

บทที่ 12

กรดและเบส

เนื้อหา

- 12.1 นียามของกรดและเบส
- 12.2 ความแรงของกรดและเบส
- 12.3 การแตกตัวของน้ำและมาตราส่วน pH
- 12.4 การแตกตัวของกรดและเบส
- 12.5 ไฮโดรลิซิส
- 12.6 สารละลายบัฟเฟอร์
- 12.7 อินดิเคเตอร์สำหรับกรดและเบส
- 12.8 การไตเตรตกรดและเบส
- 12.9 สมดุลของการละลาย

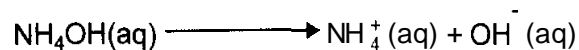
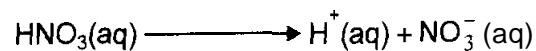
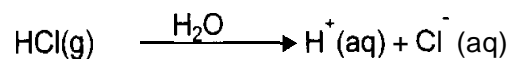
12.1 นียามของกรดและเบส

12.1.1 นียามของอาร์เรเนียส

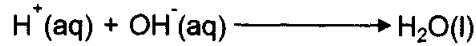
ในปี ค.ศ.1887 สวานเต อาร์เรเนียส (Svante Arrenius) ได้เสนอนียามของกรดและเบสไว้ว่า

กรด คือ สารซึ่งเมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ H^+

เบส คือ สารซึ่งเมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้ OH^- เช่น



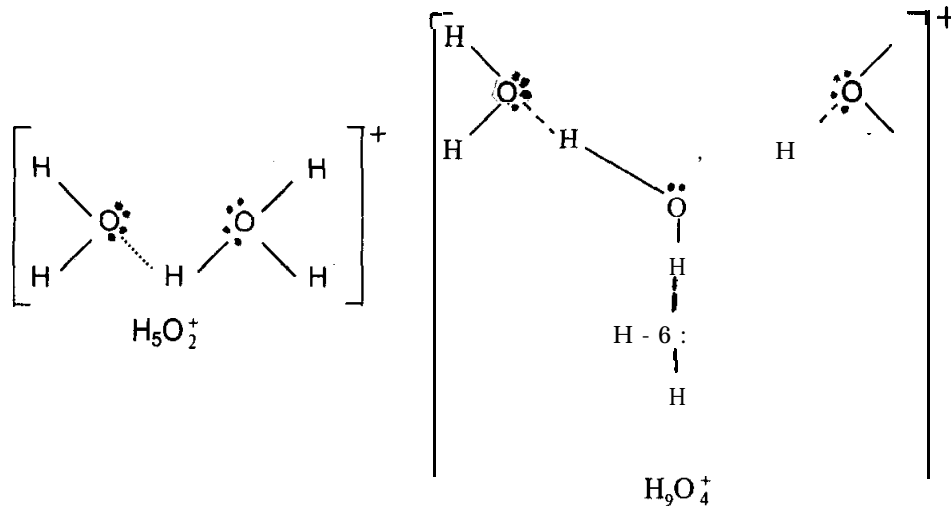
ปฏิกิริยาสะเทินของกรดและเบส



ความจริงในสารละลายน้ำ **ไม่มี H^+ หรือ โปรตอนอิสระ** (โปรตอนก็คือนิวเคลียสของไฮโดรเจนอะตอมซึ่งมีขนาดเล็กมาก จึงมีความหนาแน่นสูง เมื่ออยู่ในน้ำ ซึ่งเป็นโมเลกุลมีขั้ว ย่อมไม่อยู่เป็นโปรตอนอิสระ) **โปรตอนจะอยู่ในสภาพ hydrated ion** คือ **รวมตัวกับน้ำ** เป็น H_3O^+ เรียกว่า hydronium ion



ในปัจจุบันเชื่อว่าไอออนนี้ จะมีโมเลกุลของน้ำเกาะล้อมรอบเพิ่มขึ้นอีก เกิดเป็น H_5O_2^+ หรือ H_9O_4^+



อย่างไรก็ตามยังคงใช้ H^+ , $\text{H}^+(\text{aq})$ หรือ H_3O^+ แทน **hydrated ion (proton)**

นิยามนี้จำกัดตายตัวว่า สารที่เป็นกรดหรือเบสจะต้องละลายในน้ำเท่านั้น ถ้าละลายในตัวทำละลายอื่น ก็จะไม่จัดเป็นกรดหรือเบส ความจริงตัวทำละลายอาจจะเป็นแอมโมเนีย หรือแอลกอฮอล์ หรือกรดแอสติกลั่น (glacial acetic acid) จะเห็นว่า นิยามของอาร์เรเนียสยังไม่กว้างขวางพอ จึงต้องมีนิยามอื่น ๆ อีก

12.1.2 นิยามของบรอนสเตด - เลารี

ในปี n.FI.1923 นักเคมีชาวเดนมาร์ค : Johannes Bronsted (1879-1947) และนักเคมีชาวอังกฤษ : Thomas M. Lowry (1874-1936) ได้เสนอนิยามกรดและเบสไว้ว่า

กรด คือ สารที่ให้โปรตอน และ

เบส คือ สารที่รับโปรตอน

ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยากรด-เบส ที่เกิดขึ้นเมื่อแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ละลายน้ำ ซึ่งเขียนได้ดังนี้

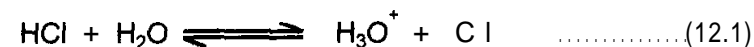


HCl เป็นกรดเพราะให้ โปรตอน กับน้ำ H₂O รับโปรตอนจาก HCl จึงเป็นเบส

Cl⁻ อาจรับโปรตอนจาก H₃O⁺ และเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ Cl⁻ จึงเป็นเบส

H₃O⁺ จึงเป็นกรด จะเห็นได้ว่า **ปฏิกิริยารวมเป็นภาวะสมดุลของกรดและ**

เบส 2 คู่ อยู่คนละข้างของลูกศร ดังนี้

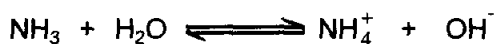


กรด 1 เบส 2 กรด 2 เบส 1

HCl และ Cl⁻ เป็นคู่กรด-เบส (Conjugate acid-base pair) คู่ที่ 1 และ

H₃O⁺ และ H₂O เป็นคู่กรด-เบส คู่ที่ 2

ถ้าปฏิกิริยาที่แอมโมเนียละลายในน้ำ ซึ่งเขียนได้ดังนี้

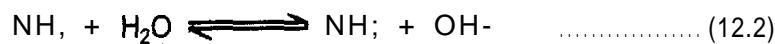


H₂O ทำหน้าที่เป็นกรด โดยให้โปรตอนแก่ NH₃ ซึ่งเป็นเบส และในปฏิกิริยาย้อนกลับ

NH₄⁺ จะเป็นกรดและ OH⁻ จะเป็นเบส ยังมีคู่กรด-เบสสองคู่ คือ NH₃ กับ NH₄⁺ และ H₂O กับ

OH⁻

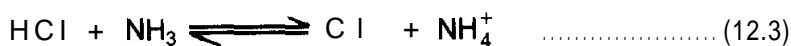
ดังนี้



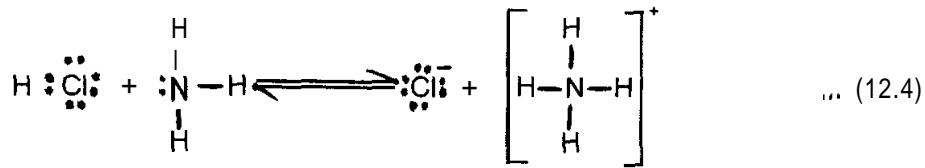
เบส 1 กรด 2 กรด 1 เบส 2

ปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับ NH₃ โปรตอนถูกถ่ายโอน (transfer) จากกรด HCl ไปสู่

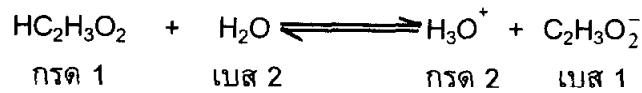
เบส NH₃ ดังสมการ



กรด 1 เบส 2 เบส 1 กรด 2

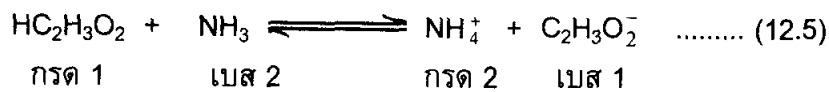


เมื่อ กรดแอสติคละลายในน้ำ

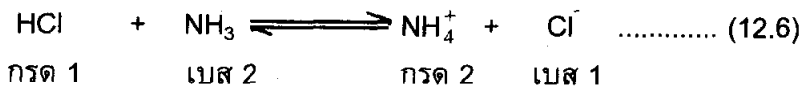


ปฏิกิริยาเคมีที่ตัวทำละลายไม่ใช่ น้ำ เช่น

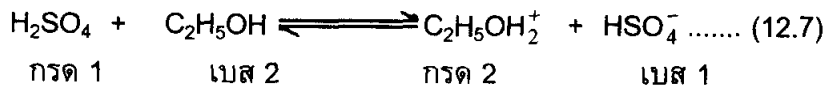
กรดแอสติคละลายในแอมโมเนีย



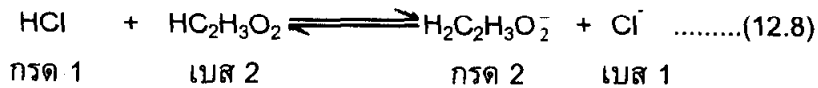
กรดเกลือละลายในแอมโมเนีย



กรดซัลฟิวริกละลายในแอลกอฮอล์



กรดเกลือละลายในกรดแอสติกล้วน



จากตัวอย่างจะเห็นว่า **ปฏิกิริยาของกรดและเบส เกิดได้ในตัวทำละลายต่าง ๆ ทั้งที่เป็นน้ำและไม่ใช่ น้ำ** : ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้โดย **กรด** ให้โปรตอนแล้วตัวมันเองกลายเป็น **เบส** และเบสรับโปรตอน แล้วตัวเองกลายเป็น**กรด**

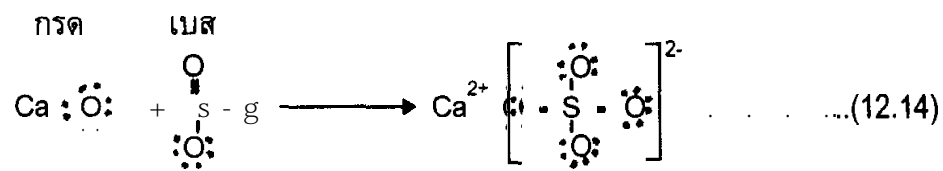
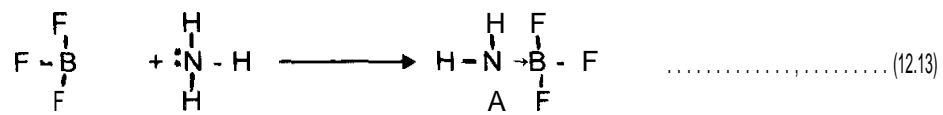
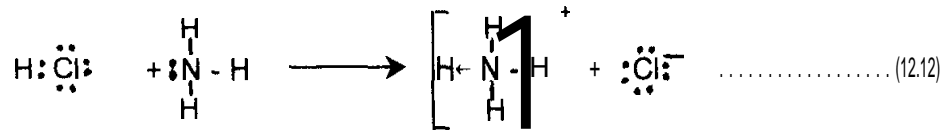
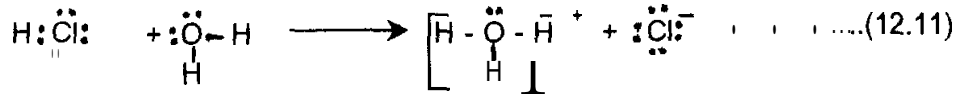
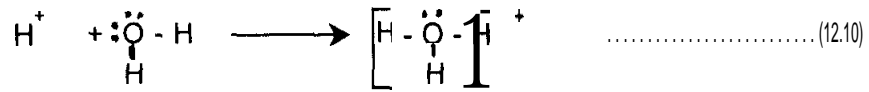
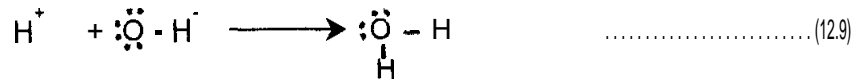
12.1.3 นิยามของลิวอิส

ในปี ค.ศ.1923 Gilert N. Lewis ได้เสนอนิยามกรดและเบสไว้ว่า

กรด คือ สารที่รับคู่อิเล็กตรอน (electron-pair acceptor)

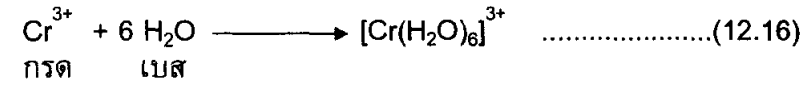
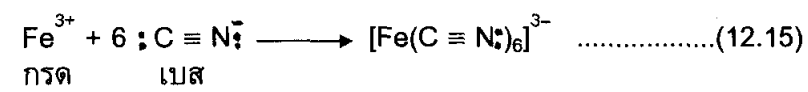
เบส คือ สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน (electron-pair doner)

ตัวอย่าง



เบส กรด Calcium ion Sulfate ion
Cation จำนวนมาก เป็น Lewis acid เช่น Fe^{3+}

ตัวอย่าง Ferric ion ทำปฏิกิริยาอย่างแรงกับ cyanide ion เกิด ferric cyanide ion, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ หรือ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



นิยามกรดและเบสของลิวอิส ใช้ได้กว้างขวางกว่านิยามของบรอนสเตด-เลารี และนิยามของอาร์เรเนียส โดยครอบคลุมกรดทุกตัวและเบสทุกตัวของนิยามทั้งสอง และยังครอบคลุมไปถึงสารใดก็ได้ไม่ว่าจะเป็นโมเลกุลหรือไอออนที่ขาดอิเล็กตรอนจัดเป็นกรดอีกด้วย เช่น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Coordination compound)

12.2 ความแรงของกรดและเบส

กรดและเบสต่าง ๆ มีความแรงไม่เท่ากัน และแยกรายละเอียดได้ดังนี้

ตามนิยามของอาร์เรเนียส

ความเป็นกรด ขึ้นอยู่กับ $H^+(aq)$

ความเป็นเบส ขึ้นอยู่กับ $OH^-(aq)$

ดังนั้นปริมาณของไอออนทั้งสองชนิดในสารละลาย จึงบ่งถึงความแรงของกรดและเบส

ถ้ามีปริมาณ H^+ มากในสารละลายกรดใด กรดนั้นเป็นกรดแก่

ถ้ามีปริมาณ H^+ น้อยในสารละลายกรดใด กรดนั้นเป็นกรดอ่อน

ถ้ามีปริมาณ OH^- มากในสารละลายเบสใด เบสนั้นเป็นเบสแก่

ถ้ามีปริมาณ OH^- น้อยในสารละลายเบสใด เบสนั้นเป็นเบสอ่อน

ตารางรายชื่อของกรดสามัญ	ความแรง
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	แก่ (แตกตัวได้ 100%)
CH ₃ COOH, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ S, H ₃ PO ₄ ฯลฯ	อ่อน (แตกตัวได้น้อย)

ตารางความแรงของเบส	ความแรง
hydroxide ของโลหะหมู่ IA และ IIA (ยกเว้น Be และ Mg)	แก่ (แตกตัวได้ 100%)
hydroxide ของโลหะหมู่อื่น	อ่อน (แตกตัวได้น้อย)

ตามนิยามของ Bronsted-Lowry

ตามนิยามนี้ กรดและเบส เปรียบเสมือนผู้ให้และผู้รับ โปรตอนซึ่งกันและกัน

ดังนั้น กรดใด ให้โปรตอน ได้ดีกว่าจัดเป็นกรดแก่กว่า

เบสใด รับโปรตอน ได้ดีกว่าจัดเป็น เบสแก่กว่า

เมื่อเปรียบเทียบกรดของ Bronsted & Lowry 2 ชนิด กรดใดให้โปรตอน ได้ดีกว่า ย่อมเป็นกรดที่แก่กว่า เช่น

