

บทที่ 5

สมดุลของไอออนและทฤษฎีกรด-เบส

(Ionic Equilibria and Acid-Base Theory)

สารอิเล็กโทรไลต์ ปกติแล้วสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับชนิดของมันว่าเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่หรืออ่อน ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่สามารถแตกตัวได้สมบูรณ์เมื่อละลายในตัวทำละลาย และมีอิสระในการเคลื่อนที่ สำหรับอิเล็กโทรไลต์อ่อนสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้น้อยในสารละลาย แต่จะเพิ่มมากขึ้นถ้าสารละลายเจือจางลงตามกฎของสทวาลด์ แต่อิออนที่เกิดขึ้นนั้นไม่สามารถอธิบายคุณสมบัติเฉพาะตัวได้เนื่องจากมีแรงกระทำระหว่างไอออนด้วยกันเอง และยังมีแรงกระทำระหว่างไอออนกับตัวทำละลายอีกด้วย ยกเว้นกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ ไอออนอาจจะมีอิสระมากพอจึงไม่มีผลจากไอออนตัวอื่น ๆ กรณีของโมบิลิตี สภาพนำของไอออนหรือจำนวนทรานสเฟอเรนซ์ก็เช่นกัน ล้วนแล้วแต่ไม่ใช่ค่าที่สมบูรณ์ แต่เป็นค่าที่ขึ้นกับไอออนอื่น ๆ ที่แวดล้อมอยู่ด้วย

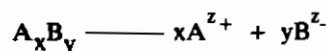
5.1 ไอออนแอกติวิตี (Ion activity)

เนื่องจากคุณสมบัติของไอออนตัวหนึ่ง ๆ มักจะได้รับอิทธิพลจากไอออนตัวอื่น ๆ ซึ่งเกิดแรงกระทำทางไฟฟ้าต่อกัน ยกเว้นกรณีสารละลายเจือจางมาก ๆ ดังนั้นค่าความเข้มข้นของไอออน จึงไม่สู้จะมีประโยชน์ในการชี้คุณสมบัติของสารละลายที่เป็นกลุ่มก้อน (bulk properties) ค่าที่ควรใช้น่าจะสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นก็คือ จำนวนไอออนที่ปรากฏจริง ๆ ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่หาได้ และมีอิทธิพลต่อตำแหน่งสมดุลในปฏิกิริยา ค่านี้จะเรียกว่า "แอกติวิตี" (a) ซึ่งสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้น (c) คือ

$$a = \gamma c \dots\dots\dots(5.1)$$

โดยที่ γ เป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient) ซึ่งอาจมีค่าต่าง ๆ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย

ค่าคงที่สมดุลของก๊าซและปฏิกิริยาที่ไม่มีไอออนในสารละลาย สามารถใช้เทอมของความเข้มข้นได้ แต่ในกรณีของสารละลายที่มีไอออนเนื่องจากมีอิทธิพลจากไอออนข้างเคียงดังกล่าวแล้วจำเป็นต้องใช้เทอมของแอกติวิตีแทน พิจารณาอิเล็กโทรไลต์แก่ $A_x B_y$



เมื่อ z_+ และ z_- เป็นประจุของไอออน A และ B ตามลำดับ และให้ a เป็น
 แอกติวิตี้ของอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมด ซึ่งอาจเขียนได้ในเทอมของแอกติวิตี้ของแต่ละไอออนคือ
 a_+ และ a_-

$$a = a_+^x a_-^y \dots\dots\dots(5.2)$$

ค่าคงที่สมดุลอาจเขียนได้ในเทอมของแอกติวิตี้คือ

$$K = \frac{a_+^x a_-^y}{a_{A_x B_y}} \dots\dots\dots(5.3)$$

เมื่อ $a_{A_x B_y}$ เป็นแอกติวิตี้ของ $A_x B_y$ ที่เหลืออยู่โดยไม่แตกตัวที่สภาวะสมดุล
 ถ้าให้ a_{\pm} เป็นแอกติวิตี้เฉลี่ย (mean activity or geometric mean activity) ของ
 อิเล็กโทรไลต์ สมการ (5.2) สามารถเขียนได้เป็น

$$a = a_{\pm}^x a_{\pm}^y = (a_{\pm})^{x+y}$$

นั่นคือ $a_{\pm} = a^{\frac{1}{x+y}} = (a_+^x a_-^y)^{\frac{1}{x+y}} \dots\dots\dots(5.4)$

จากสมการ (5.1) ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง a และ c ถ้าแยกเป็นแต่ละไอออนจะได้

$$a_+ = \gamma_+ c_+$$

$$a_- = \gamma_- c_-$$

เพราะฉะนั้นสมการ (5.2) จะได้เป็น

$$a = (\gamma_+ c_+)^x (\gamma_- c_-)^y \dots\dots\dots(5.5)$$

$$= (c_+^x c_-^y) (\gamma_+^x \gamma_-^y)$$

และสมการ (5.4) จะได้เป็น

$$a_{\pm} = a^{\frac{1}{x+y}} = [(c_+^x c_-^y) (\gamma_+^x \gamma_-^y)]^{\frac{1}{x+y}} \dots\dots\dots(5.6)$$

ลักษณะเดียวกับแอกติวิตี้ เทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ เขียนได้เป็น

$$\gamma = \gamma_+^x \gamma_-^y = (\gamma_{\pm})^{x+y}$$

นั่นคือ $\gamma_{\pm} = \gamma^{\frac{1}{x+y}} = (\gamma_+^x \gamma_-^y)^{\frac{1}{x+y}} \dots\dots\dots(5.7)$

เมื่อ γ_{\pm} คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้เฉลี่ย (mean activity coefficient)

ถ้าให้ c_{\pm} เป็นค่าความเข้มข้นเฉลี่ย ก็อาจเขียนได้เหมือนกับ γ_{\pm}

$$c_{\pm} = (c_+^x c_-^y)^{\frac{1}{x+y}} \dots\dots\dots(5.8)$$

เพราะฉะนั้นสมการ (5.5) และ (5.6) เขียนให้อยู่ในเทอมของ c_{\pm} และ γ_{\pm} ได้คือ

$$a = a_{\pm}^{x+y} = (c_{\pm}\gamma_{\pm})^{x+y} \dots\dots\dots(5.9)$$

$$a_{\pm} = a^{\frac{1}{x+y}} = c_{\pm}\gamma_{\pm} \dots\dots\dots(5.10)$$

ถ้าอิเล็กโทรไลต์เข้มข้น c เพราะฉะนั้น $c_+ = xc$ และ $c_- = yc$ สมการ (5.9) และ (5.10) จะเขียนได้ใหม่เป็น

$$\begin{aligned} a &= (c_+\gamma_+)^{x+y} = (c_+^x c_+^y) (\gamma_+)^{x+y} \\ &= (x^x y^y) c^{x+y} (\gamma_{\pm})^{x+y} \dots\dots\dots(5.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= c_{\pm}\gamma_{\pm} = (c_+^x c_-^y)^{\frac{1}{x+y}} \gamma_{\pm} \\ &= (x^x y^y)^{\frac{1}{x+y}} c \gamma_{\pm} \dots\dots\dots(5.12) \end{aligned}$$

สมการ (5.11) และ (5.12) ใช้ในการเปลี่ยนแอกติวิตี้ไปเป็นความเข้มข้นหรือความเข้มข้นไปเป็นแอกติวิตี้ กรณีที่เป็น 1-1 อิเล็กโทรไลต์ เช่น NaCl มีความเข้มข้น c $x = 1$ และ $y = 1$ เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (1 \times 1)^{\frac{1}{2}} c \gamma_{\pm} = c \gamma_{\pm} \\ a &= (a_{\pm})^2 = c^2 \gamma_{\pm}^2 \end{aligned}$$

ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิด 2-1 เช่น BaCl_2 $x = 1$, $y = 2$ จะได้

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (1 \times 2^2)^{\frac{1}{3}} c \gamma_{\pm} = 4^{\frac{1}{3}} c \gamma_{\pm} \\ a &= (a_{\pm})^3 = 4c^3 \gamma_{\pm}^3 \end{aligned}$$

ถ้าเป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิด 3-2 เช่น $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ $x = 2$, $y = 3$ จะได้

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (2^2 \times 3^3)^{\frac{1}{5}} \cdot c \cdot \gamma_{\pm} \\ &= 108^{\frac{1}{5}} \cdot c \cdot \gamma_{\pm} \\ a &= (a_{\pm})^5 = 108c^5 \gamma_{\pm}^5 \end{aligned}$$

ค่า a และค่า a_{\pm} ของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ แสดงให้อุในลักษณะที่สัมพันธ์กับค่า c , c_{\pm} และ γ_{\pm} ตามตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงค่า a และ a_{\pm} ในเทอมของ c และ γ_{\pm} ของอิเล็กโทรไลต์

ชนิดต่าง ๆ

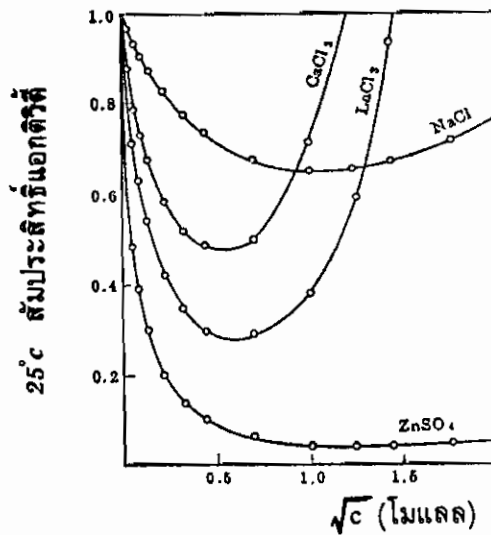
ชนิดของอิเล็กโทรไลต์	ตัวอย่าง	x	y	x+y	c_{\pm}	$a_{\pm} = c_{\pm}\gamma_{\pm}$	$a = a_{\pm}^{x+y}$
1-1	NaCl	1	1	2	c	$c\gamma_{\pm}$	$c^2\gamma_{\pm}^2$
2-2	CuSO ₄	1	1	2	c	$c\gamma_{\pm}$	$c^2\gamma_{\pm}^2$
3-3	AlPO ₄	1	1	2	c	$c\gamma_{\pm}$	$c^2\gamma_{\pm}^2$
1-2	Na ₂ SO ₄	2	1	3	$\sqrt[3]{4c}$	$\sqrt[3]{4c}\gamma_{\pm}$	$4c^3\gamma_{\pm}^3$
2-1	BaCl ₂	1	2	3	$\sqrt[3]{4c}$	$\sqrt[3]{4c}\gamma_{\pm}$	$4c^3\gamma_{\pm}^3$
1-3	Na ₃ PO ₄	3	1	4	$\sqrt[4]{27c}$	$\sqrt[4]{27c}\gamma_{\pm}$	$27c^4\gamma_{\pm}^4$
3-1	La(NO ₃) ₃	1	3	4	$\sqrt[4]{27c}$	$\sqrt[4]{27c}\gamma_{\pm}$	$27c^4\gamma_{\pm}^4$
2-3	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3	2	5	$\sqrt[5]{108c}$	$\sqrt[5]{108c}\gamma_{\pm}$	$108c^5\gamma_{\pm}^5$
3-2	La ₂ (SO ₄) ₃	2	3	5	$\sqrt[5]{108c}$	$\sqrt[5]{108c}\gamma_{\pm}$	$108c^5\gamma_{\pm}^5$

