^+] &= 1.5 \times 10^{-2} \\
 -\log [H_3O^+] &= -\log 1.5 \times 10^{-2} \\
 &= (-0.18) + 2 \\
 \therefore pH &= 1.82
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.2 pH ของสารละลายชนิดหนึ่งมีค่าเท่ากับ 9.67 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย

## วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 9.67 \\ -\log[\text{H}_3\text{O}^+] &= 9.67 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-9.67} = 10^{-10} \times 10^{0.33} \\ \therefore [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2.1 \times 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

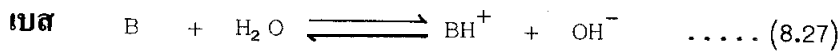
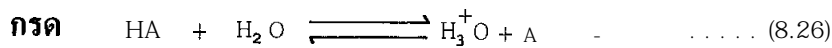
ตัวอย่างที่ 8.3 สารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนเท่ากับ  $2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$  จะมี pH เท่ากับเท่าไร

## วิธีทำ

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 2.7 \times 10^{-5} \\ -\log[\text{OH}^-] &= -\log 2.7 \times 10^{-5} \\ \text{pOH} &= (-0.43) + 5 \\ \text{pOH} &= 4.57 \\ \text{pH} &= 14 - 4.57 \\ &= 9.43 \end{aligned}$$

ในบทนี้จะกล่าวถึงการแตกตัว (dissociation) ของกรดและเบสในตัวทำละลายที่เป็นน้ำเท่านั้น ซึ่งเป็นสารละลายที่เรียกว่า สารละลายเอควีเยส (aqueous solution) สำหรับการในตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำที่เรียกว่า นอนเอควีเยส (nonaqueous solution) จะกล่าวถึงในบทที่ 10 ปกติการแตกตัวของกรดและเบสในตัวทำละลายที่ต่างชนิดกันนั้นจะให้ผลแตกต่างกันออกไป เช่น  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  เมื่อนำมาละลายน้ำให้เป็นสารละลายที่เจือจางสารละลายนี้จะแตกตัวให้  $\text{H}_3\text{O}^+$  ได้หมด (แตกตัวได้ 100%) และกรดเหล่านี้จะมีความแรงเท่ากัน แต่ถ้าใช้ตัวทำละลายอื่น ๆ เช่น กรดแกลซีลแอซิดิก กรดเหล่านี้จะให้โปรตอนแก่  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ได้ต่างกัน ความแรงของกรดเรียงตามลำดับได้ดังนี้  $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$

กรดแก่หรือเบสแก่เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวได้หมด ดังนั้นความเข้มข้นของโมเลกุลที่ไม่ได้แตกตัวในสารละลายจะไม่มี จึงไม่มีสมดุลของการแตกตัวเกิดขึ้น การคำนวณ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ  $[\text{OH}^-]$  คำนวณจากปริมาณของกรด หรือเบสที่นำมาละลายน้ำ แต่ถ้าเป็นสารละลายของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่ไม่สามารถแตกตัวได้หมด จะเกิดสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นดังนี้



เมื่อการแตกตัวถึงสมดุล (equilibrium) ค่าคงที่ที่จุดสมดุลเรียกว่าค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant,  $K_d$ )

จาก (8.26) ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดจะเขียนเป็น  $K_a$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \dots\dots (8.28)$$

จาก (8.27) ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสจะเขียนเป็น  $K_b$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \dots\dots (8.29)$$

สำหรับค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้นเป็นค่าคงที่เฉพาะกรดและเบสตัวหนึ่ง ๆ เท่านั้น โดยที่ค่าคงที่นี้จะขึ้นอยู่กับ

1) ธรรมชาติของตัวทำละลาย (Nature of the solvent) ตัวทำละลายที่ต่างกันก็จะมีผลทำให้การแตกตัวของกรดและเบสเกิดขึ้นแตกต่างกันดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของตัวทำละลาย สำหรับน้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ดังนั้นกรดและเบสจึงแตกตัวในน้ำได้ดีกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ด้วย

2) อุณหภูมิ (Temperature) ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นการแตกตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้น

3) ความแรงของไอออน (Ionic strength,  $\mu$ ) โดยที่  $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$  การแตกตัวของกรดและเบสจะเพิ่มขึ้น เมื่อค่าความแรงของไอออนสูงขึ้น

**1. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหนึ่งโปรตอน และเบสที่สมมูลกับกรดหนึ่งโปรตอน**

การคำนวณค่าความเป็นกรดและเบส (pH) ของสารละลายที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้เป็นสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งการคำนวณมีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดหรือเบสว่าเป็นกรดหรือเบสชนิดใด การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่จะต่างไปจากการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน

**1.1 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่**

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่สามารถคำนวณได้สะดวกและง่ายกว่าการคำนวณอื่น ๆ เพราะสารละลายของกรดแก่และเบสแก่จะเกิดการแตกตัว

ได้หมด และถ้าหากว่าสารละลายมีความเข้มข้นไม่มากนัก แอคติวิตีของ  $H_3O^+$  จะมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรดที่ใช้

ตัวอย่างที่ 8.4 จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.00150 F HCl

b) 1.000 ลบ.ตม.ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.1000 กรัมของ HCl

วิธีทำ



HCl แตกตัวหมด 100 %

$$\begin{aligned} \therefore [H_3O^+] &= 0.00150 \text{ F} \\ &= 1.5 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log 1.5 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.82$$

$$b) \quad \text{จำนวนโมลของ HCl} = 0.1000 \times \frac{1}{36.46}$$

$$= 0.00274 \quad \text{โมล}$$

สารละลายของ HCl นี้อยู่ในสารละลาย 1 ลบ.ตม.

$$\text{ความเข้มข้นของ HCl} = 0.00274 \quad \text{โมลต่อลบ.ตม.}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.00274 \quad \text{โมลต่อลบ.ตม.}$$

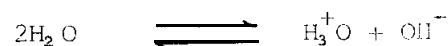
$$= 2.74 \times 10^{-3} \quad \text{โมลต่อลบ.ตม.}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log 2.74 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.56$$

ตัวอย่างที่ 8.5 จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M HCl}$

วิธีทำ



ให้  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ทั้งหมด} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่มาจาก HCl} + x \\ &= (1.00 \times 10^{-7} + x) \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\therefore (1.00 \times 10^{-7} + x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1.00 \times 10^{-7}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$x = \frac{-1.00 \times 10^{-7} \pm \sqrt{1.0 \times 10^{-14} + 4(1.0 \times 10^{-14})}}{2} \quad (1)$$

$$= 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ ทั้งหมด} &= 1.00 \times 10^{-7} + 6.2 \times 10^{-8} \\ &= 1.62 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log 1.62 \times 10^{-7}$$

$$= 7 - 0.21$$

$$= 6.79$$

$$\text{pOH} = 14 - 6.79$$

$$= 7.21$$

หรือคำนวณ pOH จากค่า  $[\text{OH}^-] = x = 6.2 \times 10^{-8}$

$$\text{pOH} = -\log 6.2 \times 10^{-8}$$

$$= 8 - 0.79$$

$$= 7.21$$

(1) การแก้สมการจากรูปสมการ quadratic คือ  $ax^2 + bx + c = 0$  สามารถหาค่า  $x$  ได้จาก

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

**ตัวอย่างที่ 8.6** จงคำนวณหา  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ , pH และ pOH ของสารละลาย 0.0080 M HCl

วิธีทำ HCl เป็นกรดแก่จะแตกตัวได้หมด 100%

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= 0.0080 \text{ M} \\ -\log[H_3O^+] &= -\log 0.0080 = -\log 8.0 \times 10^{-3} \\ &= -\log 8 - \log 10^{-3} \\ \text{pH} &= 2.10 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{K_w}{[H_3O^+]} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0080} = 1.26 \times 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\log [OH^-] &= -\log 1.26 \times 10^{-12} \\ \text{pOH} &= 11.90 \end{aligned}$$

ทดสอบว่า  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  หรือไม่

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 2.10 + 11.90 \\ &= 14 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 8.7** จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 4.72

วิธีทำ

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H_3O^+] \\ [H_3O^+] &= 10^{-4.72} \\ &= 10^{-5} \times 10^{0.28} \\ [H_3O^+] &= 1.91 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 8.8** จงคำนวณหา pOH และ pH ของสารละลาย NaOH เข้มข้น  $5.0 \times 10^{-2}$  M

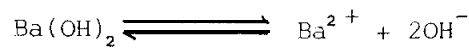
วิธีทำ

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 5.0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ \text{pOH} &= -\log 5.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 - 0.70 \\
 &= 1.30 \\
 \text{pH} &= 14 - 1.30 \\
 &= 12.70
 \end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 8.9** จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.0023 M ของสารละลายเบเรียมไฮดรอกไซด์

**วิธีทำ**



$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.0023 \text{ M}$$

$$= 4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 4.6 \times 10^{-3}$$

$$= 2.34$$

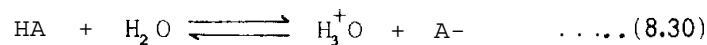
$$\text{pH} = 14 - 2.34$$

$$= 11.66$$

### 1.2 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนหรือเบสอ่อน

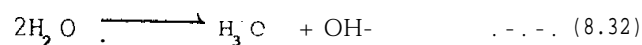
การหาความเข้มข้น  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จากสารละลายของกรดอ่อนและเบสอ่อน หาได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้น

**กรดอ่อน** ถ้านำกรดอ่อน HA มาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวดังนี้



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots (8.31)$$

ในสารละลายของกรดอ่อนนั้นนอกจากปฏิกิริยาการแตกตัวของกรดแล้วยังเกิดอโตโปรโตไลซิสของน้ำด้วย



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.33)$$



**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots (8.34)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots\dots (8.35)$$

ความเข้มข้นของกรด  $[\text{HA}]$  เริ่มต้นจะเท่ากับ  $[\text{HA}]$  ที่เหลืออยู่ร่วมกับ  $\text{HA}$  ที่แตกตัวไป (ซึ่งเท่ากับ  $[\text{A}^-]$ )

จากสมการ (8.31), (8.33), (8.34), (8.35) จะเห็นได้ว่ามีตัวไม่ทราบค่าอยู่ 4 ค่าคือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{A}^-]$  และ  $[\text{HA}]$  เมื่อมีสมการอยู่ 4 สมการ ก็สามารถหาค่าของตัวที่ไม่ทราบค่าแต่ละตัวได้

เพื่อให้การคำนวณสะดวกและง่ายขึ้นโดยที่ผลของการคำนวณไม่ผิดพลาดสามารถใช้วิธีการประมาณค่าได้ดังนี้

จาก (8.34)  $[\text{OH}^-]$  จะมีค่าน้อยกว่า  $[\text{A}^-]$  อยู่มาก ๆ เพราะ  $[\text{OH}^-]$  มาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับการแตกตัวของกรด หรือการแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $\text{OH}^-$  น้อยกว่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่มาจากการแตกตัวของกรด

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{A}^-] = x \quad \dots\dots (8.36)$$

แทนค่า (8.36) ลงใน (8.35)

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + x \quad \dots\dots (8.37)$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x \quad \dots\dots (8.38)$$

แทนค่า (8.36) และ (8.38) ลงใน (8.31)

$$K_a = \frac{x^2}{C_{\text{HA}} - x} \quad \dots\dots (8.39)$$

$$K_a \times C_{\text{HA}} - xK_a = x^2$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2} \quad \dots\dots (8.40)$$

จากสมการ (8.39) เมื่อกรดที่ใช้เป็นกรดอ่อนมาก ๆ การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อยมาก ความเข้มข้นของกรดที่ไม่ได้แตกตัว (HA) จะไม่ต่างจากความเข้มข้นเริ่มต้นมากนัก หรือค่า  $x$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{HA}$

$$[HA] \cong C_{HA} \quad \text{เมื่อ} \quad x \ll C_{HA}$$

จากสมการ (8.39) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{x^2}{C_{HA}} \quad \dots\dots (8.41)$$

$$\text{หรือ} \quad x = \sqrt{K_a \times C_{HA}} \quad \dots\dots (8.42)$$

ความผิดพลาดจากการคำนวณโดยใช้หลักการต่าง ๆ ที่กล่าวมา เพื่อให้  $x = \sqrt{K_a C_{HA}}$  นั้น จะมีค่ามากเมื่อความเข้มข้นของ  $C_{HA}$  มีค่าน้อย และเมื่อ  $K_a$  มีค่ามาก ดังที่แสดงในตารางที่ 8.4

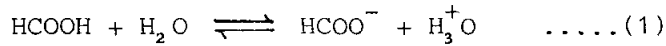
ตารางที่ 8.4 ตารางแสดงความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากการใช้สมมติฐานที่ว่า  $[H_3O^+]$  น้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{HA}$  ในสมการ (8.39)

$K_a$	$C_{HA}$	$x = H_3O^+$ ตัดค่า $x$ ออก	$x = H_3O^+$ โดยคำนวณละเอียด	เปอร์เซ็นต์ ความผิดพลาด
$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$0.1 \times 10^{-4}$	very large
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$0.92 \times 10^{-3}$	244
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-2}$	$2.70 \times 10^{-2}$	15
$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$0.92 \times 10^{-5}$	244
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$2.70 \times 10^{-4}$	15
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$3.11 \times 10^{-3}$	1.6
$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-6}$	$2.70 \times 10^{-6}$	1.5
	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$	1.6
	$1 \times 10^{-1}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-4}$	0.0

ในการคำนวณเพื่อให้แน่ใจว่าค่า  $x$  หรือ  $H_3O^+$  ที่หามาได้ถูกต้องเพียงพอ คือ มีความผิดพลาดอยู่ในช่วงที่พอใจ ต้องนำค่า  $x$  ที่หามาได้จากสมการ (8.42) เปรียบเทียบกับค่า  $C_{HA}$  ถ้าค่า  $x$  ห่างจากค่า  $C_{HA}$  มากเกิน  $10^3$  เท่า ก็แสดงว่าการใช้สมมุติฐานนี้ใช้ได้

ตัวอย่างที่ 8.10 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $(H_3O^+)$  ของกรดฟอร์มิกที่เข้มข้น  $4.00 \times 10^{-2} F$  ( $K_a = 1.74 \times 10^{-4}$ )

วิธีทำ



$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} \quad \dots\dots(2)$$

ในการคำนวณให้ใช้สมมุติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำให้  $H_3O^+$  น้อยกว่า  $H_3O^+$  ที่มาจากการแตกตัวของกรด ดังนั้นถ้ากรดแตกตัวให้  $H_3O^+ = x, HCOO^-$  ก็จะมีค่าเท่ากับ  $x$  ด้วย

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] = x \quad \dots\dots(3)$$

จำนวนความเข้มข้นของกรดที่เหลือที่ไม่แตกตัวคือ

$$C_{HCOOH} = 4.00 \times 10^{-2} - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3), (4) ลงในสมการ (2)

$$K_a = \frac{x^2}{4.00 \times 10^{-2} - x} \quad \dots\dots(5)$$

ถ้าใช้สมมุติฐานว่าค่า  $x$  น้อยมากเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของกรด จะได้ว่า

$$1.74 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{4.00 \times 10^{-2}}$$

$$x = 1.74 \times 10^{-4} \times 4.00 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 2.64 \times 10^{-3}$$

คำตอบที่ได้  $x = 2.64 \times 10^{-3}$  เมื่อนำมาเทียบกับค่า  $C_{HCOOH} = 4.0 \times 10^{-2}$  จะเห็นว่า มีค่าประมาณ 7% ของค่า  $C_{HCOOH}$  ซึ่งจะเป็นค่าสูงสุดของความผิดพลาดของ  $x$  ที่จะเป็นไปได้ ถ้าต้องการค่าที่แน่นอนกว่าก็ทำได้โดยการแก้สมการโดยละเอียดจะได้ค่า  $x = 2.55 \times 10^{-3}$  โมลต่อลบ.ดม.

$$1.74 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{4 \times 10^{-2} - x}$$

$$1.74 \times 10^{-4} \times 4 \times 10^{-2} - 1.74 \times 10^{-4} x = x^2$$

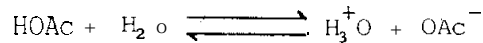
$$x^2 + 1.74 \times 10^{-4} x - 6.96 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1.74 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1.74 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1 \times 6.96 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$= 2.55 \times 10^{-3}$$

ตัวอย่างที่ 8.11 จงคำนวณหาค่า pH และ pOH ของ  $1.00 \times 10^{-3}$  M ของกรดน้ำส้ม

วิธีทำ



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำจะได้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-] = x$$

$$\frac{x^2}{(1.00 \times 10^{-3} - x)} = 1.75 \times 10^{-5}$$

x น้อยมากเมื่อเทียบกับ  $1.00 \times 10^{-3}$

$$\frac{x^2}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 1.32 \times 10^{-4}$$

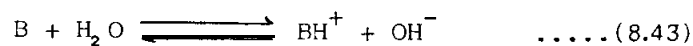
$$\text{pH} = -\log 1.32 \times 10^{-4}$$

$$= 3.88$$

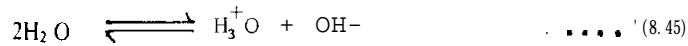
$$\text{pOH} = 14 - 3.88$$

$$= 10.12$$

เบสอ่อน วิธีการคำนวณคล้ายคลึงกับกรดอ่อน สารที่เป็นเบสอ่อนจะมีอยู่จำนวนไม่กี่ตัว เช่น แอมโมเนีย และสารอินทรีย์จำพวกอะมีนต่าง ๆ เมื่อนำเบสมาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวดังนี้



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \dots\dots(8.44)$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.46)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(8.47)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$[\text{C}_B] = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad \dots\dots(8.48)$$

เมื่อมีค่าที่ไม่ทราบ 4 ค่า และสมการ 4 สมการคือ (8.44), (8.46), (8.47) และ (8.48) ก็สามารถคำนวณหาค่าที่ไม่ทราบแต่ละค่าได้ แต่เพื่อความสะดวกและง่ายในการคำนวณ ควรใช้สมมติฐานที่ว่า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ซึ่งได้มาจากการแตกตัวของน้ำจะน้อยกว่า  $[\text{BH}^+]$  ที่มาจากการแตกตัวของเบสอยู่มาก ดังนั้นไม่ต้องคำนึงถึง  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

จาก (8.47)

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = y \quad \dots\dots (8.49)$$

จาก (8.48) จะได้ว่า

$$[\text{B}] = \text{C}_B - y \quad \dots\dots(8.50)$$

แทน (8.49), (8.50) ลงใน (8.44)

$$K_b = \frac{y^2}{\text{C}_B - y} \quad \dots\dots(8.51)$$

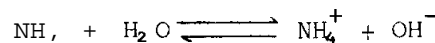
เนื่องจาก B เป็นเบสอ่อน การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อย ดังนั้น y จะน้อยกว่า  $\text{C}_B$  อยู่มาก (ใช้สมมติฐานเช่นเดียวกับกรดอ่อน) ดังนั้นสมการ (8.51) คือ

$$K_b = \frac{y^2}{\text{C}_B} \quad \dots\dots (8.52)$$

หรือ 
$$y = \sqrt{K_b \text{C}_B} \quad \dots\dots (8.53)$$

**ตัวอย่างที่ 8.12** ค่าคงที่ของการแตกตัวของแอมโมเนีย ( $K_b$ ) มีค่าเท่ากับ  $1.86 \times 10^{-5}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M NH}_3$

**วิธีทำ**



$$(1.00 \times 10^{-3} - y) \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad y$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.86 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ จะได้  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = y$

แสดงว่า  $\text{NH}_3$  ที่เหลือ  $= 1.00 \times 10^{-3} - y$

$$\frac{y^2}{(1.00 \times 10^{-3} - y)} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$y^2 + 1.86 \times 10^{-5} y - 1.86 \times 10^{-8} = 0$$

$$y = \frac{-1.86 \times 10^{-5} \pm \sqrt{3.46 \times 10^{-10} + 7.44 \times 10^{-8}}}{2}$$

$$y = 1.27 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log 1.27 \times 10^{-4}$$

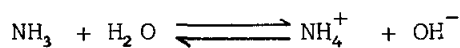
$$= 3.9$$

$$\text{pH} = 14 - 3.9$$

$$= 10.1$$

ตัวอย่างที่ 8.13 จงคำนวณหา pH ของสารละลายของ 0.075 F  $\text{NH}_3$   $K_b = 1.86 \times 10^{-5}$

วิธีทำ



$$0.075 - y \qquad \qquad y \qquad y$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \dots\dots(1)$$

เมื่อใช้สมมติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{OH}^-]$  น้อยมาก เมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่ได้จากการแตกตัวของเบสดังนั้น

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = y \dots\dots(2)$$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  แตกตัวให้  $[\text{NH}_4^+]$  และ  $[\text{OH}^-]$  เท่ากับ  $y$  แสดงว่า  $[\text{NH}_3]$  ที่เหลือเท่ากับ  $0.075 - y$

$$1.86 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0.075 - y}$$

$y$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.075

$$y^2 = 7.5 \times 10^{-2} \times 1.86 \times 10^{-5}$$

$$= 13.95 \times 10^{-7}$$

$$y = 1.18 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อล.ตม.}$$

นั่นคือ  $[\text{OH}^-] = 1.18 \times 10^{-3}$  โมลต่อล.ดม.

