

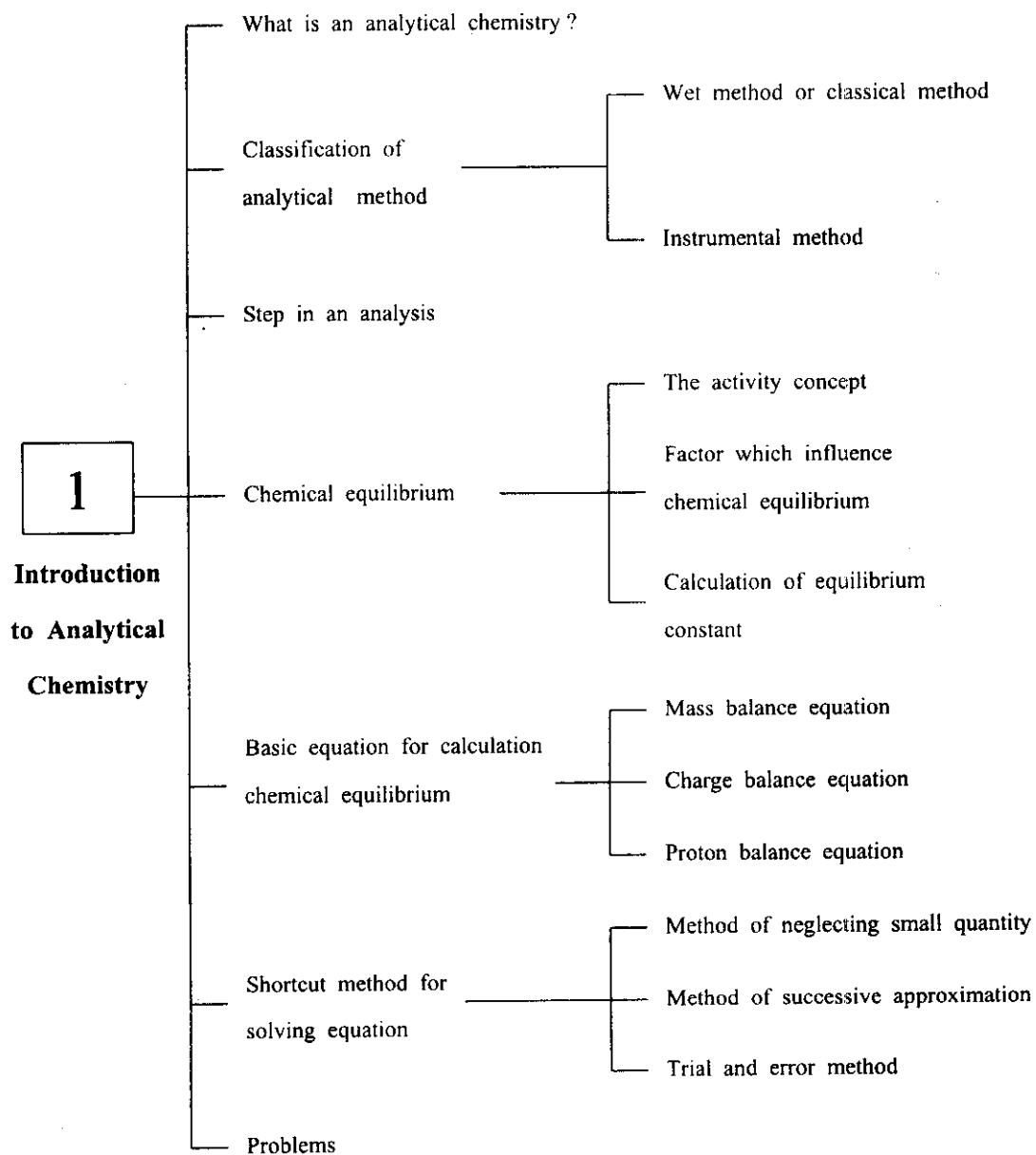
บทที่ 1

ความรู้เบื้องต้นสำหรับ

เคมีวิเคราะห์

**Introduction to Analytical
Chemistry**

เค้าโครงเรื่อง



สาระสำคัญ

สำหรับผู้ที่ต้องการเรียนรู้วิชาเคมีวิเคราะห์ ควรทราบว่าเคมีวิเคราะห์คืออะไร มีขั้นตอนการวิเคราะห์อย่างไร เคมีวิเคราะห์สามารถจัดแบ่งการวิเคราะห์ได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับขนาดของตัวอย่าง เทคนิค เครื่องมือ และวิธีการวิเคราะห์ การศึกษาเคมีวิเคราะห์ต้องมีความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสมดุลเคมี แนวคิดเกี่ยวกับแอคติวิตี และวิธีการคำนวณค่าคงที่ของสมดุล พร้อมกับวิธีการแก้สมการในการคำนวณ ดังนั้นในบทเรียนบทนี้จึงได้นำความรู้พื้นฐานที่นักศึกษาได้เคยเรียนมาแล้วในชั้นต้นมาสรุปไว้เพื่อเป็นการทบทวน ซึ่งจะทำให้นักศึกษาเข้าใจบทเรียนบทต่อ ๆ ไปได้ง่ายขึ้น

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้ว ควรทราบว่า

1. เคมีวิเคราะห์คืออะไร
2. บอกความหมายของการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้
3. ขั้นตอนการดำเนินการวิเคราะห์มีอะไรบ้าง
4. สมดุลทางเคมีเกิดขึ้นได้อย่างไร และค่าคงที่ของสมดุลคืออะไร
5. แอคติวิตีและสัมประสิทธิ์แอคติวิตี มีความหมายอย่างไร
6. สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยาเคมีมีอะไรบ้าง
7. สมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณทางเคมีวิเคราะห์ และหลักการแก้สมการการคำนวณเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด มีอะไรบ้างและทำได้อย่างไร

แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 1

1. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative) และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative) มีความหมายอย่างไรในทางเคมีวิเคราะห์
.....
.....
2. ทำไมการศึกษาเทคนิควิธีการแยก (Separation) จึงจัดเป็นแขนงหนึ่งของเคมีวิเคราะห์
.....
.....
3. การวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาดประมาณ 1 มิลลิกรัม ควรจัดเป็นวิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า Macro method หรือ Micromethod
.....
.....
4. ตามความคิดของท่าน การตัดสินใจเลือกวิธีการวิเคราะห์ ควรพิจารณาจากเหตุผลใดบ้าง
.....
.....
5. สภาวะสมดุลทางเคมี มีความหมายอย่างไร
.....
.....
6. ความเข้มข้นโมลาร์ (Molar concentration) แตกต่างจากแอกติวิตี (activity) อย่างไร
.....
.....
7. กฎของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Châtelier) กล่าวไว้ว่าอย่างไร
.....
.....

8. ค่าคงที่ของสมดุลเป็นค่าคงที่ ที่ขึ้นอยู่กับอะไรบ้าง

.....
.....

9. สมการมวลสมดุล ประจุสมดุล และโปรตอนสมดุล แต่ละสมการมีความหมายอย่างไร

.....
.....

10. ท่านเคยทราบวิธีการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด หรือไม่ ให้ยกตัวอย่างตามที่ทราบ

.....
.....

ความรู้เบื้องต้นสำหรับเคมีวิเคราะห์

Introduction to Analytical Chemistry

1. เคมีวิเคราะห์คืออะไร

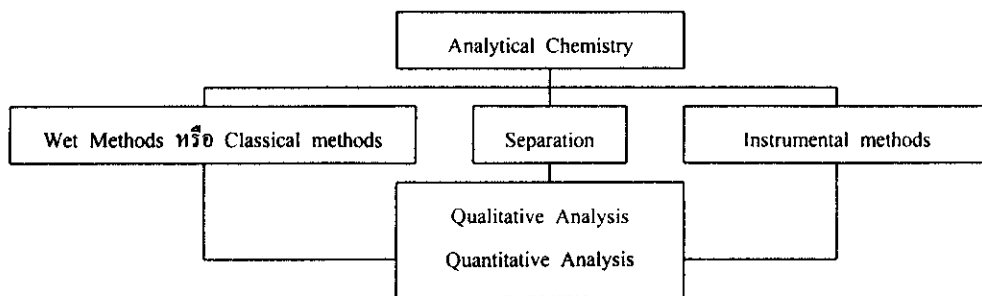
(What is an analytical chemistry ?)