พิจารณาจากตารางที่ 5.1 จะพบว่า อิเล็กโทรไลต์แบบ 1-1, 2-2, 3-3 จะมีค่า a และ a_{\pm} เหมือนกัน อิเล็กโทรไลต์แบบ 1-2 และ 2-1 ก็เหมือนกัน แบบ 1-3 และ 3-1 ก็เช่นกัน และแบบ 2-3 กับแบบ 3-2 ก็เหมือนกัน

การที่จะเปลี่ยนค่าความเข้มข้นไปเป็นแอกติวิตี หรือแอกติวิตีไปเป็นความเข้มข้น ก็ตาม จำเป็นต้องรู้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (γ) เสียก่อน ซึ่งค่า γ นี้สามารถหาได้จากการทดลอง เช่นจากความดันไอ การลดลงของจุดเยือกแข็ง ความดันออสโมติก ความสามารถในการละลาย หรือการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า โดยวิธีทางเทอร์โมไดนามิกส์ เป็นต้น กรณีที่สารละลายเจือจางเป็นอนันต์ ($c \rightarrow 0$) ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเท่ากับ 1

เพราะฉะนั้น $a_{\pm} = c_{\pm}$ ($\gamma_{\pm} = 1$ กรณีสารละลายเจือจางเป็นอนันต์) นั่นคือถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ ค่าแอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ความเข้มข้น หมายความว่าอไอออนมีอิสระมากเพราะอยู่ห่างกันมาก แต่ถ้าความเข้มข้นสูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะลดลงต่ำกว่า 1 เนื่องจากได้รับอิทธิพลของอไอออนข้างเคียง พิจารณารูปที่ 5.1 จะพบว่าอิเล็กโทรไลต์ทุกชนิดมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยเข้าใกล้ 1 เมื่อความเข้มข้นเข้าใกล้ศูนย์

ในตาราง 5.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของอิเล็กโทรไลต์หลาย ๆ ชนิด ที่ค่าความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 25°C



รูปที่ 5.1 ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่ 25°C

ตารางที่ 5.2 ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (γ_{\pm}) ของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นหลาย ๆ ค่า ที่ 25°C

Molality	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	H ₂ SO ₄	LaCl ₃	ZnSO ₄
0.001	0.966	0.966	0.966	0.888	0.881	—	0.853	0.734
0.005	0.930	0.928	0.927	0.789	0.767	0.643	0.716	0.477
0.01	0.906	0.903	0.902	0.732	0.708	0.545	0.637	0.387
0.02	0.878	0.872	0.869	0.669	0.642	0.455	0.552	0.298
0.05	0.833	0.821	0.816	0.584	0.556	0.341	0.417	0.202
0.10	0.798	0.778	0.770	0.524	0.502	0.266	0.356	0.148
0.50	0.769	0.679	0.652	0.510	0.376	0.155	0.303	0.063
1.00	0.811	0.656	0.607	0.725	0.325	0.131	0.387	0.044
2.00	1.011	0.670	0.577	1.554	—	0.125	0.954	0.035
3.00	1.31	0.719	0.572	3.38	—	0.142	—	0.041

5.2 ความแรงของไอออน (Ionic strength)

เลวิส (Lewis) และแรนดอลล์ (Randall) ได้พยายามวัดค่าความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าที่เกิดจากไอออนในสารละลาย ในเทอมของความเข้มข้น และขนาดของประจุ เรียกว่า

ความแรงของไอออน (I) ซึ่งมีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของผลบวกของผลคูณระหว่างความเข้มข้นของแต่ละไอออนในสารละลาย กับประจุของแต่ละไอออนยกกำลังสอง เพราะฉะนั้นเขียนเป็นสมการได้คือ

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \dots \dots \dots (5.13)$$

c_i และ z_i เป็นความเข้มข้น และประจุของไอออน i

ค่าความแรงของไอออนนี้ใช้ประโยชน์ในการแสดงความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ กับความเข้มข้น เมื่อมีอิเล็กโทรไลต์หลายๆ ชนิดรวมกันอยู่ ซึ่งนำไปใช้ในสมการของเดบาย-ฮักเกล ที่จะกล่าวในหัวข้อต่อไป โดยที่ค่าความแรงของไอออนนี้จะแปรตามความเข้มข้น ในขณะที่เดียวกันค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ก็ขึ้นกับความเข้มข้นด้วย เพราะฉะนั้น สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้จึงขึ้นกับความแรงของไอออนด้วย

ตัวอย่างที่ 5.1 จงคำนวณความแรงของไอออนของ

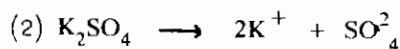
- (1) สารละลาย KCl เข้มข้น 0.1 molal
- (2) K_2SO_4 เข้มข้น 0.2 molal
- (3) สารละลายที่มี KCl เข้มข้น 0.1 molal ผสมกับ K_2SO_4 เข้มข้น 0.2 molal
- (4) $BaCl_2$ เข้มข้น 0.2 molal

วิธีทำ

(1) $c_{K^+} = 0.1 \text{ molal}$, $c_{Cl^-} = 0.1 \text{ molal}$, $z_{K^+} = 1$, $z_{Cl^-} = 1$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) \\ &= 0.1 \end{aligned}$$

นั่นคือ ถ้าเป็น 1-1 อิเล็กโทรไลต์ ค่า I จะเท่ากับความเข้มข้น



เพราะฉะนั้น $c_{K^+} = 0.2 \times 2 = 0.4 \text{ molal}$, $z_{K^+} = 1$

$c_{SO_4^{2-}} = 0.2 \text{ molal}$, $z_{SO_4^{2-}} = 2$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (0.4 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2) \\ &= 0.6 \end{aligned}$$

(3) ในของผสม $KCl + K_2SO_4$

$$c_{K^+} = 0.1 + 0.4 = 0.5 \text{ molal}, z_{K^+} = 1$$

$$c_{Cl^-} = 0.1 \text{ molal}, z_{Cl^-} = 1$$

$$c_{SO_4^{2-}} = 0.2 \text{ molal}, z_{SO_4^{2-}} = 2$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } I &= \frac{1}{2} (0.5 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2) \\ &= 0.7 \end{aligned}$$

(4) $BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$

$$c_{Ba^{2+}} = 0.2 \text{ molal}, z_{Ba^{2+}} = 2$$

$$c_{Cl^-} = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ molal}, z_{Cl^-} = 1$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } I &= \frac{1}{2} (0.2 \times 2^2 + 0.4 \times 1^2) \\ &= 0.6 \end{aligned}$$

จะเห็นว่า 2-1 อิเล็กโตรไลต์ กับ 1-2 อิเล็กโตรไลต์ ถ้าเข้มข้นเท่ากัน จะให้ค่า I เท่ากัน เช่น ในข้อ (2) กับ (4)

5.3 ทฤษฎีเดบาย-ฮักเกิล (Debye-Hückel Theory)

โดยปกติแล้ว สารละลายอิเล็กโตรไลต์ จะมีพฤติกรรมที่เบี่ยงเบนไปจากอุดมคติ (ideal) ซึ่งจะให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีไม่เท่ากับหนึ่ง เนื่องจากมีแรงกระทำระหว่างไอออน ในกรณีสารละลายอุดมคติ เวลาทำให้เจือจางจะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นตั้งต้น และความเข้มข้นสุดท้ายของตัวถูกละลายเท่านั้น แต่ในกรณีของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ จะมีผลของแรงกระทำระหว่างไอออนเกิดขึ้นด้วย นั่นคือ จะต้องรวมเอาพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงไปจากอุดมคติเป็นสารละลายไอออน (ideal \rightarrow nonideal) ซึ่งมีค่าเท่ากับงานที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างไอออนในการที่จะเอาไอออนออกจากบรรยากาศของไอออนตรงข้าม ความแตกต่างระหว่างพลังงานอิสระที่เป็นอุดมคติ กับพลังงานอิสระจริง ๆ ของสารละลายเจือจางนี้ จะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนในสารละลาย ถ้าให้ γ_i เป็นค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน i การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระของไอออน i ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์จะเป็น

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^\ominus + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i \dots \dots \dots (5.14)\end{aligned}$$

กรณีเป็นสารละลายอุดมคติจะไม่มีเทอม $RT \ln \gamma_i$ เพราะว่า γ_i มีค่าเท่ากับ 1 $RT \ln \gamma_i$ จึงเท่ากับศูนย์ นั่นคือ สารละลายจะต้องเป็นกลาง ไม่มีประจุ อนุภาคในสารละลาย จึงจะเป็นอุดมคติ แต่ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีไอออนมีประจุ เทอม $RT \ln \gamma_i$ จะเกิดขึ้นจากผลของแรงกระทำระหว่างไอออน เคนบายและฮักเกิลได้แสดงวิธีหาพลังงานอิสระเทอม $RT \ln \gamma_i$ นี้ โดยคำนวณจากงานที่เกิดขึ้นจากการที่ไอออนมีศักย์ ψ_i ซึ่งเกิดจากบรรยากาศไอออน และประจุเท่ากับ $Z_i e$ จะได้อ่านต่อไอออนตามสมการ

$$\begin{aligned}\text{เมื่อ} \quad dw &= \psi_i de \\ \text{เพราะฉะนั้น} \quad w &= \int_0^{Z_i e} \psi_i de \dots \dots \dots (5.15)\end{aligned}$$

$$\text{เมื่อ} \quad \psi_i = -\frac{Z_i e}{D} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)}$$

เพราะฉะนั้น สมการ (5.15) จะได้เป็น

$$\begin{aligned}w &= \int_0^{Z_i e} \frac{Z_i e}{D} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \\ &= -\frac{Z_i^2 e^2}{2D} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \dots \dots \dots (5.16)\end{aligned}$$