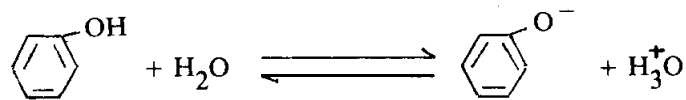
พิจารณาเปรียบเทียบค่า  $[\text{OH}^-]$  ที่ได้  $= 1.18 \times 10^{-3}$  กับค่า  $[\text{NH}_3] = 7.5 \times 10^{-2}$  จะเห็นว่าค่า  $[\text{OH}^-]$  เป็น 2% ของค่า  $[\text{NH}_3]$  ซึ่งค่า 2% นี้จะเป็นความผิดพลาดมากที่สุดของ  $[\text{OH}^-]$  ที่หาได้ ถ้าพิจารณาแล้วว่าคำตอบที่ผิดพลาด 2% ยังอยู่ในขอบข่ายที่ใช้ได้ การคำนวณโดยวิธีนี้ก็ถือว่าผลที่ถูกต้องพอใช้ได้

### 1.3 การคำนวณ pH ของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมาก ๆ หรือเบสอ่อนมาก ๆ (Calculation of the pH of dilute solutions of very weak acids and very weak bases)

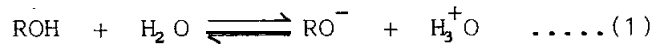
ในการคำนวณหา pH ของสารละลาย กรดอ่อนจะใช้ข้อสมมุติฐานที่ว่า การแตกตัวของน้ำน้อยมากจนไม่นำมาคิด แต่สำหรับในกรณีของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมาก ๆ จะใช้สมมุติฐานนี้ไม่ได้ จะต้องนำการแตกตัวของน้ำมาคิดด้วย

ตัวอย่างที่ 8.14 จงคำนวณหา pH ของ  $5 \times 10^{-5}$  F ของสารละลายฟีนอล ( $K_a = 1.05 \times 10^{-10}$ )

วิธีทำ



ใช้ ROH แทนฟีนอล



$$K_a = 1.05 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} \quad \dots\dots(2)$$

ลองพิจารณาการคำนวณแบบกรดอ่อนโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ (ข้อ 1.2)

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{RO}^-] = x \\ [\text{ROH}] &= 5 \times 10^{-5} - x \\ \frac{x^2}{5 \times 10^{-5} - x} &= 1.05 \times 10^{-10} \\ \frac{x^2}{5 \times 10^{-5}} &= 1.05 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.25 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

การคำนวณโดยพิจารณาการแตกตัวของน้ำ (ไม่ตัด  $\text{OH}^-$  ทิ้ง)

สมการประจุสมดุล

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{RO}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(3)$$

$$[RO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \dots \dots (4)$$

$$= H_3O^+ - 1. / [SO_1] \quad \dots \dots (5)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{ROH} = [ROH] + [RO^-] \quad \dots \dots (6)$$

$$5 \times 10^{-5} = [ROH] + [RO^-] \quad \dots \dots (7)$$

เนื่องจาก ROH เป็นกรดอ่อนมาก ดังนั้น  $[RO^-]$  ที่ได้จากการแตกตัวจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[ROH]$  ที่มีเหลืออยู่

$$\therefore [ROH] \cong 5 \times 10^{-5} \quad \dots \dots (8)$$

แทนค่า (5), (8) ลงในสมการ (2)

$$1.05 \times 10^{-9} = \frac{[H_3O^+]\{[H_3O^+] - K_w/[H_3O^+]\}}{5 \times 10^{-5}} \quad \dots \dots (9)$$

$$[H_3O^+]^2 - K_w = 5.25 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{(5.25 \times 10^{-5}) + (1 \times 10^{-14})}$$

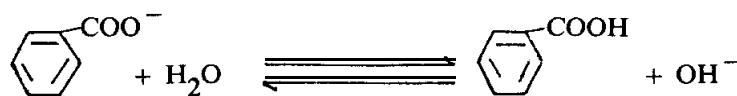
$$= 1.23 \times 10^{-7}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log 1.23 \times 10^{-7}$$

$$pH = 6.91$$

เปรียบเทียบค่า  $[H_3O^+]$  ที่คำนวณได้ เมื่อคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำได้ค่า  $[H_3O^+] = 7.25 \times 10^{-8}$  โมลต่อลบ.ดม. แต่ถ้าคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วยปรากฏว่าได้ค่า  $[H_3O^+] = 1.23 \times 10^{-7}$  โมลต่อลบ.ดม. ซึ่งจะเป็นค่าที่ถูกต้องกว่า ตัวอย่างที่ 8.15 จงคำนวณหา pH ของ  $2.00 \times 10^{-5}$  F โซเดียมเบนโซเอต<sup>(2)</sup> ( $K_b = 1.59 \times 10^{-10}$ )

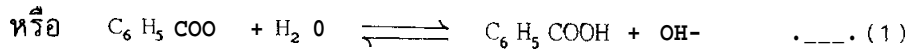
วิธีทำ



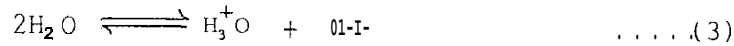
(2) โซเดียมเบนโซเอต เป็นเกลือของกรดอ่อนเบนโซอิก เมื่อละลายน้ำแล้วเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้  $\text{OH}^-$  น้อยจึงมีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนมาก ๆ เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นควรดูข้อ

1.4 ประกอบด้วย





$$K_b = 1.59 \times 10^{-10} = \frac{[C_6H_5COOH][OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} \dots\dots(2)$$



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \dots\dots(4)$$

**พิจารณาการคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำก่อน**

$$\begin{aligned} [C_6H_5COOH] &= [OH^-] = y \\ [C_6H_5COO^-] &= 2.00 \times 10^{-5} - y \\ \frac{y^2}{2.00 \times 10^{-5} - y} &= 1.59 \times 10^{-10} \\ y^2 &= 1.59 \times 10^{-10} \times 2.00 \times 10^{-5} \\ y &= 5.64 \times 10^{-8} = [OH^-] \\ pOH &= 7.25 \\ pH &= 14 - 7.25 \\ &= 6.75 \end{aligned}$$

**พิจารณาการคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย (ไม่ตัด  $[H_3O^+]$ ทิ้ง), สมการประจุสมดุล**

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = [Na^+] + [H_3O^+] \dots\dots(5)$$

$[Na^+] =$  โซเดียมเบนโซเอต เริ่มต้น

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = 2.00 \times 10^{-5} + [H_3O^+] \dots\dots(6)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$2.00 \times 10^{-5} = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \dots\dots(7)$$

เนื่องจากเป็นเบสอ่อนมาก ๆ ดังนั้นการแตกตัวให้  $C_6H_5COOH$  มีน้อยมาก

$$\therefore [C_6H_5COO^-] \cong 2.00 \times 10^{-5} \dots\dots(8)$$

(6)+(7)

$$[\text{OH}^-] - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots\dots(9)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dots\dots(10)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{[\text{OH}^-] - K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \dots\dots(n)$$

แทน (8), (11) ลงใน (2)

$$1.59 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-] \left[ \frac{[\text{OH}^-] - K_w}{[\text{OH}^-]} \right]}{2.00 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-]^2 - K_w = 3.18 \times 10^{-15}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{3.18 \times 10^{-15} + 1 \times 10^{-14}}$$

$$= 1.15 \times 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = 6.94$$

$$\text{pH} = 14 - 6.94 = 7.06$$

#### 1.4 การคำนวณ pH ของสารละลาย เกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน

**เกลือของกรดอ่อน** คือ คู่เบสของกรดอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น  $\text{CH}_3\text{COONa}$

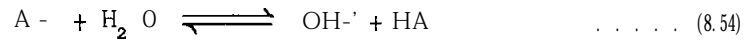
**เกลือของเบสอ่อน** คือ คู่กรดของเบสอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น  $\text{NH}_4\text{Cl}$

ปรากฏว่าเมื่อนำเกลือของกรดอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) กับกรดอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak acid) และเมื่อนำเกลือของเบสอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำให้ไฮโดรเนียมไอออน [ $\text{H}_3\text{O}^+$ ] กับเบสอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak base) ถ้าเกลือที่ใช้เป็นเกลือของกรดอ่อนมาก ๆ แอนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของเกลือนั้นจะเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี เกลือนั้นก็จะเป็นเบสที่แก่กว่าเกลือที่มาจากกรดที่แก่กว่า และถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อนมาก ๆ ก็จะเป็นกรดที่แก่กว่าเกลือที่มาจากเบสแก่ด้วย

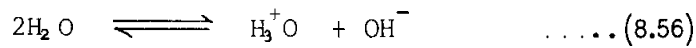
ค่าสมมูลที่คงที่ของคู่เบสของกรดอ่อนคือ  $K_b$  (หมายถึงสมมูลของเกลือของกรดอ่อน ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) แล้วให้  $\text{OH}^-$  หนึ่งสื่อบางเล่มใช้  $K_b$  เพราะ เกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นเบสนั่นเอง สำหรับค่าสมมูลที่คงที่ของคู่กรดของเบสอ่อนคือ  $K_a'$  (หมายถึงสมมูลของเกลือของเบสอ่อน ซึ่งเกิดปฏิกิริยา

กับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำแล้วให้  $H_3O^+$  หนังสือบางเล่มใช้  $K_a$  เพราะเกลือของเบสอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรดนั่นเอง)

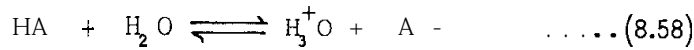
**พิจารณาเกลือของกรดอ่อน NaA** เกลือของไซเตียมเมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้  $Na^+$  กับ  $A^-$  ซึ่ง  $A^-$  จะเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ดังนี้



$$K_{b'} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \quad \dots\dots (2)$$



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \dots\dots (8.57)$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots (8.59)$$

$$(8.57) \div (8.59)$$

$$\frac{K_w}{K_a} = [H_3O^+][OH^-] \times \frac{[HA]}{[H_3O^+][A^-]} \quad \dots\dots (7)$$

$$= \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \quad \dots\dots (8.61)$$

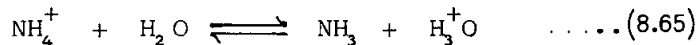
$$(8.55) = (8.61)$$

$$\therefore K_{b'} = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots\dots (8.62)$$

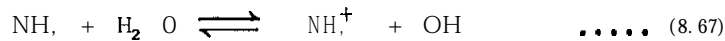
$$K_a K_{b'} = K_w \quad \dots\dots (8.63)$$

$$\text{หรือ } K_a K_b = K_w \quad \dots\dots (8.64)$$

**พิจารณาเกลือของเบสอ่อน  $NH_4Cl$**



$$K_{a'} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad \dots\dots (8.66)$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots (8.68)$$

(8.57) ÷ (8.68)

$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_b} &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots (8.69) \end{aligned}$$

(8.66) = (8.69)

$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots\dots (8.70)$$

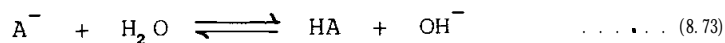
$$K_a' K_b = K_w \quad \dots\dots (8.71)$$

หรือ  $K_a' K_b = K_w \quad \dots\dots (8.72)$

จากสมการ (8.64) และ (8.72) สรุปได้ว่าค่าคงที่ของสมดุล ( $K_a', K_b$ ) ของกรดและเบสที่เป็นคู่กรด-เบส ซึ่งกันและกันคูณกันจะมีค่าเท่ากับ  $K_w$  เสมอ

**การคำนวณ**

เมื่อพิจารณาเกลือของกรดอ่อนที่ละลายน้ำได้ NaA



$$K_b' = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots\dots (8.74)$$

**สมการของมวลสมดุล**

$$C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots\dots (8.75)$$

**สมการของประจุสมดุล**

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \dots\dots (8.76)$$

ความเข้มข้นของ  $[Na^+]$  จะเท่ากับความเข้มข้นของ NaA เริ่มต้น

$$C_{NaA} + [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \dots \dots (8.77)$$

$$(8.75) - (8.77) \quad -[H_3O^+] = [HA] - [OH^-] \quad \dots \dots (8.78)$$

$$[HA] = [OH^-] - [H_3O^+] \quad \dots \dots (8.79)$$

$[H_3O^+]$  จะมาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยกว่า  $[OH^-]$  ที่มาจากการแยกสลายตัวของน้ำของเกลือของกรดอ่อนอยู่มาก ดังนั้น  $[H_3O^+]$  ไม่ต้องนำมาคิด

$$[HA] = [OH^-] = y \quad \dots \dots (8.80)$$

จากสมการ (8.75)

$$[A^-] = C_{NaA} - [HA] \quad \dots \dots (8.81)$$

$$[A^-] = C_{NaA} - y \quad \dots \dots (8.82)$$

แทน (8.80) และ (8.82) ลงใน (8.74)

$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA} - y} \quad \dots \dots (8.83)$$

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาแยกสลายตัวของน้ำของเกลือของกรดอ่อน ( $K_b'$ ) จะคล้ายสมการของ  $K_a$  หรือ  $K_b$  ของกรดอ่อนและเบสอ่อน ถ้า  $\frac{K_w}{K_a}$  หรือ  $\frac{K_w}{K_b}$  มีค่าน้อย และ  $C_{NaA}$  มีค่ามาก  $y$  ก็จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{NaA}$  สมการ (8.83) จะมีค่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA}} \quad \dots \dots (8.84)$$

$$y = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{NaA}} \quad \dots \dots (8.85)$$

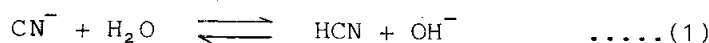
ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อน  $NH_4Cl$  จะได้

$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C_{NH_4Cl} - x}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{NH_4Cl}} \quad \dots \dots (8.86)$$

**ตัวอย่างที่ 8.16** จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 F NaCN  $\text{CN}^-$  เป็นคู่เบสของกรด HCN ( $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$ )

**วิธีทำ**



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad \dots\dots(2)$$

เมื่อพิจารณาว่าการแตกตัวของน้ำจะให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  น้อยมาก เมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำของกรด HCN

แสดงว่า

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = y \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{CN}^-] = 0.100 - y \quad \dots\dots(4)$$

แทนค่าลงใน (2)

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{0.100 - y} \quad \dots\dots(5)$$

$$y \ll 0.100$$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} = \frac{y^2}{0.100}$$

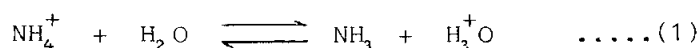
$$y = [\text{OH}^-] = 6.9 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$\text{pOH} = -\log 6.9 \times 10^{-4} = 3.16$$

$$\text{pH} = 14 - 3.16 = 10.84$$

**ตัวอย่างที่ 8.17** จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.200F  $\text{NH}_4\text{Cl}$

**วิธีทำ**



$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots(2)$$

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ เพราะว่ามันน้อยมากเมื่อเทียบกับการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำจะได้

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad \dots\dots(3)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.200 - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{0.200 - x}$$

$x \ll 0.200$

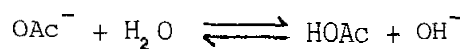
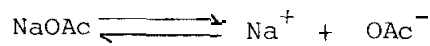
$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0.200}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.14 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 1.14 \times 10^{-5} \\ &= 4.94 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.18 จงคำนวณหา pH ของ 0.10 M โซเดียมแอซีเตต (NaOAc)  
 $K_a \text{HOAc} = 1.75 \times 10^{-5}$

วิธีทำ



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[\text{HOAc}] = [\text{OH}^-] = y$$

$$\begin{aligned} [\text{OAc}^-] &= 0.10 - y \quad y \ll 0.1 \\ &\approx 0.10 \end{aligned}$$

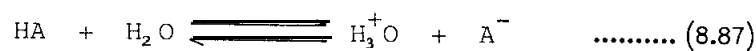
$$K_b' = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{y^2}{0.10}$$

$$y^2 = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times 0.1$$

$$\begin{aligned}
 Y = [\text{OH}^-] &= 7.6 \times 10^{-6} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1 \times 10^{-14}}{7.6 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ M} \\
 \text{pH} &= -\log 1.3 \times 10^{-9} \\
 &= 9 - 0.11 \\
 &= 8.89
 \end{aligned}$$

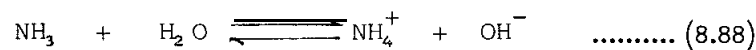
### 1.5 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน หรือ เบสอ่อนผสมกับเกลือของเบสอ่อน

เมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อนนั้น จะทำให้จำนวน  $\text{H}_3\text{O}^+$  ของกรดอ่อนนั้นลดลงตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) เช่นสารละลายของกรด HA



ถ้าเติมเกลือของกรดอ่อน NaA ลงไปก็เท่ากับเพิ่ม  $[\text{A}^-]$  จึงทำให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ลดลงเพื่อรักษาสสมดุล

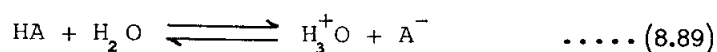
ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นสารละลายเบสอ่อน  $\text{NH}_3$



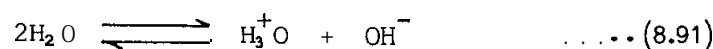
เมื่อเติมเกลือของเบสอ่อน  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_4^+$ ) ปรากฏว่า  $[\text{OH}^-]$  จะลดลง การเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อน หรือเติมเกลือของเบสอ่อนลงในเบสอ่อนจะทำให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $[\text{OH}^-]$  ลดลง เมื่อการเปลี่ยนแปลงดำเนินไปถึงจุดสมดุลแล้วสามารถคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านี้ได้ ซึ่งสารละลายนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ดูรายละเอียดข้อ 2)

### พิจารณาการคำนวณสารละลายกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน

กรดอ่อน HA มีความเข้มข้น  $C_{\text{HA}}$  ผสมอยู่กับเกลือของกรดอ่อนที่มีความเข้มข้น  $C_{\text{NaA}}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots (8.90)$$





$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.92)$$

**สมการมวลสมดุล**

$[\text{A}^-]$  ที่มีอยู่ในสารละลายเกิดจาก  $C_{\text{HA}}$  และ  $C_{\text{NaA}}$

$$C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \dots\dots (8.93)$$

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.94)$$

∴  $[\text{Na}^+]$  จะมาจากการแตกตัวของ  $C_{\text{NaA}}$  ทั้งหมด

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.95)$$

สมการ (8.93) – (8.95)

$$C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots (8.96)$$

พิจารณา  $[\text{OH}^-]$  จะเห็นได้ว่าเป็นมาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นตัวอื่น ๆ ดังนั้น  $[\text{OH}^-]$  ตัดทิ้งได้

ให้  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$

จาก (8.95)  $[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + x \quad \dots\dots (8.97)$

จาก (8.96)  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x \quad \dots\dots (8.98)$

แทนค่า (8.97) และ (8.98) ลงใน (8.90)

$$K_a = x \cdot \frac{[C_{\text{NaA}} + x] \cdot 1}{[C_{\text{HA}} - x] \cdot 1} \quad \dots\dots (8.99)$$

โดยปกติแล้ว  $x$  หรือ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{NaA}}$  และ  $C_{\text{HA}}$  ซึ่งค่า  $x$  สามารถตัดทิ้งได้

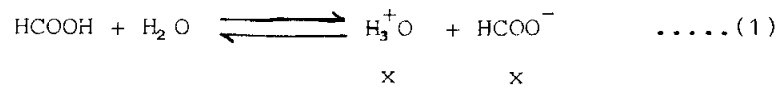
$$K_a = \frac{x \cdot C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \quad \dots\dots (8.100)$$

$$x = \frac{K_a \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}} \quad \dots\dots (8.101)$$

จากสมการ (8.101) จะเห็นว่าค่า  $x$  จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $C_{HA}/C_{NaA}$  ดังนั้นไม่ว่าสารละลายจะเจือจางหรือเข้มข้นจะไม่มีผลต่อ  $[H_3O^+]$

ตัวอย่างที่ 8.19 จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมระหว่าง 0.040 F ของกรดฟอร์มิก และ 0.100F ของโซเดียมฟอร์มเมต ( $K_a \text{HCOOH} = 1.74 \times 10^{-4}$ )

วิธีทำ



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \quad \dots\dots(2)$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$\begin{aligned} \text{ให้ } [\text{H}_3\text{O}^+] &= x \\ [\text{HCOO}^-] &= C_{\text{HCOONa}} + x \quad \dots\dots(3) \end{aligned}$$

$$[\text{HCOOH}] = C_{\text{HCOOH}} - x \quad \dots\dots(4)$$

แทน (3), (4) ลงใน (2)

$$\begin{aligned} 1.74 \times 10^{-4} &= x \frac{(C_{\text{HCOONa}} + x)}{(C_{\text{HCOOH}} - x)} \quad \dots\dots(5) \\ &= x \cdot \frac{(0.100+x)}{(0.040-x)} \end{aligned}$$