เคมีวิเคราะห์เป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมี ที่ศึกษาเกี่ยวกับการหาองค์ประกอบของสารหรือสารประกอบว่า ประกอบด้วยธาตุอะไร มีโครงสร้างอย่างไร และมีปริมาณสารที่สนใจอยู่เท่าไร การศึกษาวิชาเคมีวิเคราะห์ คือการศึกษาเกี่ยวกับทฤษฎีและหลักการต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ วิธีการวิเคราะห์ เทคนิคในการวิเคราะห์ การใช้เครื่องมือและการคำนวณผล เคมีวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) เป็นวิธีการวิเคราะห์ให้ทราบว่าสารประกอบที่สนใจคืออะไร ประกอบด้วยธาตุชนิดใด และมีโครงสร้างอย่างไร

2. การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความบริสุทธิ์ของสารที่สนใจในตัวอย่าง

ในการนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ สารตัวอย่างอาจเป็นสารที่บริสุทธิ์หรือไม่บริสุทธิ์ก็ได้ สารประกอบที่บริสุทธิ์และนำมาวิเคราะห์ในทางวิชาเคมีหมายถึงซบสแตนด์ (substance) ส่วนสารประกอบที่ไม่บริสุทธิ์และนำมาวิเคราะห์ในทางวิชาเคมีหมายถึงแมเทอเรียล (material) โดยปกติในการวิเคราะห์สารที่บริสุทธิ์จะทำได้ง่ายเพียงแต่เลือกวิธีการวิเคราะห์ที่เหมาะสมก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้เลย แต่ถ้าสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นสารประกอบที่ไม่บริสุทธิ์การวิเคราะห์จะยุ่งยากขึ้น ต้องศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับวิธีการแยก (separation method) เพื่อแยกเอาเฉพาะสารตัวที่สนใจออกมาทำการวิเคราะห์ ดังนั้นวิชาเคมีวิเคราะห์จึงรวมถึงการศึกษาวិธีการ และเทคนิคต่าง ๆ ในการแยกสารด้วย เช่น เทคนิคของการตกตะกอน (precipitation) โครมาโตกราฟี (chromatography) การกลั่น (distillation) การสกัด (extraction) การแลกเปลี่ยนไอออนโดยการใช้เรซิน (ion exchange resin) และการควบคุมศักย์ไฟฟ้าในการแยกด้วยไฟฟ้า (controlled potential electrolysis) เป็นต้น



รูปที่ 1.1 แผนภูมิแสดงขอบเขตการศึกษาเคมีวิเคราะห์

2. การแบ่งวิธีวิเคราะห์ (Classification of analytical method)

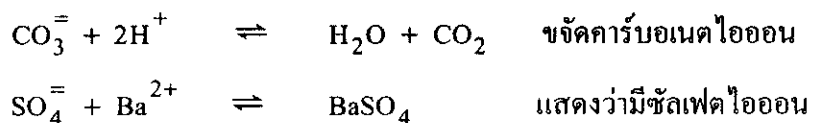
การวิเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1 Wet methods หรือ Classical methods

เป็นวิธีที่อาศัยปฏิกิริยาทางเคมีมาใช้ในการวิเคราะห์ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การเปลี่ยนแปลงสี และการเกิดตะกอน

2.1.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis)