เทอม $RT \ln \gamma_i$ นั้นคิดจาก 1 โมล ถ้าคิดต่อไอออนต้องเอาเลขอวอกาโดร (N) ไปหารเป็น $\frac{R}{N} T \ln \gamma_i = k T \ln \gamma_i$ ซึ่งมีค่าเท่ากับงานที่ได้จากสมการ (5.16)

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad k T \ln \gamma_i = -\frac{Z_i^2 e^2}{2D} \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \dots \dots \dots (5.17)$$

เมื่อ D เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ซึ่งหาได้จากสิ่งที่ล้อมรอบประจุ กรณีนี้คือ ตัวทำละลาย Z_i เป็นประจุของไอออนที่อยู่ตรงกลาง e เป็นประจุของอิเล็กตรอน a เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางของไอออน k เป็นค่าคงที่โบลต์ซมานน์ และ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ โดยที่ κ มีค่าเท่ากับ

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum N_i Z_i^2}{DkT}}$$

ถ้า $1000 N_i = N C_i$ เมื่อ N_i เป็นจำนวนไอออนต่อ cm^3 N เป็นเลขอวอกาโดร และ C_i เป็นความเข้มข้นของไอออน i มีหน่วยเป็น โมล ลิตร⁻¹

จะได้
$$\begin{aligned} \kappa &= \sqrt{\frac{49e^2 N \sum C_i Z_i^2}{1000 DkT}} \\ &= \sqrt{\frac{89e^2 N (\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2)}{1000 DkT}} \dots\dots\dots(5.18) \end{aligned}$$

จะเห็นว่าเทอม $(\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2)$ คือ ค่าความแรงของไอออน (I) นั้นเอง เพราะฉะนั้น สมการ (5.18) จะเป็น

$$\kappa = \sqrt{\frac{89e^2 N}{1000 DkT}} \cdot \sqrt{I} \dots\dots\dots (5.19)$$

จากสมการ (5.17) เขียนในเทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (γ_{\pm}) จะได้เป็น

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2}{2kTD} |Z_+ + Z_-| \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \dots\dots\dots(5.20)$$

a จะเป็นเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของไอออนด้วย ถ้าเปลี่ยนสมการ (5.20) เป็น \log_{10} จะได้

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{e^2}{2.303 (2kTD)} |Z_+ + Z_-| \frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \dots\dots\dots(5.21)$$

แทนค่า κ จากสมการ (5.19) ลงไปในสมการ (5.21) จะได้

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{e^2}{2.303 (2kTD)} |Z_+ + Z_-| \frac{(\frac{89e^2 N}{1000 DkT})^{1/2} \sqrt{I}}{[1 + (\frac{89e^2 N}{1000 DkT})^{1/2} \sqrt{I} (a)]} \dots\dots\dots(5.22)$$

$$\text{ถ้าให้ } A = \frac{e^3}{2.303 (DkT)^{3/2}} (\frac{29N}{1000})^{1/2}$$

$$B = (\frac{89e^2 N}{1000 DkT})^{1/2}$$

ซึ่งทั้ง A และ B จะคงที่สำหรับตัวทำละลายแต่ละชนิด และที่อุณหภูมิ และความดันที่กำหนดให้ สมการ (5.22) จะเขียนได้เป็น

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|Z_+ + Z_-| A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \dots\dots\dots(5.23)$$

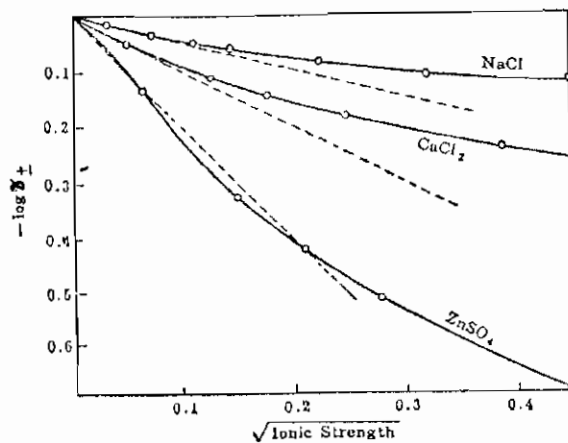
สมการ (5.23) เรียกว่า สมการ เดบาย - ฮักเกิล

ค่าคงที่ A และ B ในกรณีที่น้ำเป็นตัวทำละลาย ที่ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.5091 และ 0.3286×10^8 ตามลำดับ ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ เทอม $Ba\sqrt{I}$ จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1 ค่า a อาจมีขนาดประมาณ 10^{-8} cm. ดังนั้น ลากตัดเทอม $Ba\sqrt{I}$ ที่จะได้ สมการ (5.23) จะเขียนใหม่ได้คือ

$$\log \gamma_{\pm} = -|Z_+ Z_-| A \sqrt{I} \quad \dots\dots\dots(5.24)$$

ถ้าเป็นไอออนชนิดเดียว จะเป็น $\log \gamma_i = -|Z_i|^2 A \sqrt{I}$

สมการ (5.24) เป็นกฎจำกัด (limiting law) ของเดบาย-ฮักเกิล คำว่าจำกัดหมายถึง ใช้กับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ จนเข้าใกล้เจือจางเป็นอนันต์ และจะเห็นได้ว่า $\log \gamma_{\pm}$ จะเป็นลบเสมอ หมายถึงค่า γ_{\pm} จะต้องน้อยกว่าหนึ่งเสมอ สมการที่ (5.24) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log \gamma_{\pm}$ กับ \sqrt{I} จะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดเริ่มต้นเสมอ และมีความชัน เท่ากับ $-|Z_+ Z_-| A$ ในการทดลองเขียนกราฟระหว่าง $\log \gamma_{\pm}$ กับ \sqrt{I} ของเกลือ 3 ชนิด แสดงให้ดูในรูป 5.2 พบว่าจะมีการเบี่ยงเบน จากเส้นตรงเมื่อค่า I สูงขึ้น แสดงว่า กฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกิลใช้ได้ดีเฉพาะที่ค่า I ต่ำจนถึงเข้าใกล้ศูนย์



รูปที่ 5.2 กราฟแสดงการทดสอบกฎจำกัดของ เดบาย-ฮักเกิล

ข้อสรุปอีกอันหนึ่งจากทฤษฎีเดบาย-ฮักเกิล ก็คือ ถ้า $Z_+ Z_-$ มีค่าคงที่ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้จะขึ้นกับค่าความแรงของไอออนเท่านั้น ซึ่งตรงกับที่เลวิส และแรนดอลล์ เสนอไว้ในหัวข้อที่แล้ว

ตัวอย่างที่ 5.2 จงคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของ

(1) 1-1 อิเล็กโทรไลต์ เช่น HCl, NaCl ที่มีความเข้มข้น 0.01 molal

(2) 1-2 อิเล็กโทรไลต์ หรือ 2-1 อิเล็กโทรไลต์ เช่น Na₂SO₄ หรือ CaCl₂ ที่มีความเข้มข้น 0.001 molal ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่ 25°C

วิธีทำ

(1) กรณี 1-1 อิเล็กโทรไลต์ ค่า I จะเท่ากับค่าความเข้มข้น

เพราะฉะนั้น $I = 0.01$ จากสมการที่ (5.24) ถ้านำเป็นตัวทำละลายที่ 25°C จะ

ได้

$$A = 0.5091$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 1\sqrt{0.01} = -0.0509$$

$$\gamma_{\pm} = 0.889$$

(2) 1-2 อิเล็กโทรไลต์ หรือ 2-1 อิเล็กโทรไลต์ จะมี I เท่ากันเมื่อความเข้มข้นเท่ากัน ถ้าคิดจาก 1-2 อิเล็กโทรไลต์ จะได้

$$I = \frac{1}{2} (0.002 \times 1^2 + 0.001 \times 2^2) = 0.003$$

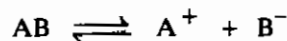
$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 2\sqrt{0.003} = -0.558$$

$$\gamma_{\pm} = 0.879$$

5.3.1 ประโยชน์ของสมการเดบาย-ฮักเกิล

สมการเดบาย-ฮักเกิล ที่ได้รูปแบบต่าง ๆ จากทฤษฎีของเดบาย-ฮักเกิลนั้นมีประโยชน์ในทางปฏิบัติ ที่ใช้หาสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และยังสามารถนำไปใช้หาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้อีกด้วย เช่น

(ก) หาค่าคงที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ กรณี 1-1 อิเล็กโทรไลต์อ่อน AB



ค่าคงที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ K_{th} คือ

$$K_{th} = \frac{(a_{A^+})(a_{B^-})}{a_{AB}}$$

$$= \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}}$$

$$= K \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{AB}}$$

$$K_{th} \approx K \gamma_{\pm}^2 \dots\dots\dots(5.25)$$

ค่า χ_{AB} เป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของ AB ที่ยังไม่ได้แตกตัว จึงมีค่าใกล้ 1 ส่วนค่า K เป็นค่าคงที่ของการแตกตัว ซึ่งอาจหาได้จาก



เพราะฉะนั้น $K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

ค่า α หาได้จากการวัดสภาพนำ เมื่อ $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$

เพราะฉะนั้นสมการ (5.25) เขียนใหม่ได้

$$K_{th} = \left(\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}\right) \chi_{\pm}^2$$

ใส่ log จะได้ $\log K_{th} = \log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} + 2 \log \chi_{\pm}$ (5.26)

ค่า $\log \chi_{\pm}$ หาจากกฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกิล เนื่องจากสารละลายเจือจาง เพราะเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน เพราะฉะนั้น

$$\log \chi_{\pm} = -0.5091 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

กรณีนี้ เป็น 1-1 อิเล็กโทรไลต์ $I =$ ความเข้มข้น $= C\alpha$ แทนค่าในสมการ (5.26) เพราะฉะนั้น

$$\log K_{th} = \log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} - 2(0.5091) \sqrt{C\alpha}$$

$$\log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \log K_{th} + 1.0182 \sqrt{C\alpha}$$
(5.27)

สมการที่ (5.27) เขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ กับ $\sqrt{C\alpha}$ จะให้ความชันเท่ากับ 1.0182 และได้จุดตัดแกนตั้ง (ที่ \sqrt{I} หรือ $\sqrt{C\alpha} = 0$) เป็นค่า K_{th} ตามต้องการ

(ข) ศึกษาผลของความแรงของไอออนที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของไอออนในสารละลาย

ในการศึกษาผลของความแรงของไอออนที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของไอออนในสารละลาย จำเป็นต้องใช้ทฤษฎีเดบาย-ฮักเกิล เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์

แอกติวิตีกับความแรงของไอออน และนำไปใช้อธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาของไอออนในสารละลาย ซึ่งได้กล่าวไว้อย่างละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.4 แล้ว

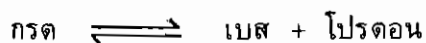
5.4 กรดและเบส (Acids and Bases)

กรดและเบสที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดหนึ่ง ซึ่งอาจจะเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ หรืออ่อนขึ้นอยู่กับความสามารถของการแตกตัว เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก ความสามารถในการแตกตัวสูง ก็เป็นกรดแก่ กรดอะซีติกความสามารถของการแตกตัวน้อย ก็เป็นกรดอ่อน หรืออย่างโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสแก่ ส่วนแอมโมเนียเป็นเบสอ่อน เป็นต้น

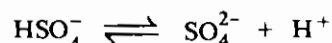
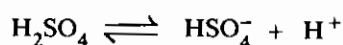
5.4.1 นิยามของกรดและเบส นิยามของกรดและเบสมีด้วยกันหลายแบบ แต่ละแบบล้วนถูกต้องทั้งสิ้น ซึ่งขึ้นกับว่าจะใช้ในลักษณะใด

(ก) นิยามของอาร์เรเนียส อาร์เรเนียสเสนอว่า กรด คือ สารที่ละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ H^+ ส่วนเบส คือ สารที่ละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ OH^- ความแรงของกรดและเบสจะขึ้นอยู่กับความสามารถของการแตกตัวให้ H^+ และ OH^- ตามลำดับ ข้อจำกัดที่ทำให้นิยามของอาร์เรเนียสแคบไป ก็คือ สารที่จะเป็นกรดหรือเบสจะต้องละลายน้ำเท่านั้น

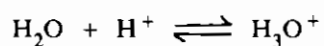
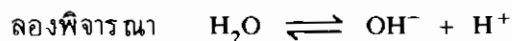
(ข) นิยามของบรอนสเตด-เลารี บรอนสเตดและเลารีได้สังเกตพบว่ในปฏิกิริยาคะตะลิสต์โดยกรดเบส บางครั้งการกระทำคะตะลิสต์ไม่ใช่จำกัดอยู่เฉพาะกรดและเบสในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเท่านั้น แต่ในสารละลายที่มีตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ สารเหล่านั้นก็ทำตัวเป็นกรดและเบสได้ ลักษณะเช่นนี้ บรอนสเตดและเลารีจึงให้นิยามของกรดและเบสใหม่ว่า กรด คือ สารที่ให้โปรตอน และเบส คือ สารที่รับโปรตอน ปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส จึงเป็นการเคลื่อนย้ายถ่ายเทโปรตอน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้



ตัวอย่างเช่น

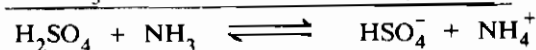
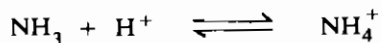
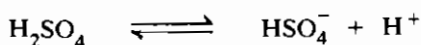


กรดและเบสที่ต่างกันไปโปรตอนนี้เป็นความสัมพันธ์ที่เรียกว่า คู่คอนจูเกต (Conjugate pair) กรดทุกตัวจะมีคู่เบส และเบสทุกตัวจะมีคู่กรดเสมอ เช่น NH_4^+ , HCl และ HCO_3^- เป็นกรด จะมีคู่เบสเป็น NH_3 , Cl^- และ CO_3^{2-} ตามลำดับ ดังนั้น กรดและเบส อาจจะเป็นไอออนหรือโมเลกุลก็ได้ แต่จะต้องมีคู่คอนจูเกตอย่างน้อยตัวใดตัวหนึ่งต้องเป็นไอออน



จะเห็นว่า H_2O เป็นได้ทั้งกรดและเบส สารที่มีสมบัติแบบนี้เรียกว่า แอมฟิโปรติก (amphiprotic) หรือแอมโฟเทอริก (amphoteric)

พิจารณาในระบบที่มีกรดและเบส 2 คู่



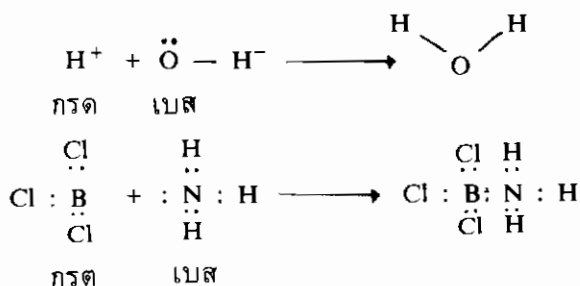
กรณีนี้ H_2SO_4 เป็นกรดเพราะให้ H^+ กับ NH_3 ที่ทำหน้าที่เป็นเบส เขียนในรูปทั่ว ๆ ไปได้



เบส₁ เป็นคู่เบสของกรด₁ ซึ่งเริ่มต้น และกรด₂ เป็นคู่กรดของเบส₂ ซึ่งเริ่มต้นเช่นกัน ตำแหน่งของสมดุลหาได้จากความแรงของกรดและเบสทั้งสองคู่ เช่น ถ้ากรด₁ แข็งแกร่งกว่ากรด₂ และเบส₂ แข็งแกร่งกว่าเบส₁ ตำแหน่งสมดุลจะเลื่อนไปทางขวา

นิยามของบรอนสเตด-เลารีมีประโยชน์มากในทางเคมีฟิสิกัล และใช้มากในบทนี้ แต่โดยที่ยังจำกัดว่ากรดต้องมี H^+ อยู่ในโมเลกุล ทั้งๆ ที่สารบางตัวไม่มี H^+ ก็สามารถสะเทินเบสได้ เช่น SO_3 กับ CaO เพราะฉะนั้นจึงมีนิยามของลิวอิสเพิ่มมา

(ก) นิยามของลิวอิส ลิวอิสให้นิยามใหม่ว่า กรด คือ สารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากเบส แล้วเกิดพันธะโคเวเลนต์ และเบส คือ สารที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนกับกรดแล้ว เกิดพันธะโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น

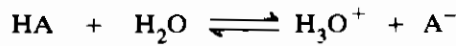


กรดในความหมายของลิวอิสจึงมีคุณสมบัติเป็น อิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) และเบสมีสมบัติเป็น นิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ซึ่งใช้มากในทางเคมีอินทรีย์

5.4.2 ค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออน (Ionization constants)

ในการเปรียบเทียบความแรงของกรดหรือเบสในตัวทำละลาย เช่น น้ำ นิยมใช้ค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวเป็นไอออนของกรดหรือเบสเป็นตัวเปรียบเทียบ แต่หลักการใช้ค่าคงที่สมดุลนี้ใช้ไม่ได้กับอิเล็กโทรไลต์แก่เพราะว่าแตกตัวได้สมบูรณ์ จึงศึกษาได้เพียงในอิเล็กโทรไลต์อ่อน คือ กรดอ่อนหรือเบสอ่อนเท่านั้น

(ก) กรดอ่อน กรดกรดโมโนโปรติก (monoprotic acid) เช่น กรดอะซิติก เมื่อละลายน้ำ อาจเขียนในรูปทั่ว ๆ ไปได้เป็น



ค่าคงที่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots(5.28)$$

ถ้าความเข้มข้นของกรดอ่อนที่ละลายในน้ำมีน้อย แอกติวิตี ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) ของน้ำจะมีค่าคงที่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เมื่อคูณกับ K จะเป็น K_a คือ ค่าคงที่สมดุลของกรด สมการ (5.28) จะเขียนใหม่ คือ

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad \dots\dots\dots(5.29)$$

ค่า K_a นี้ก็คือ ค่าคงที่ของการแตกตัวเป็นไอออนของกรดนั่นเอง ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$) H_3O^+ หมายถึง H^+ ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จะถูกโมเลกุลน้ำล้อมรอบ อาจใช้สัญลักษณ์ H^+ แทนได้ แต่ต้องไม่ลืมว่าจะมีโมเลกุลน้ำมาไฮเดรตเสมอ ถ้าเปลี่ยนให้สมการ (5.29) มาอยู่ในเทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและความเข้มข้น

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{(C_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+})(C_{\text{A}^-} \cdot \gamma_{\text{A}^-})}{C_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}}} \\ &= \left(\frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \right) \quad \dots\dots\dots(5.30) \end{aligned}$$

ถ้า α เป็นความสามารถของการแตกตัวของกรด HA ที่มีความเข้มข้น C โมล. ต่อลิตร ความเข้มข้นของ C_{H^+} และ C_{A^-} จะมีค่าเท่ากับ αC และความเข้มข้นของ HA ที่เหลือจากการแตกตัวเท่ากับ $(1-\alpha) C$ สมการ (5.30) จะเป็น

$$K_a = \left(\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}\right) \left(\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}\right)$$

$$= K'_a K_\gamma \dots\dots\dots(5.31)$$

$$\text{เมื่อ } K'_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \dots\dots\dots(5.32)$$

K'_a เป็นค่าคงที่การแตกตัวของกรดในเทอมความเข้มข้น และ $K_\gamma = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$ กรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ จะมีพฤติกรรมเป็นอุดมคติ K_γ จะมีค่าเข้าใกล้หนึ่ง กรณีนี้ K_a จะมีค่าเท่ากับ K'_a โดยประมาณ แต่ถ้าความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ค่า K'_a จะเบี่ยงเบนไปจาก K_a ซึ่งจะคงที่เสมอ

การคำนวณหาค่า K'_a และค่า K_a อาจหาได้จากการวัดสภาพนำ โดยที่ $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ ค่า C เราทราบคำนวณหา K'_a ได้จากสมการ (5.32) ตารางที่ 5.3 แสดงค่า K'_a และค่า K_a ของกรดอะซีติกที่ 25°C ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สำหรับ α นั้นคำนวณจากสมการ (4.24)

ตารางที่ 5.3 แสดงค่าคงที่การแตกตัวของกรดอะซีติกที่ 25°C

$C \times 10^3$	Λ	Λ/Λ_0	α	K'_a	K_a
0.02801	210.38	0.5384	0.5393	1.768×10^{-5}	1.752×10^{-5}
0.11135	127.75	0.3270	0.3277	1.779	1.754
0.21844	96.49	0.2470	0.2477	1.781	1.751
1.02831	48.15	0.1232	0.1238	1.797	1.751
2.41400	32.22	0.08247	0.08290	1.809	1.750
5.91153	20.96	0.05364	0.05401	1.823	1.748
9.8421	16.37	0.04189	0.04222	1.832	1.747
20.000	11.57	0.02961	0.02987	1.840	1.737
52.303	7.202	0.01843	0.01865	1.854	1.722