$x \ll [\text{HCOOH}]$  และ  $[\text{HCOONa}]$

$$1.74 \times 10^{-4} = x \frac{(0.100)}{(0.040)}$$

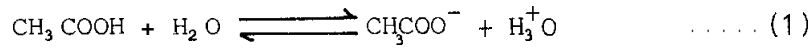
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6.96 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 6.96 \times 10^{-5} \\ &= 4.16 \end{aligned}$$

จะเห็นว่าเมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในสารละลายของกรดอ่อนนั้น จะทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ( $[H_3O^+]$  ลดลง) ดังตัวอย่างข้างบนนี้ ถ้าเป็นสารละลายของ 0.040F ของกรดฟอร์มิกเพียงอย่างเดียวจะได้  $[H_3O^+] = 2.64 \times 10^{-3}$  (จากตัวอย่างที่ 8.10 ข้อ 1.2 หน้า 289)

ตัวอย่างที่ 8.20 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100F ของกรดแอซีติกผสมกับ 0.100 F โซเดียมแอซีเตต ( $K_a$  กรดแอซีติก =  $1.75 \times 10^{-5}$ )

วิธีทำ



0.100-x

x            x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots (2)$$

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$\text{ให้ } [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + x \quad \dots (3)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x \quad \dots (4)$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{x[C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + x]}{[C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x]}$$

$$= \frac{x(0.100+x)}{(0.100-x)}$$

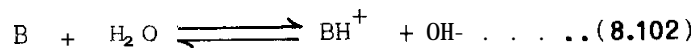
$$= \frac{x(0.100)}{(0.100)}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

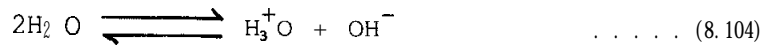
$$\text{pH} = 4.76$$

พิจารณาการคำนวณสารละลายเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน

เบสอ่อน B มีความเข้มข้น  $C_B$  ผสมอยู่กับเกลือ BHCl ที่มีความเข้มข้น  $C_{\text{BHCl}}$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \dots (8.103)$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad \dots \dots (8.105)$$

สมการมวลสมดุล

$$C_B + C_{\text{BHCl}} = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad \dots \dots (8.106)$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots (8.107)$$

(c1-) ได้มาจากเกลือ BHCl ซึ่งแตกตัวได้หมด ดังนั้น  $[\text{Cl}^-]$  มีค่าเท่ากับ  $C_{\text{BHCl}}$

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{BHCl}} + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots (8.108)$$

สมการ (8.106)+(8.108)

$$C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots (8.109)$$

พิจารณา  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  จะเห็นได้ว่ามาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[\text{OH}^-]$  ดังนั้น  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ตัดทิ้งได้

ให้  $[\text{OH}^-] = y$

จาก (8.109)

$$C_B = [\text{B}] + y$$

$$[\text{B}] = C_B - y \quad \dots \dots (8.110)$$

จาก (8.108)  $[\text{BH}^+] = C_{\text{BHCl}} + y \quad \dots \dots (8.111)$

แทน (8.110) และ (8.111) ลงใน (8.103)

$$K_b = y \frac{[C_{\text{BHCl}} + y]}{[C_B - y]} \quad \dots \dots (8.112)$$

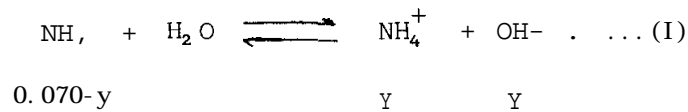
โดยปกติแล้ว  $y$  หรือ  $[\text{OH}^-]$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{BHCl}}$  และ  $C_B$  ค่า  $y$  สามารถตัดทิ้งได้

$$K_b = Y \frac{C_{\text{BHCl}}}{C_B} \quad \dots \dots (8.113)$$

$$Y = \frac{K_b \cdot C_B}{C_{BHCl}} \dots \dots (8.114.)$$

ตัวอย่างที่ 8.21 จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่มี 0.28F ของ  $NH_4Cl$  และ 0.070F ของ  $NH_3$  ( $K_b NH_3 = 1.86 \times 10^{-5}$ )

วิธีทำ



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \dots (2)$$

ให้  $[OH^-] = y$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[NH_4^+] = C_{NH_4Cl} + y \dots (4)$$

$$[NH_3] = C_{NH_3} - y \dots (5)$$

แทน (4), (5) ลงใน (2)

$$K_b = 1.86 \times 10^{-5} = y \frac{(C_{NH_4Cl} + y)}{(C_{NH_3} - y)}$$

$$= y \frac{(0.28 + y)}{(0.070 - y)}$$

ค่า  $y$  จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.28 และ 0.070 ดังนั้น ค่า  $y$  ตัดทิ้งได้

$$1.86 \times 10^{-5} = y \frac{(0.28)}{(0.070)}$$

$$y = [OH^-] = 4.6 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$pOH = -\log 4.6 \times 10^{-6}$$

$$= 5.33$$

$$pH = 14 - 5.33$$

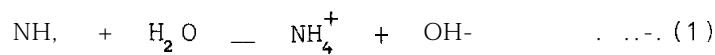
$$= 8.67$$

ตัวอย่างที่ 8.22 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 100 ลบ.ซม. ที่ประกอบด้วย 0.0100 โมลของแอมโมเนียมไนเตรดกับ 0.0200 โมลของแอมโมเนีย

วิธีทำ คำนวณความเข้มข้นของ  $[NH_3]$  และ  $[NH_4^+]$

$$[NH_4^+] = \frac{0.0100 \times 1000}{100} = 0.100 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$[NH_3] = \frac{0.0200 \times 1000}{100} = 0.200 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$



0.200-y

y

v

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \dots (2)$$

$$[NH_3] = 0.200 - y \quad \dots (3)$$

$$[NH_4^+] = 0.100 + y \quad \dots (4)$$

แทนค่า (3) และ (4) ลงใน (2)

$$1.8 \times 10^{-5} = y \frac{(0.100 + y)}{(0.200 - y)}$$

$$= y \frac{(0.100)}{(0.200)} \quad (y \text{ น้อยมากตัดทิ้งได้})$$

$$y = [OH^-] = 3.60 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4.44$$

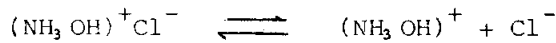
$$pH = 14 - 4.44 = 9.56$$

จากตัวอย่างการคำนวณทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น เป็นการคำนวณโดยการพิจารณาจากกรดอ่อน หรือเบสอ่อนเป็นหลัก เนื่องจากสารละลายมีเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนอยู่ด้วย ถ้าการคำนวณจะใช้เกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนเป็นหลักก็จะได้คำตอบเท่ากันดังตัวอย่าง

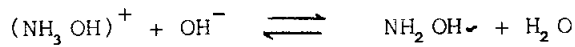
ตัวอย่างที่ 8.23 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.5M ของ ไฮดรอกซิลแอมโมเนียมคลอไรด์,

$(\text{NH}_3\text{OH})^+ \text{Cl}^-$ , ที่ถูกทำให้สะเทิน ไปครึ่งหนึ่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ  $K_b$  ของไฮดรอกซิลามีน ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) มีค่าเท่ากับ  $10^{-7.91}$



ถูกทำให้สะเทินด้วย NaOH



ปฏิกิริยานี้จะถูกทำให้สะเทินไปเพียงครึ่งเดียว

$$\therefore [\text{NH}_3\text{OH}^+] = 0.25 \text{ M} = [\text{BH}^+]$$

$$\therefore [\text{NH}_2\text{OH}] = 0.25 \text{ M} = [\text{B}]$$

แสดงว่าสารละลายนี้เป็นสารละลายผสมระหว่างเบสอ่อน ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) กับเกลือของเบสอ่อน นั้น  $(\text{NH}_3\text{OH})^+$  การคำนวณอาจทำได้ 2 วิธี ดังที่กล่าวมาคืออาจใช้ ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) หรือ  $(\text{NH}_3\text{OH})^+$  เป็นหลักก็ได้

$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ <p style="text-align: center;">x      x</p> $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ $\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ $[\text{B}] = 0.25 + x$ $[\text{BH}^+] = 0.25 - x$ <p style="text-align: center;">ค่า x น้อยมากตัดทิ้งได้</p> $\frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-7.91}} = \frac{0.25[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.25}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-7.91}}$ $= 10^{-6.09}$ $\text{pH} = 6.09$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">y      y</p> $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ $[\text{B}] = 0.25 - y$ $[\text{BH}^+] = 0.25 + y$ <p style="text-align: center;">ค่า y น้อยมากตัดทิ้งได้</p> $10^{-7.91} = \frac{0.25[\text{OH}^-]}{0.25}$ $[\text{OH}^-] = 10^{-7.91}$ $\text{pOH} = 7.91$ $\text{pH} = 14 - 7.91$ $= 6.09$
--	---

**2. สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution)** คือสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน หรือเกลือกรด เช่น โฟสเฟตเคียมไฮโดรเจนพทาเลต ซึ่ง pH ของสารละลายนี้จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำให้เจือจาง (dilute) หรือทำให้เข้มข้นขึ้น และเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่จำนวนเล็กน้อย ก็จะไม่ทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปปริมาณมาก จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงได้ ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงจะขึ้นอยู่กับความจุของสารละลายบัฟเฟอร์นั้น การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์คำนวณแบบเดียวกับสารละลายผสมของกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน ในหัวข้อ 1.5 สมการ (8.101) และ (8.114) คือ

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_B}{C_{BHCl}}$$

**ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์หรือบัฟเฟอร์คาพาซิตี (Buffer capacity)**

คือค่าที่แสดงความสามารถของสารละลายบัฟเฟอร์ในการที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป สารละลายที่มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูง หมายถึงว่า สารละลายนั้นมีความสามารถสูงในการที่จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปจำนวนมาก ๆ การรายงานค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีของสารละลายสามารถรายงานเป็นจำนวนโมลของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลบ.ตม. แล้วทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปได้หนึ่งหน่วย ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีมีสัญลักษณ์เป็นค่าเบต้า beta value (β) ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดกับเกลือของกรดหรือเบสกับเกลือของเบสและขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมดของสารละลาย ถ้าในสารละลายมีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเท่ากัน แต่ความเข้มข้นต่างกันพบว่าสารละลายชนิดที่มีความเข้มข้นสูงจะมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า เช่น  $C_{HA}$  มีความเข้มข้น 0.1 M และ  $C_{NaA}$  มีความเข้มข้น 0.2 M จะมีความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  เท่ากับ  $\frac{K_a}{2}$  เมื่อเพิ่มความเข้มข้น  $C_{HA} = 0.2$  และความเข้มข้นของ  $C_{NaA} = 0.4$  ก็จะคำนวณความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ได้เท่ากับ  $\frac{K_a}{2}$  เช่นกัน ระหว่างสารละลายทั้ง 2 ชนิดนี้พบว่า สารละลายชนิดที่ 2 มีความเข้มข้นของกรดกับเกลือมากกว่า ดังนั้นจะมีค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า

**ตัวอย่างที่ 8.24** จงคำนวณ (a) pH, (b) บัฟเฟอร์คาพาซิตีในการเติมกรดแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 12.0 มิลลิโมลของกรดแอสซิติค ( $pK_a = 4.74$ ) และ 8.0



มิลลิโมลของโซเดียมแอซีเตต ในสารละลาย 100 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \quad [H_3O^+] &= K_a \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} \\
 &= 10^{-4.74} \times \frac{12/100}{8/100} \\
 \text{pH} &= 4.74 - \log 12 + \log 8 \\
 &= 4.74 - 1.08 + 0.90 \\
 &= 4.56
 \end{aligned}$$

b) pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดแก่ แสดงว่า pH เปลี่ยนไปเป็น 4.56-1 = 3.56

$$\begin{aligned}
 \therefore \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} &= \frac{[H_3O^+]}{K_a} \\
 &= \frac{10^{-3.56}}{10^{-4.74}} = 10^{1.18} \\
 &= 15.1
 \end{aligned}$$

นั่นคือ

$$\text{มิลลิโมล (HOAc)} = 15.1 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) \dots\dots(1)$$

มิลลิโมลของกรดกับเกลือรวมกันในสารละลาย = 12.0+8 = 20

$$\therefore \text{มิลลิโมล (HOAc)} + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 20 \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

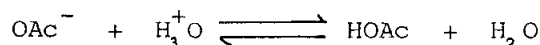
$$15.1 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 20$$

$$\text{มิลลิโมล (OAc}^-) = \frac{20}{16.1}$$

$$= 1.24$$

$$\text{เริ่มต้นมีมิลลิโมล (OAc}^-) = 8.0$$

เมื่อเติมกรดแก่ลงไปทำให้ (OAc<sup>-</sup>) เหลือ = 1.24 มิลลิโมล ทั้งนี้เพราะกรดจะเกิดปฏิกิริยากับเกลือ (OAc<sup>-</sup>)



$$\begin{aligned} \therefore \text{กรดที่เติมลงไป} &= 8.0 - 1.24 \\ &= 6.76 \approx 6.8 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{6.8}{100} = 0.068 \text{ มิลลิโมลต่อลบ.ชม.}$$

นั่นคือ บัฟเฟอร์คาปาซิตีของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับ 0.068 โมลต่อลบ.ชม.

ในกรณีที่สารละลายมีความเข้มข้นของกรดและเกลือมากเป็น 10 เท่าคือ (HOAc) = 120 มิลลิโมล และ (OAc<sup>-</sup>) = 80 มิลลิโมล จะได้ความจุเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.68 โมลต่อลบ.ชม.

**ตัวอย่างที่ 8.25** จงคำนวณหา pH และ  $\beta$  ในการเติมเบสแก่ ของสารละลายที่ประกอบด้วย 2.5 มิลลิโมลของ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> และ 3.5 มิลลิโมลของ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ในสารละลาย 100 ลบ.ชม. ค่า pK<sub>a2</sub> ของ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 7.21

**วิธีทำ** a) คำนวณ pH

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\ &= 10^{-7.21} \times \frac{2.5/100}{3.5/100} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7.21 + \log 3.5 - \log 2.5 \\ &= 7.21 + 0.54 = 7.75 \\ &= 7.75 \end{aligned}$$

b) คำนวณหาค่า  $\beta$

เมื่อ pH ถูกทำให้เปลี่ยนไปในทางสูงขึ้นหนึ่งหน่วย

$$\therefore \text{pH ใหม่} = 7.75 + 1 = 8.75$$

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-8.75}}{10^{-7.21}} \\ &= 10^{-1.54} = 0.029 \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.073[\text{HPO}_4^{2-}] \quad \dots (1)$$

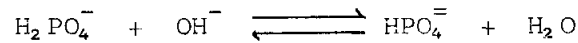
$$\text{จาก } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 2.5 + 3.5 = 6.0 \quad \dots (2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$0.073[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.0$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{6.0}{1.073} = 5.6$$

มิลลิโมลของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  เพิ่มขึ้นเนื่องจากเบสแก่ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับกรด



แสดงว่าจำนวนมิลลิโมลของเบสแก่ที่เติม =  $5.6 - 3.5 = 2.1$

$$\therefore \beta = \frac{2.1}{100} = 0.021 \quad \text{มิลลิโมลต่อลบ.ซม. หรือ} \\ \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

ตัวอย่างที่ 8.26 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์คาปาซิตีในการเติมกรดแก่ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.060 M HA และ 0.040 M NaA ถ้า  $K_a$  ของ HA =  $1.0 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.06}{0.04} = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดคือเปลี่ยนไปเป็น  $4.82 - 1 = 3.82$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.51 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \frac{[\text{HA}]}{[\text{NaA}]} = \frac{1.51 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-5}} = 15.1$$

$$[\text{HA}] = 15.1[\text{NaA}] \quad \dots (1)$$

$$\text{แต่ } [\text{HA}] + [\text{NaA}] = 0.060 + 0.040 = 0.100 \quad \dots (2)$$

$$15.1[\text{NaA}] + [\text{NaA}] = 0.100$$

$$[\text{NaA}] = \frac{0.100}{16.1} = 6.2 \times 10^{-3}$$

$$\text{แสดงว่าเติมกรดแก่ไป} = 0.040 - 0.006$$

$$= 0.034$$

$$\therefore \beta = 0.034 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

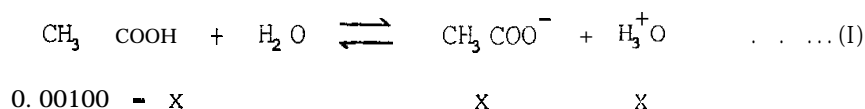
พิจารณาจากตัวอย่าง ถ้าคำนวณบัฟเฟอร์คาพาซิติ ทั้งในกรณีที่เติมกรดแก่และเติมเบสแก่ พบว่าได้ค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนโมลของเกลือกับของกรดอ่อนมีค่าไม่เท่ากัน ในกรณีที่มีเกลือมากกว่ากรดจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิติ ของกรดแก่มากกว่าเบสแก่ ถ้ามีกรดมากกว่าเกลือจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิติของเบสแก่มากกว่ากรดแก่ ถ้ามีกรดและเกลือเท่า ๆ กัน บัฟเฟอร์คาพาซิติของกรดแก่และเบสแก่จะเท่ากัน

ผลของการเจือจางสารละลายบัฟเฟอร์ (Effect of dilution) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สารละลายบัฟเฟอร์จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อทำให้สารละลายเจือจาง ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจาง

ขอย้อนกลับไปดูตัวอย่างที่ 8.20 หน้า 305 ซึ่งเป็นการคำนวณ pH ของสารละลายผสมของ 0.100 F กรดแอสติก กับ 0.100 F โซเดียมแอสเทต เมื่อทำการเจือจางสารละลายนี้ 100 เท่า จะได้ความเข้มข้นของ

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.00100 \text{ M}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.00100 \text{ M}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \dots \dots (2)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.00100 - x \dots \dots (3)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.00100 + x \dots \dots (4)$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](0.00100+x)}{(0.00100-x)}$$

เพื่อสะดวกในการคำนวณให้ใช้สมมติฐานว่า x น้อยมากเมื่อเทียบกับค่า 0.00100 การประมาณครั้งแรกจะได้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อได้ค่า  $x$  แล้ว ควรทำการคำนวณต่อไป เพื่อให้ได้คำตอบที่ถูกต้องในการประมาณครั้งที่ 2 โดยนำค่า  $x = 1.75 \times 10^{-5}$  ซึ่งจะ มีค่าประมาณ  $\approx 2 \times 10^{-5}$  แทนลงในสมการ (3) และ (4)

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.00100 - 0.00002 = 0.00098 \text{ M} \quad \dots (5)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.00100 + 0.00002 = 0.00102 \text{ M} \quad \dots (6)$$

แทน (5) และ (6) ลงใน (2)

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.00102) [\text{H}_3\text{O}^+]}{0.00098}$$

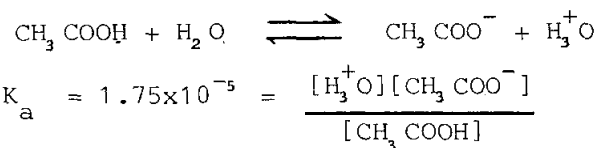
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.68 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.77$$

จะเห็นได้ว่า pH เดิมก่อนเจือจางมีค่าเท่ากับ 4.76 เมื่อเจือจางแล้วเพิ่มเป็น 4.77 ซึ่งถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับการทำให้สารละลายเจือจางลงถึง 100 เท่า

#### ผลของการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ (Effect of adding acid or base)

ตัวอย่างที่ 8.27 จงคำนวณ pH ของสารละลายเมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ลงใน 100 ลบ.ซม. ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.100 F กรดแอสติกกับ 0.100 F โซเดียมแอสเตต (ตัวอย่างที่ 8.20 หน้า 305)



สารละลายบัฟเฟอร์มีปริมาตร = 100 ลบ.ซม. กรดแอสติก เข้มข้น 0.100 F และ โซเดียมแอสเตต เข้มข้น 0.100 F แสดงว่า

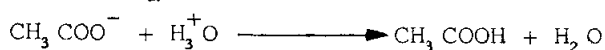
$$(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

เติม HCl เข้มข้น 0.100 F จำนวน 10 ลบ.ซม. แสดงว่า

$$\text{HCl ที่เติม} = 0.100 \times 10 = 1.00 \text{ มิลลิโมล}$$

HCl ที่เติมลงไปจะทำให้ปฏิกิริยากับโซเดียมแอซีเตด



$$\text{แอซีเตดที่เหลืออยู่} = 10 - 1 = 9 \text{ มิลลิโมล}$$

กรดแอซีติกจะเพิ่มขึ้นจากเดิมตามปริมาณ HCl ที่เติมลงไป

$$\therefore \text{กรดแอซีติกที่มีอยู่} = 10 + 1 = 11 \text{ มิลลิโมล}$$

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{H}_3^+\text{O}] \times 9}{11} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = 2.14 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.67$$

ตัวอย่างที่ 8.28 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดเดียวกับตัวอย่างที่ 8.27