เป็นการวิเคราะห์ให้ทราบว่าสารที่สนใจนั้นคืออะไร หรือสารตัวอย่างที่มีอยู่มีสิ่งที่น่าสนใจปอยู่หรือไม่ เช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์ว่าสารละลายตัวอย่างที่มีอยู่นั้นประกอบด้วยแอนไอออนซัลเฟตหรือไม่ ให้นำสารละลายตัวอย่างมาทำให้เป็นกรดด้วย 6 M HCl แล้วนำไปอุ่นเพื่อไล่ CO₂ เป็นการขจัดไอออนคาร์บอเนตที่รบกวนการวิเคราะห์ จากนั้นเติม 1 M BaCl₂ ถ้าได้ตะกอนขาวของ BaSO₄ แสดงว่าสารละลายตัวอย่างมีซัลเฟตไอออน



2.1.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis)

สามารถใช้ปฏิกิริยาทางเคมีหาปริมาณสารตัวอย่างที่สนใจได้ แบ่งเป็น 2 วิธีคือ

2.1.2.1 การวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) โดยการให้ปฏิกิริยาทางเคมีให้สารตัวอย่างที่สนใจตกตะกอน แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณ

คลอไรด์ สามารถทำได้โดยตกตะกอนเป็นเงินคลอไรด์ แล้วชั่งน้ำหนักตะกอนเงินคลอไรด์จากน้ำหนักสารตัวอย่างเริ่มต้นและน้ำหนักตะกอนจะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ในสารตัวอย่างได้

2.1.2.2 การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) โดยการใส่สารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น ทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่าง เมื่อทราบปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่าง ซึ่งชี้บอกได้ด้วยอินดิเคเตอร์ จะทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้

รายละเอียดของการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีจะกล่าวในบทที่ 4

2.2 การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (Instrumental methods)

เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยอาศัยเครื่องมือวัดคุณสมบัติต่าง ๆ ของสารละลายตัวอย่าง ซึ่งสารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันทำให้สามารถวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) และค่าที่วัดได้โดยเครื่องมือจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของตัวอย่าง จึงทำให้สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis)

การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ สามารถแบ่งได้ตามคุณสมบัติทางกายภาพที่ใช้วัดในขั้นสุดท้าย โดยเครื่องมือ นั้น ๆ ดังนี้

2.2.1 Optical method

เป็นวิธีการที่เกี่ยวข้องกับการวัดพลังงานแสง ที่เรียกว่า รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) พลังงานแสงนั้นอาจถูกดูดกลืน ถูกคาย ถูกกระเจิง หรือถูกหักเห ฯลฯ ทำให้เกิดเป็นเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์หลายวิธี เช่น

- UV – Visible spectrophotometry
- Infrared spectrophotometry
- Atomic absorption spectrophotometry
- Flame Emission spectrophotometry
- Nuclear magnetic resonance spectrophotometry
- Turbidimetry
- X – ray diffraction และวิธีอื่น ๆ

2.2.2 Electrical method

เป็นวิธีการที่เกี่ยวข้องกับการวัดค่าทางไฟฟ้า เช่น ค่ากระแสไฟฟ้า ปริมาณไฟฟ้า การนำไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้า ของสารละลายตัวอย่าง ทำให้เกิดเป็นเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์หลายวิธี เช่น

- Potentiometry และ Potentiometric titration
- Conductometry และ Conductometric titration
- Coulometry และ Coulometric titration
- Polarography และ Amperometric titration

2.2.3 วิธีอื่น ๆ นอกเหนือจาก 2 วิธีแรก ได้แก่

- Mass spectrometry
- Chromatography
- Thermal method
- Kinetic method และวิธีอื่น ๆ