HCl กับ H₃O⁺ HCl ให้โปรตอน ได้ดีกว่า H₃O⁺ จึงจัดเป็น กรดที่แก่กว่า



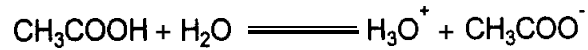
กรด 1 เบส 2 กรด 2 เบส 1

แก่กว่า แก่กว่า อ่อนกว่า อ่อนกว่า

ในสารละลาย HCl ไม่มี HCl เหลืออยู่เลย เพราะ H⁺ แยกไปหมด และมีแต่ H₃O⁺

ข้อสังเกต กรดแก่จะมี conjugate base ที่อ่อน

ถ้าเปรียบเทียบเบสของ Bronsted-Lowry 2 ชนิด เบสได้รับโปรตอน ได้ดีกว่าย่อมเป็นเบสที่แก่กว่า เช่น H_2O กับ CH_3COO^- เมื่ออยู่รวมกันในน้ำ CH_3COO^- กับ H^+ รวมกันเป็น CH_3COOH ได้มากกว่า H_2O กับ H^+ รวมกันเป็น H_3O^+ แสดงว่า CH_3COO^- เป็นเบสที่แก่กว่า H_2O



กรด 1 เบส 2 กรด 2 เบส 1
 อ่อนกว่า อ่อนกว่า ttfinal แก่กว่า

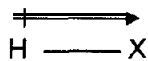
ข้อสังเกต กรดอ่อนจะมี conjugate base ที่แก่

ตารางที่ 12.1 เปรียบเทียบความแรงของกรดและเบสตามลำดับ

Conjugate acid	Conjugate base
HClO_4	ClO_4^-
HI	
HBr	Br^-
H_2SO_4	HSO_4^-
HCl	Cl
HNO_3	NO_3^-
H_3O^+	H_2O
H_2SO_3	HSO_3^-
HSO_4^-	SO_4^{2-}
H_3PO_4	H_2PO_4^-
HF	F^-
HNO_2	NO_2^-
H_2CO_3	HCO_3^-
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
H_2S	HS^-
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
HSO_3^-	SO_3^{2-}
HClO	ClO^-
NH_4^+	NH_3
HCN	CN^-
HCO_3^-	CO_3^{2-}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
HS^-	S^{2-}
H_2O	OH^-

ปัจจัยที่มีผลต่อความแรงของกรดและเบส

ความแรงของกรดและเบสตามนิยามของ Bronsted-Lowry ที่ระบุว่า กรดต้องเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว โดย H อยู่ทางปลายบวก และถ้ามีความเป็นบวกมากขึ้นเพียงใด โอกาสที่โปรตอน หลุดออกไปจากโมเลกุลก็มีมากเพียงนั้น

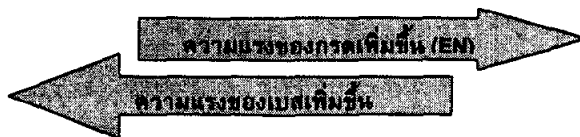


ในกรณีกรดไฮโดร (Hydroacid)

ความแรงของกรดจะเพิ่มขึ้นตามอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; EN) ของอโลหะ ถ้าอโลหะนั้นอยู่ในคาบเดียวกัน

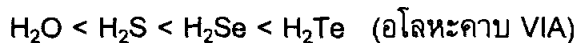
	หมู่			
	IVA	VA	VIA	VIIA
คาบ 2	CH ₄ ไม่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส	NH ₃ เบสอ่อน	H ₂ O	HF กรดอ่อน
คาบ 3	SiH ₄ ไม่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส	PH ₃ เบสอ่อน	H ₂ S กรดอ่อน	HCl กรดแก่

↑ ความแรงของกรดเพิ่มขึ้น
↑ ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น

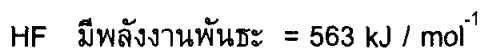


(EN ที่สูงขึ้นจนทำให้พันธะระหว่าง H กับ อโลหะ มีขั้วมากขึ้น)

แต่ถ้าเป็นอโลหะในหมู่เดียวกัน ความแรงของกรด จะเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม (atomic number) เพราะมีพลังงานพันธะลดลง เช่น



ในกรณีนี้ กรดที่แก่สุด คือ กรดของอโลหะที่มี EN ต่ำสุด (น่าจะเป็นกรดที่อ่อนที่สุดเมื่อคำนึงถึงสภาพขั้วของพันธะ) อธิบายได้ด้วยพลังงานพันธะที่ลดลง เนื่องจากขนาดของอโลหะโตขึ้น



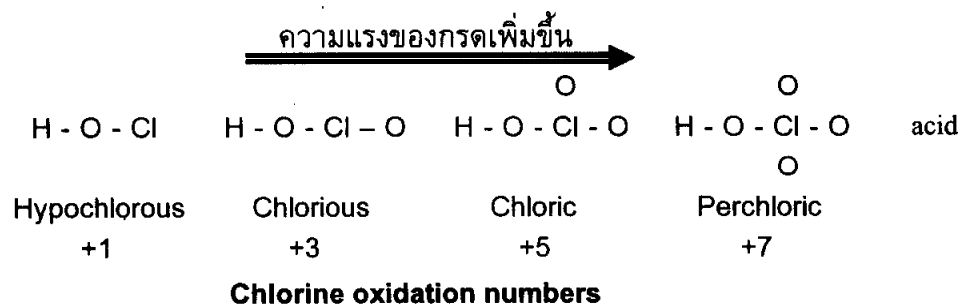
(แต่กรดไฮโดรของโลหะในคาบเดียวกัน พลังงานพันธะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ปัจจัยที่มีผลต่อความแรงของกรด จึงเป็นการเพิ่ม EN เพียงอย่างเดียว เช่น $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$)

ในกรดออกซี (Oxyacid) ประกอบด้วย H, O และโลหะ

1. กรดที่มีโครงสร้างแบบเดียวกันของโลหะ ความแรงของกรดจะเพิ่มขึ้น เมื่อ EN ของโลหะสูงขึ้น เช่น

H-O-Y	Ka	EN
HClO	3×10^{-8}	3.2
HBrO	2×10^{-9}	3.0
HI O	2×10^{-11}	2.7

2. ถ้าเป็นกรดออกซีของโลหะตัวเดียวกัน แต่มีโครงสร้างต่างกัน ความแรงของกรดจะเพิ่มขึ้น เมื่อโลหะมีเลขออกซิเดชัน (oxidation number) สูงขึ้น เช่น

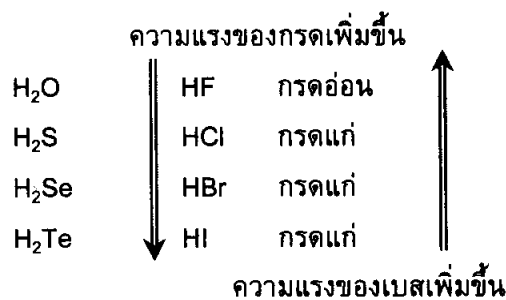


สำหรับเบส ซึ่งเป็นโมเลกุลหรือไอออนลบที่มีคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว ใช้ดึงคู่อิเล็กตรอนได้นั้น แนวโน้มของความแรงจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ระหว่างคู่กรด-เบส เช่น

H_2S เป็นกรดที่แก่กว่า H_2O

ดังนั้น S^{2-} จะเป็นเบสที่อ่อนกว่า O^{2-}

นั่นคือ เบสที่มีลักษณะเป็นไอออนลบอะตอมเดี่ยว และมีประจุเท่ากันความแรงของเบสจะลดลงเมื่อขนาดโตขึ้น

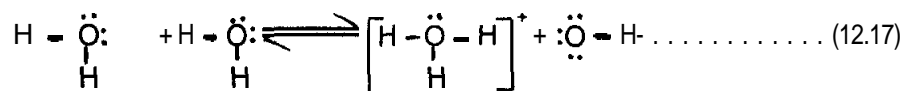
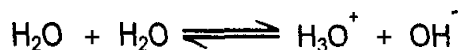


ถ้าเปรียบเทียบความแรงของเบสในคาบเดียวกัน คือ $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$

เนื่องจากสมดุลระหว่างไอออนที่จะกล่าวถึงในบทนี้ ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ความแรงของกรดและเบส จึงวัดด้วยค่าคงที่การแตกตัวของกรดและเบสในน้ำ

12.3 การแตกตัวของน้ำและมาตราส่วน pH (pH Scale)

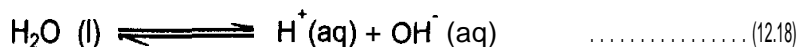
H₂O สามารถให้โปรตอนและรับโปรตอนได้ ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อม



การถ่ายโอนอิเล็กตรอนเช่นนี้เรียกว่า autoionization (การแตกตัวเป็นไอออนได้เองของตัวทำละลาย)

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและการนำไฟฟ้าของน้ำบริสุทธิ์เกิดได้น้อยมากที่อุณหภูมิห้องน้ำทุก ๆ 10⁸ โมเลกุลจะแตกตัวไปอยู่ใน ionic form ได้เพียง 1 โมลเท่านั้น

การแสดง hydrated proton อาจใช้ H⁺(aq) แทน H₃O⁺(aq) และอาจเขียนสมการ (11.17) ใหม่ดังนี้



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

[H₂O] เป็นค่าคงที่ (=55.5 M) (น้ำ 10,000,000 ลิตรแตกตัวให้ H⁺ และ OH⁻ 1 โมล

เท่านั้น [H⁺] = [OH⁻] = $\frac{1 \text{ โมล}}{10^7 \text{ ลิตร}} = 10^{-7}$ โมล/ลิตร)

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Ion product constant ของน้ำ

ที่ 25° C $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

ดังนั้น $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

ในน้ำบริสุทธิ์หรือสารละลายที่เป็นกลาง $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M

สรุป ในสารละลายกรด $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$: $[\text{H}^+]$ มากกว่า 1.0×10^{-7} M

ในสารละลายเบส $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$: $[\text{H}^+]$ น้อยกว่า 1.0×10^{-7} M

ตัวอย่างที่ 12.1 จงคำนวณความเข้มข้นของ H^+ (aq) ใน

(ก) สารละลายซึ่งมี $[OH^-] = 0.010 M$

(ข) สารละลายซึ่งมี $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-9} M$

วิธีทำ (ก) จาก $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} M$$

สารละลายนี้เป็นเบส เนื่องจาก $[OH^-] > [H^+]$

(ข) จาก $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-9}} = 5.0 \times 10^{-6} M$$

สารละลายนี้เป็นกรด เนื่องจาก $[H^+] > [OH^-]$

มาตราส่วน pH (pH Scale)

เนื่องจาก $[H^+]$ ในสารละลายมีค่าน้อยมาก และมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไปในช่วงกว้างมาก จาก $10^0 M$ (1M HCl) ถึง $10^{-14} M$ (1M NaOH) การเขียนความเข้มข้นด้วยเลขยกกำลังที่ติดลบย่อมไม่สะดวกและผิดพลาดง่าย ซอเรนเซน (Sorensen) จึงเสนอให้ใช้มาตราส่วนใหม่ที่สะดวกกว่า ซึ่งเรียกว่า **มาตราส่วน pH (pH Scale)** โดยมีนิยามว่า

$$pH = -\log [H^+] \text{ หรือ } -\log [H_3O^+] \\ \text{หรือ } [H^+] = 10^{-pH}$$

ตัวอย่างที่ 12.2 จงหา pH ของสารละลายที่เป็นกลาง ที่ $25^\circ C$

นั่นคือ

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M \\ pH = -\log (1.0 \times 10^{-7}) \\ = 7.00$$

ดังนั้น pH ของสารละลายที่เป็นกลางคือ 7.00

ดังนั้น ในสารละลายกรด : ค่า pH < 7.00
 สารละลายที่เป็นกลาง : ค่า pH = 7.00
 สารละลายเบส : ค่า pH > 7.00

ตัวอย่างที่ 12.3 จงหาค่า pH ของสารละลายทั้งสองในตัวอย่างที่ 12.1

วิธีทำ (ก) ในตัวอย่างแรก $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$= -\log (1.0 \times 10^{-12}) = 12.00$$

(ข) ในตัวอย่างที่สอง $[H^+] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$= -\log (5.0 \times 10^{-6})$$

$$= (6 - 0.70 = 5.30)$$

$$= 5.30$$

ตัวอย่างที่ 12.4 สารตัวอย่างของน้ำแอมโมเนีย มี pH = 3.76 จงคำนวณ $[H^+]$

วิธีทำ

$$\text{pH} = -\log [H^+] = 3.76$$

หรือ $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$= 10^{-3.76}$$

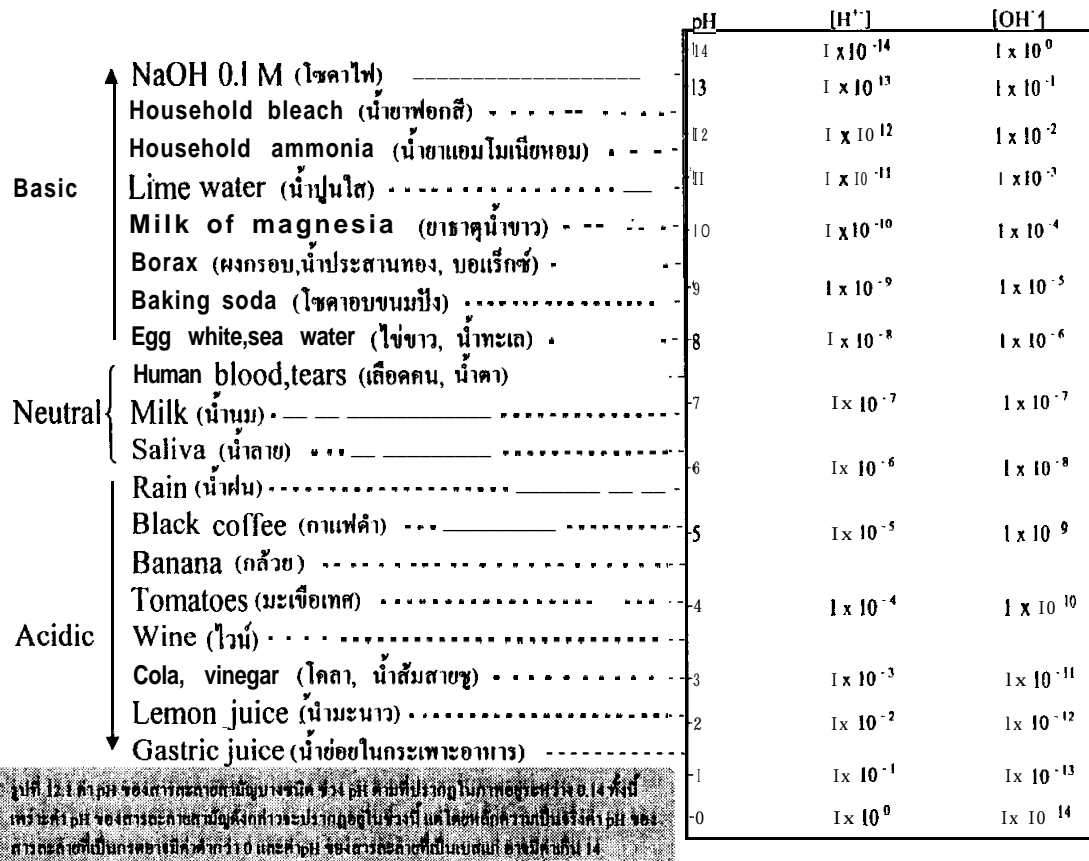
$$= 1.7 \times 10^{-4}$$

มาตราส่วนนี้นอกจากจะใช้บอกความเข้มข้น $H^+(aq)$ แล้ว ยังใช้บอกความเข้มข้นของ OH^- ในรูปของ pOH ได้อีกด้วย คือ

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

ในน้ำบริสุทธิ์ $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$
 นั่นคือ $\text{pH} = \text{pOH} = 7.00$
 $\therefore \text{pH} + \text{pOH} = 14.00$

ความสัมพันธ์ระหว่าง pH, pOH, $[H^+]$ และ $[OH^-]$ แสดงไว้ในรูปที่ 12.1



รูปที่ 12.1 แสดงค่า pH ของสารละลายสามัญบางชนิด

การวัด pH ของสารละลาย

pH ของสารละลายสามารถวัดได้อย่างถูกต้องแน่นอนและรวดเร็วด้วย pH meter ความเข้าใจอย่างสมบูรณ์ของ pH meter ต้องการความรู้เรื่องเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีเนื้อหาอยู่ใน **เคมีทั่วไป 2** กล่าวโดยย่อๆ pH meter ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) ที่เชื่อมต่อกับมิเตอร์ สามารถวัดโวลเตจที่มีค่าน้อยเป็นมิลลิโวลต์ได้ โวลเตจซึ่งแปรผันตรงกับ pH หากค่าได้โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าลงในสารละลาย โวลเตจที่มิเตอร์อ่านได้จะถูกเทียบไปเป็นค่า pH