ค่า Λ_0 ของกรดอะซีติกที่ 25°C มีค่า $390.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ส่วนค่า K_a คำนวณจากสมการ (5.31) โดยใส่ log เข้าไป

$$\log K_a = \log K'_a + \log K_\gamma$$

$$= \log K'_a + \log \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \dots\dots\dots(5.33)$$

ค่า γ_{HA} เป็นของโมเลกุล HA ที่ไม่แตกตัวมีค่า = 1 และ $\gamma_{H^+} \gamma_{A^-} = \gamma_{\pm}^2$ เพราะฉะนั้น

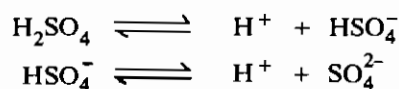
$$\log \alpha_{H^+A^-} = 2 \log \alpha_{\pm}$$

ใช้กฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกิลหา $\log \alpha_{\pm}$ ได้โดยวิธีเดียวกับหัวข้อ 5.3.1 สุดท้ายจะได้

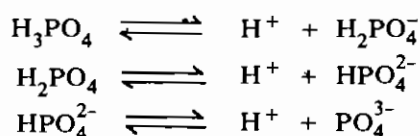
$$\log K_a = \log K'_a - 1.018 \sqrt{C\alpha}$$

หาค่า K_a ได้ตามตารางที่ 5.3 จะสังเกตเห็นได้ว่า ค่า K_a นั้นคงที่ตลอด แม้ว่าความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้น แต่ค่า K'_a จะคงที่ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ๆ เท่านั้น

กรณีกรดโพลีโปรติก (polyprotic acid) ซึ่งแตกตัวแล้วให้โปรตอนมากกว่าหนึ่ง เช่น กรดซัลฟูริก แตกตัวได้ 2 ขั้นตอน



กรดฟอสฟอริก แตกตัวได้ 3 ขั้นตอน

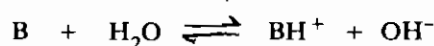


การแตกตัวในขั้นที่ 1 จะแตกตัวได้มากกว่าขั้นที่ 2 และที่ 3 ตามลำดับ เนื่องมาจากการแตกตัวของ H^+ ออกจากอออนที่มีประจุลบข้อมยากกว่าแตกตัวออกจากโมเลกุลที่เป็นกลาง ในกรดซัลฟูริกการแตกตัวขั้นที่ 1 สมบูรณ์ จึงเป็นกรดแก่ แต่ในขั้นที่ 2 จะไม่สมบูรณ์ จึงมีค่าคงที่การแตกตัวเป็น

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}}$$

ในกรดฟอสฟอริก $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ และ $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$ ซึ่งให้เห็นว่าการแตกตัวจะลดลงตามลำดับ ค่า K_a ของสมการรวมจะเท่ากับผลคูณของสมการย่อยในแต่ละขั้นตอน

(ข) เบสอ่อน ถ้า B เป็นเบสทั่ว ๆ ไป เมื่อละลายน้ำจะแตกตัว ดังนี้



ค่าคงที่ การแตกตัวของเบส K_b จะเขียนได้เป็น

$$K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B} \dots\dots\dots(5.34)$$

เช่นเดียวกับของกรดอ่อน a_{H_2O} จะคูณกับ K เป็นค่าคงที่ใหม่คือ K_b ในกรณีเบส ถ้าความเข้มข้นของเบส B เท่ากับ C โมลต่อลิตร และ α = ความสามารถในการแตกตัว ความเข้มข้นของ BH^+ และ OH^- จะเป็น αC และ B เป็นเบสที่เหลือจากการแตกตัวเท่ากับ $(1 - \alpha) C$ จากสมการ (5.34) จะได้

$$K_b = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \frac{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_B} = K'_b K_\gamma \dots\dots\dots(5.35)$$

ถ้าความเข้มข้นน้อยมาก ค่า $K_b \approx K'_b$ และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ค่า K'_b จะเปลี่ยนแปลงไปกับค่า K_γ แต่ค่า K_b จะคงที่เสมอ

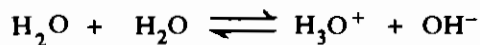
ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อน แสดงไว้ให้ดูในตารางที่ 5.4 ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนแปลงไปบ้าง เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง

ตารางที่ 5.4 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อน ที่ 25°C

Monoprotic Acids			
Acid	K_a	Acid	K_a
Formic	1.774×10^{-4}	Lactic	1.37×10^{-4}
Acetic	1.752×10^{-5}	Glycolic	1.48×10^{-4}
Benzoic	6.31×10^{-5}	Phenol	1.20×10^{-10}
Chloroacetic	1.33×10^{-3}	Hydrogen cyanide	7.24×10^{-10}
Phenylacetic	4.90×10^{-5}	Boric	5.75×10^{-10}
Polyprotic Acids			
Acid	K_1	K_2	K_3
Oxalic	5.02×10^{-2}	5.18×10^{-5}	—
Phthalic	1.29×10^{-3}	3.80×10^{-6}	—
Carbonic	4.47×10^{-7}	5.62×10^{-11}	—
Hydrogen sulfide	6.3×10^{-8}	1.3×10^{-12}	—
Citric	8.7×10^{-4}	1.8×10^{-5}	4.0×10^{-6}
Phosphoric	7.52×10^{-3}	6.22×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Bases			
Base	K_b	Base	K_b
Ammonia	1.74×10^{-5}	Aniline	4.1×10^{-10}
Methylamine	5.0×10^{-4}	Diphenylamine	6.9×10^{-14}
Dimethylamine	7.4×10^{-4}	Pyridine	1.6×10^{-9}
Trimethylamine	7.4×10^{-5}	Quinoline	3.5×10^{-10}

5.4.3 ค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำ (The ion product of water, K_w)

เนื่องจากน้ำมีพฤติกรรมที่เป็นทั้งกรดและเบส เนื่องจากโมเลกุลน้ำสามารถให้หรือรับโปรตอนได้ ดังสมการ



ค่าคงที่สมดุล คือ

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad \dots\dots\dots(5.36)$$

เมื่อ $K_w = K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ แอกติวิตีของน้ำในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จะมีค่าคงที่ ค่า K_w เรียกว่าค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำ เป็นค่าที่ชี้ให้เห็นว่าในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ผลคูณของแอกติวิตีของไอออน H_3O^+ และ OH^- จะมีค่าคงที่เสมอที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ แอกติวิตีอาจแทนได้ด้วยเทอมของความเข้มข้นเป็น

$$K'_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(5.37)$$

ค่า $K_w \approx K'_w$ ในสารละลายเจือจาง

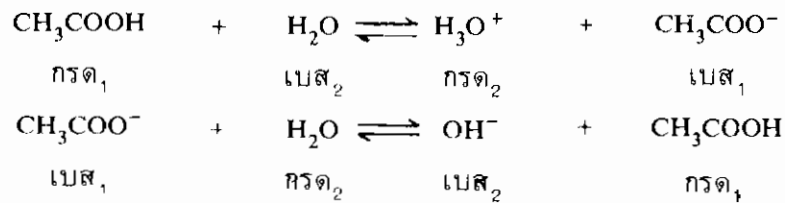
ค่า K'_w อาจคำนวณได้จากค่า $\alpha = 1.9 \times 10^{-9}$ น้ำ 1 ลิตร ที่ 25°Cหนัก 997.07 กรัม และน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 18.016 ความเข้มข้นเป็นโมลาร์เท่ากับ $\frac{997.07}{18.016} = 55.34$ โมลาร์ ความเข้มข้นของ H_3O^+ และ OH^- มีค่า

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] = C \alpha \\ &= 55.34 \times 1.9 \times 10^{-9} \\ &= 1.05 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้นจากสมการ (5.37)

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \\ &= (1.05 \times 10^{-7})^2 \\ &= 1.10 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบกับค่า K_w ที่ $25^{\circ}\text{C} = 1.008 \times 10^{-14}$ ค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ถ้าพิจารณา ระบบที่ใส่กรดอ่อนลงในน้ำ เช่น กรดอะซิติก



$$\text{สมการแรก } K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$\text{สมการที่สอง } K_b = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } K_a \cdot K_b &= \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \right) \left(\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \right) \\ &= a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \\ &= K_w \end{aligned}$$

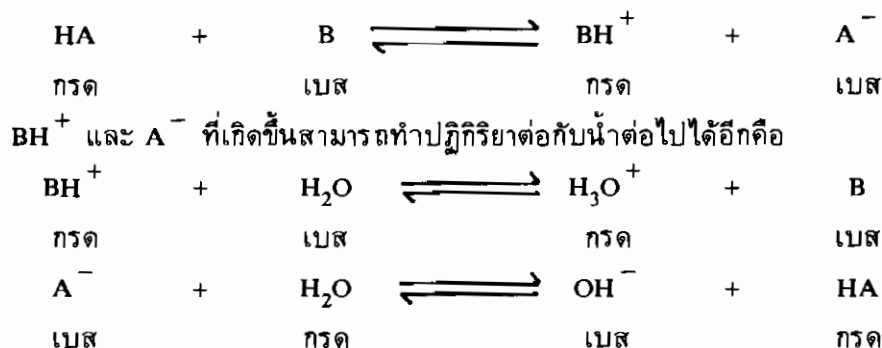
$$\text{นั่นคือ } K_a \cdot K_b = K_w \quad \dots\dots\dots(5.38)$$

สมการ (5.38) หมายถึง ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกตัวของกรดและคู่เบสของมันคูณกันจะได้เท่ากับค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออนของน้ำเสมอ กรณีเบสและคู่กรดก็ได้ผลเช่นเดียวกัน

5.4.4 การสะเทินที่ไม่สมบูรณ์ (Incomplete neutralization)

ถ้ากรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ในจำนวนที่พอดีกัน ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์ ได้เกลือที่เป็นกลางไม่มีการให้โปรตอน หรือรับโปรตอนกับตัวทำละลายอีก แต่ถ้ากรดอ่อน