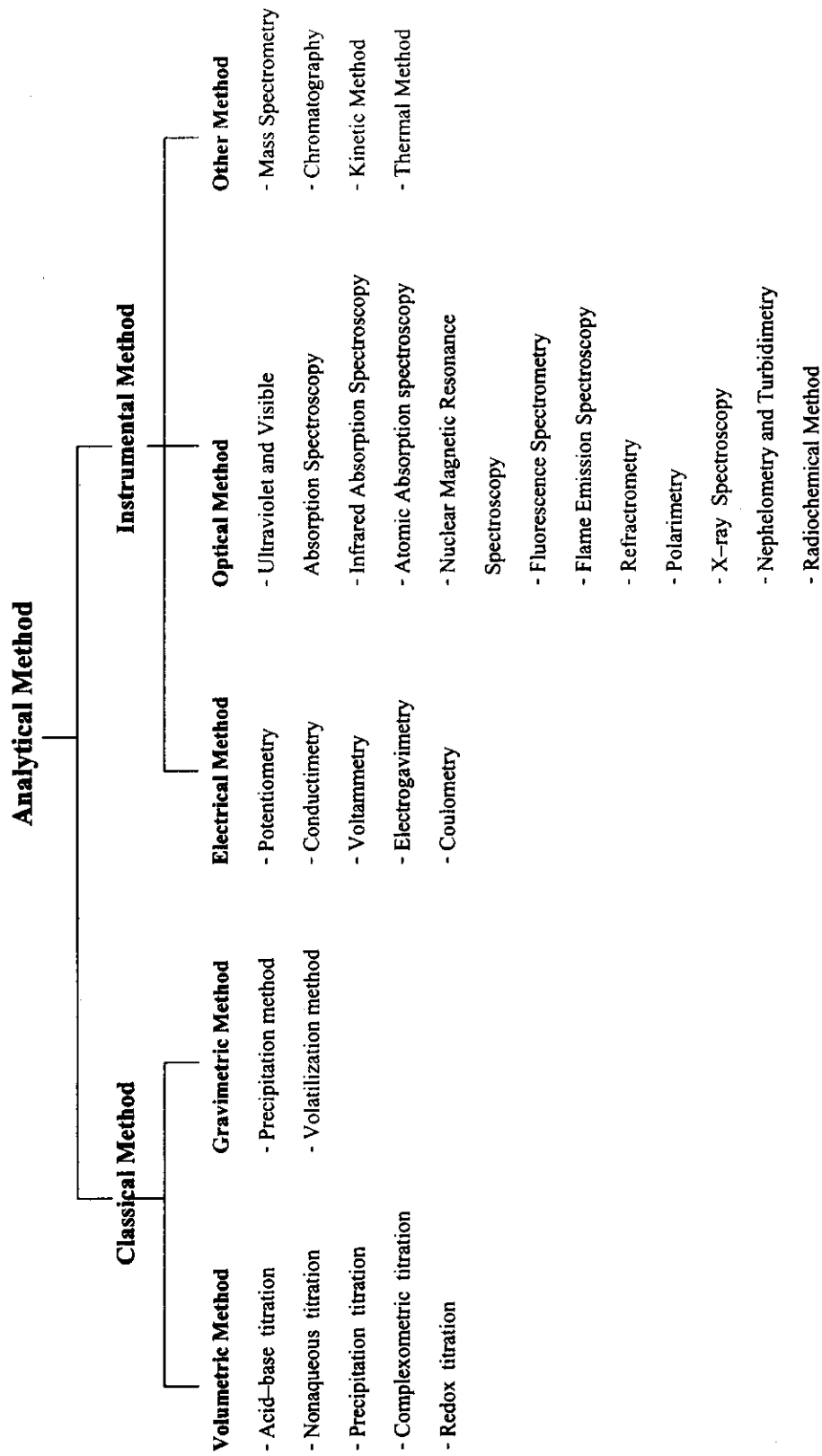
รายละเอียดของทฤษฎีและเทคนิคในการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ นักศึกษาจะได้เรียนในชั้นสูงขึ้น คือ กระบวนวิชา CM333, CM334 CM337 CM433 และ CM437

กิจกรรมที่ 1.1

จงอธิบายความหมายของ

1. Qualitative analysis และ Quantitative analysis
2. Wet methods และ Instrumental methods

ในการเรียนเคมีวิเคราะห์จะพบว่าวิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมืออยู่หลายวิธีที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งคุณภาพวิเคราะห์ ปริมาณวิเคราะห์และการแยก ส่วนวิธีวิเคราะห์โดยปฏิกิริยาทางเคมี Wet methods หรือ Classical methods จะเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่แบ่งแยกกันอย่างเห็นได้ชัดว่าวิธีใดเป็นการวิเคราะห์ทางคุณภาพวิเคราะห์หรือปริมาณวิเคราะห์