ขั้วไฟฟ้าที่ใช้กับ pH meter มีรูปและขนาดแตกต่างกันไป ขึ้นกับจุดมุ่งหมายในการใช้งาน ปัจจุบัน pH meter ขนาดกระเป่า (มีขนาดเล็ก) เหมาะสำหรับการศึกษาล้างแวล้อม และงานทางการเกษตร

บ่อยครั้งมักใช้อินดิเคเตอร์วัด pH ของสารละลายได้ ถึงแม้ว่าค่าความถูกต้องจะน้อยลงก็ตาม อินดิเคเตอร์ เป็นสารที่มีสี ซึ่งสามารถคงอยู่ในทั้งรูปกรดและรูปเบส ซึ่งมีสีแตกต่างกัน ถ้าทราบอินดิเคเตอร์หนึ่งเปลี่ยนจากรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่งที่ pH ช่วงใด ก็สามารถนำไปใช้หาว่าสารละลายหนึ่งมี pH สูงกว่าหรือต่ำกว่าค่านี้ ตัวอย่างเช่นลิตมัส ซึ่งเป็นอินดิเคเตอร์ที่คุ้นเคยมากที่สุด

สุด เปลี่ยนสีใกล้กับ pH 7 อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนสีไม่ชัดมากนัก ลิตมัสจะมีสีแดงในสารละลายที่มี pH ประมาณ 5 หรือต่ำกว่า และมีสีน้ำเงินในสารละลายที่มี pH ประมาณ 8 หรือสูงกว่า

อินดิเคเตอร์ที่คุ้นเคยจำนวนหนึ่ง (ดังในตารางที่ 12.2 ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ต่างๆ อินดิเคเตอร์เกือบทั้งหมด มีช่วงของการเปลี่ยนสีประมาณ 2 หน่วย pH) จะเห็นว่า methyl orange เปลี่ยนสีช่วง pH 3.1 ถึง 4.4 จะมีสีแดงในสารละลายที่มี pH 3.1 หรือต่ำกว่า ซึ่งอยู่ในรูปกรด ในช่วง pH 3.1 ถึง 4.4 ค่อยๆ เปลี่ยนไปเป็นรูปเบสของมันซึ่งมีสีเหลืองเมื่อถึง pH 4.4 จะถูกเปลี่ยนไปอย่างสมบูรณ์และสารละลายมีสีเหลือง

แถบกระดาษที่ย้อมด้วยอินดิเคเตอร์ชนิดต่างๆ ก็ใช้หาค่า pH ของสารละลายโดยประมาณได้ด้วยการเทียบกับมาตรฐานของสี

ตารางที่ 12.2 ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ต่างๆ

	ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Methyl violet	Yellow															
Thymol blue		Red			Yellow			Yellow			Blue					
Methyl orange				Red		Yellow										
Methyl red						Pink		Yellow								
Bromthymol blue								Yellow		Blue						
Phenolphthalein										Colorless			Red			
Alizarin yellow R												Yellow			Red	

อินดิเคเตอร์ทั้งหมดมีช่วงการเปลี่ยนสีประมาณ 2 หน่วย pH

12.4 การแตกตัวของกรดและเบส

สารซึ่งเมื่อละลายในน้ำแล้วให้สารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เรียกว่าอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เพราะอิเล็กโทรไลต์แตกตัวออกเป็นอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า หรือไอออน (ions) ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าบวก จะวิ่งไปสู่ Cathode เรียกว่า Cation ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าลบ จะวิ่งไปสู่ Anode เรียกว่า Anion ส่วนสารละลายที่ไม่นำไฟฟ้า เรียกว่านอน-อิเล็กโทรไลต์ (Non-electrolyte) แตกตัวออกเป็นโมเลกุล เช่น น้ำตาล แป้ง อัลกอฮอล์

การนำไฟฟ้าได้ดีหรือเลวขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออน
 ถ้ามีปริมาณไอออนมาก สารละลายนั้นนำไฟฟ้าได้ดี
 ถ้ามีไอออนจำนวนน้อย สารละลายนั้นนำไฟฟ้าได้ไม่ดี
 อิเล็กโทรไลต์แบ่งออกเป็น

- อิเล็กโทรไลต์แก่ เมื่อละลายน้ำแล้วนำไฟฟ้าได้ดี
- อิเล็กโทรไลต์อ่อน เมื่อละลายน้ำแล้วนำไฟฟ้าได้ไม่ดี

อิเล็กโทรไลต์ได้แก่ กรด เบส เกลือ

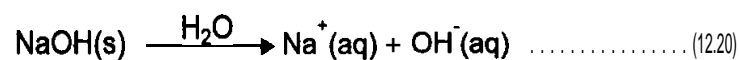
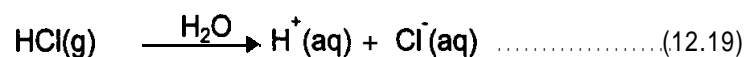
กรดและเบส ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ เรียกว่ากรดแก่และเบสแก่ เช่น HCl, HNO₃, H₂SO₄, Ca(OH)₂, NaOH

กรดและเบส ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน เรียกว่ากรดอ่อนและเบสอ่อน ได้แก่ CH₃COOH, HCN, NH₄OH

เกลือต่าง ๆ จัดเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ ละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นไอออนได้หมด (ยกเว้น HgCl₂, CdCl₂ ที่จัดเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน)

12.4.1 การแตกตัวของกรดแก่และเบสแก่

กรดแก่และเบสแก่ เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นไอออนได้หมด (100%) เช่น



การคำนวณ :

ตัวอย่างที่ 12.5 pH ของสารละลาย 0.010 M HCl เป็นเท่าไร

วิธีทำ เนื่องจาก HCl เป็นกรดแก่ ฉะนั้น HCl จึงแตกตัวเป็นไอออนได้หมด

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] &= 0.010 \text{ M} (= 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}) \\ \text{pH} &= -\log (1.00 \times 10^{-2}) \\ &= 2.00 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 12.6 pH ของสารละลาย 0.010 M Ba(OH)₂ เป็นเท่าไร

วิธีทำ เนื่องจาก Ba(OH)₂ เป็นเบสแก่

$$\therefore [\text{OH}^-] = 0.020 \text{ M.}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.020} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

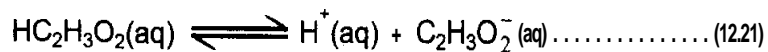
$$\text{pH} = -\log(5.0 \times 10^{-13}) = 12.30$$

12.4.2 การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อน

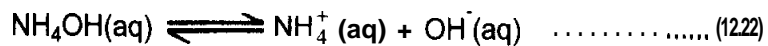
กรดอ่อนและเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำแล้ว แตกตัวเป็นไอออนได้น้อย (หรือได้เพียงบางส่วน) ยังมีโมเลกุลของกรดและเบสที่ไม่ได้แตกตัวเป็นไอออนเหลืออยู่มาก เมื่อปฏิกิริยาอยู่ในสมดุล เป็นปฏิกิริยาผันกลับ (*Reversible reaction*) เช่น



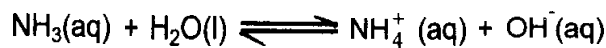
ค่าคงที่ของกรดอ่อนและเบสอ่อน K_a หรือ K_b เช่น



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$



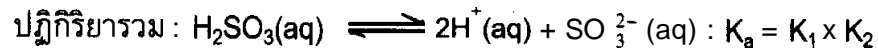
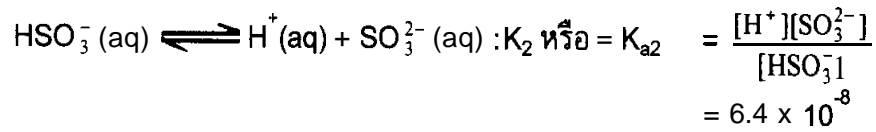
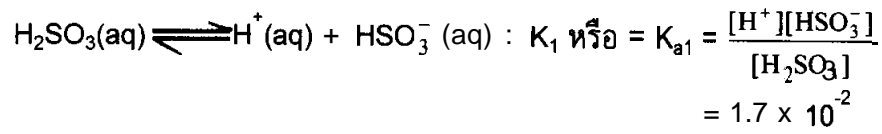
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ ([H}_2\text{O] เป็นค่าคงที่)}$$

Polyprotic acid มีการแตกตัวเป็นไอออนได้หลายขั้น ก็จะมี K_i ของแต่ละขั้น มักใช้ K_1, K_2, K_3 แทน K_i ของการแตกตัวเป็นไอออนขั้นที่ 1, 2, 3 ตามลำดับ เช่น

H_2SO_3 เป็น diprotic acid



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1.09 \times 10^{-9}$$

การคำนวณค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน (K_a หรือ K_b)

ตัวอย่างที่ 12.7 นักศึกษาคนหนึ่งเตรียมสารละลายกรดฟอร์มิก HCHO_2 เข้มข้น 0.10 M และ

วัด pH ของสารละลายที่ 25°C ได้เท่ากับ 2.38

- (1) จงคำนวณ K_a ของกรดฟอร์มิกที่อุณหภูมิ 25°C
- (2) ร้อยละของกรดที่แตกในสารละลาย 0.10 M

วิธีทำ (1) ขั้นแรกในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับสมดุลคือ เขียนสมการของปฏิกิริยาสมดุล สมดุลของการแตกตัวเป็นไอออนของกรดฟอร์มิกสามารถเขียนได้ดังนี้



สมการค่าคงที่สมดุลของสมดุลนี้คือ

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}$$

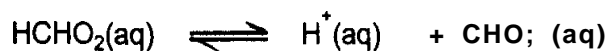
จากการวัด pH สามารถคำนวณ $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2.38$$

$$\log[\text{H}^+] = -2.38$$

$$[\text{H}^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

เราสามารถนำค่า $[H^+]$ จำนวนน้อยนี้ไปหาความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องชนิดต่างๆ ในสมดุล โดยคิดครั้งแรกว่า สารละลายประกอบด้วย 0.10M $HCHO_2$ ที่ไม่แตกตัว แล้วพิจารณาการแตกตัวของกรดฟอร์มิกไปเป็น H^+ และ CHO_2^- สำหรับแต่ละ H^+ ที่เกิดขึ้นในสารละลายจะเกิด CHO_2^- จำนวนเดียวกันจากโมเลกุลของ $HCHO_2$:



เริ่มต้น	0.10 M	0	0
เปลี่ยนแปลง	$-4.2 \times 10^{-3} M$	$+4.2 \times 10^{-3} M$	$+4.2 \times 10^{-3} M$
สมดุล	$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3})M$	$4.2 \times 10^{-3} M$	$4.2 \times 10^{-3} M$

เนื่องจากจำนวนของ $HCHO_2$ แตกตัวได้น้อยมาก เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด ถ้านำจำนวนเลขนี้สำคัญมาใช้ ผลผลิตที่ลบกันก็จะเป็น 0.10M

แทนค่าความเข้มข้นสมดุลลงในสมการ K_a :


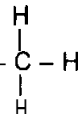

$$K_a = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{0.10}$$

$$= 1.8 \times 10^{-4}$$

(2) ร้อยละของกรดที่แตกตัว หาได้จากความเข้มข้นของ $H^+(aq)$ หรือ CHO_2^- ที่สมดุล *หารด้วย* ความเข้มข้นของกรดเริ่มต้น *คูณด้วย* 100

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของการแตกตัวของกรด} &= \frac{[H^+]}{[HCHO_2]} \times 100 \\ &= \frac{(4.2 \times 10^{-3})}{0.10} \times 100 \\ &= 4.2 \% \end{aligned}$$

ตารางที่ 12.3 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนบางชนิดที่ 25°C

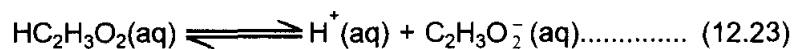
กรด	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	Conjugate base	K_a
Hydrofluoric	HF	H - F	F^-	6.8×10^{-4}
Nitrous	HNO_2	H - O - N - O	NO	4.5×10^{-4}
Benzoic	$HC_7H_5O_2$	H - O - C(=O) - 	$C_7H_5O_2^-$	8.5×10^{-5}
Acetic	$HC_2H_3O_2$	H - O - C(=O) - 	$C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}
Hypochlorous Acid	HClO	H - O - Cl	ClO^-	3.0×10^{-8}
Hydrocyanic	HCN	H - C \equiv N	$C \equiv N^-$	4.9×10^{-10}
Phenol	HOC_6H_5	H - O - 	$C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}

การคำนวณความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- หรือ pH ของสารละลายกรดอ่อนหรือเบสอ่อน

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน

การใช้ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน, K_a สามารถคำนวณความเข้มข้น $H^+(aq)$ ในสารละลายกรดอ่อนได้ ตัวอย่างเช่น acetic acid, $HC_2H_3O_2$ เป็นสารที่มีกลิ่นเฉพาะตัวและความเป็นกรดของน้ำส้มสายชู จงคำนวณความเข้มข้นของ $H^+(aq)$ ในสารละลาย 0.1M ของ acetic acid

ขั้นแรก : เขียนสมดุลการแตกตัวเป็นไอออนของ acetic acid

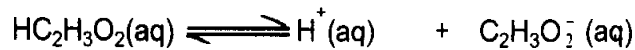


ขั้นที่สอง : เขียนสมการค่าคงที่สมดุลและค่าของค่าคงที่สมดุล

จากตารางที่ 12.3 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \times 10^{-5} \dots \dots \dots (12.24)$$

ขั้นที่สาม : ต้องการแสดงความเข้มข้นที่เกิดขึ้นในสมการค่าคงที่สมดุล ซึ่งมีจำนวนน้อย เนื่องจากต้องการหาค่าความเข้มข้นของ $[H^+]$ ให้มีจำนวน x ความเข้มข้นของ acetic acid ก่อนแตกตัวคือ $0.10M$ สมการที่สมดุลบอกให้ทราบว่าแต่ละโมเลกุลของ $HC_2H_3O_2$ ที่แตกตัวจะให้ $H^+(aq)$ และ $C_2H_3O_2^-(aq)$ อย่างละหนึ่งไอออน ฉะนั้น ถ้า $H^+(aq)$ เกิดขึ้นที่สมดุล x โมลต่อลิตร $C_2H_3O_2^-(aq)$ ก็เกิดขึ้น x โมลต่อลิตร และ $HC_2H_3O_2$ ต้องแตกตัวออกไป x โมลต่อลิตร ความเข้มข้นสมดุลปรากฏดังนี้:



เริ่มต้น	0.10 M	0	0
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	+x M
สมดุล	(0.10 - x) M	x M	x M

ขั้นที่สี่ : ต้องการแทนค่าความเข้มข้นสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล การแทนค่าเป็นไปดังสมการต่อไปนี้

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$= \frac{(x)(x)}{(0.10-x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

เนื่องจาก K_a มีค่าน้อย อาจคาดเดาได้ว่า x จะมีค่ามากที่สุดที่เดียว ถ้าแก้ปัญหาคด้วยการใช้สูตรควอดราติกจะได้ $x = 1.3 \times 10^{-3}M$ และเป็นที่ยอมรับกันดีแล้วว่า ถ้านำจำนวนน้อยไปลบออกจากจำนวนที่มากกว่า ผลลัพธ์โดยประมาณเท่ากับจำนวนที่มากกว่า

ในตัวอย่างจะได้

$$0.10 - x = 0.10 - 0.0013; 0.10$$

ดังนั้นการคิดโดยประมาณ จึงตัด x ออกจาก 0.10 ในสมการนำไปสู่สมการง่าย ๆ ดังนี้

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

หาค่า x จะได้

$$x^2 = (0.10)(1.8 \times 10^{-5})$$

$$= 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}}$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ค่า x ที่คำนวณได้ จากการคิดโดยประมาณ เป็นค่าที่เหมาะสมและสามารถนำไปใช้พิจารณาในสารละลายที่แตกตัวได้น้อยๆ อีกด้วย โดยหลักการทั่วไปแล้ว ถ้าปริมาณ x ที่นำไปลบออกจากความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดแล้ว ได้ผลลัพธ์มากกว่าร้อยละ 5 ของค่าเริ่มต้น ให้ใช้สูตรควอดรติกจะได้ผลดีกว่า ในกรณีที่มีข้อสงสัย สมมุติให้ค่าโดยประมาณที่คำนวณได้นั้นถูกต้อง และนำไปหาค่า x ในสมการธรรมดา ให้เปรียบเทียบค่าโดยประมาณของ x กับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด

ตัวอย่างเช่น ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดเป็น 0.050M และ x ที่หาได้ในกรณีนี้เป็น 0.0016M แล้ว

$$\left(\frac{0.0016\text{M}}{0.050\text{M}} \right) (100) = 3.2\%$$

ตัวอย่างที่ 12.8 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.20M HCN เมื่อ K_a ของ HCN = 4.9×10^{-10}

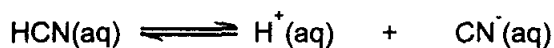
วิธีทำ เราเขียนทั้งสมการเคมีของปฏิกิริยาการแตกตัวซึ่งเกิด $\text{H}^+(\text{aq})$ และ ค่าคงที่สมดุล (K_a) ของปฏิกิริยา :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4.9 \times 10^{-10}$$

ถัดไปเราสร้างตารางความเข้มข้นของสารทุกชนิดที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาสมดุล

$$\text{ให้ } x = [\text{H}^+]$$



เริ่มต้น		0	0
เปลี่ยนแปลง		+x M	-x M
สมดุล		x M	x M

การแทนค่าความเข้มข้นสมดุลจากตารางลงในสมการค่าคงที่สมดุล :

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.20-x} = 4.9 \times 10^{-10}$$

ถ้าคิดโดยประมาณอย่างง่าย ๆ ว่า x ที่เกิดจากการแตกตัวของกรดมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด

นั่นคือ $0.20 - x \approx 0.20$

ดังนั้น $\frac{x^2}{0.2} = 4.9 \times 10^{-10}$

$$x^2 = (0.20)(4.9 \times 10^{-10})$$

$$= 0.98 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0.98 \times 10^{-10}}$$

$$= 9.9 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 9.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

จะสังเกตเห็นว่า 9.9×10^{-6} น้อยกว่า 5% ของ 0.20 มาก (ความเข้มข้นของ HCN เริ่มต้น) การคิดโดยประมาณอย่างง่าย ๆ จึงเหมาะสม

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

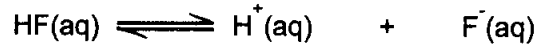
$$= -\log(9.9 \times 10^{-6})$$

$$= 5.00$$

ตัวอย่างที่ 12.9 จงคำนวณร้อยละ ของโมเลกุลของ HF ที่แตกตัวเป็นไอออนใน

- (1) สารละลาย 0.10 M HF
- (2) สารละลาย 0.010 M HF

วิธีทำ (1) ปฏิกริยาสมดุลและความเข้มข้นสมดุล เป็นดังนี้ :



เริ่มต้น	0.10 M	0	0
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	+x M
สมดุล	(0.10 - x) M	x M	x M

สมการค่าคงที่สมดุล คือ :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x}$$

เมื่อแก้สมการนี้ด้วยการคิดโดยประมาณ $0.10 - x \approx 0.10$ (โดยการตัดความเข้มข้นของกรดที่แตกตัวออกเมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น) จะได้ผลลัพธ์ $x = 8.2 \times 10^{-3}$ M เนื่องจากค่านี้มากกว่าร้อยละ 5 ของ 0.10 M ควรจะแก้ปัญหาโดยสูตรควอดรติก จัดสมการใหม่และเขียนในรูปควอดรติกมาตรฐาน จะได้ :

$$\begin{aligned} x^2 &= (0.10 - x)(6.8 \times 10^{-4}) \\ &= 6.8 \times 10^{-5} - (6.8 \times 10^{-4})x \end{aligned}$$

$$x^2 + (6.8 \times 10^{-4})x - (6.8 \times 10^{-5}) = 0$$

แก้สมการนี้โดยการใช้สูตรควอดรติกมาตรฐาน ดังนี้

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

$$\text{ให้ } x = \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 - 4(6.8 \times 10^{-5})}}{2}$$

$$= \frac{-6.8 \times 10^4 \pm 1.65 \times 10^{-2}}{2}$$

ได้ x ออกมา 2 ค่า ค่าหนึ่งให้ x เป็นค่าบวก เป็นค่าที่มีเหตุผลสมควร

$$x = 7.9 \times 10^{-3}$$

จากผลลัพธ์ข้างต้น สามารถคำนวณร้อยละของโมเลกุลที่แตกตัวเป็นไอออน:

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของโมเลกุลที่แตกตัวเป็นไอออน} &= \left(\frac{\text{ความเข้มข้นที่แตกตัวเป็นไอออน}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้น}} \right) (100) \\ &= \left(\frac{7.9 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.10 \text{ M}} \right) (100) \\ &= 7.9\% \end{aligned}$$

(2) ดำเนินไปคล้ายคลึงกัน สำหรับสารละลาย 0.010 M HF จะได้

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

แก้สมการควอดราติกแล้ว ได้ผลดังนี้

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของโมเลกุลที่แตกตัวเป็นไอออน} &= \left(\frac{0.0023}{0.010} \right) (100) \\ &= 23\% \end{aligned}$$

ตารางที่ 12.4 ค่าคงที่การแตกตัวของ Polyprotic acid บางชนิด

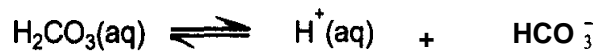
ชื่อ	สูตรเคมี	K_1	K_2	K_3
Ascorbic	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Citric	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfurous	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Tartaric	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

ตัวอย่างที่ 12.10 การละลายของ CO_2 ในน้ำบริสุทธิ์ที่ 25°C และความดัน 1 atm คือ 0.0037 M ในทางปฏิบัติทั่วไป สันนิษฐานไว้ก่อนว่า CO_2 ที่ละลายทั้งหมดอยู่ในรูปกรดคาร์บอนิก, H_2CO_3 ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง CO_2 และ H_2O



จงหา pH ของสารละลาย 0.0037 M H_2CO_3 เมื่อ $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ และ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$

วิธีทำ H_2CO_3 เป็น polyprotic acid ค่าคงที่การแตกตัวของกรดมี 2 ค่า คือ K_{a1} และ K_{a2} ที่แตกต่างกัน (ดังตารางที่ 12.4) โดยมากกว่าแฟกเตอร์ของ 10^3 ดังนั้น pH สามารถหาโดยการพิจารณาเพียงค่า K_{a1} เท่านั้น ด้วยเหตุนี้ วิธีปฏิบัติกรดเปรียบเสมือนเป็น monoprotic acid ดำเนินไปเหมือนในตัวอย่าง 12.8 และ 12.9 เราสามารถเขียนปฏิกิริยาสมดุลและความเข้มข้นสมดุลดังนี้



เริ่มต้น		0	0
เปลี่ยนแปลง		+x M	-x M
สมดุล		x M	x M

สมการค่าคงที่สมดุลเป็นดังต่อไปนี้ :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$4.3 \times 10^{-7} = \frac{(x)(x)}{0.0037 - x}$$

ด้วยเหตุที่ K_{a1} มีค่าน้อย เราจึงคิดโดยประมาณอย่างง่าย ๆ ว่า x มีค่าน้อยเช่นกัน นั่นคือ $0.0037 - x \approx 0.0037$

$$\text{ดังนั้น } \frac{x(x)}{0.0037} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$x^2 = (0.0037)(4.3 \times 10^{-7})$$

$$= 1.6 \times 10^{-9}$$

$$x = \sqrt{1.6 \times 10^{-9}}$$

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

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

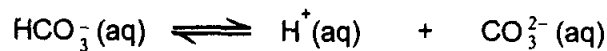
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$= -\log(4.0 \times 10^{-5})$$

$$= 4.40$$

ถ้าถูกถามถึงการหา $[\text{CO}_3^{2-}]$ จะต้องการใช้ K_{a2} อธิบายถึงการคำนวณ การใช้ค่าของ $[\text{HCO}_3^-]$ และ $[\text{H}^+]$ คำนวณตั้งข้างต้น และให้ $[\text{CO}_3^{2-}] = y$

จะได้ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสมดุลดังต่อไปนี้



เริ่มต้น	$4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	$4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$	0
เปลี่ยนแปลง	$-y \text{ M}$	$+y \text{ M}$	$+y \text{ M}$
สมดุล	$(4.0 \times 10^{-5} - y) \text{ M}$	$(4.0 \times 10^{-5} + y) \text{ M}$	$y \text{ M}$

สันนิษฐานไว้ก่อนว่า y มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ จะได้

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$5.6 \times 10^{-11} = \frac{(4.0 \times 10^{-5})(y)}{(4.0 \times 10^{-5})}$$


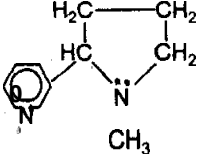
$$y = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 5.6 \times 10^{-11} \text{ M}$$

ค่าที่คำนวณได้ของ y มีค่าน้อยมากจริงๆ เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น 4.0×10^{-5} แสดงว่าข้อสันนิษฐานของเราถูกต้อง ซึ่งแสดงว่าการแตกตัวเป็นไอออนของ HCO_3^- เฉพาะผลผลิตของ H^+ ที่เกี่ยวข้อง ดัดทิ้งได้ เมื่อเทียบกับ H_2CO_3 แต่อย่างไรก็ตาม HCO_3^- นี้ ยังคงแหล่งของ CO_3^{2-} ซึ่งมีความเข้มข้นต่ำมากในสารละลาย

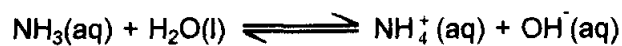
ดังนั้น การคำนวณข้างต้นจึงบอกให้ทราบว่า ในสารละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ ในน้ำ CO_2 เกือบทั้งหมดอยู่ในรูปของ CO_2 หรือ H_2CO_3 ที่แตกตัวไปเป็น H^+ และ HCO_3^- มีเป็นส่วนน้อย และการแตกตัวไปเป็น CO_3^{2-} ยิ่งเป็นส่วนน้อยกว่าอีก

ตารางที่ 12.5 ค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อนบางชนิด

Base	Lewis structure	Conjugate acid	Equilibrium reaction	K_b
Ammonia (NH_3)	$\text{H} - \underset{\text{H}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}} - \text{H}$	NH_4^+	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
Pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.7×10^{-9}
Hydroxylamine (H_2NOH)	$\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{H}$ H	H_3NOH^+	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+ + \text{OH}^-$	1.1×10^{-8}
Methylamine (NH_2CH_3)	$\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} - \text{CH}_3$ H	NH_3CH_3^+	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.4×10^{-4}
Nicotine ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$)		$\text{HC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{H}^+ + \text{OH}^-$	7×10^{-9} 1.4×10^{-11}
Hydrosulfide ion (HS^-)	$[\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}:]^-$	H_2S	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	1.8×10^{-7}
Carbonate ion (CO_3^{2-})	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$	HCO_3^-	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	1.8×10^{-4}
Hypochlorite (ClO^-)	$[\text{:}\ddot{\text{Cl}} - \ddot{\text{O}}:]^-$	HClO	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	3.3×10^{-7}

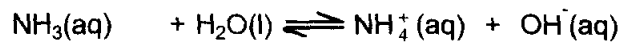
ตัวอย่างที่ 12.11 จงคำนวณความเข้มข้นของ OH^- ในสารละลาย 0.15 M NH_3

วิธีทำ เราใช้กระบวนการที่จำเป็นเช่นเดียวกับที่ใช้แก้ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของกรด ขั้นแรก เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไอออนและตามด้วยสมการค่าคงที่สมดุล (K_b):



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

สร้างตารางความเข้มข้นสมดุลของสารที่เกี่ยวข้องในสมดุล



เริ่มต้น	0.15 M	-	0	0
เปลี่ยนแปลง	-x M	-	+x M	+x M
สมดุล	(0.15 - x) M	-	x M	x M

(ข้อสังเกต เราละทิ้งความเข้มข้นของ H_2O เพราะไม่เกี่ยวข้องในสมการค่าคงที่สมดุล) แทนค่าความเข้มข้นสมดุลของสารต่างๆ ในสมการค่าคงที่สมดุลข้างล่างนี้ :

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

$$= \frac{(x)(x)}{(0.15-x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

เนื่องจาก K_b มีค่าน้อย เราสามารถตัด NH_3 จำนวนน้อยที่ทำปฏิกิริยากับน้ำออกได้ เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ NH_3 ทั้งหมด นั่นคือเราสามารถตัด x ออกได้ เมื่อเทียบกับ 0.15 M แล้วได้ :

$$\frac{x^2}{0.15} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = (0.15)(1.8 \times 10^{-5})$$

$$= 0.27 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{0.27 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

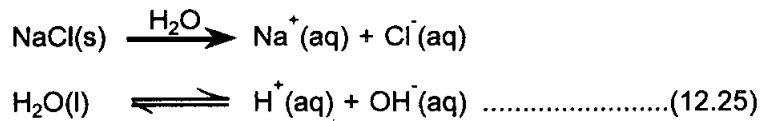
$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

12.5 ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)

ไฮโดรลิซิส คือปฏิกิริยาระหว่างเกลือกับน้ำ ซึ่งทำให้สารละลายเกลือนั้นมีสมบัติเป็นกรดหรือเบส (ซึ่งเกิดจากแคทไอออนหรือแอนไอออนของเกลือทำปฏิกิริยากับน้ำ)

เกลือต่างๆ เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ เมื่อละลายน้ำแล้ว จะแตกตัวเป็นไอออนทั้งหมด มีอยู่ 2-3 ชนิดเท่านั้นที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน เช่น HgCl_2 , CdCl_2

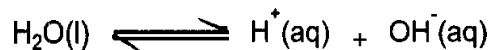
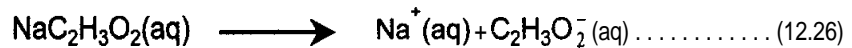
1. เกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสแก่ เช่น NaCl, Ca(NO₃)₂ ซึ่งเกิดจาก NaOH และ HCl, และจาก Ca(OH)₂ และ HNO₃ ตามลำดับ เมื่อละลายน้ำแล้ว สารละลายที่ได้เป็นอย่างไร



เมื่อละลาย NaCl ลงไปในน้ำ NaCl แยกตัวเป็นไอออนหมดได้ Na⁺ และ Cl⁻ ซึ่งไม่เกิดไฮโดรไลต์ (คือไม่ทำปฏิกิริยากับ H₂O) ปริมาณของ H⁺ และ OH⁻ ในสารละลายยังคงเท่ากันตามเดิม สารละลายจึงเป็นกลางหรือสารละลายมี pH 7

เกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสแก่ เมื่อละลายน้ำแล้วไม่เกิดไฮโดรไลต์ สารละลายมี pH 7

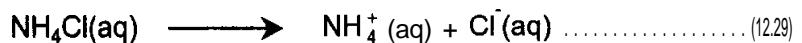
2. เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ เช่น NaC₂H₃O₂ และ NaClO ซึ่งเกิดจาก NaOH และ HC₂H₃O₂ และจาก NaOH และ HClO ตามลำดับ ในกรณีนี้เมื่อละลายน้ำแล้ว แอนไอออนซึ่งเป็น conjugate base ที่แก่ เกิดไฮโดรไลซ์ให้ OH⁻(aq) ดังนี้



นั่นคือปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแอนไอออน C₂H₃O₂⁻ (a q) เกิดไฮโดรไลต์ ให้ HC₂H₃O₂(aq) กับ OH⁻(aq) จึงทำให้สารละลายเป็นเบส

เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ เมื่อละลายน้ำแล้วเกิดไฮโดรไลต์ สารละลายเป็นเบส (มี pH มากกว่า 7)

3. เกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสอ่อน เช่น NH₄Cl ในกรณีนี้ เมื่อละลายน้ำแล้ว แคลไอออน ซึ่งเป็น conjugate acid ที่แก่ เกิดไฮโดรไลซ์ ให้ H⁺(aq) ดังนี้ :



นั่นคือปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคทไอออน $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ เกิดไฮดรอกไซด์ ให้ $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ กับ $\text{H}^+(\text{aq})$ จึงทำให้สารละลายเป็นกรด

เกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำแล้วเกิดไฮดรอกไซด์ สารละลายเป็นกรด (มี pH น้อยกว่า 7)

4. เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสอ่อน ตัวอย่างเช่น $\text{HN}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NH_4CN และ FeCO_3 ในกรณีนี้เมื่อสารละลายน้ำแล้วทั้งแคทไอออนและแอนไอออนเกิดไฮดรอกไซด์ สารละลายที่ได้อาจจะเป็นกรด หรือเป็นเบส หรือเป็นกลางก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นกับความแรงของกรดและเบส เช่น NH_4CN ซึ่งเป็นเกลือของกรดอ่อน HCN และเบสอ่อน NH_4OH จากค่า K_a ของ $\text{HCN} = 4.9 \times 10^{-10}$ และ K_b ของ $\text{NH}_4\text{OH} = 1.8 \times 10^{-5}$ (ในตารางที่ 12.3 และที่ 12.5 ตามลำดับ) แสดงว่า NH_4OH แตกตัวเป็นไอออนได้มากกว่า HCN หรืออาจกล่าวได้ว่า เปรียบเทียบความแรงกันแล้ว HCN อ่อนกว่า NH_4OH H^+ จะเข้าไปรวมตัวกับ CN^- เป็น HCN มากกว่า $\text{OH}^-(\text{aq})$ เข้าไปรวมตัวกับ $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ เป็น NH_4OH ทำให้เหลือ $\text{OH}^-(\text{aq})$ มากกว่า $\text{H}^+(\text{aq})$ สารละลายของ NH_4CN จึงเป็นสารละลายเบส แต่ถ้าเป็นเกลือที่มาจากกรดและเบสที่มีความแรงกว่ากัน สารละลายที่ได้จะเป็นกลาง เช่น $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ซึ่งความแรงของกรด $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เท่ากับความแรงของเบส NH_4OH จำนวน $\text{H}^+(\text{aq})$ ที่เข้าไปรวมตัวกับ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$ เท่ากับจำนวน $\text{OH}^-(\text{aq})$ ที่เข้าไปรวมตัวกับ $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ดังนั้นความเข้มข้นของ $\text{H}^+(\text{aq})$ และ $\text{OH}^-(\text{aq})$ ในสารละลายที่ได้ยังคงเท่ากัน สารละลายจึงเป็นกลาง

เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำเกิดไฮดรอกไซด์ สารละลายอาจเป็นกรดหรือเบส หรือเป็นกลาง ขึ้นกับความแรงของกรดและเบส

ปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเบส ซึ่งใช้กรดกับเบสตามจำนวนที่สมมูลกัน จะเป็นปฏิกิริยาสะเทินได้ ต่อเมื่อกรดแก่ทำปฏิกิริยากับเบสแก่เท่านั้น เพราะไอออนของเกลือที่ได้ไม่เกิดไฮดรอกไซด์ต่อไปอีก แต่ถ้าเป็นเบสแก่ NaOH กับกรดอ่อน $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ของเกลือ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ที่ได้เกิดไฮดรอกไซด์ต่อไป ให้สารละลายที่เป็นเบส มี pH มากกว่า 7

ค่าคงที่ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis constant)

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสระหว่างแอนไอออนกับน้ำ เช่น



ที่ภาวะสมดุล จะได้ค่าคงที่สมดุลดังนี้

$$K = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

ความเข้มข้นของน้ำเป็นค่าคงที่ เมื่อคูณกับค่าคงที่สมดุลจะได้ค่าคงที่ใหม่อีกค่าหนึ่ง เรียกว่า ค่าคงที่ไฮโดรลิซิส (hydrolysis constant) K_h

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} \quad \dots\dots\dots(12.31)$$

ถ้าคูณสมการข้างบนด้วย $[\text{H}^+]$ ทั้งตัวตั้งและตัวหาร จะได้ดังนี้

$$K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots(12.32)$$

แต่ $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

และ $\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$ ของ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

เขียนสมการ (12.32) ใหม่ได้ดังนี้

$$K = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots\dots\dots(12.33)$$

ค่าคงที่ไฮโดรลิซิสของปฏิกิริยาระหว่างแอนไอออนกับน้ำเท่ากับ อัตราส่วนระหว่าง K_w กับค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนซึ่งเกิดขึ้นในปฏิกิริยา ดังนั้น ถ้าทราบค่า K_a ย่อมคำนวณหาค่า K_h ได้ เพราะ K_w นั้น ทราบแล้วว่าเท่ากับ 1.0×10^{-14}

ถ้าเป็นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคทไอออนอย่างเช่น NH_4^+



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots\dots(12.34)$$

คูณสมการข้างต้นด้วย $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \quad \dots\dots\dots(12.35)$$

เนื่องจาก $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ และ $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_b$ ของ NH_4OH

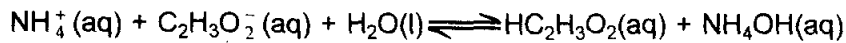
$$\text{ดังนั้น} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots\dots\dots(12.36)$$

ค่าคงที่ไฮโดรลิซิสของปฏิกิริยาระหว่างแคทไอออนกับน้ำเท่ากับอัตราส่วนระหว่าง K_w กับค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

ค่า K_h เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่า ไอออนนั้นๆ ไฮโดรไลซ์ได้มากหรือน้อย ถ้า K_h มีค่าน้อยมาก หมายความว่า ไอออนนั้นไฮโดรไลซ์ได้น้อย

อีกประการหนึ่ง ถ้าพิจารณาจากสมการ $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ และ $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ จะเห็นได้ว่า K_a หรือ K_b มีค่าน้อย K_h จะมีค่ามาก นั่นคือกรด (หรือเบส) ยิ่งอ่อน แอนไอออน (หรือแคทไอออน) ของกรด (หรือเบส) นั้น ยิ่งไฮโดรไลซ์ได้มาก

เมื่อทั้งแอนไอออน และแคทไอออนไฮโดรไลซ์ได้ทั้งคู่ เช่น ไอออนของเกลือแอมโมเนีย แอซีเตต



$$K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} \quad \dots\dots\dots(12.37)$$

คูณสมการข้างต้นด้วย $\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$

$$K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad \dots\dots\dots(12.38)$$

ถ้าทราบทั้งค่า K_a และ K_b ของกรดอ่อนและเบสอ่อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา สามารถคำนวณหาค่า K_h ได้ตามสมการ (12.38)

ตัวอย่างที่ 12.12 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.010 M NaClO

วิธีทำ NaClO เป็นสารประกอบไอออนิกซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ ประกอบด้วย Na^+ และ ClO^- hypochlorite ion, ClO^- ที่เกิดจากเกลือนี้เป็นเบสอ่อน ค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อนสำหรับ ClO^- ที่กำหนดไว้ตารางที่ 12.5 $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ เราสามารถเขียนปฏิกิริยาระหว่าง ClO^- กับน้ำและความเข้มข้นสมดุลที่เกิดขึ้นในสารละลายนี้ ดังนี้



เริ่มต้น	0.010 M	-	0	0
เปลี่ยนแปลง	-x M	-	+x M	+x M
สมดุล	(0.010-x) M	-	x M	x M

เนื่องจาก K_b มีค่าน้อย เราทำนายว่า x จะมีค่าน้อยด้วย ดังนั้น $(0.010-x) \approx 0.010$
 การคิดโดยประมาณเช่นนี้จะได้

$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

$$3.3 \times 10^{-7} = \frac{(x)(x)}{0.010}$$

$$x^2 = (0.010)(3.3 \times 10^{-7})$$

$$= 3.3 \times 10^{-9}$$

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{3.3 \times 10^{-9}}$$

$$= 5.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

[H+] เราสามารถหาได้โดยการใช้ ion-product constant, K_w ของน้ำ

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$= -\log(1.8 \times 10^{-10})$$

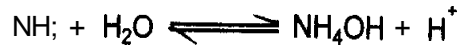
$$= 9.75$$

ตัวอย่างที่ 12.13 จงหา pH ของสารละลาย 0.10 M NH_4Cl K_b ของ $\text{NH}_4\text{OH} = 1.8 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

NH_4^+ ที่มาจากเกลือ NH_4Cl ไฮโดรไลซ์ดังนี้



ให้ 0.10 M NH_4^+ ไฮโดรไลซ์ได้ x M

$$\therefore [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+] = x \quad \text{โมล/ลิตร}$$

และ $\text{NH}_4^+ = 0.10 - x \approx 0.10$ โมล/ลิตร

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

$$= \frac{x^2}{0.10}$$

$$\frac{x^2}{0.10} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 5.56 \times 10^{-11}$$

$$x = 7.46 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 7.46 \times 10^{-6}$$

หรือ

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$= -\log(7.46 \times 10^{-6})$$

$$= 5.13$$

ตัวอย่างที่ 12.14 จงหา pH ของสารละลาย 0.10 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ K_a ของ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1.8 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ที่มาจากเกลือ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ไฮโดรไลซ์ ดังนี้



ให้ $0.10 \text{ M } \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ไฮโดรไลซ์ได้ $x \text{ M}$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = [\text{OH}^-] = x \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0.10 - x \approx 0.10 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$K_b = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}$$
$$= \frac{x^2}{0.10}$$

$$\frac{x^2}{0.10} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$x = 7.46 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 7.46 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

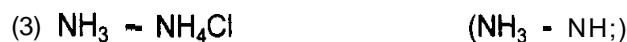
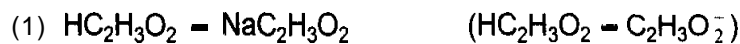
$$= -\log[7.46 \times 10^{-6}]$$

$$= 5.13$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.87$$

12.6 สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution)

สารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลายที่เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่จำนวนเล็กน้อยลงไป จะไม่ทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลง ได้แก่ สารละลายผสมระหว่างกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือสารละลายผสมระหว่างเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน เช่น



สารละลายในข้อ (1) และ (2) จะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH น้อยกว่า 7 ส่วนสารละลายในข้อ (3) จะเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH มากกว่า 7

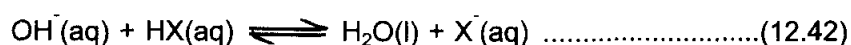
เพื่อความเข้าใจปฏิกิริยาบัฟเฟอร์ ให้พิจารณาสมดุลของกรดและเกลือ จากการแตกตัวของกรดที่เขียนได้ดังสมการ :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad \dots\dots\dots(12.40)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad \dots\dots\dots(12.41)$$

ถ้าเติมเบสลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์ OH⁻ ions จะทำปฏิกิริยากับกรด ซึ่งเป็นองค์ประกอบของบัฟเฟอร์



ปฏิกิริยานี้ความเข้มข้นของกรด [HX] ลดลง
และ [X⁻] เพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตาม จำนวน HX และ X⁻ ในบัฟเฟอร์มีจำนวนมาก เมื่อเปรียบเทียบกับจำนวน OH⁻ ที่เติมลงไป อัตราส่วน $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ ไม่เปลี่ยนแปลงมาก และเปลี่ยนแปลง pH ไปเพียงเล็กน้อย

ถ้าเติมกรดลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์ H⁺ ions จะทำปฏิกิริยากับเบสที่เป็นองค์ประกอบของบัฟเฟอร์



ในกรณีนี้ [HX] เพิ่มขึ้นและ [X⁻] ลดลง

ในทำนองเดียวกัน อัตราส่วน $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย และ pH เปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย

จากสมการ (12.41) take log $-\log[\text{H}^+] = -\log \left(K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \right)$
 $= -\log K_a + \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$

เนื่องจาก $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ และ $-\log K_a = \text{p}K_a$ จะได้

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$

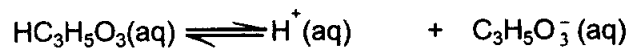
ในทั่วๆ ไป
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}$$

สมการนี้รู้จักกันดีในชื่อ *Henderson-Hasselbalch equation*

ตัวอย่างที่ 12.15 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ของผสมระหว่าง 0.12 M lactic acid ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$) กับ 0.10 M sodium lactate

วิธีทำ สารที่สำคัญในสารละลาย คือ $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, Na^+ , $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ และ H_2O

Na^+ ไอออนไม่เป็นทั้งกรดและเบส H_2O เป็นกรดที่อ่อนกว่า $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ มาก และเป็นเบสที่อ่อนกว่า $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ฉะนั้น pH ของสารละลายจะถูกควบคุมโดยสมดุล การแตกตัวของกรดแลคติก (ตั้งสมการข้างล่าง) ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสมดุลของสารที่เกี่ยวข้องในสมดุลนี้คือ



เริ่มต้น	0.12 M	0	0.10 M
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	-x M
สมดุล	(0.12 - x) M	x M	(0.10 + x) M

แทนค่าความเข้มข้นสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล:

$$\begin{aligned} K_a &= 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\ &= \frac{x(0.10 + x)}{0.12 - x} \end{aligned}$$

เนื่องจาก K_a มีค่าน้อย และการมีไอออนร่วม จึงคาดได้ว่า x ที่สัมพันธ์กับ 0.12 หรือ 0.10 M มีค่าน้อยด้วย ดังนั้น สมการค่าคงที่สมดุลทำให้ง่าย ๆ ได้ดังนี้

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{X(0.10)}{0.12}$$

หาค่า x ด้วยการคิดโดยประมาณ :

$$x = \left(\frac{0.12}{0.10} \right) 1.4 \times 10^{-4}$$

$$= 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

เราอาจใช้ Henderson-Hasselbalch equation คำนวณ pH ของสารละลายโดยตรง
ดังนี้

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} \right)$$

$$= 3.85 + \log \left(\frac{0.10}{0.12} \right)$$

$$= 3.85 + (0.08)$$

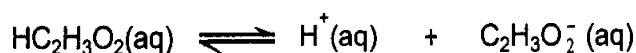
$$= 3.77$$

ตัวอย่างที่ 12.16 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ได้จากการเติม 8.20 กรัม หรือ 0.100 โมลของ sodium acetate, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ลงในสารละลาย 1 ลิตร ของ 0.100 M acetic acid, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

วิธีทำ เนื่องจาก $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนและ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ Na ion ไม่มีอิทธิพลต่อ pH ดังนั้น pH ของสารละลายจะถูกควบคุมโดยสมดุลการแตกตัวของ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ซึ่งเกี่ยวข้องกับ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ และ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ดังสมการ



ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสมดุลของสารที่เกี่ยวข้องในสมดุลนี้ คือ



เริ่มต้น	0.100 M	0	0.100 M
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	+x M
สมดุล	(0.100 - x) M	x M	(0.100 + x) M

ความเข้มข้นสมดุลของ $C_2H_3O_2^-$ (ไอออนร่วม) ได้มาจาก $NaC_2H_3O_2$ เริ่มต้น บวกกับ x ที่เกิดจากการแตกตัวของ $HC_2H_3O_2$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

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

x มีค่าน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นของ $HC_2H_3O_2(0.100M)$ และ $C_2H_3O_2^- (0.100 M)$ จึงสามารถทำสมการให้้ง่ายๆ ก่อนหาค่า x :

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.100)}{0.100}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [H^+] = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$= -\log(1.8 \times 10^{-5})$$

$$= 4.74$$

$$\therefore pH = pK_a \text{ (กรณีความเข้มข้นเท่ากัน)}$$

เราอาจใช้ Henderson-Hasselbalch equation คำนวณ pH ของสารละลายได้โดยตรงดังนี้

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}$$

$$\text{ถ้า } [\text{base}] = [\text{acid}]$$

$$pH = pK_a$$

ฉะนั้น สารละลายที่มี $HC_2H_3O_2$ 0.100 โมล และ $NaC_2H_3O_2$ 0.100 โมล ในสารละลาย 1 ลิตร หรือ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร จะมี $pH = pK_a = 4.74$ จัดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นกรด

ตัวอย่างที่ 12.17 ในสารละลาย 1 ลิตร ที่มีของผสมระหว่าง 0.100 โมล ของ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ กับ 0.100 โมลของ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เกิดเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี $\text{pH} = 4.74$

จงคำนวณ pH ของสารละลาย:

(ก) หลังจากเติม 0.020 โมลของ NaOH

(ข) หลังจากเติม 0.020 โมลของ HCl

(ในเรื่องการเปลี่ยนแปลงปริมาตรไม่ต้องนำมาคิด)

วิธีทำ (ก) การคำนวณปริมาณสาร

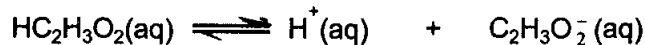
OH^- ที่เกิดจาก NaOH ทำปฏิกิริยากับกรดอ่อนของบัฟเฟอร์ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ดังตารางสรุปปฏิกิริยาและความเข้มข้นผลลัพธ์ ต่อไปนี้



ก่อนปฏิกิริยา	0.100 M	0.020 M		0.100 M
เปลี่ยนแปลง	-0.020 M	-0.020 M		+0.020 M
หลังปฏิกิริยา	0.080 M	0.0 M		0.120 M