เมื่อเติมเบส เบสนั้นจะทำปฏิกิริยากับกรด



$$\begin{aligned} (\text{CH}_3\text{COOH}) &= 0.100 \times 100 - 0.100 \times 10 \\ &= 9 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{CH}_3\text{COO}^-) &= 0.100 \times 100 + 0.100 \times 10 \\ &= 11 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\text{นั่นคือ } \frac{[\text{H}_3^+\text{O}] \times 11}{9} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = 1.43 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.84$$

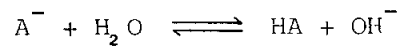
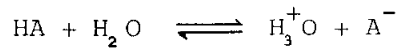
จากตัวอย่างทั้งสองนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดและเบสลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปบ้าง แต่จะถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับสารละลายที่ไม่ใช่สารละลายบัฟเฟอร์ เมื่อเติมกรดและเบสลงไปปริมาณที่เท่ากัน จะทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไปมากกว่านี้ เช่น น้ำ 100 ลบ.ซม. มี pH = 7 เมื่อเติมกรดแก่ลงไป 1

มิลลิโมล ความเข้มข้นของ  $[H_3O^+] \frac{1}{100} = 1 \times 10^{-2} M$  มี pH = 2 แสดงว่า pH เปลี่ยนจาก 7 มาเป็น 2 จะเห็นว่าเปลี่ยนมากกว่าสารละลายบัฟเฟอร์หลายเท่า ตารางที่ 8.5 เป็นการแสดงการเปรียบเทียบผลที่เกิดกับสารละลายบัฟเฟอร์และไม่ใช่บัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่

**ตารางที่ 8.5** ผลของการเจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารละลายที่เป็นบัฟเฟอร์กับสารละลายที่ไม่ใช่บัฟเฟอร์

สารละลาย	ส่วนประกอบของสารละลาย	pH เริ่มต้น	เจือจาง 10 เท่า	pH หลังจาก	
				เติม 1.0 cm <sup>3</sup> ของ 0.1 F HCl ใน 100 cm <sup>3</sup>	เติม 1.0 cm <sup>3</sup> ของ 0.1 F NaOH ใน 100 cm <sup>3</sup>
สารละลายไม่ใช่บัฟเฟอร์	H <sub>2</sub> O	7.00	7.00	3.00	11.00
	0.1F HCl	1.00	2.00	1.00	1.01
	0.1F NaOH	13.00	12.00	12.99	13.00
	0.1F HOAc	2.88	3.38	2.72	3.05
	0.1F NaOAc	8.83	8.33	6.75	11.00
สารละลายบัฟเฟอร์	0.1F HOAc	4.76	4.76	4.75	4.77
	0.1F NaOAc				
	0.1F HOAc	3.76	3.76	3.70	3.80
	0.01F NaOAc				
	0.01F HOAc	5.76	5.76	5.71	5.80
	0.1F NaOAc				
	0.1F NH <sub>3</sub>	9.27	9.27	9.26	9.28
0.1F NH <sub>4</sub> Cl					

การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ ในการเตรียมต้องใช้ปริมาณของกรดกับเกลือไม่ให้ต่างกันมากนัก ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาของกรดและแอนไอออนของกรดกับน้ำ จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของกรดกับเกลือเปลี่ยนไป



ในการเตรียม  $\frac{[\text{acid}]}{[\text{Salt}]}$  ควรอยู่ในช่วง  $\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}$  จะทำให้สารละลายบัฟเฟอร์มี  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  อยู่ใน

ช่วง  $(\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}) \cdot K_a$  ซึ่งเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ดี

$$\text{เมื่อ } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_a$$

$$\text{pH} = +1 + \text{p}K_a$$

$$\text{เมื่อ } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10}{1} K_a$$

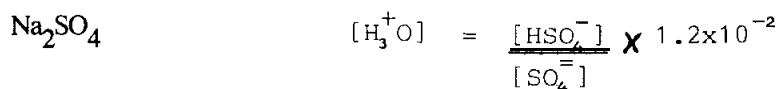
$$\text{pH} = -1 + \text{p}K_a$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม ควรเตรียมให้ได้สารละลายที่มี pH ในช่วง

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \dots \quad (8.115)$$

ในกรณีที่อัตราส่วน  $\frac{[\text{acid}]}{[\text{Salt}]} = \frac{1}{1}$  หรือ  $\text{pH} = \text{p}K_a$  จะเป็นอัตราส่วน

ที่ทำให้สารละลายบัฟเฟอร์นี้มีบัฟเฟอร์คาปาซิตีสูงสุด (maximum buffer capacity) ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ต้องเลือกใช้กรดที่มี  $K_a$  ที่เหมาะสม เช่น ถ้าต้องการสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.03 \text{ M}$  หรือ  $3 \times 10^{-2} \text{ M}$  ก็ควรเลือกใช้กรดที่มีค่า  $K_a$  ใกล้เคียงในช่วงนี้ จากตารางค่า  $K_a$  พบว่า  $\text{HSO}_4^-$  มี  $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$  ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$  ควรใช้  $\text{NaHSO}_4$  ผสมกับเกลือของกรดคือ



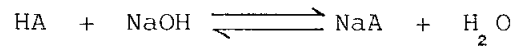
$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{3.0 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.5$$



ทั้งนี้ในการเตรียมต้องคำนึงด้วยว่ากรดและเกลือที่ใช้ต้องไม่ทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารละลายที่ต้องการควบคุม pH

เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเป็น 1:1 นั้นมีบัฟเฟอร์คาปาซิตีสูงสุด โดยพิจารณาสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมได้จากการเติมเบสแก่ NaOH ลงในกรดอ่อน HA ถ้า  $m$  มิลลิโมลของเบสแก่ NaOH ถูกเติมลงไป ใน  $n$  มิลลิโมลของกรด HA และปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ  $V$  ลบ.ซม.



$$[\text{NaA}] = \frac{m}{V}$$

$$[\text{HA}] = \frac{n-m}{V}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NaA}]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](m/V)}{(n-m)/V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(n-m)}{m}$$

$$\text{pH} = -\log K_a - \log(n-m) + \log m$$

ถ้าดิฟเฟอเรนเชียล (differentiate) สมการนี้เทียบกับ  $m$  จะได้อัตราการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมเบส NaOH

$$2.303 \frac{d(\text{pH})}{dm} = \frac{1}{n-m} + \frac{1}{m} = \frac{n}{m(n-m)}$$

เมื่อต้องการให้อัตราการเปลี่ยนแปลง pH มีค่าน้อยที่สุดต้องดิฟเฟอเรนเชียลสมการอีกครั้ง เป็น  $d^2(\text{pH})/dm^2$  แล้วให้สมการมีค่าเท่ากับ 0

$$\frac{d^2(\text{pH})}{dm^2} = \frac{n(2m-n)}{m^2(n-m^2)} = 0$$

$$2mn - n^2 = 0$$

$$2mn = n^2$$

$$m = \frac{n}{2}$$

จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการให้ pH มีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดควรเติม NaOH ลงไปเท่ากับ  $\frac{n}{2}$  มิลลิโมล เท่ากับทำให้ปฏิกิริยาเกิดการสะเทินครึ่งหนึ่งคือเกิด  $\text{NaA} = \frac{n}{2}$  และมี HA เหลืออยู่  $\frac{n}{2}$  ด้วยแสดงว่าอัตราส่วนของ  $\text{NaA} : \text{HA}$  มีค่าเท่ากับ 1:1 ซึ่งแสดงว่าเป็นอัตราส่วนที่ทำให้เกิดบัฟเฟอร์ค่าพหาคติสูงสุด เพราะเป็นอัตราส่วนที่ทำให้มีการเปลี่ยนแปลง pH น้อยที่สุด

**ตัวอย่างที่ 8.29** จงคำนวณหาปริมาตรของแอมโมเนียเข้มข้น และน้ำหนักของเกลือแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 100 ลบ.ซม. ให้มี pH = 10.00 โดยให้ความเข้มข้นขั้นสุดท้ายของเกลือเท่ากับ 0.200 M

**วิธีทำ**

ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.200 \text{ M}$  นั่นคือในสารละลาย 100 ลบ.ซม. จะมีเนื้อสาร  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.200 \times 100 = 20.0$  มิลลิโมล

น้ำหนักของ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ที่ใช้ =  $20.0 \times 53.5 = 1.07 \times 10^3$  มิลลิกรัม

คำนวณหาปริมาณของ  $\text{NH}_3$  ที่ใช้ได้ดังนี้

เมื่อต้องการให้มี

$$\text{pH} = 10.00$$

$$\text{pOH} = 14 - 10.00 = 4.00$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{[\text{NH}_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{1.76 \times 10^{-5}}$$

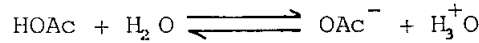
$$= 1.14 \text{ โมล/ลบ.ดม.}$$

ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_3$  เข้มข้นมีค่าเท่ากับ 14.8 M (ดูได้จากภาคผนวกที่ 3)

$$\begin{aligned} \therefore V_{\text{NH}_3} &= \frac{100 \times 1.14}{14.8} \\ &= 7.7 \text{ ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

$\therefore$  ต้องเติม  $\text{NH}_3$  เข้มข้นจำนวน 7.7 ลบ.ซม.

**ตัวอย่างที่ 8.30** จงคำนวณหาปริมาตรของ 1.00 M กรดแอสีติกและ 1.00 M โซเดียมแอสีเตต เมื่อนำมาผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตร 500 ลบ.ซม. จะทำให้มี pH = 4.65 และความเข้มข้นรวมของกรดและเกลือมีค่าเท่ากับ 0.500 M ( $pK_a$  กรดแอสีติก = 4.74)  
**วิธีทำ**



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

นั่นคืออัตราส่วน

$$\frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-4.65}}{10^{-4.74}}$$

$$= 10^{+0.09} = 1.23$$

มิลลิโมล (HOAc) = 1.23 มิลลิโมล (OAc<sup>-</sup>) . . . . . (1)

จำนวนมิลลิโมลของกรดและเกลือรวมกัน = 500x0.500

$$= 250$$

มิลลิโมล (HOAc) + มิลลิโมล (OAc<sup>-</sup>) = 250 . . . . . (2)

แทน (1) ลงใน (2)

$$1.23 \text{ มิลลิโมล (OAc}^-) + \text{มิลลิโมล (OAc}^-) = 250$$

$$\text{มิลลิโมล OAc}^- = \frac{250}{2.23} = 112$$

$$\text{มิลลิโมล HOAc} = 250 - 112 = 138$$

∴ ปริมาตรของ HOAc ที่ใช้ =  $\frac{\text{มิลลิโมล (HOAc)}}{M} = \frac{138}{1}$

$$= 138$$

∴ ปริมาตรของ OAc<sup>-</sup> ที่ใช้ =  $\frac{\text{มิลลิโมล OAc}^-}{M} = \frac{112}{1}$

$$= 112$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายต้องใช้ 1.00 M กรดแอสีติก 138 ลบ.ซม. ผสมกันกับ 1.00 M โซเดียมแอสีเตต 112 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 8.31 ต้องใช้แอมโมเนียมคลอไรด์ (M.W.53.5) จำนวนกี่กรัมและแอมโมเนียเข้มข้น (16.0 M) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.00 และความเข้มข้นรวมกันเป็น 5.00 M ค่า  $pK_b$  ของ  $NH_3 = 4.76$

วิธีทำ

$$pH = 9.00$$

$$pOH = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$10^{-4.76} = 1 \times 10^{-5} \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\therefore \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1 \times 10^{-5}}{10^{-4.76}} = 10^{-0.24}$$

$$= 0.576$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล } (NH_3) = 0.576 \text{ มิลลิโมล } (NH_4^+) \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{มิลลิโมล } (NH_3) + \text{มิลลิโมล } (NH_4^+) = 5.00 \times 100 = 500 \quad \dots\dots(2)$$

แทน (1) ลงใน (2)

$$0.576 \text{ มิลลิโมล } (NH_4^+) + \text{มิลลิโมล } (NH_4^+) = 500$$

$$\text{มิลลิโมล } (NH_4^+) = \frac{500}{1.576} = 317$$

$$\therefore \text{มิลลิโมล } (NH_3) = 500 - 317 = 183$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของ } NH_4Cl \text{ ที่ต้องใช้} = 317 \times 53.5 \times 10^{-3}$$

$$= 17.0 \text{ กรัม}$$

$$\text{ปริมาตรของ } NH_3 \text{ ที่ต้องใช้} = \frac{\text{มิลลิโมล } NH_3}{M} = \frac{183}{16}$$

$$= 11.4 \text{ ลบ.ซม.}$$

นั่นคือในการเตรียมให้ใช้  $\text{NH}_4\text{Cl}$  17 กรัม ผสมกับ  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 16.0 M จำนวน 11.4 ลบ.ชม. แล้วเจือจางให้เป็น 100 ลบ.ชม.

การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์โดยใช้สมมุติฐานที่ว่า การแตกตัวของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะให้  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ  $[\text{OH}^-]$  น้อยมากจนตัดทิ้งได้ทำให้สรุปสูตรในการคำนวณได้ดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}}$$

และ

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}}$$

ปรากฏว่าสูตรการคำนวณนี้ไม่สามารถใช้ได้กับการคำนวณสารละลายบัฟเฟอร์ทุกชนิด การคำนวณที่สามารถใช้สูตรทั้งสองนี้ได้ ต้องเป็นการคำนวณสำหรับสารละลายที่มี pH อยู่ในช่วง 4 ถึง 10 เท่านั้น จึงจะได้ผลถูกต้อง ถ้าเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH สูงกว่า 10 หรือต่ำกว่า 4 ต้องคำนวณจากสมการที่ 8.99 และ 8.112 คือ

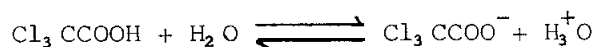
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \{C_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]\}}{\{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]\}}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \{C_{\text{BH}^+} + [\text{OH}^-]\}}{\{C_{\text{B}} - [\text{OH}^-]\}}$$

ตัวอย่างที่ 8.32 จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ของ 0.500 F กรดไตรคลอโรแอซีติก ผสมกับ 0.250 F โซเดียมไตรคลอโรแอซีเตต

$$K_a \text{ ของกรดไตรคลอโรแอซีติก} = 1.29 \times 10^{-1}$$

วิธีทำ



$$0.500 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$^F\text{Cl}_3\text{CCOOH} = 0.500 - x$$

$$^F\text{Cl}_3\text{CCOO}^- = 0.250 + x$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O][Cl_3CCOO^-]}{[Cl_3CCOOH]}$$

$$1.29 \times 10^{-1} = \frac{x(0.250 + x)}{(0.500 - x)}$$

$$6.45 \times 10^{-2} - 1.29 \times 10^{-1}x = 0.250x + x^2$$

$$x^2 + 0.379x - 6.45 \times 10^{-2} = 0$$

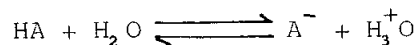
$$x = \frac{-0.379 \pm \sqrt{0.144 + 0.258}}{2}$$

$$= 0.128$$

$$[H_3^+O] = 0.128$$

$$\therefore \text{pH} = 0.89$$

ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน หรือการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้นของกรดและเกลือของกรดมาก ๆ นั้น เพื่อให้ค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการคำนวณถูกต้องและตรงกับความจริงมากที่สุด การคำนวณต้องคำนึงถึงค่าความแรงของไอออน ( $\mu$ ) ของสารละลายด้วย คือการคำนวณต้องใช้แอกติวิตีแทนความเข้มข้น ดังนี้



$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H_3^+O}}{a_{HA}}$$

$$= \frac{[A^-]f_{A^-} \cdot [H_3^+O]f_{H^+}}{[HA]f_{HA}}$$

$$= \frac{[A^-][H_3^+O] \cdot f_{H^+} f_{A^-}}{[HA]f_{HA}}$$

ถ้าให้  $Q_a$  คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดเมื่อคำนวณจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์คือ

$$Q_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[HA]} \dots \dots (8.116)$$

$$\therefore K_a = Q_a \frac{f_{H^+} + f_{A^-}}{f_{HA}} \dots\dots\dots(8.117)$$

ตัวอย่างที่ 8.33 สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เตรียมโดย National Bureau of Standard ประกอบด้วย 0.025 M โซเดียมไบคาร์บอเนต และ 0.025 M โซเดียมคาร์บอเนตและบอกค่า pH ไว้เท่ากับ 10.012 โดยใช้วิธีการของเซลล์ไฟฟ้าเคมีวัดค่า pH นี้ จงแสดงโดยวิธีการคำนวณว่า pH ที่ได้บอกไว้นั้นถูกต้อง

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}(0.025(1)^2 + 0.025(1)^2 + 2 \times 0.025(1)^2 + 0.025(2)^2) \\ &= \frac{1}{2}(0.025 + 0.025 + 0.050 + 0.100) \\ &= 0.100 \end{aligned}$$

จากสมการของ เดบาย-ฮักเกิล

$$\text{Log } f_{H^+} = \frac{-0.5 \times (1)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.158}{1.32} = -0.12$$

$$f_{H^+} = 0.76$$

$$\text{log } f_{HCO_3^-} = \frac{-0.5 \times (1)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.158}{1.32} = -0.12$$

$$f_{HCO_3^-} = 0.76$$

$$\text{log } f_{CO_3^{2-}} = \frac{-0.5 \times (2)^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = \frac{-0.632}{1.32} = -0.48$$

$$f_{CO_3^{2-}} = 0.34$$

จาก

$$K_{a_2} = Q_a \frac{f_{H^+} f_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3^-}}$$

ค่า  $K_{a_2}$  คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด  $H_2CO_3$  ครั้งที่ 2 ซึ่งเปิดคู่ได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

$$K_{a_2} = 4.68 \times 10^{-11}$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_a &= 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{H}^+} f_{\text{CO}_3^{2-}}} \\ &= 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{0.76}{0.76 \times 0.34} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } Q_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ \therefore [\text{H}_3\text{O}^+] &= Q_a \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \times \frac{0.025}{0.025} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

ในการคำนวณต้องแทนค่า  $[\text{HCO}_3^-] = 0.025 - [\text{H}_3\text{O}^+]$  และ  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.025 + [\text{H}_3\text{O}^+]$  แต่เนื่องจาก  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 0.025$  ดังนั้นจึงตัด  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ทิ้งได้ เมื่อได้คำตอบ  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \times 10^{-10}$  แล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า 0.025 แสดงว่าน้อยกว่ากันมากจริง

$$\begin{aligned} \text{จาก } a_{\text{H}_3\text{O}^+} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot f_{\text{H}^+} \\ &= 1.38 \times 10^{-10} \times 0.76 \\ &= 10.49 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ &= -\log 10.49 \times 10^{-11} \\ &= 10.02 \end{aligned}$$

จะเห็นว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ และที่วัดได้จากเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีค่าผิดพลาดจากกันเพียง 0.009 ซึ่งน้อยมาก แสดงว่าการคำนวณโดยใช้แอกติวิตีจะให้ผลถูกต้องตามความเป็นจริง



ตัวอย่างที่ 8.34 สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดหนึ่งมี pH สูง เตรียมได้จาก 0.0194 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ผสมกับ 0.0056 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์นี้

วิธีทำ คำนวณหาค่าความแรงของไอออน ( $\mu$ )

$$\mu \text{ สำหรับ } \text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ (ชนิด 3:1)} = 6 \times 0.0194 = 0.116$$

$$\mu \text{ สำหรับ } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ (ชนิด 2:1)} = 3 \times 0.0056 = 0.017$$

$$\therefore \text{ค่า } \mu \text{ ทั้งหมด} = 0.133$$

จากการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี เมื่อมีค่า  $\mu = 0.133$  ได้ผลดังนี้

$$f_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.35$$

$$f_{\text{H}^+} = 0.77 = f_{\text{OH}^-}$$

$$f_{\text{PO}_4^{3-}} = 0.10$$

$$K_{a_3} = Q_a \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{PO}_4^{3-}}}{f_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