ทำปฏิกิริยากับเบสแก่ หรือกรดแก่กับเบสอ่อน หรือกรดอ่อนกับเบสอ่อน ทั้ง 3 กรณีนี้ กระบวนการสะเทินจะไม่สมบูรณ์ในตัวทำละลาย เกลือที่เกิดจากปฏิกิริยา 3 กรณีนี้ นั้น จะมีการให้ หรือรับโปรตอนกับตัวทำละลายต่อไปอีก เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ไฮโดรไลซิส (Solvolysis) ถ้าตัวทำละลายเป็นน้ำเรียกว่า ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ตัวอย่างเช่น



รายละเอียดของเกลือที่ได้จากปฏิกิริยาทั้ง 3 กรณี จะได้กล่าวแยกเป็นหัวข้อใน ลำดับต่อไป แต่ขอให้นำมาพิจารณา มาตรฐาน pH (pH scale) ก่อน เนื่องจากในสารละลาย กรดหรือเบสที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จะต้องมี H_3O^+ และ OH^- อยู่ด้วยเสมอ โดยมี ผลคูณของอิออนทั้งสองเป็น 10^{-14} เสมอ ถ้าทราบความเข้มข้นของ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ตัวเดียว ก็บอกได้ว่าสารละลายนั้นเป็นกรดหรือเบสหรือเป็นกลาง แต่การเขียนความเข้มข้นด้วย เลขกำลังติดลบทำให้ไม่สะดวก ซอเรนเซน (SORENSEN) เสนอให้ใช้มาตรฐาน pH แทน โดยกำหนดให้ว่า

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+] ; \\
 \text{และ } \text{pOH} &= -\log a_{\text{OH}^-} \approx -\log [\text{OH}^-]
 \end{aligned}$$

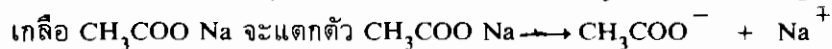
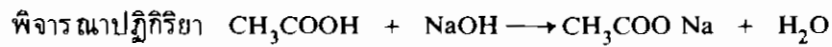
จากสมการ (5.36) ใส่ log เข้าไปจะได้

$$\begin{aligned}
 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} + \log a_{\text{OH}^-} &= \log K_w \\
 \text{หรือเขียนเป็น } \text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w &= 14 \text{ ที่ } 298 \text{ K} \dots\dots\dots(5.39)
 \end{aligned}$$

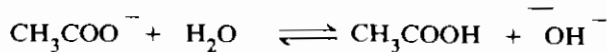
ความสัมพันธ์ที่ได้จากสมการ (5.39) นี้ไปคำนวณหา pH ของสารละลายที่เกิดจากเกลือที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส 3 กรณี ดังนี้คือ

(ก) เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ (Salts derived from weak acid and strong bases)

เมื่อกรดอ่อนทำปฏิกิริยากับเบสแก่ เช่น กรดอะซิติก กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ จะเกิดเกลือ โซเดียมอะซิเตต ซึ่งไอออนบวกมาจากเบสแก่ คือ Na^+ จะไม่เกิดไฮโดรลิซิสต่อไปอีก เพราะว่ามันชอบที่จะเป็นไอออนอยู่แล้ว แต่ไอออนลบที่มาจากกรดอ่อนคือ CH_3COO^- เนื่องจากชอบที่จะดึง H^+ จากน้ำมารวมตัวเป็น CH_3COOH อีก เนื่องจากกรดอ่อนนั้นชอบอยู่ในรูปโมเลกุลมากกว่าไอออน ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสต่อกับน้ำ



CH_3COO^- จะเกิดไฮโดรลิซิสต่อกับน้ำดังนี้



ทำให้สารละลายกลายเป็นเบส เพราะมี OH^- เกิดขึ้น ถ้าให้ K_h เป็นค่าคงที่ไฮโดรลิซิส (hydrolysis constant)

$$K_h = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \dots\dots\dots(5.40)$$

คูณสมการ (5.40) ด้านขวามือด้วย $a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}^+}$ จะได้

$$K_h = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{COOH}})(a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}^+})}{(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+})}$$

โดยที่ $\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{K_a}$ และ $K_w = (a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}^+})$ เพราะฉะนั้น

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \dots\dots\dots(5.41)$$

นั่นคือค่าคงที่ไฮโดรลิตีสอาจคำนวณได้จากค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำ และค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน

สมการ (5.40) ในเทอมของความเข้มข้น

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

เนื่องจาก $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ เพราะฉะนั้น

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \dots\dots\dots(5.42)$$

ถ้าความสามารถในการไฮโดรลิตีสของ CH_3COO^- มีน้อยมาก ความเข้มข้นของ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ จะมีค่าประมาณเท่ากับความเข้มข้นของเกลือ $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}$ ในตอนต้น ถ้าสมมติให้ $= C$ สมการ (5.42) จะเป็น

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$$

และ $[\text{OH}^-] = (K_h \cdot C)^{1/2}$

เนื่องจาก $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{(K_h \cdot C)^{1/2}}$

แทนค่า K_h จากสมการ (5.41) ลงไป จะได้

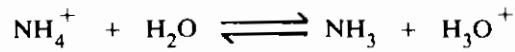
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_w K_a}{C} \right)^{1/2}$$

ใส่ - log จะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \log C) \dots\dots\dots(5.43)$$

(ข) เกลือที่เกิดจากเบสอ่อนและกรดแก่ (Salts derived from weak bases and strong acids)

เกลือประเภทนี้เช่น แอมโมเนียมคลอไรด์ อีออนลบของกรดแก่จะไม่เกิดไฮโดรลิซิส แต่อีออนบวกของเบสอ่อน NH_4OH จะเกิดไฮโดรลิซิส ดังสมการข้างล่างนี้



ในสารละลายจะมี H^+ เกิดขึ้นจึงมีสภาพเป็นกรด ค่าคงที่ไฮโดรลิซิสจะเป็น

$$K_h = \frac{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} \dots\dots\dots(5.44)$$

คูณสมการ (5.44) ทางขวามือด้วย $\frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$ เพราะฉะนั้น

$$K_h = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-})$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \dots\dots\dots(5.45)$$

โดยที่ $\frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}} = \frac{1}{K_b}$ เมื่อ K_b เป็นค่าคงที่การแตกตัวของเบส NH_4OH

และ $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$

จากสมการ (5.45) สามารถคำนวณค่าคงที่ไฮโดรลิซิสของเกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสอ่อนได้

สมการ (5.44) เขียนในเทอมของความเข้มข้น

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

เนื่องจาก $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ เพราะฉะนั้น

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} \dots\dots\dots(5.46)$$

ถ้า K_h น้อยมาก ความเข้มข้นของ $[\text{NH}_4^+]$ ที่ถูกไฮโดรไลส์ก็น้อยมาก ถือว่า $[\text{NH}_4^+]$ มีค่าประมาณเท่ากับความเข้มข้นของเกลือ NH_4Cl ดอนตัน สมมติว่า = C เพราะฉะนั้นสมการ (5.46) จะได้เป็น

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C}$$

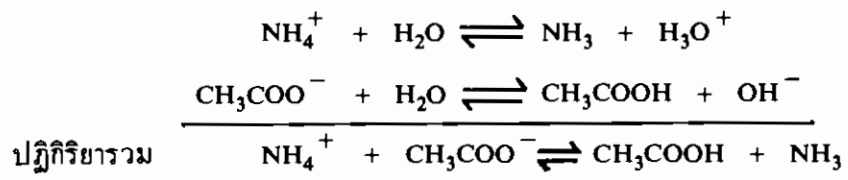
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_h \cdot C)^{1/2}$$

แทนค่า K_h จากสมการ (5.45) จะได้ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_w C}{K_b}\right)^{1/2}$ ใส่ -log เข้าไปจะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_b - \log C) \quad \dots\dots\dots(5.47)$$

(ก) เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสอ่อน (Salts derived from weak acids and weak bases)

เกลือประเภทนี้เช่น แอมโมเนียมอะซิเตด ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ทั้งไอออนลบและไอออนบวก จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสทั้งคู่ ส่วนสารละลายจะเป็นกรดหรือเป็นเบสก็แล้วแต่ความแรงของไอออนตัวไหนจะแรงกว่ากัน พิจารณาสมการ



ค่าคงที่ไฮโดรลิซิส $K_h = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad \dots\dots\dots(5.48)$

คูณสมการ (5.48) ทางขวามือด้วย $\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}$ เพราะฉะนั้น

$$K_h = \left(\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \left(\frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} \right) (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-})$$

$$= \frac{1}{K_a} \cdot \frac{1}{K_b} \cdot K_w$$

นั่นคือ $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \dots\dots\dots(5.49)$

สมมติว่าความเข้มข้นตั้งต้นของเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4 = C$ ถ้า K_h มีค่าน้อยมาก เพราะฉะนั้น $[\text{NH}_4^+]$ และ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ จะมีค่าประมาณ $= C$ และ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$ ค่าคงที่ไฮโดรลิซิสในเทอมของความเข้มข้นจะเป็น

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{C^2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C\sqrt{K_h}$$

แทนค่า K_h จากสมการ (5.49) จะได้

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C \left(\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(5.50)$$

ค่า K_a ของ CH_3COOH เขียนได้เป็น

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

$$\text{หรือ } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \dots\dots\dots(5.51)$$

$$\text{เมื่อ } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$$

สมการ (5.50) เท่ากับสมการ (5.51)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \left(\frac{K_w}{K_a K_b} \right)^{1/2}$$

$$\text{นั่นคือ } [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_a K_w}{K_b} \right)^{1/2}$$

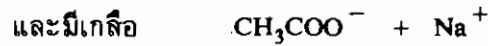
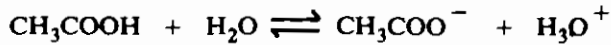
ใส่ $-\log$ แล้วจะได้

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}K_b) \dots\dots\dots(5.52)$$

5.4.5 ระบบบัฟเฟอร์ (Buffer systems)

ระบบบัฟเฟอร์จะประกอบด้วยกรดอ่อนหรือเบสอ่อน กับเกลือของกรดนั้นหรือเกลือของเบสนั้น ระบบบัฟเฟอร์จะเป็นตัวควบคุม pH ของสารละลายให้คงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเติมกรดหรือเบสลงไปเล็กน้อย

พิจารณาในระบบที่มีกรดอะซีติกกับโซเดียมอะซีเตต



การเติมกรดแก่ลงไปเล็กน้อย H_3O^+ ที่มาจากกรดแก่ จะไม่ทำให้ความเข้มข้นของ H_3O^+ เปลี่ยนไปมากนัก เนื่องจาก H_3O^+ จะเข้ารวมตัวกับ CH_3COO^- ที่มีอยู่มากในสารละลาย ไปเป็น CH_3COOH ซึ่งไม่ค่อยชอบแตกตัวมากนัก การเติมเบสก็พิจารณาเช่นเดียวกัน เพราะฉะนั้นถ้าพิจารณาค่าคงที่การแตกตัวของกรดในเทอมของความเข้มข้น