การคำนวณความเข้มข้นสมดุล

เนื่องจากสารละลายสุดท้ายมีทั้ง กรดอ่อน, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ และ Conjugate base ของมัน, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ จึงต้องพิจารณาต่อถึงสมดุลการถ่ายโอนโปรตอน เพื่อหา pH ของสารละลาย :



เริ่มต้น	0.080 M	0	0.120 M
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	-x M
สมดุล	$0.080 - x$	x M	$0.120 + x$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$= \frac{(0.120 + x)(x)}{0.080 - x}$$

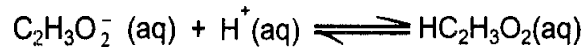
$$\approx \frac{(0.120)(x)}{0.080}$$

$$x = [\text{H}^+] = \frac{(0.080)K_a}{(1.20)}$$

$$\begin{aligned}
 &= (0.67)(1.8 \times 10^{-5}) \\
 &= 1.2 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 \text{pH} &= -\log(1.2 \times 10^{-5}) \\
 &= 4.92
 \end{aligned}$$

(ข) การคำนวณปริมาณสาร

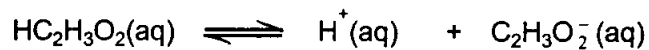
H^+ ที่มาจาก HCl ทำปฏิกิริยากับเบสอ่อนของบัฟเฟอร์ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ดังตารางสรุปความเข้มข้นผลลัพธ์ต่อไปนี้



ก่อนปฏิกิริยา	0.100 M	0.020 M	0.100 M
เปลี่ยนแปลง	-0.020 M	-0.020 M	+0.020 M
หลังปฏิกิริยา	0.080 M	0.0 M	0.120 M

การคำนวณความเข้มข้นสมดุล

การหา pH ของสารละลายจะต้องพิจารณาถึงสมดุลระหว่าง $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ กับ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ดังนี้



เริ่มต้น	0.120 M	0	0.080 M
เปลี่ยนแปลง	-x M	+x M	+x M
สมดุล	(0.120 - x) M	x M	(0.080 + x) M

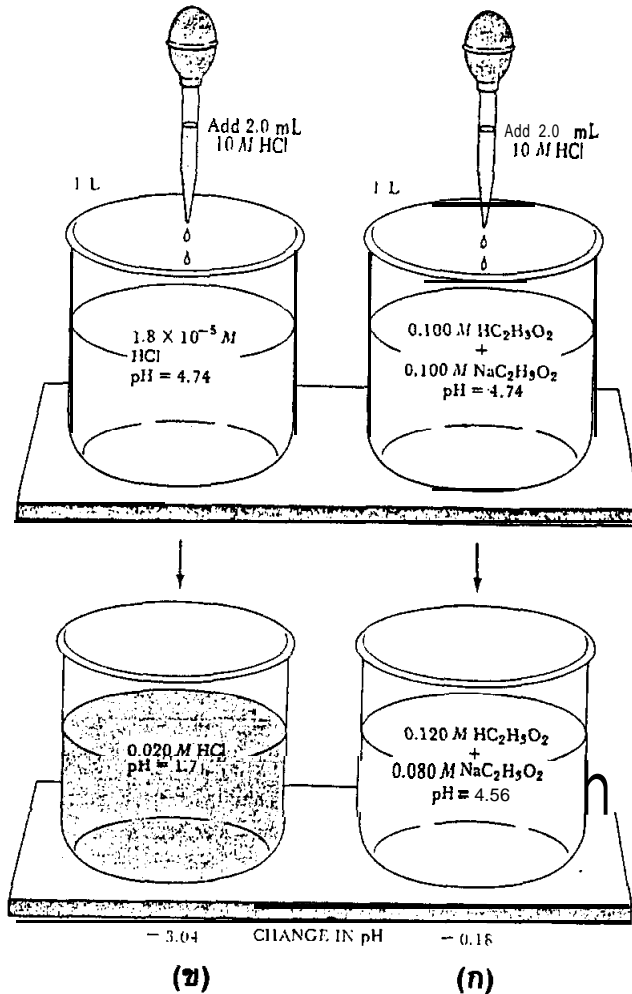
$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} \\
 &= \frac{(0.080 + x)(x)}{0.120 - x} \\
 &\approx \frac{(0.080)(x)}{0.120} \\
 x = [\text{H}^+] &= \frac{(0.120)K_a}{(0.080)} \\
 &= (1.5)(1.8 \times 10^{-5})
 \end{aligned}$$

$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-5})$$

$$= 4.57$$

จากตัวอย่าง จะเห็นว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่เกิดจากของผสมระหว่าง HC₂H₃O₂ (0.100 โมล) กับ NaC₂H₃O₂ (0.100 โมล) มี pH 4.74 เมื่อเติมเบสแก่, NaOH ลงไปเล็กน้อย pH ของสารละลายเปลี่ยนไปเป็น 4.92 และเมื่อเติมกรดแก่, HCl ลงไปเล็กน้อย pH ของสารละลายเปลี่ยนไปเป็น 4.57 นับได้ว่า pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมน้อยมาก (เพียง ± 0.18)



รูปที่ 12.2 การเปรียบเทียบผลของการเติมกรดแก่ลงใน (ก)สารละลายบัฟเฟอร์ (ข) สารละลายกรด HCl ที่มี pH เริ่มต้น 4.74 เท่ากัน

12.7 อินดิเคเตอร์สำหรับกรดและเบส

อินดิเคเตอร์ เป็นสารอินทรีย์จำพวกสี และเปลี่ยนสีเมื่อสารละลายเปลี่ยนแปลง pH ตัวอย่างเช่น methyl red จะมีสีแดงในสารละลายที่มี pH 4.2 หรือต่ำกว่า และจะมีสีเหลืองในสารละลายที่มี pH 6.3 หรือสูงกว่า แต่ถ้าสารละลายมี pH อยู่ระหว่าง 4.3-6.2 สีของ methyl red จะเป็นสีผสมของสีแดงและเหลือง ดังนั้นการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จึงขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย และตามนัยนี้จึงใช้อินดิเคเตอร์ในการหา pH ของสารละลายได้ (ดังรายละเอียดในเรื่องการวัด pH ของสารละลายที่กล่าวมาแล้ว)

อินดิเคเตอร์มีสมบัติเป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ซึ่งแตกตัวเป็นไอออนได้น้อย ถ้าให้ HIn แทนโมเลกุลของ methyl red ซึ่งมีสีแดงและ In⁻ แทนไอออนลบ ซึ่งมีสีเหลือง สมการที่ภาวะสมดุลของ methyl red คือ



ตามหลักของเลอชาเตอลิเอร์ เมื่อเติมกรด (H⁺) ลงไป สมดุลของปฏิกิริยามาทางซ้าย ทำให้เห็นสีแดงของ HIn และถ้าเติมเบส (OH⁻) ลงไป จะทำให้ความเข้มข้นของ H⁺ ลดลง สมดุลของปฏิกิริยาย้ายไปทางขวา ทำให้เห็นสีเหลืองของ In⁻ เกิดขึ้น

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ เขียนได้ดังนี้ -

$$K_{in} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots\dots(12.45)$$

$$[\text{H}^+] = K_{in} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{สีแดง} \\ \leftarrow \text{สีเหลือง} \end{array} \quad \dots\dots\dots(12.46)$$

เนื่องจาก K_{in} เป็นค่าคงที่ อัตราส่วนของ HIn กับ In⁻ ซึ่งมีสีต่างกัน จะเปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน [H⁺] ถ้ามี HIn มากกว่า In⁻ มาก ก็ปรากฏสีแดง และถ้ามี In⁻ มากกว่า HIn มาก ก็ปรากฏสีเหลือง อินดิเคเตอร์ส่วนใหญ่อัตราส่วนนี้มักเป็น 10 เท่า

สมมติให้ K_{in} = 10⁻⁵ และ [HIn] > [In⁻] 10 เท่า แทนค่าในสมการ (12.46)

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \times \frac{10}{1} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4 \text{ (สารละลายมีสีแดง)}$$

ถ้า [In⁻] > [HIn] 10 เท่า แทนค่าในสมการ (12.46)

$$[H^+] = 10^{-5} \times \frac{1}{10} = 10^{-6} \text{ M}$$

pH = 6 (สารละลายมีสีเหลือง)

ที่ pH 4 หรือต่ำกว่า 4 สารละลายจะมีสีแดง และที่ pH 6 หรือสูงกว่า สารละลายจะมีสีเหลือง และถ้า pH อยู่ระหว่าง 4-6 สารละลายจะมีสีผสมระหว่างแดงกับเหลือง อินดิเคเตอร์ส่วนมากมีช่วง pH ที่เปลี่ยนสีประมาณ 2 หน่วย pH ดังตารางที่ 12.6

ตารางที่ 12.6 แสดงช่วง pH ของการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ต่างๆ

อินดิเคเตอร์	ช่วง pH	สีที่เปลี่ยน
Methyl violet	0.1-2.0	เหลือง-ม่วง
Thymol blue (acid)	1.2-2.8	แดง-เหลือง
Bromophenol blue	3.0-4.6	เหลือง-น้ำเงิน
Congo red	3.0-5.0	น้ำเงิน-แดง
Methyl orange	3.1-4.4	แดง-เหลือง
Bromocresol green	3.8-5.4	เหลือง-น้ำเงิน
Methyl red	4.2-6.3	แดง-เหลือง
Azolitmin (litmus)	5.0-8.0	แดง-น้ำเงิน
Bromocresol purple	5.2-6.8	เหลือง-ม่วง
Bromothymol blue	6.0-7.6	เหลือง-น้ำเงิน
Phenol red	6.8-8.4	เหลือง-แดง
Thymol blue (base)	8.0-9.6	เหลือง-น้ำเงิน
Phenolphthalein	8.3-10.0	ไม่มีสี-ชมพู
Thymolphthalein	8.3-10.5	ไม่มีสี-น้ำเงิน
Alizarin yellow R	10.1-12.0	เหลือง-แดง

12.8 การไทเตรตกรดและเบส (Acid-Base Titration)

การไทเตรต (titration) คือกระบวนการวิเคราะห์ทางเคมีโดยการวัดปริมาตรของสารละลายอย่างหนึ่งที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายอีกอย่างหนึ่ง ถ้าทราบความเข้มข้นของสารละลายหนึ่ง ก็คำนวณความเข้มข้นของอีกสารละลายหนึ่งได้ ทั้งนี้เพราะสารทำปฏิกิริยาพอดีกันตามจำนวนสมมูล

ในการไทเตรตสารละลายจำเป็นที่จะต้องมีการอย่างใดอย่างหนึ่งสำหรับชี้บอกว่าเมื่อใดการไทเตรตสิ้นสุดลง ตรงจุดนั้นเรียกว่าจุดจบของการไทเตรต (end point of titration)

ซึ่งควรจะเป็นขณะที่สารทั้งสองทำปฏิกิริยาสมมูลกันพอดี เรียกว่า **จุดสมมูล** (equivalence point) ในทางปฏิบัติเราใช้การเปลี่ยนสีของสารละลายเป็นเครื่องชี้บอกจุดจบของการไตเตรต

สำหรับการไตเตรตกรดและเบส สารละลายทั้งกรดและเบสเป็นสารละลายไม่มีสี จึงต้องใช้อินดิเคเตอร์ช่วยบอกจุดจบของการไตเตรต และการไตเตรตจะถูกต้องขึ้นอยู่กับ การเลือกอินดิเคเตอร์

เส้นโค้งการไตเตรต (Titration Curve)

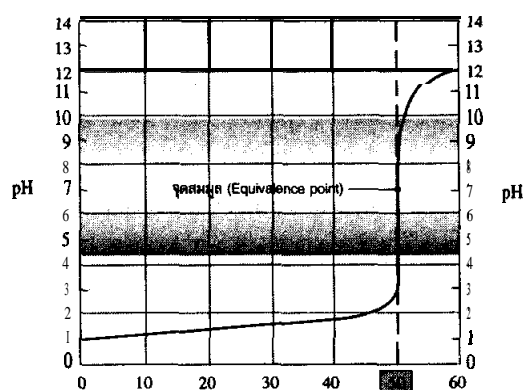
จากที่กล่าวมา จะเห็นว่าอินดิเคเตอร์สำหรับกรดและเบสสามารถใช้เป็นเครื่องหมายแสดงจุดจบของการไตเตรต แต่อินดิเคเตอร์ชนิดต่างๆ เปลี่ยนสีที่ค่า pH ต่างกัน ดังนั้นอินดิเคเตอร์จึงเป็นสิ่งที่ดีที่สุดสำหรับการไตเตรตระหว่างกรดกับเบสโดยเฉพาะ คำถามนี้สามารถตอบได้โดยการหากราฟของ pH ที่เปลี่ยนแปลงระหว่างการไตเตรต กราฟของ pH ขึ้นกับปริมาตรของ titrant ที่เติมลงไป เรียกว่า **เส้นโค้งการไตเตรต**

การไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่

เส้นโค้งการไตเตรตเกิดขึ้นเมื่อเติมเบสแก่ลงในกรดแก่ มีรูปทั่วไปแสดงในรูปที่ 12.3 เส้นโค้งนี้วาดให้เห็น pH ที่เปลี่ยนแปลง ซึ่งเกิดขึ้นขณะที่เติม NaOH เข้มข้น 0.100 M ถูกเติมลงใน HCl เข้มข้น 0.100 M 50.0 mL สามารถคำนวณ pH ณ ที่ต่างๆ ของการไตเตรต pH ของสารละลายก่อนการเติมเบสลงไป ก็คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดแก่ $\text{pH} = -\log(0.100) = 1.000$ สำหรับ HCl เข้มข้น 0.100 M ดังนั้น pH เริ่มต้นที่ pH ต่ำ

ขณะที่เติม NaOH ลงไป pH เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จากจุดเริ่มต้นและแล้วเปลี่ยนไปอย่างรวดเร็วเมื่อเข้าใกล้จุดสมมูล pH ของสารละลายก่อนจุดสมมูลหาได้โดยความเข้มข้นของกรดที่เหลือ ยังไม่ได้ใช้ทำปฏิกิริยากับเบส pH ที่จุดสมมูล คือ pH ของสารละลายเกลือ เนื่องจากเกลือเกิดจากปฏิกิริยาของกรดแก่และเบสแก่ (ในกรณีนี้คือ NaCl) ไม่เกิดไฮโดรไลซ์ จุดสมมูลที่เกิดขึ้นมี pH 7.00 pH ของสารละลายหลังจากจุดสมมูลหาได้โดยความเข้มข้นของเบสที่เกินไปในสารละลาย

รูปที่ 12.3 เส้นโค้ง pH สำหรับการไตเตรตของสารละลายของกรดแก่กับสารละลายของเบสแก่ในกรณีนี้คือ HCl กับ NaOH



ปริมาตร 0.100 M NaOH ที่เติมลงใน 50.0 mL, 0.100 M HCl

ตัวอย่างที่ 12.18 จงคำนวณ pH ของสารละลาย เมื่อหยด 0.100 M NaOH ลงในสารละลาย 0.100 M HCl 50.00 mL (1) 49.00 mL (2) 49.90 mL (3) 50.10 mL (4) 51.00 mL

วิธีทำ (1) จำนวนโมลของ OH^- ใน 49.00 mL ของ 0.100 M NaOH คือ

$$0.4900 \text{ L soln} \left(\frac{0.100 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ L soln}} \right) = 4.90 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

จำนวนโมลของ H^+ ในสารละลายเริ่มต้นคือ 5.00×10^{-3} โมล
NaOH และ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกันโมลต่อโมล

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \text{H}^+ \text{ ที่เหลือไม่ได้ทำปฏิกิริยา} &= (5.00 \times 10^{-3}) - (4.90 \times 10^{-3}) \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด} &= 49.00 + 50.00 = 99.00 \text{ mL} \\ &= 0.0990 \text{ L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของ } \text{H}^+(\text{aq}) &= \frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.0990 \text{ L soln}} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] \\ &= -\log(1.0 \times 10^{-3}) \\ &= 3.00 \end{aligned}$$

คำตอบในข้อ (2), (3) และ (4) คำนวณได้ทำนองเดียวกับข้อ (1) ในแต่ละกรณี คำนวณจำนวนโมลของ OH^- ที่เติมลงไปเทียบกับจำนวนโมลของ H^+ ที่มีอยู่ ณ จุดเริ่มต้นและหาว่าจำนวนของ H^+ หรือ OH^- ที่มี จำนวนไหนมากกว่ากัน ความเข้มข้นที่ได้คำนวณจากปริมาตรของสารละลายทั้งหมด โดยวิธีการเช่นนี้เราสามารถสร้างตารางของ pH ต่อปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 12.7 โดยการเขียนกราฟ pH ต่อปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่เติมลงไป จะได้เส้นโค้งการไตเตรต ดังแสดงในรูปที่ 12.3