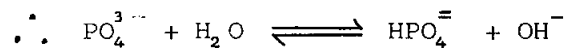
ค่า  $K_{a_3}$  หาได้จากภาคผนวกท้ายเล่มซึ่งมีค่าเท่ากับ  $4.79 \times 10^{-13}$

$$Q_a = 4.79 \times 10^{-13} \times \frac{0.35}{0.77 \times 0.10}$$

$$= 2.18 \times 10^{-12}$$

$$Q_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.18 \times 10^{-12}$$

เนื่องจาก pH ของสารละลายมีฤทธิ์เป็นเบส เพราะค่า  $Q_a$  มีค่าน้อยมาก ดังนั้นอนุมูลกรด  $\text{PO}_4^{3-}$  สามารถเกิดแยกสลายด้วยน้ำให้  $\text{OH}^-$  ได้ดีกว่าที่  $\text{HPO}_4^{2-}$  แตกตัวให้  $\text{H}_3\text{O}^+$  ดังนั้น



$$K_b' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{f_{\text{HPO}_4^{2-}} f_{\text{OH}^-}}{f_{\text{PO}_4^{3-}}}$$

$$\text{จาก } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}$$

$$= Q_w \cdot f_{H^+} \cdot f_{OH^-}$$

$$\therefore Q_w = \frac{K_w}{f_{H^+} f_{OH^-}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{(0.77)^2} = 1.69 \times 10^{-14}$$

$$Q_b' = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = K_b' \frac{f_{PO_4^{3-}}}{f_{HPO_4^{2-}} f_{OH^-}} = \frac{1 \times 10^{-14} \times 0.1}{4.79 \times 10^{-13} \times 0.77 \times 0.35} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \frac{Q_w}{Q_a} = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\{[HPO_4^{2-}] + [OH^-]\} [OH^-]}{\{[PO_4^{3-}] - [OH^-]\}} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\{0.0056 + [OH^-]\} [OH^-]}{\{0.0194 - [OH^-]\}} = 7.75 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-]^2 + 0.01335[OH^-] - 0.1503 \times 10^{-3} = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-0.01335 \pm \sqrt{1.782 \times 10^{-4} + 0.6012 \times 10^{-3}}}{2}$$

$$= 7.185 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = \frac{a}{[OH^-]} = \frac{1.69 \times 10^{-14}}{7.185 \times 10^{-3}}$$

$$= 2.35 \times 10^{-12}$$

$$a_{H_3O^+} = [H_3O^+] f_{H^+}$$

$$= 2.35 \times 10^{-12} \times 0.77$$

$$= 1.80 \times 10^{-12}$$

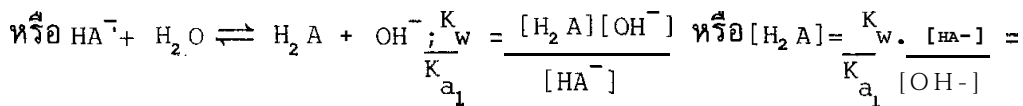
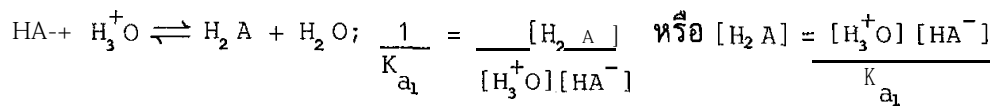
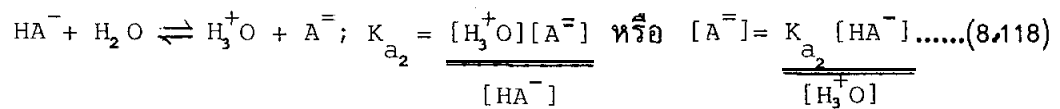
$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

$$= -\log 1.80 \times 10^{-12}$$

$$= 11.75$$

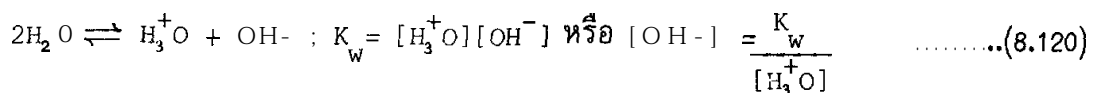
### 3. สารแอมฟิโพรติก (Amphiprotic substance)

สารแอมฟิโพรติก หมายถึงสารที่มีความสามารถให้และรับโปรตอนได้ คือแสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดและเบส ดังนั้นจึงมีวิธีการคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านี้แตกต่างจากการคำนวณ pH ของกรดและเบสธรรมดา สารที่มีคุณสมบัติเป็นแอมฟิโพรติก ได้แก่ แอนไอออน  $HA^-$  ที่เกิดจากการแตกตัวครั้งแรกของกรดไดโพรติก  $H_2A$  หรือได้จากเกลือ  $NaHA$  ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาในการให้และรับโปรตอนดังนี้



$$\frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a_1}} \dots(8.119)$$

การแตกตัวของน้ำคือ



สมการประจุสมดุล

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^{2-}]$$

$$C_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^{2-}] \dots\dots(8.121)$$

สมการมวลสมดุล

$$C_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \dots\dots(8.122)$$

(8.121)–(8.122)

$$[H_3^+O] = [A^-] + [OH^-] - [H_2A] \quad \dots\dots\dots(8.123)$$

แทนค่า(8.118), (8.119) และ (8.120) ลงใน (8.123)

$$[H_3^+O] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3^+O]} + \frac{K_w}{[H_3^+O]} - \frac{[H_3^+O][HA^-]}{K_{a1}} \quad \dots\dots\dots (8.124)$$

$$[H_3^+O]^2 K_{a1} = K_{a1} K_{a2} [HA^-] + K_{a1} K_w - [H_3^+O]^2 [HA^-] \quad \dots\dots\dots(8.125)$$

$$[H_3^+O]^2 (K_{a1} + [HA^-]) = K_{a1} K_{a2} [HA^-] + K_{a1} K_w \quad \dots\dots\dots (8.126)$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [HA^-] + K_{a1} K_w}{K_{a1} + [HA^-]}} \quad \dots\dots\dots(8.127)$$

$$= \sqrt{\frac{K_{a1} (K_{a2} [HA^-] + K_w)}{K_{a1} + [HA^-]}} \quad \dots\dots\dots(8.128)$$

โดยปกติ  $K_w \ll K_{a2} [HA^-]$

$$\therefore [H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [HA^-]}{K_{a1} + [HA^-]}} \quad \dots\dots\dots(8.129)$$

ถ้า  $K_{a1} \ll [HA^-]$

$$[H_3^+O] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \quad \dots\dots\dots(8.130)$$

หรือ

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad \dots\dots\dots(8.131)$$

ในการคำนวณสามารถใช้สมการที่ (8.130) และ (8.131) ได้เมื่อสารละลายมีคุณสมบัติดังนี้

1) เป็นเกลือของกรดไดโปรติก (NaHA) หรือกรดไตรโปรติก (Na<sub>2</sub>HA) ซึ่งสามารถใช้วิธีการเดียวกับข้างบนแสดงให้เห็นว่า  $[H_3^+O]$  ของสารละลาย  $[Na_2HA]$  มีค่าเท่ากับ  $\sqrt{\frac{K_{a2} K_{a3}}{K_{a2} + [Na_2HA]}}$

$$\therefore [H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a2} K_{a3}}{K_{a2} + [Na_2HA]}}$$

2) ความเข้มข้นของสารละลายต้องมีค่ามากกว่า  $3K_{a_1}$

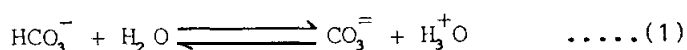
3) ความเข้มข้นของสารละลายต้องมีค่ามากกว่า  $2K_w/K_{a_2}$

เราสามารถพิจารณาคำตอบอย่างคร่าว ๆ จากค่า  $K_{a_1}$  และ  $K_{a_2}$  ของกรดได้  
คือ

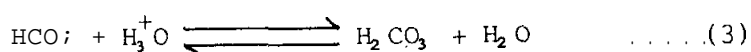
ถ้า  $K_{a_1}K_{a_2} > K_w$  สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นกรด

$K_{a_1}K_{a_2} < K_w$  สารละลายที่ได้จะมีฤทธิ์เป็นเบส

ตัวอย่างที่ 8.35 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.100 F โซเดียมไบคาร์บอเนต ( $\text{NaHCO}_3$ )  
เกลือโซเดียมไบคาร์บอเนต เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้  $\text{Na}^+$  และ  $\text{HCO}_3^-$  ซึ่ง  $\text{HCO}_3^-$  สามารถ  
เกิดปฏิกิริยาแตกตัวให้โปรตอนได้ และในขณะเดียวกันก็สามารถรับโปรตอนได้  
วิธีทำ



$$K_4 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.68 \times 10^{-11} \quad \dots\dots(2)$$



$$\frac{1}{K_4} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{1}{4.5 \times 10^{-7}} \quad \dots\dots(4)$$

เนื่องจาก

$$K_{a_2} [\text{HCO}_3^-] = 4.68 \times 10^{-11} \times 0.1 = 4.68 \times 10^{-12} > K_w$$

และ

$$K_4 = 4.57 \times 10^{-7} \ll [\text{HCO}_3^-]$$

ดังนั้นจึงสามารถใช้สูตร

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})$$

$$= \frac{1}{2}(6.35+10.33)$$

$$= 8.34$$

**ตัวอย่างที่ 8.36** จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.068 M โพลแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต  $pK_{a1}$  และ  $pK_{a2}$  ของกรดมาลิกมีค่าเท่ากับ 3.40 และ 5.05 ตามลำดับ

**วิธีทำ** ต้องตรวจสอบก่อนว่าสารละลายนี้มีคุณสมบัติที่สามารถใช้สมการที่ 8.130 หน้า 330 ได้หรือไม่

$$\text{ความเข้มข้นของโพลแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต} = 0.068$$

$$= 10^{-1.17} \text{ M}$$

$$3K_{a1} = 3 \times 10^{-3.40} = 10^{-2.92}$$

$$\frac{2K_w}{K_{a2}} = \frac{2 \times 10^{-14}}{10^{-5.05}} = \frac{10^{-13.7}}{10^{-5.05}}$$

$$= 10^{-8.65}$$

แสดงว่า  $3K_{a1}$  และ  $\frac{2K_w}{K_{a2}}$  มีค่าน้อยกว่าความเข้มข้น จึงสามารถใช้สูตรในสมการที่ (8.130) หรือ (8.131) ได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

$$= \frac{1}{2}(3.40+5.05)$$

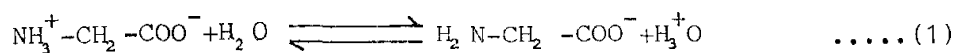
$$= 4.23$$

นอกจากเกลือของกรดชนิดไดโปรติกและไตรโปรติกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟิโพรติก แล้วยังมีสารประกอบประเภทอื่นอีกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟิโพรติกได้ เช่น สารอินทรีย์จำพวกกรดอะมิโน และสารประกอบที่เกิดจากเกลือของกรดอ่อนกับเบสอ่อน ซึ่งจะแสดงตัวอย่างการคำนวณดังต่อไปนี้

**ตัวอย่างที่ 8.37** จงคำนวณหา pH ของสารละลายไกลซีนในน้ำที่มีความเข้มข้น 0.00250 F

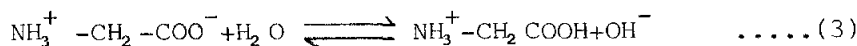
ไกลซีนเป็นกรดอะมิโนซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสวิตเทอร์ไอออน (Zwitterion) ในสารละลายของน้ำ และสามารถแสดงคุณสมบัติเป็นแอมฟิโพรติกได้เช่นเดียวกับไบคาร์บอเนต

**กรณีให้โปรตอน**



$$K_4 = \frac{[\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-][\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]} = 2.5 \times 10^{-10} \quad \dots\dots(2)$$

**กรณีรับโปรตอน**



$$K_{b_2}' = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]} = 2.2 \times 10^{-12}$$

ใช้หลักวิธีการคำนวณแบบเดียวกับสารละลายเกลือของกรดไดโพรติก

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-] + K_w K_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]}}$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} + [\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]}}$$

$$= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 2.5 \times 10^{-10}}{2.2 \times 10^{-12}}} \quad (K_{a_1} = \frac{K_w}{K_{b_2}'})$$

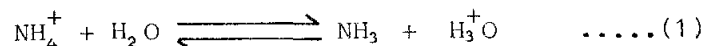
$$= 1.07 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.97$$

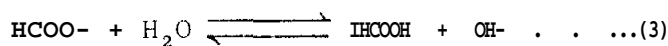
ที่ pH 5.97 นี้เรียกว่าจุดไอโซอิเล็กทริก (isoelectric point) ซึ่งไกลซีนจะไม่มีประจุที่ pH นี้และจะไม่เคลื่อนที่เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า (electric field)

**ตัวอย่างที่ 8.38** จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.0100 F แอมโมเนียมฟอร์มเมต

**วิธีทำ** สารแอมฟิโพรติก แอมโมเนียมฟอร์มเมตนี้จะแตกต่างไปจาก  $\text{HCO}_3^-$  และไกลซีน เมื่อละลายน้ำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$K_{a'} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.5 \times 10^{-10} \quad \dots\dots(2)$$



$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = 5.8 \times 10^{-11} \dots\dots(4)$$

จากค่า  $K_a'$  และ  $K_b'$  จะเห็นได้ว่า  $K_a'$  มีค่ามากกว่าดังนั้นอาจเดาได้ว่าสารละลายชนิดนี้มี pH น้อยกว่า 7

**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots(5)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$0.0100 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \dots\dots(6)$$

$$0.0100 = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] \dots\dots(7)$$

$$(6) = (7)$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] \dots\dots(8)$$

$$(5) - (8)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{HCOOH}] \dots\dots(9)$$

จาก (2), (4) แทนลงใน (9)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a'[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_w[\text{HCOO}^-]}{K_a[\text{OH}^-]} \dots\dots(10)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a'[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{K_a} \dots\dots(11)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_a' [\text{NH}_4^+] + K_w K_a}{K_a + [\text{HCOO}^-]}} \dots\dots(12)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a K_a'}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(3.75 + 9.26)$$

$$= 6.50$$

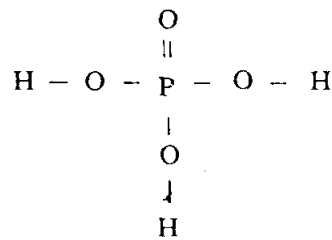
จากตัวอย่างทั้งสี่ตัวอย่างที่กล่าวมานี้ ถ้าสารละลายไม่เจือจางจนเกินไปทำให้ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำแล้ว จะเห็นได้ว่า pH ของสารละลายไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น



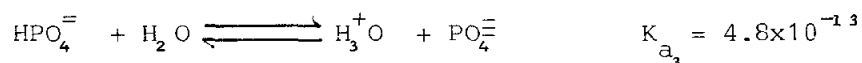
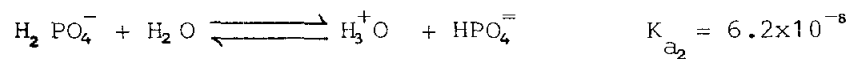
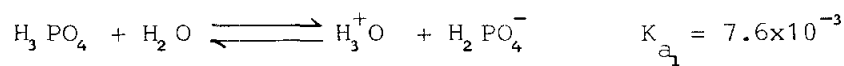
ของสารแอมฟิโพรติก แต่จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวและการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) เท่านั้น

#### 4) กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน (Polyprotic acids and bases)

สารละลายกรดหลายโปรตอน หมายถึงกรดที่สามารถให้โปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นเบสก็สามารถรับโปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นกรดชนิดที่สามารถให้โปรตอนได้ 2 ตัวเรียกว่าไดโปรติก ชนิดที่ให้โปรตอนได้ 3 ตัวเรียกว่าไตรโปรติก โดยปกติแล้วโปรตอนตัวที่ 2 ของกรดจะมีความสามารถในการแตกตัวให้โปรตอนได้น้อยกว่าตัวแรก และตัวที่ 3 จะมีความสามารถน้อยกว่าตัวที่ 2 ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมี แต่บางกรณีพบว่ากรดบางชนิดมีโครงสร้างทางเคมีที่มีโปรตอนทั้ง 3 ตัว เหมือนกันหมด แต่ยังคงพบว่าโปรตอนตัวที่ 2 ยังอ่อนแรงกว่า (คือมีความสามารถในการให้โปรตอนได้น้อยกว่า) โปรตอนตัวแรกทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อโปรตอนตัวแรกแตกตัวไปจะทำให้โมเลกุลของกรดมีประจุเป็นลบ ซึ่งทำให้เกิดแรงที่เรียกว่าแรงอิเล็กโทรสแตติกขึ้นทำให้โปรตอนตัวที่สองแตกตัวออกไปได้ยาก ตัวอย่างเช่นกรด  $H_3PO_4$  มีโครงสร้างดังนี้



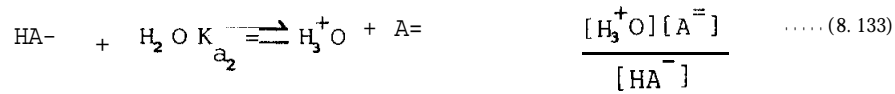
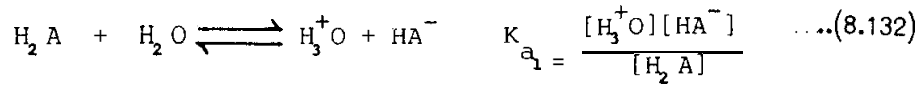
โปรตอนทั้ง 3 ตัวมีลักษณะเหมือนกันแต่ปรากฏว่าการแตกตัวให้โปรตอนของทั้ง 3 ตัวมีค่าไม่เท่ากัน



การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหรือเบสชนิดโพลีโปรติกนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายว่าเป็นชนิดใด ซึ่งได้แสดงวิธีการคำนวณไว้ดังต่อไปนี้

#### 4.1 กรณีที่สารละลายเป็น กรดอ่อนหลายโปรตอน

พิจารณากรดที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $H_2A$



**สมการประจุสมดุล**

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{=}] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.134)$$

$[\text{H}_3^+\text{O}] \gg [\text{OH}^-]$  เพราะ  $\text{OH}^-$  มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{=}] \quad \dots(8.135)$$

ถ้า  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$  สรุปได้ว่า  $[\text{A}^{=}]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $[\text{HA}^-]$  จึงไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2 ดังนั้น

$$[\text{H}_3^+\text{O}] \approx [\text{HA}^-] \quad \dots(8.136)$$

**สมการมวลสมดุล**

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{=}] \quad \dots(8.137)$$

$[\text{A}^{=}]$  มีค่าน้อยมาก

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] \quad \dots(8.138)$$

แทน (8.136) ลงใน (8.138)

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3^+\text{O}] \quad \dots(8.139)$$

แทน (8.136), (8.139) ลงใน (8.132)

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]^2}{C_{\text{H}_2\text{A}} - [\text{H}_3^+\text{O}]} \quad \dots(8.140)$$

เนื่องจาก  $\text{H}_2\text{A}$  เป็นกรดอ่อน ดังนั้น  $[\text{H}_3^+\text{O}]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{H}_2\text{A}}$

จะเห็นได้ว่าการคำนวณของกรดชนิดนี้จะเหมือนกับกรดอ่อนหนึ่งโปรตอนเพื่อความถูกต้องของผลการคำนวณ ต้องพิสูจน์ว่าการใช้สมมุติฐานต่าง ๆ เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นนี้ไม่ได้ทำให้ผลการคำนวณผิดพลาด จากการใช้สมมุติฐานที่ว่า ถ้า  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ ,  $[A^-]$  จะเกิดน้อยมากทำให้ได้  $[H_3O^+] \approx [HA^-]$  แทนค่านี้ลงใน (8.133) จะได้

$$K_{a_2} \approx [A^-] \quad \dots(8.142)$$

เมื่อทำการคำนวณหา  $[H_3O^+]$  ของสารละลายกรดอ่อนหลายโปรตอนได้จากสมการ (8.140) หรือ (8.141) แล้ว ควรนำค่า  $K_{a_2} ([A^-])$  มาเปรียบเทียบกับ  $[H_3O^+]$  ถ้าปรากฏว่า  $K_{a_2}$  น้อยกว่า  $[H_3O^+]$  อยู่มากจริงก็แสดงว่าการใช้สมมุติฐานในการคำนวณนี้ถูกต้อง ถ้าปรากฏว่าไม่ได้แตกต่างกันมาก การคำนวณก็ต้องคำนวณจากสมการ (8.132), (8.133), (8.135) และ (8.137)

เราไม่สามารถใช้สมมุติฐานนี้ได้ถ้าค่า  $K_{a_1}/K_{a_2}$  มีค่าน้อย และกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ

**ตัวอย่างที่ 8.39** จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายกรดออกซาลิกที่เข้มข้น 0.100 F

**วิธีทำ**

$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HOx^-]}{[H_2Ox]} \quad \dots(1)$$

$$K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][Ox^{2-}]}{[HOx^-]} \quad \dots(2)$$

$K_{a_1} \gg K_{a_2}$  ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2

$$[H_3O^+] = [HOx^-] \quad \dots(3)$$

$$[H_2Ox] = 0.100 - [H_3O^+] \quad \dots(4)$$

แทน (3), (4) ลงใน (1)

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.100 - [H_3O^+]}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.055 \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

ต้องตรวจสอบว่าการใช้สมมุติฐานที่ว่า  $K_{a_2}$  น้อยมากไม่ต้องนำมาคิดนั้นถูกต้องหรือไม่ โดยนำ  $[H_3O^+] = 0.055$  โมลต่อลบ.ดม. เทียบกับค่า  $K_{a_2} (Ox^{2-}) = 6.1 \times 10^{-5}$  จะเห็นได้ว่า