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

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ จากกรดจะมีน้อยมากเมื่อเทียบกับส่วนที่แตกตัวออกมาจากเกลือ ดังนั้น $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Salt}]$

นั่นคือ $K_a = \frac{[\text{Salt}]}{[\text{acid}]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$

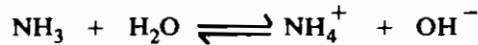
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

ใส่ $-\log$ จะได้

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \dots\dots\dots(5.53)$$

สมการที่ (5.53) ใช้ระบบบัฟเฟอร์ที่ $\text{pH} < 7$ เรียกว่าสมการเฮนเดอร์สัน-ฮาสเซนบาลช (Henderson-Hasselbalch equation)

กรณีเบสอ่อนกับเกลือของเบสนั้น พิจารณาระบบที่ประกอบด้วย NH_3 กับ NH_4Cl



เพราะเกลือ NH_4Cl แยกตัวได้เกือบสมบูรณ์ ส่วน NH_4^+ ที่เกิดจากการแตกตัวของ NH_3 มีน้อยมากเมื่อเทียบกับ NH_4^+ ที่มาจากเกลือ เพราะฉะนั้น $[\text{NH}_4^+] = [\text{salt}]$ จะได้

$$K_b = \frac{[\text{salt}][\text{OH}^-]}{[\text{base}]}$$

$$\text{หรือ } [\text{OH}^-] = \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]} \cdot K_b \quad \dots\dots\dots(5.54)$$

เนื่องจาก $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ แทนค่า $[\text{OH}^-]$ เข้าไปในสมการ (5.54)

$$\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]} \cdot K_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w \cdot [\text{salt}]}{K_b \cdot [\text{base}]}$$

ใส่ - log เข้าไปจะได้

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \quad \dots\dots\dots(5.55)$$

สมการที่ (5.55) ใช้กับระบบบัฟเฟอร์ที่ $\text{pH} > 7$ และเป็นอีกฟอร์มหนึ่งของสมการ เฮนเดอร์สัน-ฮาสเซนบาลซ์

ประสิทธิภาพของระบบบัฟเฟอร์วัดด้วยเทอมที่เรียก ความสามารถบัฟเฟอร์ (buffer capacity, β) กรณีของระบบที่เป็นกรดจะเป็น

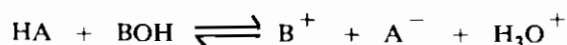
$$\beta = \frac{d[B]}{d\text{pH}} \quad \dots\dots\dots(5.56)$$

สมการ (5.56) β จะเป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเบสแก่, $d[B]$ ต่อการเปลี่ยนแปลง pH ถ้าระบบที่เป็นเบส

$$\beta = - \frac{d[A]}{d\text{pH}} \quad \dots\dots\dots (5.57)$$

เมื่อ $d[A]$ เป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดแก่

ถ้าเดิมเบสแก่ BOH ลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นกรด HA



จากสมการ (5.53)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \text{p}K_a + \log \frac{x}{a-x} \quad \dots\dots\dots(5.58) \end{aligned}$$

เมื่อ $a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ และ $x = [\text{B}^+] = [\text{A}^-]$

จะได้ β จากการดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (5.58)

$$\beta = \frac{d[\text{B}]}{d\text{pH}} = \frac{dx}{d\text{pH}} = 2.303 x \left(1 - \frac{x}{a}\right) \dots\dots\dots(5.59)$$

กรณีที่ป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นเบส ถ้าเติมกรดแก่ลงไป จะเกิดปฏิกิริยา



จากสมการ (5.55)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BOH}]} \\ &= \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{x}{a - x} \end{aligned}$$

เมื่อ $a = [\text{BOH}] + [\text{BH}^+]$ และ $x = [\text{BH}^+] = [\text{A}^-]$ เพราะฉะนั้น

$$\beta = - \frac{dx}{d\text{pH}} = 2.303 x \left(\frac{x}{a} - 1\right) \dots\dots\dots(5.60)$$

ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ มักจะเลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมของเกลือต่อกรด หรือเกลือต่อเบส อยู่ในช่วงระหว่าง 10^{-1} ถึง 10 คือมักจะเลือกกรดหรือเบสที่มีค่า pK_a หรือ pK_b ใกล้เคียงกับค่า pH หรือ pOH ที่ต้องการ โดยให้อยู่ในช่วง

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a \pm 1 \\ \text{และ} \quad \text{pOH} &= \text{pK}_b \pm 1 \end{aligned}$$

ค่าความสามารถบัฟเฟอร์ (β) ที่เปลี่ยนแปลงไปกับอัตราส่วนระหว่างเกลือต่อกรด แสดงให้ดูในรูปที่ 5.3

สมมติว่า HIn เป็นโมเลกุลของอินดิเคเตอร์ เพราะฉะนั้นถ้ามี H_3O^+ มากสมดุลจะเลื่อนไปทางซ้ายจะเห็นสีแดง ถ้าเติม OH^- ลงไป สมดุลจะเลื่อนไปทางขวาจะเห็นสีน้ำเงิน ค่าคงที่สมดุลกรณีนี้ที่สารละลายเจือจางจะเป็น

$$K_i = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\text{หรือ } [H_3O^+] = K_i \frac{[HIn]}{[In^-]} \dots\dots\dots(5.61)$$

$$\text{นั่นคือ } pH = pK_i + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \dots\dots\dots(5.62)$$

จะเห็นได้ว่าสีของ HIn กับ In^- ต่างกัน เราจึงพิจารณาค่าคงที่สมดุลของอินดิเคเตอร์ได้ และถ้าความเข้มข้น $[HIn] = [In^-]$ pH จะเท่ากับ pK_i จากสมการ (5.61) ถ้าให้ $[In^-]$ ที่เกิดเท่ากับ x เพราะฉะนั้น $[HIn]$ จะเท่ากับ $1-x$ สมการ (5.61) จะเป็น

$$[H_3O^+] = K_i \frac{1-x}{x} \dots\dots\dots(5.63)$$

สมการ (5.63) เรียกสมการอินดิเคเตอร์ สำหรับสมการ (5.62) นั้นจริงๆ แล้ว ควรจะมีเทอม $\log \frac{\gamma_{In^-}}{\gamma_{HIn}}$ รวมอยู่ทางขวามือด้วย แต่ในสารละลายเจือจางและ HIn อยู่ในรูปโมเลกุล $\gamma_{HIn} \sim 1$ สมการ (5.62) เมื่อคิดสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ด้วย จะได้เป็น

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} + \log \gamma_{In^-} \dots\dots\dots(5.64)$$

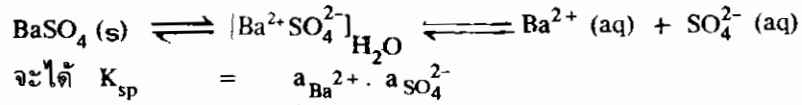
ถ้าใช้สมการเดบาย-ฮักเกิล แทนค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ของไอออนลบ สมการ (5.64) จะเปลี่ยนเป็น

$$pH = pK_i + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} - 0.5 Z^2 \sqrt{I} \dots\dots\dots(5.65)$$

โดยที่ Z เป็นประจุของไอออนลบ และ I เป็นความแรงของไอออนในสารละลาย ในทางปฏิบัติ เทอมสุดท้ายของสมการ (5.65) อาจไม่ใช้ก็ได้ สมการ (5.62) ก็มีความแม่นยำเพียงพอ

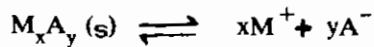
5.5 ผลคูณของการละลาย (Solubility product)

เมื่อเกลือที่ละลายยาก เช่น BaSO_4 , AgCl หรือ Ag_2SO_4 ถูกนำไปละลายในน้ำ จนกระทั่งสารละลายอิ่มตัว ณ ขณะนั้นจะมีสภาวะสมดุลเกิดขึ้นดังสมการ



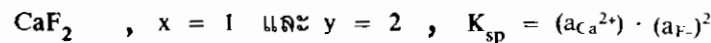
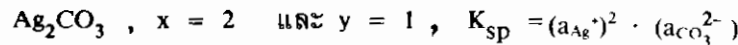
ค่า K_{sp} นี้เรียกว่า ค่าคงที่ผลคูณการละลาย หรือผลคูณการละลาย ซึ่งจะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

เกลือที่ละลายยากทุกตัวจะมีค่าคงที่ผลคูณการละลายของมันแต่ละตัว ถ้าเป็นเกลือที่มี 2 อีออน ผลคูณการละลายก็เป็นผลคูณของแอกติวิตี้ของ 2 อีออนนั้น ถ้ามีอีออนมากกว่า 2 เช่น



ผลคูณการละลาย คือ $K_{\text{sp}} = a_{\text{M}^{+}}^x \cdot a_{\text{A}^{-}}^y \dots\dots\dots(5.66)$

ตัวอย่างเช่น



ผลคูณการละลายอาจหาได้จากสารละลายของเกลือที่อิ่มตัวในน้ำ หากการละลายได้จากการวัดการนำไฟฟ้าดังที่กล่าวมาแล้ว หรืออาจหาได้จากการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า สมการ (5.66) อาจเขียนให้อยู่ในเทอมของความเข้มข้นกับสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= (C_{\text{M}^{+}}^x + \gamma_{\text{M}^{+}}^x) (\gamma_{\text{A}^{-}}^y) \\ &= (C_{\text{M}^{+}}^x + \gamma_{\text{A}^{-}}^y) \gamma_{\pm}^{x+y} \dots\dots\dots(5.67) \end{aligned}$$

ถ้าให้ K_{sp}' เป็นผลคูณการละลายในเทอมของความเข้มข้น เพราะฉะนั้น

$$K_{\text{sp}}' = C_{\text{M}^{+}}^x + C_{\text{A}^{-}}^y$$

สมการ (5.67) อาจเขียนได้เป็น

$$K_{\text{sp}} = K_{\text{sp}}' \gamma_{\pm}^{x+y} \dots\dots\dots(5.68)$$

ในสารละลายของเกลือที่ละลายยาก สารละลายย่อมเจือจางมาก ค่าความแรงของไอออนก็ย่อมต่ำมาก สัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าประมาณ 1 นั่นคือ $K_{sp} = K_{sp}'$ แต่โดยความเป็นจริงแล้ว ค่า K_{sp} จะเป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ส่วนค่า K_{sp}' อาจเปลี่ยนแปลงไปกับค่า γ_{\pm} เมื่อความแรงของไอออนเปลี่ยนแปลงไป