ตารางที่ 12.7 การไตเตรตของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.100 M 50 mL กับสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 M

50.00	0.00	50.00	5.00×10^{-3}	0.00	0.100	1.00
50.00	49.00	99.00	5.00×10^{-3}	4.90×10^{-3}	$1.00 \times 10^{-3} (\text{H}^+)$	3.00
50.00	49.90	99.90	5.00×10^{-3}	4.99×10^{-3}	$1.00 \times 10^{-4} (\text{H}^+)$	4.00
50.00	50.10	100.10	5.00×10^{-3}	5.01×10^{-3}	$1.00 \times 10^{-4} (\text{OH}^-)$	10.00
50.00	51.00	101.00	5.00×10^{-3}	5.10×10^{-3}	$1.00 \times 10^{-3} (\text{OH}^-)$	11.00
50.00	60.00	110.00	5.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	$9.09 \times 10^{-3} (\text{OH}^-)$	11.96

สำหรับการไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่ pH เปลี่ยนแปลงไปมากเมื่อใกล้จุดสมมูล อินดิเคเตอร์สำหรับการไตเตรตต้องการไม่เปลี่ยนสีอย่างแน่นอนที่ pH 7.00 การไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่เกือบทั้งหมดสามารถใช้ phenolphthalein เป็นอินดิเคเตอร์ได้ เนื่องจากสีของมันเปลี่ยนอย่างรวดเร็วจากตารางที่ 12.6 จะเห็นว่าอินดิเคเตอร์นี้เปลี่ยนสีในช่วง pH 8.3-10.0 ดังนั้นจำนวน NaOH ที่เกินไปเล็กน้อยต้องทำให้เกิดการเปลี่ยนสีที่สังเกตเห็นได้ อย่างไรก็ตามจำนวนเบสที่เกินไปเล็กน้อยต้องนำไปสู่การเปลี่ยนสีซึ่งไม่ผิดพลาดจริงๆ ในทำนองเดียวกัน methyl red ซึ่งเปลี่ยนสีในช่วงกรดเล็กน้อย ควรจะใช้ได้เช่นเดียวกัน ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีสำหรับอินดิเคเตอร์ทั้งสองนั้นแสดงไว้ในตารางที่ 12.6

การไตเตรตของสารละลายของเบสแก่กับสารละลายของกรดแก่ควรจะได้เส้นโค้งที่คล้ายคลึงกันอย่างแท้จริงของ pH ต่อกรดที่เติมลงไป ในกรณีนี้ pH ควรจะสูงที่สุดที่เริ่มแรกของการไตเตรต และต่ำที่สุดที่การไตเตรตสมบูรณ์

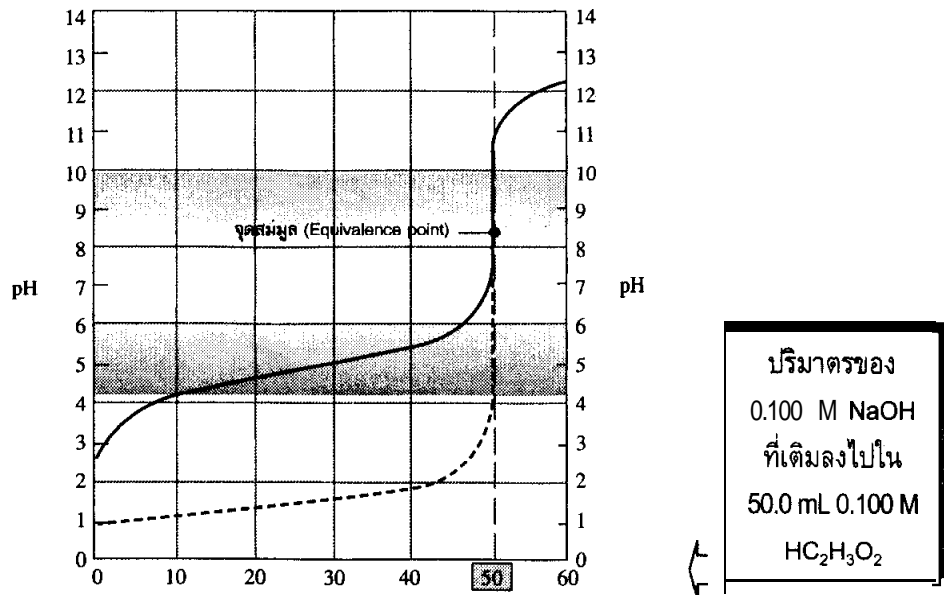
การไตเตรตกรดอ่อนกับเบสแก่

การไตเตรตกรดอ่อนโดยเบสแก่ ผลลัพธ์ในเส้นโค้ง pH นั้น คล้ายคลึงกับการไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่ ดังรูปที่ 12.4 แสดงเส้นโค้ง pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH เข้มข้น 0.100 M ลงใน $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เข้มข้น 0.100 M 50 mL มีความแตกต่างที่ควรจดจำ 3 อย่าง ระหว่างเส้นโค้งนี้กับเส้นโค้งของการไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่ ดังนี้

(1) สารละลายกรดอ่อนมี pH เริ่มต้นสูงกว่า ค่าของ pH ของสารละลาย $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เข้มข้น 0.100 M ได้เท่ากับ 2.89 โดยเทียบเคียงให้เห็นความแตกต่างกับ pH ของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.100 M ซึ่งเท่ากับ 1.00

(2) pH สูงขึ้นรวดเร็วกว่าในส่วนแรกของการไตเตรต แต่ช้าลงเมื่อใกล้จุดสมมูล กรดที่อ่อนกว่า pH เปลี่ยนใกล้จุดสมมูลอย่างเด่นชัดน้อยกว่า เกลื่อนี้แสดงในรูปที่ 12.5 ที่แสดงถึงกลุ่มของเส้นโค้งการไตเตรตสำหรับกรดอ่อนที่แปรผันตาม K_a

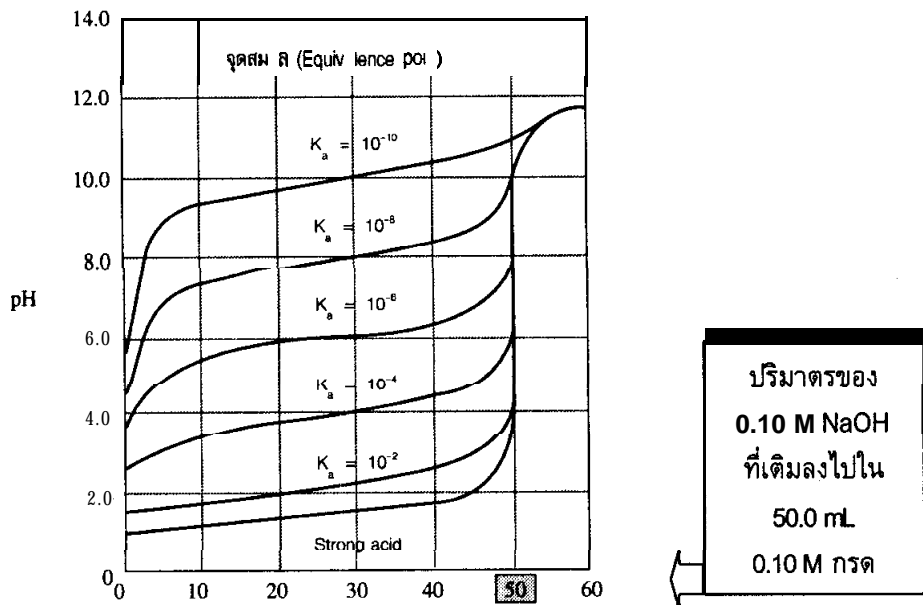
(3) pH ที่จุดสมมูลไม่ใช่ 7.00 อย่างที่ pH ที่จุดสมมูลในการไตเตรตกรดกับเบสใดๆ คือ pH ของสารละลายเกลือที่เกิดขึ้น ในการไตเตรตที่แสดงในรูปที่ 12.4 สารละลาย $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ มีความเข้มข้น 0.050 M ที่จุดสมมูล (อย่าลืมว่าปริมาตรที่แสดงปริมาตรทั้งหมดของสารละลายคือสองเท่าโดยการเติมสารละลาย NaOH ลงไปใน $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) วิธีคำนวณ pH ของสารละลายของเกลือที่มีเบสอ่อนเป็นไอออนลบ (ดูตัวอย่างที่ 12.12) pH ของสารละลาย $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เข้มข้น 0.050 M คือ 8.71



รูปที่ 12.4 เส้นที่ปแสดงการเปลี่ยนแปลง pH ขณะที่เติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 M ในการไตเตรตกับสารละลาย $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ เข้มข้น 0.100 M ส่วนของเส้นประแสดงกราฟของ pH ต่อการเติมเบส สำหรับการไตเตรตกับ HCl เข้มข้น 0.100 M

ตัวอย่างที่ 12.19 แสดงการคำนวณ pH ที่จุดต่างๆ บนเส้นโค้งการไตเตรตของกรดอ่อนกับเบสแก่ pH ก่อนการเติมเบสหาได้จากความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดอ่อน การคำนวณค่า pH ของจุดต่อไป มีสองส่วน ส่วนแรกเกี่ยวข้องกับปริมาณสารสัมพันธ์อย่างง่าย เรา

หาว่าเบสจำนวนเท่าไรที่ทำปฏิกิริยากับกรดในปฏิกิริยาที่เป็นกลางและเกิดเกลือขึ้นเท่าไร จากนั้นจึงหาความเข้มข้นของเกลือและความเข้มข้นของกรดหรือเบสที่เหลือ (ถ้ามี) อยู่ในสารละลาย ส่วนที่สองคือ จำนวน pH ของสารละลายที่เกิดขึ้น



รูปที่ 12.5 อิทธิพลของความแรงของกรดต่อรูปของเส้นโค้งสำหรับการไตเตรตกับ NaOH แต่ละเส้นโค้งแทนการไตเตรตของกรดเข้มข้น 0.10 M 50.0 mL กับ NaOH เข้มข้น 0.10 M

ก่อนถึงสมมูล ผลของเบสที่เกิดปฏิกิริยากับกรดในปฏิกิริยาที่เป็นกลางในสารละลายมีของผสมของกรดและเกลือของกรดนั้น ซึ่งเราพบว่าการคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านั้นเกี่ยวข้องกับบัฟเฟอร์ **ที่จุดสมมูล** สารละลายมีเพียงเกลือเท่านั้น สำหรับเกลือของกรดอ่อนกับเบสแก่ สารละลายจะเป็นเบสอ่อน เนื่องจากเกิดไฮโดรลิซิสของไอออนลบ **หลังจุดสมมูล** สารละลายมีของผสมของเกลือและเบสแก่ที่เกิน pH ของสารละลายนั้นถูกควบคุมโดยความเข้มข้นของเบสที่เกิน การคำนวณ pH นี้เป็นทำนองเดียวกับจุดหลังจุดสมมูลในการไตเตรตของกรดแก่กับเบสแก่

ตัวอย่างที่ 12.19 จงคำนวณ pH ในการไตเตรตของกรดแอสिटิกกับ NaOH หลังเติม 0.100 M NaOH จำนวน 30 mL ลงใน 50.0 mL ของ 0.100 M กรดแอสिटิก

วิธีทำ การคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์

$$\text{จำนวนโมลเริ่มต้นของ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ ในสารละลาย} = \left(\frac{0.100 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ L soln}} \right) (0.0500 \text{ L soln})$$

$$= 5.00 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

ทำนองเดียวกัน สารละลาย 0.100 M NaOH จำนวน 30.0 mL มีจำนวนโมลของ $\text{OH}^- = 3.00 \times 10^{-3}$ โมล ระหว่างการไตเตรต OH^- นี้ ทำปฏิกิริยากับกรดแอซิติกดังสมการ



ก่อนปฏิกิริยา	5.00×10^{-3} โมล	5.00×10^{-3} โมล	0	-
เปลี่ยนแปลง	-3.00×10^{-3} โมล	-3.00×10^{-3} โมล	$+3.00 \times 10^{-3}$ โมล	-
หลังปฏิกิริยา	0	2.00×10^{-3} โมล	3.00×10^{-3} โมล	

ปริมาตรทั้งหมดของสารละลาย = 30.0 mL + 50.0 mL = 80.0 mL
โมลาริตีหาได้ดังนี้

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{2.00 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{0.0800 \text{ L}} = 0.0250 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{3.00 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{0.0800 \text{ L}} = 0.0375 \text{ M}$$

การคำนวณที่ภาวะสมดุล

สำหรับสมดุลการแตกตัวของกรดอ่อนของ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq})$:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \left(\frac{0.0250}{0.0375} \right)$$

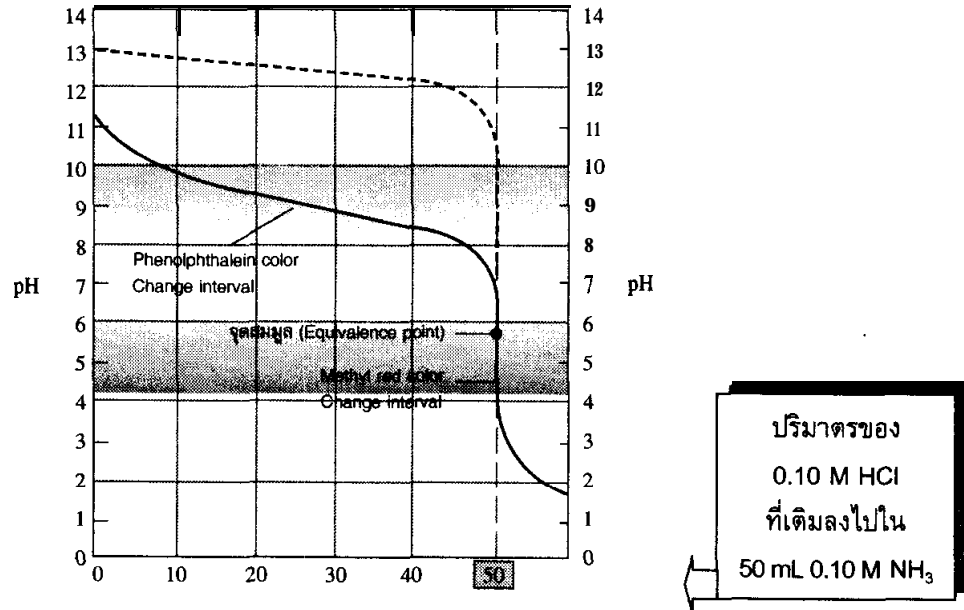
$$= 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 4.92$$

โดยการปฏิบัติตามแบบที่คล้ายคลึงกัน สามารถคำนวณ pH จุดอื่นบนเส้นโค้งการไตเตรตในรูปที่ 12.4 ได้ หนึ่งในที่ครึ่งทางของจุดสมมูลของการไตเตรต เมื่อ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ เท่ากับ $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ pH เท่ากับ $\text{p}K_a$ ซึ่งมี $\text{pH} = 4.74$

การไทเทรตเบสอ่อนกับกรดแก่

การไทเทรตของเบสอ่อน (เช่น 0.10 M NH_3) กับสารละลายกรดแก่ (เช่น 0.10 M HCl) จะได้เส้นโค้งการไทเทรตดังแสดงในรูปที่ 12.6 จุดสมมูลเกิดขึ้นที่ pH 5.3 ดังนั้น methyl red จึงเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุด แต่ phenolphthalein ควรจะเป็นตัวเลือกที่ไม่ดีหรือไม่เหมาะสม



รูปที่ 12.6 เส้นทึบ แสดง pH ต่อปริมาตรของ HCl ที่เติมลงไปในการไทเทรตของ 0.10 M NH_3 กับ 0.10 M HCl ส่วนของเส้นประแสดงกราฟของ pH ต่อกรดที่เติมลงไป สำหรับการไทเทรตของ 0.10 M NaOH

สรุปได้ว่า ในการไทเทรตกรดและเบส ที่จุดสมมูล สารละลายจะมี pH แตกต่างกันดังนี้
การไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ ที่จุดสมมูล pH ของสารละลายประมาณ 7.00
การไทเทรตกรดอ่อนกับเบสแก่ ที่จุดสมมูล pH ของสารละลายมากกว่า 7.00
การไทเทรตกรดแก่กับเบสอ่อน หรือเบสอ่อนกับกรดแก่ ที่จุดสมมูล pH ของสารละลายจะน้อยกว่า 7.00

การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรต

จากสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่อสารละลายเปลี่ยนแปลง pH จึงใช้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ช่วยบอกจุดจบของการไทเทรตได้

ถ้าเลือกอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนสีตรงช่วง pH ของจุดสมมูลพอดีก็จะได้จุดจบตรงกับจุดสมมูล หรือใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด แต่ถ้าเลือกอินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสม จุดจบก็จะห่างจากจุดสมมูลและถ้านำปริมาตรที่จุดจบไปใช้ในการคำนวณโดยถือเป็นปริมาตรที่จุดสมมูล ค่าที่ได้ก็จะผิดพลาดไป

ดังนั้น การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ในการไตเตรตกรด-เบส จึงต้องศึกษาการเปลี่ยนแปลง pH จากเส้นโค้งการไตเตรตว่าที่จุดสมมูลมี pH เท่าไร และอินดิเคเตอร์ใดจะเปลี่ยนสีที่จุดจบใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด เช่น

การไตเตรตกรดแก่กับเบสแก่ จากรูปที่ 12.3 จะเห็นว่า pH เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จากจุดเริ่มต้น แต่ที่จุดสมมูล pH เปลี่ยนไปอย่างรวดเร็ว จาก pH ประมาณ 3.0 ถึง 10.0 จนเส้นโค้งหักเป็นเส้นตรง และเมื่อพ้นระยะนี้ไปแล้ว เส้นโค้งกลับราบลงต่อไปอีก pH 7.0 เป็นตำแหน่งกึ่งกลางของเส้นพอดี ดังนั้น อินดิเคเตอร์ใดๆ ที่เปลี่ยนสีในช่วง pH 3.0 ถึง 10.0 นำมาใช้ในการไตเตรตระหว่างกรดแก่ (HCl) กับเบสแก่ (NaOH) ได้ทั้งนั้น ตัวอย่างเช่น ทั้ง methyl red หรือ phenolphthalein ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้

การไตเตรตกรดอ่อนกับเบสแก่ จากรูปที่ 12.4 จะเห็นว่า เมื่อใกล้จะถึงจุดสมมูล pH จะเปลี่ยนจากประมาณ 7.5 ถึง 10.0 ดังนั้น อินดิเคเตอร์ใดๆ ที่เปลี่ยนสีในช่วง pH 8.0 ถึง 10.0 จึงใช้ได้เหมาะสม กรณีการไตเตรตระหว่างกรดอ่อน ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) กับเบสแก่ (NaOH) pH ของสารละลายที่จุดสมมูลเท่ากับ 8.71 phenolphthalein (เปลี่ยนสีช่วง pH 8.3 ถึง 10.0) จึงเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม

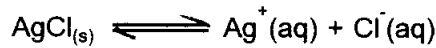
การไตเตรตเบสอ่อนกับกรดแก่ หรือกรดแก่กับเบสอ่อน จากรูปที่ 12.6 จะเห็นว่าเมื่อใกล้จะถึงจุดสมมูล pH จะเปลี่ยนจากประมาณ 6.5 ถึง 4.0 ดังนั้น อินดิเคเตอร์ใดๆ ที่เปลี่ยนสีในช่วง pH 4.0 ถึง 6.0 จึงใช้ได้เหมาะสม กรณีการไตเตรตระหว่างเบสอ่อน (NH_3) กับกรดแก่ (HCl) pH ของสารละลายที่จุดสมมูลเท่ากับ 5.3 methyl red (เปลี่ยนสีช่วง pH 4.2 ถึง 6.3) จึงเป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม

12.9 สมดุลของการละลาย (Solubility Equilibrium)

สารละลายน้ำได้มากน้อยต่างกัน สารบางอย่างละลายน้ำได้มาก สารบางอย่างละลายได้ปานกลาง และบางอย่างละลายได้น้อย บางชนิดละลายได้น้อยเสียจนเราคิดว่าไม่ละลาย ความจริงนั้นมีส่วนหนึ่งที่ละลายได้ ส่วนใหญ่เหลืออยู่ทำให้แลเห็นเหมือนกับว่าไม่ละลาย

การละลายน้ำของของแข็งเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลน้ำซึ่งเป็นโพลาร์ โมเลกุลกับไอออนที่ผิวของผลึก ไอออนหลุดจากโครงผลึกเข้าไปอยู่ในสารละลาย และเมื่อหลุด

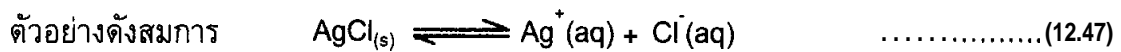
ออกไปจำนวนมากเข้า ในที่สุดก็มีไอออนบางส่วนกลับเข้ามาอยู่ในโครงผลึกอีก อัตราของการกลับเข้ามาอยู่ในผลึกที่ขึ้นจนในที่สุดเกิดสมดุล เรียกว่า**สมดุลของการละลาย** อัตราของการละลายเท่ากับอัตราของการกลับเป็นผลึก เราจะได้สารละลายอิ่มตัว ณ อุณหภูมินั้น



ถ้าเราผสมสารละลายของไอออนสองชนิดเข้าด้วยกัน ไอออนทั้งสองชนิดอาจรวมกันเข้าเป็นผลึก เกิดของแข็งตกตะกอน ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลายก็มีพฤติกรรมทำนองเดียวกัน ถ้าเราเอาของแข็งชนิดนั้นมาละลายน้ำ เช่น ผสมสารละลายของ Ba^{2+} กับสารละลายของ SO_4^{2-} เข้าด้วยกันจะได้ตะกอน BaSO_4 ตะกอนที่ได้ในสารละลายมีสมบัติในการละลายเหมือนกับผง BaSO_4 จากขบวนการที่เราเอาน้ำเติมลงไป ในการเกิดตะกอนไม่ใช่ไอออนมารวมกันเข้าเป็นตะกอนเสียทั้งหมดเท่าที่มีอยู่ จะยังคงเหลือไอออนในสารละลายบ้าง และมีสมดุลระหว่างตะกอนกับไอออนดังกล่าวเหมือนกับสมดุลที่ได้จากการเอาของแข็งชนิดนั้นละลายน้ำ

ผลคูณของการละลาย (Solubility product)

เมื่อเราละลายของแข็งจำนวนที่จัดว่าละลายได้น้อยมาก (ที่เรียกว่าไม่ละลาย) ในน้ำ ส่วนหนึ่งละลายออกไปแม้จะน้อยมากก็ตาม และเราได้สารละลายอิ่มตัว ส่วนที่ละลายออกไปย่อมอยู่ในสภาพไอออนทั้งหมด ได้สมดุลเกิดขึ้นระหว่างของแข็ง (หรือตะกอน) กับไอออนในสารละลาย



ของแข็ง AgCl อยู่ในสมดุลกับ Ag^+ และ Cl^- ในสารละลายที่สมดุล

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

เนื่องจากความเข้มข้นของ AgCl ซึ่งเป็นของแข็งเป็นค่าคงที่

ดังนั้น $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}_{(s)}] = K_{sp} \dots\dots\dots(12.48)$

ค่าคงที่ใหม่ที่ได้ เรียกว่าค่าคงที่ผลคูณของการละลาย (solubility product constant) หรือเรียกสั้นๆ ว่า ผลคูณของการละลาย (solubility product)

$$K_s \text{ ของ } \text{BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{sp} \text{ ของ } \text{Mg(OH)}_2 = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

ค่า K_{sp} ของสารบางชนิดแสดงไว้ในตารางที่ 12.8 สารยิ่งละลายได้น้อยมาก ค่า K_{sp} ยิ่งน้อย K_{sp} ของ CuS เท่ากับ 4×10^{-36} และ K_{sp} ของ CdS เท่ากับ 6×10^{-27} บอกให้ทราบว่า CuS ละลายได้น้อยกว่า CdS

เนื่องจาก K_{sp} เป็นผลคูณของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายอิ่มตัว จึงเห็นว่า

(1) ถ้าผลคูณของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายใดก็ตามมีค่าน้อยกว่า K_{sp} สารละลายนั้นยังไม่อิ่มตัว ของแข็งยังคงละลายได้ต่อไปอีกในสารละลายนั้น

(2) ถ้าผลคูณของความเข้มข้นของไอออนใดก็ตามมีค่ามากกว่า K_{sp} สารละลายนั้นเกินอิ่มตัว ไอออนจะตกตะกอนออกมาจนกระทั่งได้ความเข้มข้นที่สมดุล

ตารางที่ 12.8 ผลคูณของการละลายของสารบางชนิด

AgCl	2×10^{-10}
AgBr	5×10^{-13}
AgI	8×10^{-17}
BaCO_3	1.6×10^{-9}
CaCO_3	7×10^{-9}
Mg(OH)_2	9×10^{-12}
Fe(OH)_2	6×10^{-38}
Zn(OH)_2	5×10^{-17}
BaSO_4	1.5×10^{-9}
PbSO_4	1.3×10^{-8}
CdS	6×10^{-27}
COS	5×10^{-22}
cus	4×10^{-36}
FeS	4×10^{-17}
PbS	4×10^{-26}
ZnS	1×10^{-20}

ตัวอย่างที่ 12.20 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ละลายน้ำได้ 7.18×10^{-4} กรัมต่อลิตร

จงคำนวณหา K_{sp} ของ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Fe = 55.85

วิธีทำ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ละลายน้ำได้ 7.18×10^{-4} กรัม/ลิตร

น้ำหนักโมเลกุลของ $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 89.85$

$$\begin{aligned}\therefore \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ ละลายน้ำได้} &= \frac{7.18 \times 10^{-4}}{89.85} \text{ โมล/ลิตร} \\ &= 8 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}\end{aligned}$$



$$[\text{Fe}^{2+}] = 8 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 8 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned}K_{sp} &= [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\ &= (8 \times 10^{-6})(1.6 \times 10^{-5})^2 \\ &= 2 \times 10^{-15}\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 12.21 ละลาย AgNO_3 5 mg. และ NaCl 2 mg. ลงไปในน้ำ 250 mL. จะเกิดตะกอน AgCl หรือไม่ K_{sp} ของ $\text{AgCl} = 2 \times 10^{-10}$ (Ag = 108 N = 14 Na = 23 Cl = 35.5)

วิธีทำ ในสารละลายมี AgNO_3 5 mg./250 mL.

$$= \frac{5}{170} \times \frac{1000}{250} \times 10^{-3} = 1.18 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

AgNO_3 เป็นเกลือยอมไอออนไนซ์หมด

$$[\text{Ag}^+] = 1.18 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

สารละลายมี $\text{NaCl} = 2$ mg/250 mL.

$$= \frac{-2}{58.5} \times \frac{1000}{250} \times 10^{-3} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= (1.18 \times 10^{-4})(1.4 \times 10^{-4}) \\ &= 1.65 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

ผลคูณของความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 1.65×10^{-8} ซึ่งมีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของ AgCl ซึ่งเท่ากับ 2×10^{-10}

ดังนั้น AgCl จึงตกตะกอนออกมา

ตัวอย่างที่ 12.22 จะมี KI ละลายอยู่ได้มากที่สุดกี่กรัมในสารละลาย 1 ลิตร ที่มี AgI .01 M โดยไม่ทำให้เกิดตะกอน AgI

$$K_{sp} \text{ ของ AgI} = 8 \times 10^{-17} \quad K = 39, \quad I = 127$$

ถ้าต้องการให้มี I^- อยู่มากที่สุดโดยไม่ให้ AgI ตกตะกอน ผลคูณของ Ag^+ กับ I^- ต้องเท่ากับ K_{sp} พอดี ถ้าเกิน K_{sp} ก็จักตกตะกอน

$$[\text{Ag}^+][I^-] = 8 \times 10^{-17}$$

$$\text{แต่ } [\text{Ag}^+] = .01 \quad \text{โมล/ลิตร}$$

$$[I^-] = \frac{8 \times 10^{-17}}{Ag^+} = \frac{8 \times 10^{-17}}{10^{-2}} = 8 \times 10^{-15}$$



KI ไอออนในทั้งหมด 1 โมลของ KI ให้ I^- 1 โมล ดังนั้น I^- 8×10^{-15} โมล มาจาก KI 8×10^{-15} โมล

$$\begin{aligned} KI \quad 8 \times 10^{-15} \text{ โมล} &= 8 \times 10^{-15} \times 166 \text{ กรัม} \\ &= 1.3 \times 10^{-12} \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้น KI ละลายอยู่ได้มากที่สุดเพียง 1.3×10^{-12} กรัม/ลิตร จึงจะไม่เกิดตะกอน AgI

แบบฝึกหัด

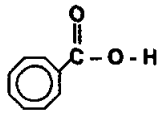
การแตกตัวของน้ำและมาตราส่วน pH

- จงคำนวณความเข้มข้นของ $\text{OH}^-(\text{aq})$ ในสารละลายซึ่งมี
(ก) $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$ (ข) $[\text{H}^+] = 10^2 [\text{OH}^-]$
ตอบ (ก) $5 \times 10^{-9} \text{ M}$ (ข) $1 \times 10^{-8} \text{ M}$
- (ก) ในสารตัวอย่างของน้ำมะนาวมี $[\text{H}^+] = 3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ pH เป็นเท่าไร
ตอบ 3.42
(ข) สารละลายทำความสะอาดหน้าต่าง มี $[\text{H}^+] = 5.3 \times 10^{-9} \text{ M}$ pH เป็นเท่าไร
ตอบ 8.28
- สารละลายที่เกิดจากการละลายยาเม็ดชนิดหนึ่งมี $\text{pH} = 9.18$ จงคำนวณ $[\text{H}^+]$ ของสารละลายนี้
ตอบ $6.6 \times 10^{-10} \text{ M}$

การแตกตัวของกรดแก่ และเบสแก่

- ถ้าสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายของ HNO_3 มี $\text{pH} = 2.50$ ความเข้มข้นของกรดเป็นเท่าไร
ตอบ $3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$
- ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ซึ่งมี $\text{pH} = 12.80$ เป็นเท่าไร
ตอบ $6.3 \times 10^{-2} \text{ M}$

การแตกตัวของกรดอ่อน และเบสอ่อน

- Niacin, รูปหนึ่งของวิตามิน B มีโครงสร้างโมเลกุลดังนี้
สารละลายของ Niacin 0.20M มี $\text{pH} = 3.26$,
 K_a สำหรับโปรตอนที่แตกตัวเป็นเท่าไร
ตอบ 1.5×10^{-5}

- จงคำนวณ pH ของสารละลายของ Niacin 0.010M (เมื่อ K_a ของ Niacin = 1.5×10^{-5})
ตอบ 3.41
- จงคำนวณร้อยละของโมเลกุลของ Niacin ที่แตกตัวในสารละลายของ Niacin $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (เมื่อ K_a ของ Niacin = 1.5×10^{-5})
ตอบ 11.5%

9. จงหา pH ของสารละลาย 0.1M NH_4Cl (เมื่อ K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$)
ตอบ 5.13
10. จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.050M NaBrO (da K_a ของ $\text{HBrO} = 2 \times 10^{-9}$)
ตอบ 10.70
11. จงคำนวณ pH ของสารละลายที่เกิดจากการผสม 0.60L ของ 0.10M NH_4Cl กับ 0.40L ของ 0.10M NaOH (เมื่อ K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$)
 (Roll 9.55)

สารละลายบัฟเฟอร์

12. จงคำนวณจำนวนโมลของ NH_4Cl ที่เติมลงใน 1.0L ของ 0.10M NH_3 เพื่อให้เกิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 9.00 (เมื่อ K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$)
ตอบ 9.55

Acid-Base Titration

13. จงคำนวณ pH ของสารละลายเมื่อหยด 0.100M NaOH ลงในสารละลาย 0.100M HCl 50.00 mL
 (ก) 49.00 mL (ข) 49.90 mL (ค) 50.10 mL (จ) 51.00 mL
ตอบ (ก) 3.00 (ข) 4.00 (ค) 10.00 (จ) 11.00
14. จงคำนวณ pH ของสารละลาย เมื่อหยด 0.100M HCl ลงในสารละลาย 0.100M NaOH 25.00 mL
 (ก) 24.90 mL (ข) 25.00 mL (ค) 25.10 mL
ตอบ (ก) 10.30 (ข) 7.00 (ค) 3.70