รูปที่ 1.2 แผนผังแสดงการแบ่งประเภทของวิธีวิเคราะห์ทางเคมี

การแบ่งวิธีวิเคราะห์ ยังสามารถจัดแบ่งได้ตามขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 การแบ่งวิธีการวิเคราะห์ตามขนาดของสารตัวอย่าง

ชื่อวิธีวิเคราะห์	ขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์โดยประมาณ
1. Ordinary, or Macro methods	100 mg
2. Semi-micro methods	10 mg
3. Micro methods	1 mg
4. Ultramicro methods	0.001 mg or 1 μ g
5. Submicrogram methods	0.01 μ g

ในการศึกษาทางสาขาเคมีวิเคราะห์จะเน้นเฉพาะการศึกษาทางการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) มากกว่าการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) นอกจากนี้ยังรวมถึงการศึกษานวัตกรรมใหม่ ๆ ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อให้ได้ผลถูกต้องและเที่ยงตรงมากขึ้น

3. ขั้นตอนในการวิเคราะห์ (Step in an analysis)

ก่อนที่จะลงมือทำการวิเคราะห์สารตัวอย่าง ต้องมีการศึกษาวิธีการวิเคราะห์ให้เข้าใจอย่างลึกซึ้ง และควรทราบปัญหาที่อาจเกิดขึ้นในการวิเคราะห์ให้มากที่สุด เพื่อจะได้ศึกษาหาแนวทางการในการแก้ปัญหาเหล่านั้น ๆ ไว้ก่อน

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างมิใช่ว่าจะนำสารตัวอย่างมาแล้วทำการวัดหาปริมาณได้เลย ใน การปฏิบัติการทดลองจะต้องผ่านขั้นตอนในการวิเคราะห์อีกหลายขั้นตอน วิธีการวัดหาปริมาณ เป็นเพียงขั้นตอนหนึ่งของกระบวนการวิเคราะห์ทั้งหมด ขั้นตอนในการวิเคราะห์สามารถแบ่งได้ ดังนี้

3.1 การเลือกวิธี (Choice of method)

ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างใด ๆ ก็ตามจะต้องเลือกวิธีวิเคราะห์ให้ได้ก่อนว่าจะใช้วิธีใดในการวิเคราะห์ โดยการเลือกวิธีวิเคราะห์ต้องคำนึงถึงดังต่อไปนี้

3.1.1 ขนาดและจำนวนของสารตัวอย่าง

ถ้าสารตัวอย่างมีปริมาณมากก็สามารถเลือกใช้วิธีการวิเคราะห์ได้หลายวิธี แต่ถ้ามีปริมาณน้อยก็ต้องเลือกวิธีที่สามารถวิเคราะห์ได้กับขนาดสารตัวอย่างน้อย ๆ เช่น โดยการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ และถ้าสารตัวอย่างมีจำนวนมาก ๆ ก็ต้องเลือกวิธีการวิเคราะห์ที่สามารถทำได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่องโดยอัตโนมัติ

3.1.2 ความถูกต้องของผลที่ได้

ถ้าการทดลองต้องการความถูกต้องและแม่นยำมาก ต้องเลือกวิธีที่ได้ผลดีกว่า เช่น การหาปริมาณของเหล็ก ถ้าใช้วิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตริก (spectrophotometric method) จะได้ผลดีกว่าวิธีการหาปริมาณโดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) และวิธีการหาปริมาณโดยปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) เป็นต้น

3.1.3 เศรษฐกิจ

การวิเคราะห์ต้องคำนึงว่าวิธีการที่เลือกใช้นั้นสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากน้อยแค่ไหน เช่น ถ้าไม่มีเครื่องมือที่จะวิเคราะห์โดยวิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตริก ก็ไม่จำเป็นต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อเครื่องมือมาวิเคราะห์ ในเมื่อการวิเคราะห์แบบการชั่งน้ำหนัก หรือการวัดปริมาตรให้ผลถูกต้องเป็นที่พอใจ นอกเสียจากว่ามีความจำเป็นที่ต้องให้ผลถูกต้องและแม่นยำมาก ๆ จึงควรมีการลงทุน