$K_{a_2} \ll [H_3O^+]$  จึงตั้งนั้นแสดงว่าการคำนวณนี้ถูกต้อง

#### 4.2 ในกรณีที่สารละลายเป็นกรดแก่หลายโปรตอน

ตัวอย่างที่ 8.40 จงหาความเข้มข้นของ  $[H_3O^+]$  ในสารละลาย 0.01 F  $H_2SO_4$

วิธีทำ โปรตอนตัวที่ 1 ของ  $H_2SO_4$  แตกตัวได้หมด

ความเข้มข้น  $[H_3O^+] = 0.01$  M (จากการแตกตัวครั้งแรก) โปรตอนตัวที่ 2 ของ  $H_2SO_4$  จะแตกตัวได้บ้างตามค่าคงที่ของการแตกตัว  $K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$  ซึ่งโปรตอนที่ได้จากการแตกตัวครั้งที่ 2 นี้มีค่าไม่น้อยมาก ดังนั้นจึงตัดทิ้งไม่ได้

สมการมวลสมดุล

$$C_{H_2SO_4} = 0.01 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(1)$$

สมการประจุสมดุล

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad \dots\dots(2)$$

$[OH^-]$  มีค่าน้อยมากเนื่องจากได้มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(3)$$

$$(3) - (1)$$

$$[H_3O^+] - C_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(4)$$

$$\therefore [H_3O^+] = 0.01 + [SO_4^{2-}] \quad \dots\dots(5)$$

ให้  $[SO_4^{2-}] = x$

$$[H_3O^+] = 0.01 + x \quad \dots\dots(6)$$

จาก (1)  $[HSO_4^-] = 0.01 - x \quad \dots\dots(7)$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$$1.2 \times 10^{-2} = \frac{(0.01+x)(x)}{(0.01-x)}$$

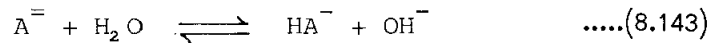
$$x^2 + 0.022x - 1.2 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = [SO_4^{2-}] = 0.0045 \text{ โมลต่อล.ดม.}$$

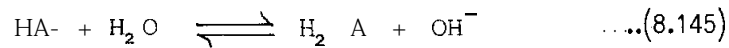
$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0.01 + 0.0045 \\
 &= 0.0145 \text{ โมล/ลบ.ดม.}
 \end{aligned}$$

### 4.3 ในกรณีที่เป็นสารละลายเกลือของกรดหลายโปรตอน

เกลือของกรดอ่อนที่เป็นกรดอ่อนไดโปรติกเมื่อละลายน้ำจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้  $\text{OH}^-$  เช่น  $\text{Na}_2\text{A}$



$$K_{b1}' = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{HA}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \dots(8.144)$$



$$K_{b2}' = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \quad \dots(8.146)$$

#### สมการมวลสมดุล

$$C_{\text{Na}_2\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] \quad \dots(8.147)$$

#### สมการประจุสมดุล

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.148)$$

เกลือ  $\text{Na}_2\text{A}$  1 โมล เมื่อละลายน้ำจะให้  $\text{Na}^+$  2 โมล ดังนั้นความเข้มข้นของ  $[\text{Na}^+]$  จะเป็น 2 เท่าของ  $C_{\text{Na}_2\text{A}}$  และ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  จะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการ (8.148) คือ

$$2C_{\text{Na}_2\text{A}} = 2[\text{A}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(8.149)$$

ต้องใช้สมมุติฐานที่ว่า การแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 เกิดขึ้นได้ยากกว่าครั้งที่ 1 อยู่มาก ดังนั้น  $[\text{H}_2\text{A}]$  ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้ นั่นคือ

สมการที่ (8.147) จะได้

$$C_{\text{Na}_2\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}^-] \quad \dots(8.150)$$

$$2 \times (8.150) - (8.149) \quad [\text{HA}^-] = [\text{OH}^-] \quad \dots(8.151)$$

แทนค่า (8.150) และ (8.151) ลงใน (8.144)

$$\frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na}_2\text{A}^-} [\text{OH}^-]} \quad \dots(8.152)$$

ต้องพิสูจน์การใช้สมมติฐานที่ว่า การแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 น้อยมากตัดทิ้งได้ ให้ผลถูกต้องหรือไม่โดยแทนค่า  $[\text{HA}^-] = [\text{OH}^-]$  ลงใน (8.146)

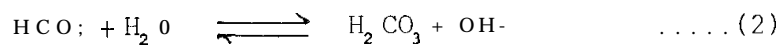
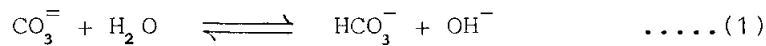
$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = [\text{H}_2\text{A}]$$

จะเห็นได้ว่า  $[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_w}{K_{a_1}}$  เมื่อนำค่านี้เทียบกับค่าคำตอบ  $[\text{OH}^-]$  ที่หาได้ถ้าน้อยกว่ากันมากก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานนี้ได้ผลถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 8.41 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลาย 0.100 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{H}_2\text{CO}_3$  มีค่า  $K_{a_1} = 4.6 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a_2} = 4.4 \times 10^{-11}$

วิธีทำ



$$K_{b_1}' = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-11}} \quad \dots(3)$$

$$K_{b_2}' = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} \quad \dots(4)$$

การเกิดการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 จะเกิดได้น้อยมากเมื่อเทียบกับครั้งที่ 1 ดังนั้นจึงตัด  $\text{OH}^-$  ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำ ครั้งที่ 2 ออกได้

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = y \quad \dots(5)$$

$$\frac{y^2}{(0.100 - y)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-11}} \quad \dots(6)$$

$y$  น้อยกว่า 0.100 อยู่มาก ตัดทิ้งได้

$$y = 4.75 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 4.75 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

ต้องตรวจสอบดูว่าการใช้สมมติฐานนี้ถูกต้องหรือไม่ โดยนำค่า

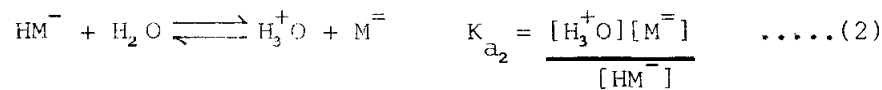
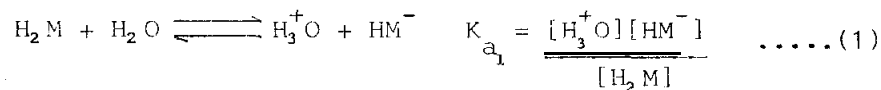
$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8}$$

มาเปรียบเทียบกับค่า  $[\text{OH}^-] = 4.75 \times 10^{-3}$  จะเห็นได้ว่าน้อยกว่ากันอยู่มากจริง ดังนั้นคำตอบที่ได้นี้ถูกต้อง

#### 4.4 องค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนจะขึ้นอยู่กับ pH (Composition of solutions of a polyprotic acids as a function of pH)

ในสารละลายของกรดหลายโปรตอน และคู่เบสของสารละลายกรดหลายโปรตอนมีอยู่หลายสปีชีส์ แต่ละสปีชีส์จะมีปริมาณเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ซึ่งสามารถใช้วิธีการคำนวณ และสร้างกราฟแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลง pH ทำให้องค์ประกอบของสารละลายเปลี่ยนไปอย่างไร

ตัวอย่างที่ 8.42 พิจารณากรดอ่อนมาเลอิก



- ให้  $C_T$  คือผลรวมของความเข้มข้นของสปีชีส์มาเลอิกทั้งหมดในสารละลาย

- ให้  $\alpha$ -value คือเศษส่วน (fraction) ของสปีชีส์มาเลอิก แต่ละตัวในสารละลาย

$$C_T = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}] \quad \dots\dots(3)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{M}]}{C_T} \quad \dots\dots(4)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HM}^-]}{C_T} \quad \dots\dots(5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{M}^{2-}]}{C_T} \quad \dots\dots(6)$$

นั่นคือ  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$

เราสามารถแสดงสมการ  $\alpha_0, \alpha_1$  และ  $\alpha_2$  ให้อยู่ในเทอมของ  $H_3O^+, K_{a_1}$  และ  $K_{a_2}$  พิจารณาสมการ (1) และ (2)

$$[HM^-] = \frac{K_{a_1} [H_2M]}{[H_3O^+]} \dots\dots(7)$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2M]}{[H_3O^+]^2} \dots\dots(8)$$

แทนค่า (7), (8) ลงในสมการ (3)

$$C_T = [H_2M] + \frac{K_{a_1} [H_2M]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2M]}{[H_3O^+]^2} \dots\dots(9)$$

นั่นคือ

$$[H_2M] = \frac{C_T [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots(10)$$

แทนค่า (10) ลงใน (4)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots(11)$$

โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้จะได้

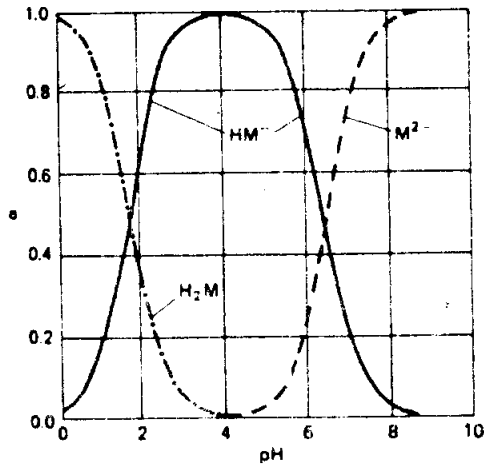
$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots(12)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots(13)$$

จากสมการ (11), (12) และ (13) จะเห็นได้ว่าเศษส่วนของ  $[H_2M]$  ( $\alpha_0$ ),  $[HM^-]$  ( $\alpha_1$ ) และ  $[M^{2-}]$  ( $\alpha_2$ ) จะขึ้นอยู่กับค่า pH เท่านั้น จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมด ( $C_T$ ) เมื่อคำนวณหาค่า  $\alpha$  ที่ pH ต่าง ๆ แล้วนำมาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่

8.2





รูปที่ 8.2 ส่วนประกอบของ  $H_2M$  แต่ละสปีชีส์ ที่ pH ต่าง ๆ

จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อสารละลายมี  $pH = 1.5$  (ซึ่งเป็น  $pH$  ของสารละลาย  $H_2M$  เริ่มต้นเมื่อยังไม่มีการเติมเบส) จะมีค่า  $\alpha_0 \approx 0.7$ ,  $\alpha_1 = 0.3$  และ  $\alpha_2 = 0$  แสดงว่าจะมี  $H_2M$  ที่ไม่แตกตัว = 70% และแตกตัวไปเป็น  $HM^- = 30%$  เมื่อเติมเบสจะทำให้  $pH$  เพิ่มขึ้น เมื่อเติมไปจนถึงจุดสมมูลจุดแรก ( $pH = 4.26$ ) จะเห็นว่าในสารละลายส่วนใหญ่จะเป็น  $HM^-$  ( $\alpha_1 \rightarrow 1$ ) เมื่อเลยจุดสมมูลออกไป  $HM^-$  จะลดลง  $M^{2-}$  จะเพิ่มขึ้น เมื่อ  $pH$  เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสมมูลครั้งที่สอง ( $pH 9.55$ ) สารละลายก็จะประกอบด้วยสปีชีส์  $M^{2-}$  เพียงอย่างเดียว

ตัวอย่างที่ 8.43 กรด  $H_2A$  มีค่า  $K_{a1} = 5.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 4.0 \times 10^{-5}$  จงคำนวณหาค่าเศษส่วนของแต่ละสปีชีส์ที่  $pH 3.0$  และ  $pH 5.0$

วิธีทำ ที่  $pH 3.0$

$$\begin{aligned}
 [H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2} &= (1.0 \times 10^{-3})^2 + (5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-3}) \\
 &\quad + (5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5}) \\
 &= 1.0 \times 10^{-6} + 5.0 \times 10^{-5} + 2.0 \times 10^{-6} \\
 &= 5.3 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$= \frac{(1.0 \times 10^{-3})^2}{(5.3 \times 10^{-5})} = 0.019$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-2})}{5.3 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.943$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$= \frac{(5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})}{5.3 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.038$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 0.019 + 0.943 + 0.038 = 1.00$$

ที่ pH 5.0

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1} K_{a_2} = (1 \times 10^{-5})^2 + (5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-5}) + (5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})$$

$$= 2.5 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{2.5 \times 10^{-6}}$$

$$= 4.0 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \frac{(5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-5})}{2.5 \times 10^{-6}}$$

$$= 0.20$$

$$\alpha_2 = \frac{(5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})}{2.5 \times 10^{-6}}$$

$$= 0.80$$

ค่า  $\alpha_0$  น้อยมากตัดทิ้งได้ แสดงว่าในสารละลาย  $H_2A$  ที่  $pH = 5.0$  จะมีแต่สปีชีส์- $[HA^-]$  และ  $[A^{2-}]$  เป็นส่วนใหญ่

ตัวอย่างที่ 8.44 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน  $[S^{2-}]$  ในสารละลาย  $0.1 M H_2S$  ที่มี  $pH = 5.0$

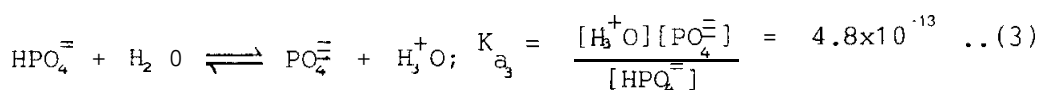
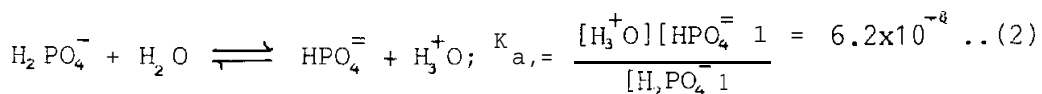
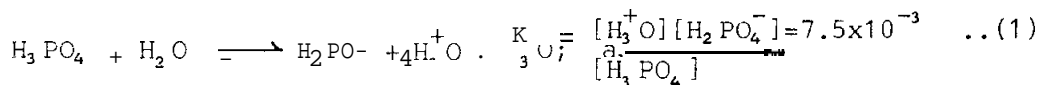
วิธีทำ ค่า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ของ  $H_2S$  เท่ากับ  $1.0 \times 10^{-7}$  และ  $1.0 \times 10^{-13}$  ตามลำดับ

$$\alpha_2 = \frac{[S^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3^+O]^2 + [H_3^+O] K_{a1} + K_{a2}}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 0.1 \times \frac{(1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-13})}{(1.0 \times 10^{-5})^2 + (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-5}) + (1.0 \times 10^{-13})}$$

$$= 0.1 \times \frac{1.0 \times 10^{-20}}{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-11}$$

ตัวอย่างที่ 8.45 พิจารณากรดฟอสฟอริก



$C_T$  คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอสเฟตสปีชีส์

$$C_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \dots (4)$$

ให้ความเข้มข้นแต่ละสปีชีส์ของฟอสเฟตเป็นเศษส่วน  $[\alpha_n]$  ของความเข้มข้นรวม  $C_T$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_T}; [H_3PO_4] = \alpha_0 C_T \quad \dots (5)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_T} ; [H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_T \quad \dots (6)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_T} ; [HPO_4^{2-}] = \alpha_2 C_T \quad \dots (7)$$

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_T} ; [PO_4^{3-}] = \alpha_3 C_T \quad \dots (8)$$

นั่นคือ  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$

จากสมการ (1), (2) และ (3)

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a1} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]} \quad \dots (9)$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} \quad \dots (10)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3} \quad \dots (11)$$

แทนค่า (9), (10) และ (11) ลงใน (4)

$$C_T = [H_3PO_4] + \frac{K_{a1} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} [H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3} \quad \dots (12)$$

นั่นคือ

$$[H_3PO_4] = \frac{C_T [H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a1} [H_3O^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H_3O^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad \dots (13)$$

แทนค่า (13) ลงใน (5)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a1} [H_3O^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H_3O^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad \dots (14)$$

โดยวิธีเดียวกันสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1} [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad \dots (15)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad \dots (16)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad \dots (17)$$

จะเห็นได้ว่าเศษส่วนของความเข้มข้นของฟอสเฟตแต่ละสปีชีส์ขึ้นอยู่กับ pH แต่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวม  $C_T$

จากหลักการทั้งหมดที่กล่าวมา สามารถใช้ประโยชน์มาคำนวณหาสปีชีส์ต่าง ๆ ของฟอสเฟตที่มีอยู่ในสารละลายได้ เช่น จงคำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมดทุกสปีชีส์ในสารละลาย 1 ลบ.ดม. ซึ่งมีความเข้มข้นรวมของฟอสเฟตเท่ากับ 0.100 โมลที่ pH = 8.0

**วิธีคำนวณ** ก่อนที่จะเริ่มต้นคำนวณควรหาค่าแต่ละเทอมที่ปรากฏอยู่ใน  $\alpha_n$  ก่อน

$$\begin{aligned} [H_3O^+]^3 &= (1.00 \times 10^{-8})^3 = 1.00 \times 10^{-24} \\ K_{a_1} [H_3O^+]^2 &= (7.5 \times 10^{-3}) (1.00 \times 10^{-8})^2 = 7.50 \times 10^{-19} \\ K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] &= (7.5 \times 10^{-3}) (6.2 \times 10^{-8}) (1.00 \times 10^{-8}) = 4.65 \times 10^{-18} \\ K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} &= (7.5 \times 10^{-3}) (6.2 \times 10^{-8}) (4.8 \times 10^{-13}) = 2.23 \times 10^{-22} \\ [H_3O^+]^3 + K_{a_1} [H_3O^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} &= 5.40 \times 10^{-18} \\ \alpha_0 &= \frac{1.00 \times 10^{-24}}{5.40 \times 10^{-18}} = 1.85 \times 10^{-7} \\ \alpha_1 &= \frac{7.50 \times 10^{-19}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.139 \\ \alpha_2 &= \frac{4.65 \times 10^{-18}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.861 \end{aligned}$$

$$\alpha_3 = \frac{2.23 \times 10^{-22}}{5.40 \times 10^{-18}} = 4.13 \times 10^{-5}$$

เมื่อความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอสเฟตสปีชีส์ คือ 0.100 โมลต่อสารละลาย 1.00 ลิตร. นั่นคือ  $C_T = 0.100 \text{ M}$  เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแต่ละสปีชีส์ได้ดังนี้

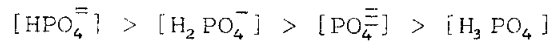
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \alpha_0 C_T = (1.85 \times 10^{-7})(0.100) = 1.85 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.139)(0.100) = 1.39 \times 10^{-2} \text{ M}$$

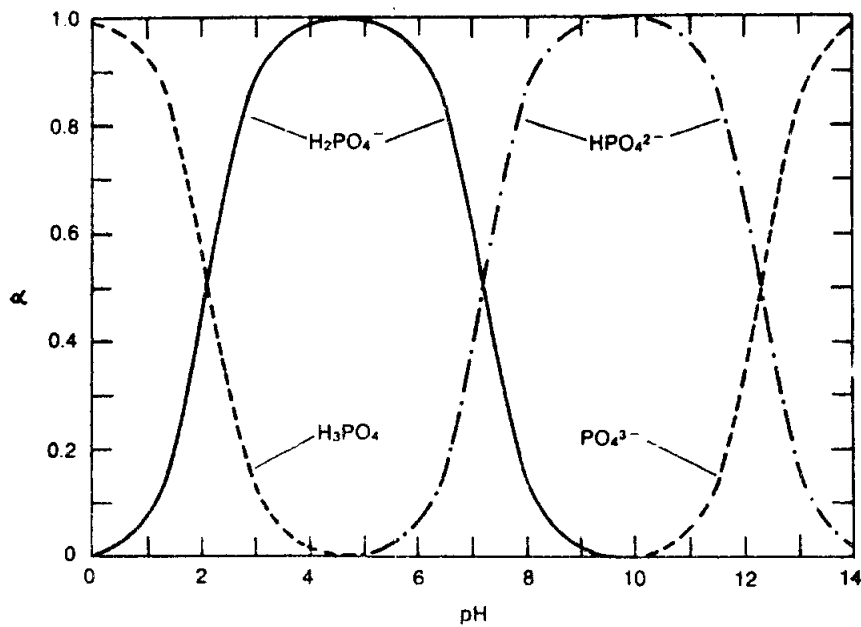
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \alpha_2 C_T = (0.861)(0.100) = 8.61 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_3 C_T = (4.13 \times 10^{-5})(0.100) = 4.13 \times 10^{-6} \text{ M}$$

จะเห็นได้ว่าที่ pH 8.00



เราสามารถใช่วิธีการคำนวณแบบนี้คำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ แล้วนำมาพลอตกราฟจะได้กราฟดังแสดงข้างล่างนี้



รูปที่ 8.3 ส่วนประกอบของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  แต่ละสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ

**ตัวอย่างที่ 8.46** ถ้า 150 ลบ.ซม.ของสารละลายที่ pH 3.0 ประกอบด้วยฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมด 0.0250 โมล จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ที่มีมาก (major) ในสารละลาย

**วิธีทำ**  
จากรูปที่ 8.3 ที่ pH 3.0 สปีชีส์ที่มีมากคือ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ซึ่งมี  $\alpha_0 = 0.12$  และ  $\alpha_1 = 0.88$