ค่าผลคูณการละลายนั้นมีประโยชน์ในการนำไปใช้เวลาจะตกตะกอนสาร เพราะค่าผลคูณการละลายจะบอกให้เราทราบการละลายสูงสุดของเกลือนั้น และโดยที่ผลคูณของความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดยกกำลังด้วยสัมประสิทธิ์ ซึ่งบอกจำนวนโมลของไอออนนั้นเรียกว่าผลคูณของไอออน (ion product) ดังนั้น ในสารละลายอิ่มตัว ซึ่งมีสภาวะสมดุลระหว่างไอออนกับเกลือของมัน จะมีผลคูณของไอออนเท่ากับค่า K_{sp} ดังนั้น ถ้าสารละลายนั้นมีค่าผลคูณไอออนน้อยกว่าค่า K_{sp} สารละลายยังไม่อิ่มตัว เมื่อเติมเกลือลงไปจะละลายได้อีก และถ้าผลคูณไอออนมากกว่า K_{sp} สารละลายนั้นจะเกิดการอิ่มตัวด้วย (super-saturated solution) จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้น จนกว่าผลคูณของไอออนจะมีค่าเท่ากับ K_{sp} พอดี การตกตะกอนจึงจะไม่เกิดอีกต่อไป

5.6 ผลของไอออนร่วมและเกลือชนิดอื่นที่มีต่อการละลาย

ถ้าพิจารณาในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยเกลือ $AgCl$ ขณะนั้นสารละลายจะอยู่ในสภาวะสมดุล ถ้าเราเติมไอออน Cl^- ลงไปหรือ Ag^+ ลงไปก็ตาม สภาวะสมดุลจะเปลี่ยนไปจากเดิมตามหลักของ เลอ ชาเตอริเยร์ ทั้งนี้ก็เป็นผลจากไอออนร่วมที่เติมลงไปนั่นเอง

ถ้าเรามีสารละลายอิ่มตัวด้วยเกลือ $AgCl$ ขณะนั้นการละลายเป็น S_0 โมล/ลิตร เมื่อเติมเกลือ KCl x โมล/ลิตร ลงไป นั่นคือ มีไอออนร่วม Cl^- ทำให้การละลายของ $AgCl$ เปลี่ยนจาก S_0 ไปเป็น S โมล/ลิตร เนื่องจากสารละลายเจือจางมาก ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าใกล้ 1 จึงคิดค่าความเข้มข้นแทนแอกติวิตีได้ เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} K_{sp} &= a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \approx C_{Ag^+} C_{Cl^-} \\ &= S(S + x) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(5.69)$$

ก่อนเติม KCl ความเข้มข้น Ag^+ จะเท่ากับ $Cl^- = S_0$ เพราะฉะนั้น

$$K_{sp} = S_0 S_0 = S_0^2 \quad \dots\dots\dots(5.70)$$

สมการ (5.69) เท่ากับ (5.70) นั่นคือ

$$S(S + x) = S_0^2 \quad \dots\dots\dots(5.71)$$

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2} \quad \dots\dots\dots(5.72)$$

เพราะฉะนั้นสามารถคำนวณการละลายของเกลือ เมื่อเติมอออนร่วมลงไปได้
 ในกรณีที่การละลาย S น้อยมาก สมการที่ (5.69) อาจตัด S ทิ้งเมื่อเทียบกับ x จะได้

$$S = \frac{S_0^2}{x} \dots\dots\dots(5.73)$$

การละลายที่คำนวณได้จากสมการ (5.72) อาจน้อยกว่าที่เป็นจริง เพราะว่า ไม่ได้คิดสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ ถ้าให้ถูกต้องจริง ๆ สมการ (5.71) จะเป็น

$$S(S + x) \gamma_{\pm}^2 = S_0^2 \gamma_0^2 \dots\dots\dots(5.74)$$

γ_{\pm} เป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้เฉลี่ยในสารละลายที่มีอออนร่วม ส่วน γ_0 ก็เป็นสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้เฉลี่ยเช่นกัน แต่เป็นเฉพาะในสารละลายที่ยังไม่ได้เติมอออนร่วมลงไป เพราะฉะนั้น ค่าจะแตกต่างกัน เนื่องจากความแรงของอออนไม่เท่ากัน จากสมการ (5.74) จะได้

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + (S_0 \gamma_0 / \gamma_{\pm})^2} \dots\dots\dots(5.75)$$

ในกรณีที่เติมเกลืออื่น ๆ ที่ไม่ใช่อออนร่วมลงไป สมการ (5.74) จะเปลี่ยนเป็น

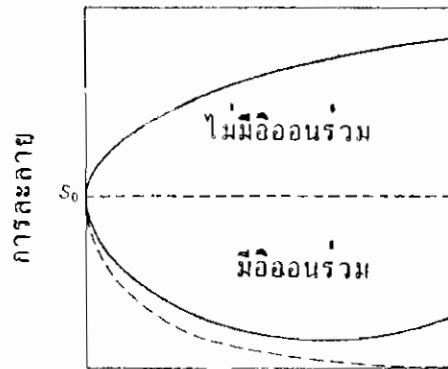
$$S^2 \gamma_{\pm}^2 = S_0^2 \gamma_0^2$$

และ $S \gamma_{\pm} = S_0 \gamma_0 \dots\dots\dots(5.76)$

เมื่อ S เป็นการละลายของเกลือตัวเดิมที่เปลี่ยนไปจาก S_0 เนื่องจากเติมเกลืออีกตัวหนึ่งลงไป กรณีเช่นนี้ γ_{\pm} จะลดลงจากเดิมที่เป็น γ_0 เพราะความแรงของอออนสูงขึ้น นั่นคือ S จะมีค่ามากกว่า S_0 หมายความว่า การเติมเกลือที่ไม่มีอออนร่วมลงไปจะทำให้การละลายเพิ่มขึ้นจากเดิม แต่ถ้าเติมเกลือที่มีอออนร่วมลงไป จะไปลดการละลายให้น้อยลง พิจารณากราฟรูปที่ 5.4 เส้นปละแสดงถึงการคำนวณโดยประมาณในเทอมของความเข้มข้น ส่วนเส้นที่บิคำนวณในเทอมของแอกติวิตี้

รูปที่ 5.4

แสดงการละลายที่เปลี่ยนไปของเกลือชนิดหนึ่ง
 เมื่อเติมเกลือชนิดอื่น ๆ ลงไป



ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์

จากสมการ (5.76) ใส่ log เข้าไปจะได้

$$\log S + \log \chi_{\pm} = \log S_0 + \log \chi_0$$

$$\log \frac{S}{S_0} = \log \chi_0 - \log \chi_{\pm} \quad \dots\dots\dots(5.77)$$

จากสมการ (5.77) สามารถเปลี่ยนสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ให้อยู่ในเทอมของความ
แรงไอออนได้ โดยใช้กฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกล เพราะฉะนั้น

$$\log \frac{S}{S_0} = A |Z_+ Z_-| (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad \dots\dots\dots(5.78)$$

เมื่อ I_0 เป็นความแรงไอออนที่มีเกลือที่ละลายยากชนิดเดียว ส่วน I เป็นความแรง
ไอออนเมื่อเติมเกลือชนิดอื่นๆ ลงไป Z_+ และ Z_- เป็นประจุของไอออนในเกลือที่ละลาย
ยาก ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{S}{S_0}$ กับ $\sqrt{I} - \sqrt{I_0}$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ
 $A |Z_+ Z_-|$

แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. การละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ในน้ำที่ 25°C เท่ากับ $4.00 \times 10^{-5}\text{M}$. และมีค่า K_{sp} ในสารละลาย KNO_3 เท่ากับ 5.00×10^{-13} จงคำนวณ ก) ผลคูณการละลาย ข) ค่าโมลาริตีเฉลี่ยของสารละลายอิ่มตัว ค) การละลายในสารละลาย KNO_3 ง) สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของอิเลกโตรไลต์ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลาย KNO_3
2. จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของกรดอะซีติก 0.02M . ที่ 25°C โดยใช้ค่าคงที่การแตกตัว
3. จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของโซเดียมคลอไรด์ 0.5M ที่ 50°C โดยใช้สมการเดบาย-ฮักเกล
4. ผลคูณการละลายของ Ag_2CrO_4 เท่ากับ 2.0×10^{-7} ที่ 25°C จงคำนวณหาค่าการละลายของเกลือนี้ในสารละลาย AgNO_3 0.1M .
5. จงเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแอกติวิตี, สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย, โมลาลิตี และค่าโมลาลิตีเฉลี่ยของอิเลกโตรไลต์ต่อไปนี้ NaCl , MgSO_4 , $\text{GdFe}(\text{CN})_6$, BaCl_2 , K_2SO_4 , GdCl_3 และ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
6. ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยของสารละลาย ZnCl_2 0.005M . ที่อุณหภูมิ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.789 จงแสดงวิธีการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยโดยใช้กฎจำกัดเดบาย-ฮักเกล เพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้นี้
7. ถ้าค่าคงที่การแตกตัวของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ 40°C มีค่า 1.862×10^{-5} จงคำนวณหาความสามารถ (degree) ของการไฮโดรลิซิสของสารละลาย 0.01M . แอมโมเนียมโบรไมด์ที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ และถ้าผลคูณไอออนของน้ำที่ 40°C เท่ากับ 2.92×10^{-14} จงคำนวณหา pH ของสารละลายนี้
8. ถ้าแอกติวิตีของไอออนซิลเวอร์ในสารละลายอิ่มตัวของ Ag_2CrO_4 ใน 0.1M K_2CrO_4 เท่ากับ 6.4×10^{-6} กรัมไอออนต่อลิตรที่ 25°C กำหนดให้สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน $\text{CrO}_4^{2-} = 0.50$ จงคำนวณค่าการละลายของ Ag_2CrO_4 ในน้ำบริสุทธิ์ที่ 25°C
9. จงคำนวณค่า $[\text{OH}^-]$, pH และความสามารถของการแตกตัวของสารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.15M กำหนดค่า K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$
10. จงคำนวณมิลลิโมลของ HA ที่จะผสมลงใน 100cm^3 0.01M . ของสารละลาย BOH เพื่อให้สารละลาย มี $\text{pH} = 8.90$ กำหนดค่า $\text{p}K_a$ ของ $\text{HA} = 4.76$, $\text{p}K_b$ ของ $\text{BOH} = 5.40$