3.1.4 สารเคมี

ควรเลือกใช้สารเคมีที่มีในห้องปฏิบัติการ และมีความบริสุทธิ์สูงพอที่จะใช้ในการวิเคราะห์ สำหรับการเลือกใช้สารเคมีที่หายากและมีราคาแพงนั้นจะทำให้เสียเวลาและสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายโดยใช่เหตุ

3.1.5 ระยะเวลาการทดลอง

ควรเลือกวิธีที่ใช้เวลาในการทดลองไม่มากนัก

3.2 การเก็บสารตัวอย่าง (Obtaining the sample)

เมื่อเลือกวิธีวิเคราะห์ได้แล้วขั้นตอนต่อไป คือ การเก็บตัวอย่างสารที่จะนำมาวิเคราะห์ ถ้าตัวอย่างมีเป็นจำนวนมากให้ใช้วิธีสุ่มตัวอย่าง เพื่อให้ได้ตัวแทนของสารตัวอย่าง (representative) ตามจำนวนที่ต้องใช้ในการวิเคราะห์ สารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีวิธีการเก็บสารตัวอย่างที่แตกต่างกันตามสถานะของสารนั้น ซึ่งวิธีการเก็บสารตัวอย่างและการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณมาก ๆ และเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์ (material) ที่ใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการของโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ สามารถศึกษาได้จากหนังสือต่อไปนี้

- The American Society for Testing Material (ASTM)
- The Association of Office Analytical Chemists (AOAC)
- The American Oil Chemists Society (AOCS)
- The Association of the Petroleum Industry (API)

3.3 การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ (Preparation of the laboratory sample for analysis)

ต้องเตรียมสารตัวอย่างที่สุ่มมาให้อยู่ในรูปที่นำไปวิเคราะห์ได้ (sample preparation) โดยการเตรียมต้องเริ่มจากทำสารตัวอย่างให้แห้งเพื่อกำจัดความชื้น นำไปชั่ง บดให้ละเอียดแล้วทำให้ละลายโดยเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม นำสารละลายตัวอย่างไปผ่านขั้นตอนการแยกเอามลทิน (impurity) หรือสารตัวอื่นที่รบกวน (interference) การวิเคราะห์ออกก่อนนำไปวิเคราะห์

3.4 การวัดสารตัวอย่างที่สนใจ (Measuring the desired substance)

ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างตามวิธีการวิเคราะห์ที่ได้เลือกมาอย่างเหมาะสม และควรทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง

3.4.1 วิเคราะห์โดยวิธี Wet methods หรือ Classical methods

ต้องทำการวิเคราะห์กับตัวอย่างเดียวกันอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.4.2 วิเคราะห์โดยวิธี Instrumental methods

ค่าที่วัดได้โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทุกวิธีจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณสารตัวอย่าง ทำให้สามารถหาปริมาณสารตัวอย่างได้โดยเทียบกับสารมาตรฐาน

3.5 การคำนวณและประเมินผล (Calculation and evaluating results)

วิธีการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับผลที่ต้องการรายงาน สามารถคำนวณผลเป็นเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจหรือคำนวณผลเป็นความเข้มข้นของสารที่สนใจ ในการวิเคราะห์บางวิธีให้ผลการวิเคราะห์เป็นปริมาณสารที่สนใจได้โดยตรง เรียกว่า **absolute measurement** บางวิธีให้ผลการวิเคราะห์เป็นค่าที่สัมพันธ์กับปริมาณของสารที่สนใจ ต้องวัดเทียบกับสารมาตรฐานจึงจะสามารถคำนวณหาปริมาณสารที่สนใจได้ เรียกว่า **relative measurement**

3.6 การรายงานผล (Report)

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์เมื่อนำมารายงานต้องแสดงผลให้ชัดเจนว่า การวิเคราะห์ให้ผลน่าเชื่อถือหรือไม่ และในการวิเคราะห์ซ้ำหลาย ๆ ครั้งให้ความเที่ยงตรง (precision) ในการทดลองมากน้อยเพียงใด