สารละลายมีฟอสเฟตสปีชีส์ 0.0250 โมลในสารละลาย 150 ลบ.ซม. นั่นคือความเข้มข้นทั้งหมด ( $C_T$ ) มีค่าดังนี้

$$C_T = \frac{0.0250 \times 1000}{150} = 0.167 \text{ M}$$

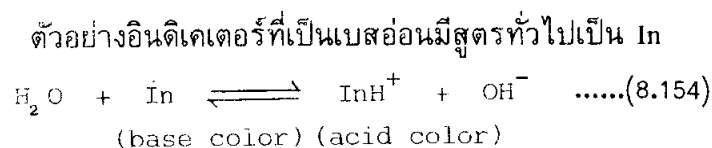
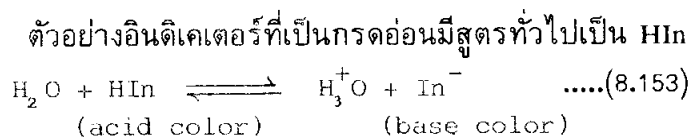
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \alpha_0 C_T = (0.12)(0.167) = 0.020 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.88)(0.167) = 0.147 \text{ M}$$

**๕. อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตกรดและเบส (Indicators for acid-base titration)**

มีสารประกอบอยู่มากมายหลายชนิด ทั้งที่มีในธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้นมา สามารถให้สีต่างกันในการละลายที่มี pH ต่างกัน สารประกอบบางชนิดได้ถูกใช้มาเป็นเวลาพัน ๆ ปีแล้ว โดยใช้เป็นเครื่องชี้ความเป็นกรดและเบสของน้ำ ต่อมาภายหลังนักเคมีได้ใช้สารเหล่านี้เป็นเครื่องคำนวณ pH ของสารละลายและเป็นเครื่องชี้จุดยุติ (end point) ของการติเตรตกรดและเบส ซึ่งเรียกว่า อินดิเคเตอร์ (indicator)

อินดิเคเตอร์สำหรับกรดและเบส คือสารประกอบอินทรีย์จำพวกสีย้อม (dye) จัดเป็นสารเคมีประเภทกรดอ่อน หรือเบสอ่อน ซึ่งมีสีต่างกันในการละลายขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายนั้น ทั้งนี้เนื่องจากคู่กรด-เบสของอินดิเคเตอร์มีสีต่างกัน



HIn และ  $\text{In}^-$  หรือ In และ  $\text{InH}^+$  เป็นคู่กรด-เบสของอินดิเคเตอร์ ถ้าสารละลายเป็นกรดอินดิเคเตอร์จะอยู่ในรูปของ HIn หรือ  $\text{InH}^+$  เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะให้สีที่เป็นสีของกรด (acid color) ถ้าสารละลายเป็นเบส อินดิเคเตอร์จะอยู่ในรูปของ  $\text{In}^-$  หรือ In เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะให้สีของเบส (base color)

ค่าคงที่ของสมดุล (Equilibrium constant) สำหรับปฏิกิริยา (8.135) และ (8.154) คือ

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_a \quad \dots\dots (8.155)$$

$$\frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} = K_{I_b} \quad \dots\dots (8.156)$$

ค่า  $K_I$  ของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ถ้าในสารละลายมี  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  มาก  $[\text{In}^-]$  ย่อมมีค่าน้อย และมี [HIn] ที่ไม่แตกต่างกันมากถ้า  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  น้อย  $[\text{In}^-]$  จะมาก และ [HIn] จะน้อย แต่อย่างไรก็ตามผลคูณและหารที่ได้ก็ยังคงที่คือเท่ากับ  $K_I$  จากสมการ (8.155) และ (8.156) ย้ายข้างได้ดังนี้

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \dots\dots(8.157)$$

$$\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} = \frac{K_{I_b}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{I_b}[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \quad \dots\dots (8.158)$$

ในสารละลายย่อมมีทั้ง  $\text{In}^-$  และ HIn เสมอ โดยที่  $\text{In}^-$  และ HIn จะมีสีต่างกัน การที่จะเห็นสารละลายเป็นสีใดนั้น ขึ้นอยู่กับสารละลายว่ามีอินดิเคเตอร์รูปใดมาก โดยทั่วไปพบว่า ถ้า  $[\text{In}^-] > [\text{HIn}]$  ตั้งแต่ 10 เท่าขึ้นไปจะเห็นสีของสารละลายในรูปเบสหรือ  $\text{In}^-$  แต่ถ้า  $[\text{In}^-] < [\text{HIn}]$  ตั้งแต่ 10 เท่าขึ้นไปจะเห็นสีของสารละลายในรูปกรดหรือ HIn

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \quad \text{จะเห็นสีเบส (basic color)} \quad \dots\dots(8.159)$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{จะเห็นสีกรด (acid color)} \quad \dots\dots(8.160)$$

ถ้า  $[\text{In}^-]$  และ [HIn] มีค่าใกล้เคียงกันต่างกันไม่ถึง 10 เท่า ก็ จะเห็นสีทั้งสองผสมกัน ตัวอย่างเช่น ฟีนอล์ฟทาลีน

ฟีนอล์ฟทาลีน, HIn ไม่มีสีแต่  $\text{In}^-$  มีสีแดง

$$\text{เมื่อ } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{สารละลายจะไม่มีสี}$$



$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1} \text{ สารละลายจะเป็นสีแดง}$$

ถ้าปริมาณ  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  มากกว่า  $\frac{1}{10}$  แต่น้อยกว่า  $\frac{10}{1}$  ก็จะปรากฏสีทั้งสองผสมกันคือสีชมพู

อินดิเคเตอร์จะมีสีอะไร เมื่ออยู่ในสารละลายย่อมขึ้นอยู่กับ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  หรือ pH ของสารละลายนั้น ๆ ช่วง pH ของสารละลายที่อินดิเคเตอร์ค่อย ๆ เปลี่ยนสีจากสีของกรดไปเป็นสีของเบสหรือช่วง pH ที่อินดิเคเตอร์มีทั้งสีของกรดและสีของเบส จะเรียกว่า ช่วง pH- (pH range หรือ pH interval หรือ transition pH range) ของอินดิเคเตอร์

ถ้าแทนค่าอัตราส่วนทั้งสองลงในสมการ (8.155) เพื่อที่จะหาช่วงความเข้มข้นของ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์

- ในกรณีให้เห็นสีของกรด

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} = K_{I_a} \quad \dots(8.161)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 K_{I_a} \quad \dots(8.162)$$

- ในกรณีให้เห็นสีของเบส

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1} = K_{I_a} \quad \dots(8.163)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} K_{I_a} \quad \dots(8.164)$$

$$\begin{aligned} \text{ช่วง pH ของอินดิเคเตอร์} &= -\log 10K_{I_a} \text{ ถึง } -\log \frac{K_{I_a}}{10} \\ &= -1 + \text{p}K_{I_a} \text{ ถึง } -(-1) + \text{p}K_{I_a} \quad \dots(8.165) \end{aligned}$$

$$= \text{p}K_{I_a} \pm 1 \quad \dots(8.166)$$

ถ้าอินดิเคเตอร์มีค่าคงที่ของการแตกตัวเป็น  $1 \times 10^{-5}$  จะแสดงการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อ pH- ของสารละลายเปลี่ยนแปลงจาก 4 ถึง 6

การคำนวณช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ชนิดเบสมีวิธีการเหมือนกับของชนิดกรดที่กล่าวมาข้างต้นนี้

สมมติว่ามีอินดิเคเตอร์ชนิดหนึ่ง เมื่ออยู่ในรูปของกรด HIn มีสีแดง และเมื่ออยู่ในรูปของเบส  $\text{In}^-$  มีสีเหลือง ในสารละลายของอินดิเคเตอร์นี้จะมีทั้ง HIn และ  $\text{In}^-$  อยู่ในสมดุลซึ่งจะมีตัวใดมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับ pH สายตาของมนุษย์จะเห็นสีโดยขึ้นอยู่กับปริมาณ

ของสารนั้นด้วย ในสารละลายที่มี pH ต่ำ ๆ จะมี HIn มากกว่า ดังนั้นจึงมองเห็นสารละลายเป็นสีแดง ในสารละลายที่มี pH สูง ๆ จะมี In<sup>-</sup> มากกว่า ดังนั้นสารละลายจึงเป็นสีเหลือง ในช่วง pH ที่ทำให้สารละลายมี HIn และ In<sup>-</sup> เป็นปริมาณใกล้เคียงกันสารละลายจะปรากฏสีส้ม ถ้าสมมุติว่าค่า pK<sub>Ia</sub> ของ HIn มีค่าเท่ากับ 5.00 เมื่อเติมอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ลงในสารละลายกรดแก่ ซึ่งกำลังจะถูกทำการไทเทรตกับเบสแก่ เนื่องจากปริมาณของอินดิเคเตอร์ที่ใส่ลงไปนั้นน้อยมาก ดังนั้น ปริมาณของเบสแก่ที่เติมลงไปเพื่อทำปฏิกิริยา (HIn) จึงน้อยมากไม่ต้องนำมาคิดเมื่อคำนวณหาอัตราส่วนของอินดิเคเตอร์ในรูปของกรดและเบส เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH ขณะที่ทำการไทเทรตจะได้ผลดังแสดงในตารางที่ 8.6

**ตารางที่ 8.6** อัตราส่วนของสีของอินดิเคเตอร์ที่ pH ต่าง ๆ

pH สารละลาย	อัตราส่วน [HIn]/[In <sup>-</sup> ]	สี
1	10,000 : 1	แดง
2	1,000 : 1	แดง
3	100 : 1	แดง
4	10 : 1	แดง
5	1 : 1	ส้ม
6	1 : 10	เหลือง
7	1 : 100	เหลือง
8	1 : 1000	เหลือง

สายตาของเราสามารถเห็นสารละลายเป็นสีแดงเมื่ออัตราส่วนของ [HIn]/[In<sup>-</sup>] มากกว่า 10 : 1 และสามารถเห็นเป็นสีเหลืองเมื่อ [HIn]/[In<sup>-</sup>] น้อยกว่า 1 : 10 ในกรณีนี้ให้การเปลี่ยนแปลง pH ที่น้อยที่สุดที่จะทำให้เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จากสีหนึ่งไปเป็นสีหนึ่งมีค่าเป็น Δ pH เราสามารถคำนวณหา Δ pH ของอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ได้จากสมการที่ (8.162) และ (8.164)

$$\begin{aligned}
 \text{แดง} : \text{pH}_R &= \text{pK}_{Ia} - \log 10 = 5 - 1 \\
 \text{เหลือง} : \text{pH}_Y &= \text{pK}_{Ia} - \log \frac{1}{10} = 5 + 1 \\
 \hline
 \Delta \text{ pH} &= \text{pH}_R - \text{pH}_Y = (5 - 1) - (5 + 1) = -2
 \end{aligned}$$

แสดงว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลง pH ที่จะทำให้เห็นสีแดง แล้วเปลี่ยนไปเป็นสีเหลืองได้นั้นอย่างน้อย ต้องมีค่า  $\Delta \text{pH} = -2$  คือเปลี่ยนจาก 4 ไปเป็น 6 ดังนั้นในการไทเทรต ถ้าจะให้เห็นจุดยุติอย่างชัดเจน การเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลควรมีค่าอย่างน้อย 2 หน่วย และอยู่ในช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ด้วย

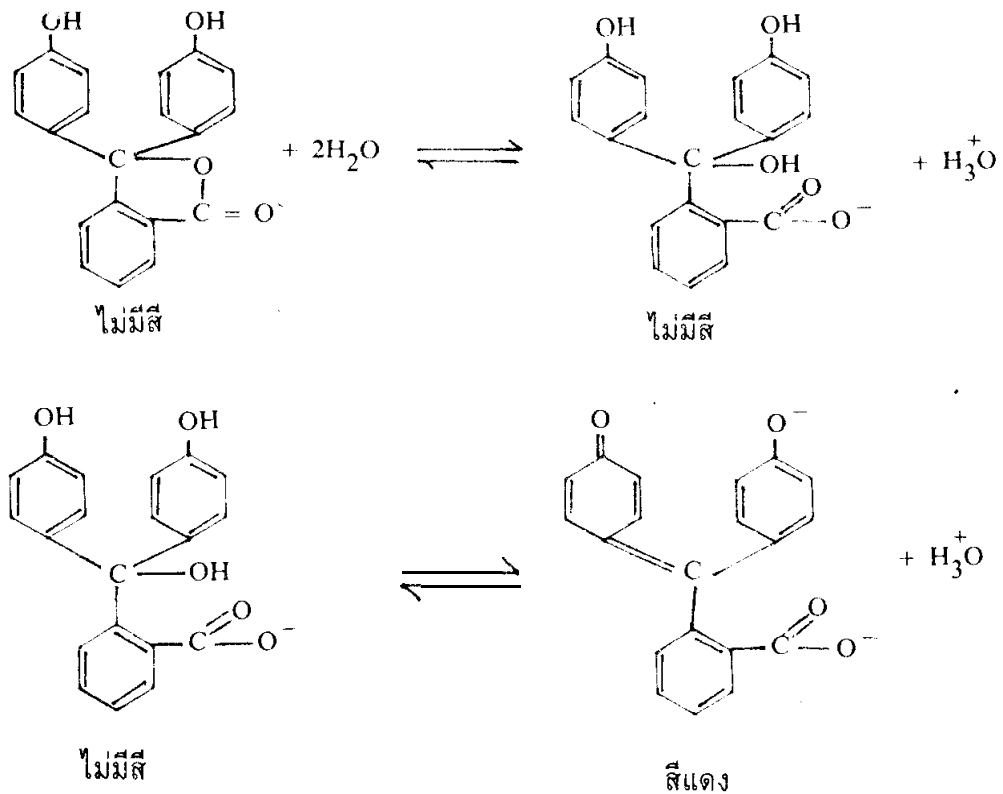
ตารางที่ 8.7 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส บางตัว

Indicator	Color change with increasing pH	pH range
Picric acid	Colorless to yellow	0.1-0.8
Thymol blue	Red to yellow	1.2-2.8
2,6-Dinitrophenol	Colorless to yellow	2.0-4.0
Methyl yellow	Red to yellow	2.9-4.0
Bromphenol blue	Yellow to blue	3.0-4.6
Methyl orange	Red to yellow	3.1-4.4
Bromcresol green	Yellow to blue	3.8-5.4
Methyl red	Red to yellow	4.2-6.2
Litmus	Red to blue	4.5-8.3
Methyl purple	Purple to green	4.8-5.4
<i>Para</i> -nitrophenol	Colorless to yellow	5.0-7.0
Bromcresol purple	Yellow to purple	5.2-6.8
Bromthymol blue	Yellow to blue	6.0-7.6
Neutral red	Red to yellow	6.8-8.0
Phenol red	Yellow to red	6.8-8.4
<i>para</i> - <i>o</i> -Naphtholphthalein	Yellow to blue	7.0-9.0
Phenolphthalein	Colorless to red	8.0-9.6
Thymolphthalein	Colorless to blue	9.3-10.6
Alizarin yellow R	Yellow to violet	10.1-12.0
1,3,5-Trinitrobenzene	Colorless to orange	12.0-14.0

การแบ่งชนิดของอินดิเคเตอร์จะแบ่งตามคุณสมบัติของโครงสร้าง (structural properties) ซึ่งแบ่งได้หลายกลุ่ม ในที่นี้ขอยกตัวอย่าง 3 กลุ่ม ที่รู้จักและใช้กันเสมอ ๆ

1. กลุ่มอินดิเคเตอร์ฟทาลีน (Phthalein indicators) อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ไม่มีสีเมื่อสารละลายเป็นกรด และมีสีในสารละลายที่เป็นเบส แต่ถ้าเป็นเบสมาก ๆ สีจะค่อย ๆ จางลงอย่างช้า ๆ อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้จะละลายน้ำได้น้อยมาก โดยปกติใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย

อินดิเคเตอร์กลุ่มฟทาลีนที่รู้จักกันดีคือ ฟีนอลฟทาลีน (phenolphthalein) ซึ่งมีสูตรดังนี้



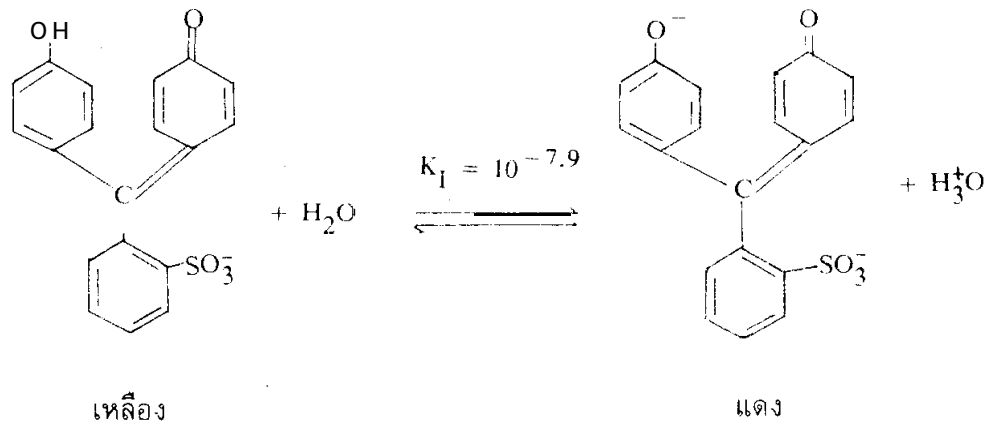
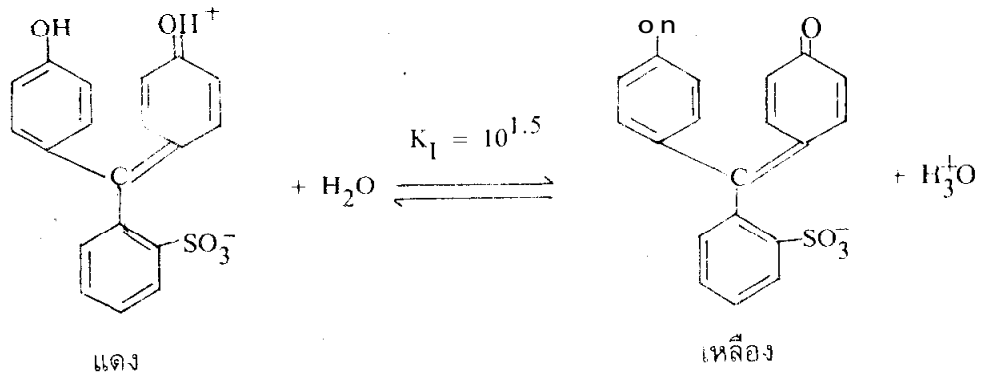
ช่วง pH ของฟีนอล์ฟทาเลอินอยู่ระหว่าง 8.0 ถึง 9.6

อินดิเคเตอร์ตัวอื่นในกลุ่มฟทาเลอินจะแตกต่างกันตรงที่วงฟีนอลิก ซึ่งจะมีกลุ่มฟังก์ชันนอกอื่น ๆ เพิ่มขึ้นมา เช่น ไธมอล์ฟทาเลอินมีกลุ่มอัลคิลอยู่ 2 กลุ่ม อยู่บนแต่ละวงฟีนอลิก การเปลี่ยนแปลงสีเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างคล้ายคลึงกับของฟีนอล์ฟทาเลอิน

## 2. กลุ่มอินดิเคเตอร์ซัลโฟฟทาเลอิน (Sulfonphthalein indicators)

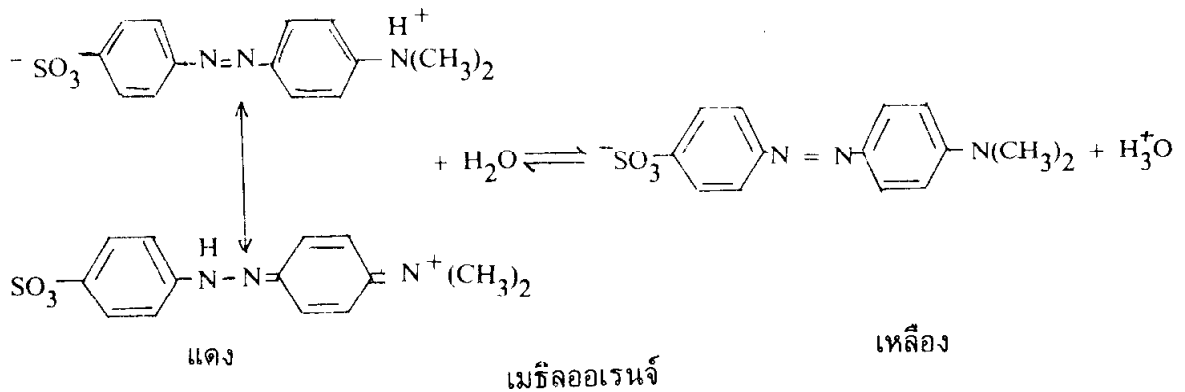
อินดิเคเตอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติตรงข้ามกับกลุ่มฟทาเลอิน คือ มีช่วง pH ในช่วงที่ค่อนข้างเป็นกลางและสีจะเสถียรมากในช่วงของเบส เช่น เกลีโอโซเดียมของซัลโฟฟทาเลอิน เป็นตัวที่ใช้เตรียมเป็นสารละลายอินดิเคเตอร์ โดยละลายซัลโฟฟทาเลอิน ในสารละลายเจือจางของ NaOH ปริมาณที่เหมาะสม

อินดิเคเตอร์ในกลุ่มซัลโฟฟทาเลอิน ตัวอย่างเช่นฟีนอลซัลโฟฟทาเลอิน ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อของฟีนอลเรด (phenol red)



ในการเปลี่ยนสีครั้งที่สองปรากฏในช่วงของ pH 6.4 ถึง 8.0

3. กลุ่มอินดิเคเตอร์อะโซ (Azo-Indicator) อินดิเคเตอร์กลุ่มอะโซทั้งหมดเปลี่ยนสีจากแดงเป็นสีเหลือง เมื่อเพิ่มความเป็นเบส ช่วง pH อยู่ในช่วงที่เป็นกรดเล็กน้อยถึงเป็นกลาง ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์กลุ่มนี้ที่รู้จักกันดีก็คือ เมธิลออเรนจ์ และเมธิลเรด



เมธิลเรด คล้ายกับเมธิลออเรนจ์ต่างกันตรงกลุ่มของกรดซัลโฟนิคของเมธิลเรด จะเป็นกรดคาร์บอกซิลิก การแทนที่ด้วยกลุ่มฟังก์ชันนอลต่าง ๆ ตรงอะมิโนไนโตรเจน และที่วงแหวนจะทำให้ได้อินดิเคเตอร์ตัวอื่น ๆ ที่มีคุณสมบัติต่างออกไป

### ข้อผิดพลาดในการไทเทรตโดยใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบส

(Titration errors with acid-base indicators)

ข้อผิดพลาดของการไทเทรตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1) ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นโดยทราบสาเหตุที่แน่นอนและแก้ไขได้ (Determinate error) การผิดพลาดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิด คือ pH ของการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แตกต่างจาก pH ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา เช่นที่จุดสมมูลของการไทเทรตเบสอ่อน  $\text{NH}_3$  ด้วยกรดแก่  $\text{HCl}$  มีค่าเท่ากับ 4.98 อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการไทเทรตควรมีช่วง pH ในช่วงนี้คือ เมธิลเรด แต่ถ้าผู้ทดลองเลือกใช้อินดิเคเตอร์ผิดไปเช่นเลือกใช้ฟีนอล์ฟทาลีน จะพบว่าผลของการไทเทรตผิดพลาดจากความเป็นจริงไปมาก การไทเทรตที่ใช้อินดิเคเตอร์ผิดไปสามารถแก้ไขได้ โดยการทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้อีกคือ การไทเทรตกรดหรือเบสที่เป็นกรดอ่อน หรือเบสอ่อนมาก ๆ หรือสารละลายที่เจือจางมาก ๆ จะปรากฏว่าการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลมีค่าน้อยมากทำให้การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ไม่ชัดเจน ถึงแม้ว่าจะเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมแล้วก็ตาม การไทเทรตจะยากในการตัดสินใจถึงจุดยุติเมื่อไร เพราะการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ค่อยเป็นค่อยไป การไทเทรตแบบนี้สามารถแก้ไขได้โดยทำการไทเทรตในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ (nonaqueous solvent) ในการไทเทรตบางครั้งถ้าต้องการให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ได้ชัดเจน อาจทำได้โดยการใช้อินดิเคเตอร์ผสม เช่นการไทเทรตคาร์บอนेटจะใช้อินดิเคเตอร์ผสมของเมธิลออเรนจ์กับไซลีนไซยานอล เอฟ.เอฟ. (xylene cyanole FF) เพราะว่าไซลีนไซยานอล เอฟ.เอฟ. สามารถดูดกลืนแสงบางสีได้ ทำให้ปรากฏสีที่เหลือได้ชัดเจน

2) ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นไม่แน่นอน (Indeterminate error) ขึ้นอยู่กับความสามารถในการมองเห็นของผู้ทดลองแต่ละคน สายตาบางคนอาจจะมองเห็นได้ดี เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสีเพียงเล็กน้อย แต่บางคนจะเห็นได้ช้ากว่า ความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์และการเปลี่ยนแปลง pH ต่อปริมาตรของไทแทรนต์ที่จุดสมมูล จะมีผลต่อสายตาในการที่จะมองเห็นการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์จากสีหนึ่งเป็นสีหนึ่ง

## แบบฝึกหัดบทที่ 8

- 1) (8.1) จงอธิบายความหมายของกรด-เบสตามทฤษฎีของเบรินสเตด
- 2) (8.2) คู่กรดและคู่เบสคืออะไร
- 3) (8.3) pH ของสารละลายควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายนั้นมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีมากที่สุด
- 4) จงเขียนคู่กรดของเบสต่อไปนี้
  - a)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
  - b)  $\text{CO}_3^{2-}$
  - c)  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$
  - d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (aniline)
  - e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  (phenolate)
  - f)  $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$  (hydrogen citrate)
- 5) จงเขียนคู่เบสของกรดต่อไปนี้
  - a)  $\text{HNO}_3$
  - b)  $\text{H}_2\text{MO}_4$
  - c)  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$
  - d)  $\text{NH}_4^+$
  - e)  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
  - f)  $\text{HCrO}_4^-$
- 6) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
  - a) 0.0025 M  $\text{HNO}_3$
  - b) 0.0093 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - c) 0.0153 M  $\text{HCl}$
  - d) 0.00050 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - e)  $10^{-4.15}$  N  $\text{HClO}_4$
- 7) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
  - a) 0.036 N  $\text{NaOH}$
  - b) 0.250 N  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
  - c) 1.00 N  $\text{KOH}$

d) 0.0048 M Ba(OH)<sub>2</sub>

e) 0.0000077 M Ca(OH)<sub>2</sub>

ตอบ b) 13.40

8) (8.4) จงคำนวณหาค่า pH, pOH และ [OH<sup>-</sup>] ของสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนดังต่อไปนี้

a)  $5.0 \times 10^{-3}$       e)  $2.5 \times 10^{-3}$       i)  $4.0 \times 10^{-13}$

b)  $8.0 \times 10^{-10}$       f)  $8.5 \times 10^{-6}$       j)  $2.4 \times 10^{-8}$

c)  $4.5 \times 10^{-5}$       g)  $1.2 \times 10^{-10}$       k) 0.80

d)  $2.0 \times 10^{-12}$       h)  $5.0 \times 10^{-7}$       l) 2.0

ตอบ a) 2.30, 11.70,  $2.0 \times 10^{-12}$

b) 9.10, 4.90,  $1.25 \times 10^{-5}$

9) (8.5) จงคำนวณหา [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] และ pOH ของสารละลายที่มี pH ดังต่อไปนี้

a) 3.25      d) -0.48      g) 7.04      j) 11.12

b) 10.90      e) 4.37      h) 9.36      k) 12.50

c) 0.70      f) 5.42      i) 10.92      l) 13.26

ตอบ a)  $5.6 \times 10^{-4}$ ,  $1.8 \times 10^{-11}$ , 10.75

b)  $1.3 \times 10^{-11}$ ,  $7.7 \times 10^{-4}$ , 3.10

10) (8.6) จงคำนวณหา pH [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] และ [OH<sup>-</sup>] ของสารละลายที่มี pOH ดังต่อไปนี้

a) 4.07      d) 11.57      g) 5.26      j) 11.90

b) 10.92      e) 0.00      h) 7.70      k) 12.24

c) 7.12      f) 3.80      i) 10.49      l) 14.70

11) ต้องใช้ HCl ที่มีลิโมลเติมลงไปในน้ำ 250 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้



- a) 2.43
- b) 0.64
- c) 4.33
- d) 5.09
- e) 1.12

ตอบ b) 57.3

12) ต้องใช้ NaOH กี่มิลลิโมลเติมลงในน้ำ 333 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้

- a) 9.45
- b) 12.67
- c) 13.75
- d) 8.90
- e) 10.40

ตอบ b) 15.6

13) (8.7) จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (สำหรับกรด) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (สำหรับเบส) และ pH ของสารละลายต่อไปนี้

- a) 0.10 M acetic acid
- b) 0.25 M ammonium hydroxide
- c) 0.70 M hydrofluoric acid
- d) 0.030 M boric acid
- e) 0.15 M benzoic acid
- f) 0.20 M formic acid
- g) 0.040 M hypochlorous acid
- h) 0.020 M ammonia
- i) 0.50 M ethylenediamine
- j) 0.40 M pyridine

ตอบ a)  $1.3 \times 10^{-3}$  , 2.88

b)  $2.1 \times 10^{-3}$  , 11.32

14) (8.8) จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการแตกตัวของสารในสารละลายต่อไปนี้

- a) 0.050 M benzoic acid      f) 0.40 M hydrocyanic acid  
 b) 0.025 M formic acid      g) 0.50 M nitrous acid  
 c) 0.40 M hypochlorous acid    h) 0.080 M ammonia  
 d) 0.050 M acetic acid      i) 0.03 M ammonia  
 e) 0.20 M boric acid      j) 0.30 M ammonia

ตอบ a) 3.5

b) 8.2

15) (8.9) สารละลายต่อไปนี้ควรมีความเข้มข้นเท่าไรถ้ามีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวดังต่อไปนี้

- a) Acetic acid, 1.3%      f) Hydrazoic acid 1.3%  
 b) Nitrous acid 4.5%      g) Hydrzonium hydroxide 3.0%  
 c) Benzoic acid 2.5%      h) Ammonia 2.5%  
 d) Hydrofluoric acid 5.0%      i) Ammonia 8.0%  
 e) Acetic acid 4.0%      j) Ammonia 10.0%

ตอบ a) 0.105, b) 0.243

16) (8.10) จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหนึ่งโปรตอนต่อไปนี้

- a) กรดที่มีการแตกตัว 0.900% ในสารละลายเข้มข้น 0.100 M  
 b) กรดที่มีการแตกตัว 1.05% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M  
 c) กรดที่มีการแตกตัว 2.50% ในสารละลายเข้มข้น 1.00 M  
 d) กรดที่มีการแตกตัว 0.0250% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M  
 e) กรดที่มีการแตกตัว 1.23% ในสารละลายเข้มข้น 10.00 M

ตอบ b)  $1.11 \times 10^{-6}$

17) (8.11) จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายต่อไปนี้

- a) 0.125 M acetic acid      ( $pK_a = 4.74$ )  
 b) 0.100 M arsenic acid      ( $H_3AsO_4$ ) ( $pK_a = 2.22$ )  
 c) 0.250 M hypochlorous acid      ( $pK_a = 7.53$ )

d) 0.500 M phosphoric acid ( $pK_1 = 2.12$ )

e) 1.00 M benzoic acid ( $pK_a = 4.18$ )

ตอบ b) 0.0217

18) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.125 M  $NH_4NO_3$

b) 0.250 M  $NH_4ClO_2$

c) 0.100 M  $(NH_4)_2SO_4$

d) 0.0100 M  $NH_4Cl$

ตอบ d) 5.63

19) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.0250 M  $Ca(C_2H_3O_2)_2$

b) 0.1050 M  $NaClO$

c) 0.2134 M  $KC_6H_5O_2$ , (potassium benzoate)

d) 0.1000 M  $LiC_3H_5O_2$ , (lithium propionate)

e) 0.1250 M  $CsC_4H_4O_5$  (Cesiummalate)

ตอบ b) 10.28

20) (8.12) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย

a) 0.1 M benzoic acid และ 0.50 M sodium benzoate

b) 0.50 M ammonia และ 0.10 M ammonium chloride

c) 0.30 M nitrous acid และ 0.50 M sodium nitrate

d) 1.0 M ammonia และ 0.25 M ammonium sulfate

e) 0.20 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

f) 0.10 M acetic acid และ 0.20 M sodium acetate

g) 0.050 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

h) 0.25 M ammonia และ 0.20 M ammonium sulfate

ตอบ a) 4.88 b) 9.94

- 21) (8.13) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากการผสม 20.00 ลบ.ซม. ของ 0.1200 F กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) กับสารต่อไปนี้
- 20.00 ลบ.ซม.ของน้ำ
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.0500 F NaOH
  - 30.00 ลบ.ซม.ของ 0.0800 F NaOH
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.2000 F NaOH
  - 19.00 ลบ.ซม.ของ 0.1200 F NaOH
  - 14.00 ลบ.ซม.ของ 0.1000 F Sodium salicylate
  - 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.5 F HCl

- ตอบ a) 2.13 e) 4.25  
 b) 2.83 f) 2.74  
 c) 7.8'3 g) 0.60  
 d) 12.60

- 22) (8.14) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากสารต่อไปนี้
- เติม 0.0470 กรัมของ  $H_2NNH_2$  ลงใน 75 ลบ.ซม.ของ 0.3000 F HCl  
 200  
 ตอบ 1.98
  - ผสม 400 ลบ.ซม.ของ 0.150 F  $H_2NNH_2$  กับ 300 ลบ.ซม.ของ 0.200 F HCl  
 200  
 ตอบ 4.69
  - เติม 2.75 กรัมของ HCl และ 5.02 กรัมของ  $H_2NNH_2$  ลงในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 750 ลบ.ซม.
- 23) จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้
- สารละลายที่ประกอบด้วย 7.5 กรัมของ  $Na_2CO_3$  และ 6.0 กรัมของ  $NaHCO_3$  ในสารละลาย 400 ลบ.ซม.
  - สารละลายที่ประกอบด้วย 6.85 มิลลิโมลของ NaOAc และ 3.43 มิลลิโมลของ HOAc ใน 250 ลบ.ซม.
  - สารละลายที่เตรียมจากการเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M NaOH ลงใน 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.150 M  $H_3PO_4$

- d) สารละลายที่เตรียมจากการเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 3.00 N HCl ลงใน 90 ลบ.ซม. ของ 1.00 N  $\text{NH}_4\text{OH}$
- e) สารละลายที่ประกอบด้วย 48 มิลลิโมลของกรดทาทาลิกกับ 56 มิลลิโมลของ โพแทสเซียมไฮโดรเจนทาเทรต ตอบ b) 5.06
- 24) จากโจทย์ข้อ 23 จงคำนวณหาบัฟเฟอร์ค่าพหุชาติ ( $\beta$ ) ของสารละลายแต่ละชนิดในการ เติมกรดแก่ ตอบ b) 0.0118
- 25) จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมต่อไปนี้
- a) 0.50 M propionic acid กับ 0.50 M sodium propionate ( $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ )
- b) 0.010 M sodium benzoate กับ 0.0150 M benzoic acid
- c) 0.15 M disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) กับ 0.25 M sodium dihydrogen phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )
- d) 0.22 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  กับ 0.18 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$
- e) 0.25 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  กับ 0.050 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ตอบ b) 4.02
- 26) จากโจทย์ข้อ 25 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์ค่าพหุชาติ ( $\beta$ ) ของสารละลายแต่ละชนิดในการ เติมเบสแก่
- 27) (6.15) จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ต่อไปนี้
- a) 0.0405 F  $\text{NH}_3$  และ 0.0216 F  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ตอบ 9.22
- b) 0.0176 F phenol และ 0.0254 F sodium phenolate ตอบ 10.16
- c) 1.00 F trichloroacetic acid และ 0.500 F sodium trichloroacetate ตอบ 0.79
- d) 0.164 F ethylamine และ 0.272 F ethylamine hydrochloride ตอบ 10.41
- 28) (8.16) จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของ pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.2000 F NaOH ลงใน 50.00 ลบ.ซม. ของสารต่อไปนี้
- a) 0.0400 F  $\text{HNO}_2$  ตอบ 0.95
- b) 0.0400 F  $\text{NaNO}_2$  และ 0.0400 F  $\text{HNO}_2$  ตอบ 0.48

c) 0.400 F  $\text{NaNO}_2$  และ 0.400 F  $\text{HNO}_2$

ตอบ 0.04

29) (8.17) จงอธิบายการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 50.00 ลบ.ซม. ให้มี pH = 9.75 โดยการผสม 0.331 F ethanolamine กับ 0.222 F HCl

ตอบ HCl 17.52

30) (8.18) จะต้องใช้  $\text{NH}_4\text{Cl}$  กี่กรัม เพื่อเติมลงในสารละลาย 0.173 F  $\text{NH}_3$  จำนวน 500 ลบ.ซม. แล้วทำให้เกิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 10.30 (สมมติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร)

ตอบ 0.318 กรัม

31) จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เกิดจากการเติม 12.0 ลบ.ซม. ของ 0.25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ลงใน 6.0 ลบ.ซม. ของ 10 M  $\text{NH}_3$

32) ต้องใช้  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (wt/wt) (sp.gr. 1.69) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร และ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  จำนวนกี่กรัม ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 200 ลบ.ซม. ให้มี pH 3.00

33) (8.21) จงคำนวณหา pH และสารละลายผสมต่อไปนี้

a) 0.0500 F  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  และ 0.0200 F  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

ตอบ 2.06

b) 0.0300 F  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  และ 0.0500 F  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$

ตอบ 7.20

c) 0.0600 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ 0.0300 F  $\text{NaHCO}_3$

ตอบ 10.63

d) 0.0400 F  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ 0.0200 F  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

ตอบ 2.09

e) 0.0500 F  $\text{NaHSO}_4$  และ 0.0400 F  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

ตอบ 2.01

34) (8.22) จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เกิดจากการผสม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 F  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  กับสารละลายต่อไปนี้

a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.120 F HCl

ตอบ 2.11

b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0120 F HCl

ตอบ 3.08

35) (8.23) จงอธิบายวิธีการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ให้มี pH 9.60 จาก 0.300 F  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ 0.200 F HCl

ตอบ ผสม HCl 558 ลบ.ซม. กับ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  442 ลบ.ซม.

36) (8.24) ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  กี่กรัม เพื่อเติมลงใน 400 ลบ.ซม. ของ 0.200 F  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เพื่อให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 7.30 ตอบ 36.75 กรัม

a) 0.0525 M  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_5$  (sodium hydrogen malate)

b) 0.074 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

c) 0.100 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

d) 0.1250 M  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$  (disodium salt EDTA)

ตอบ a) 4.23

38) จงคำนวณหา pH ของ 0.250 M  $\text{NaHCO}_3$

ตอบ 0.34

39) จงคำนวณหา pH ของ 0.600 M NaHS

40) จงคำนวณหา pH ของ 0.600 M  $\text{Na}_2\text{S}$

ตอบ 13.74

41) จงคำนวณหา pH ของ 0.500 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

42) (8.19) จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ ซึ่งเข้มข้น = 0.0600 F

a) hydrogen sulfide

ตอบ 4.61

b) sulfuric acid

ตอบ 1.21

c) ethylene diamine

ตอบ 11.35

d) sodium sulfide

ตอบ 12.74

43) (8.20) คำนวณ pH ของสารละลายที่เข้มข้น 0.0400 F ต่อไปนี้

a) sodium hydrogen sulfide

ตอบ 9.92

b) sodium hydrogen oxalate

ตอบ 2.95

c) sodium hydrogen sulfite

ตอบ 4.56

d) ethylene diamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ )

ตอบ 8.39

44) กำหนดให้ค่า  $\text{pK}_a$  ของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  มีดังนี้

$$\text{pK}_{a_1} = 2.12, \quad \text{pK}_{a_2} = 7.21, \quad \text{pK}_{a_3} = 12.32$$

จงอธิบายว่าที่ pH ต่อไปนี้ในสารละลายจะมีสปีชีส์ใด  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  มากที่สุด

a) 12.32 b) 15.0 c) 7.21 d) 10.0 e) 4.0

- 45) จงคำนวณหาเศษส่วน ( $\alpha_n$ ) ของแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้ โดยการคำนวณในช่วงของ pH ที่กำหนดให้ แล้วนำมาสร้างกราฟ (ในการคำนวณให้ใช้ pH แต่ละจุดห่างกัน 0.5)
- a) Oxalate, ในช่วง pH 0 ถึง 7
  - b) Sulfide, ในช่วง pH 4 ถึง 14
  - c) Phthalate, ในช่วง pH 0 ถึง 8
  - d) Phosphate, ในช่วง pH 1 ถึง 13
  - e) Tartrate, ในช่วง pH 1 ถึง 7
  - f) Citrate, ในช่วง pH 1 ถึง 8
  - g) EDTA( $H_4Y$ ) ในช่วง pH 0 ถึง 12
- 46) (8.25) ที่ pH 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 และ 12.00 จงคำนวณหาค่า  $\alpha_C$  สำหรับแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้
- a) phthalic acid b) phosphoric acid c) citric acid d) arsenic acid
- 47) จงคำนวณหา pH ของสารละลายอินดิเคเตอร์ฟีนอลเรด ( $pK_1 = 7.8$ ) เมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของอินดิเคเตอร์ในรูปของเบสดังนี้ 1, 10, 25, 50, 75, 90 และ 99
- 48)  $pK_1$  ของเมธิลเรดมีค่าเท่ากับ 5.0 จงคำนวณหาอัตราส่วนของสีกรด และสีเบส ของอินดิเคเตอร์นี้ เมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 3.0, 4.0, 5.5, 6.0, 6.5 และ 7.0