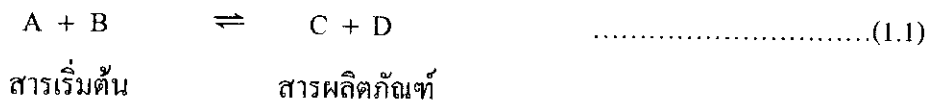
กิจกรรมที่ 1.2

1. จงบอกขั้นตอนในการวิเคราะห์หาปริมาณ
2. วิธีการวิเคราะห์แบบใดที่ให้ผลเป็นแบบ absolute measurement และแบบใดเป็น relative measurement

4. สมดุลเคมี (Chemical equilibrium)

สมดุลเคมีจะเกิดขึ้นได้เมื่อปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นในระบบปิด คือ ไม่มีการถ่ายเทมวลของสารออกนอกกระบอก เมื่อสารเริ่มต้นเกิดปฏิกิริยากันขึ้น ความเข้มข้นของสารเริ่มต้นจะลดลงได้สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป สารเริ่มต้นจะลดลงเรื่อย ๆ พร้อมกับอัตราเร็วของปฏิกิริยาก็จะลดลงเรื่อย ๆ ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากระบบเป็นระบบปิด เมื่อมี

สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น สารผลิตภัณฑ์นั้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เมื่อปฏิกิริยาทั้งสองดำเนินไปจนถึงสภาวะที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ เท่ากับปฏิกิริยาย้อนกลับมาเป็นสารเริ่มต้น จะเรียกสภาวะนี้ว่า **สภาวะสมดุล**



ณ สภาวะนี้ไม่ว่าเวลาจะผ่านไปอีกเท่าไรก็ตาม ความเข้มข้นของสารเริ่มต้นและสารผลิตภัณฑ์จะคงที่ สภาวะสมดุลนี้จัดเป็นสมดุลไดนามิก (dynamic equilibrium) ซึ่งหมายความว่าในขณะที่เข้าสู่สมดุล ยังมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นตลอดเวลา ปฏิกิริยาไม่ได้หยุดนิ่งแต่ดูเหมือนว่าหยุดนิ่ง เพราะอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า และย้อนกลับนั้นเท่ากัน

ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) สามารถแสดงในรูปของอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ต่อสารเริ่มต้น คือ

$$K_{eq} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \dots\dots\dots(1.2)$$

K_{eq} คือ ค่าคงที่ที่เรียกว่าค่าคงที่ของสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic equilibrium constant) ใช้ความเข้มข้นส่วนที่มีความไว (active concentration หรือ activity) ของสารผลิตภัณฑ์หารด้วยสารเริ่มต้น

K_{eq} เป็นค่าคงที่เฉพาะอุณหภูมิที่คงที่ค่าหนึ่ง ๆ ถ้ามีการเปลี่ยนอุณหภูมิค่าคงที่ของสมดุลนี้ก็จะเปลี่ยนไป

4.1 แนวคิดเกี่ยวกับแอกติวิตี (The activity concept)

โมเลกุลของสารประกอบทุกชนิดเมื่ออยู่ในสภาวะที่บริสุทธิ์จะมีคุณสมบัติเป็นกลาง (neutral molecules) เมื่อนำสารประกอบนั้นมาละลายในตัวทำละลายจะมีการแตกตัวเกิดขึ้นได้อนุภาคที่เรียกว่าไอออน (Ions)

สารประกอบเมื่อเกิดการละลายแล้วแตกตัวได้ดี เรียกว่า อิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolytes) สารประกอบเมื่อเกิดการละลายแล้วแตกตัวได้เพียงเล็กน้อย เรียกว่า อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolytes) สารประกอบที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ จะมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากสารประกอบที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน ดังนี้คือ

ก. สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารละลายของอิเล็กโทรไลต์อ่อน

ข. สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่ในน้ำมีจุดเยือกแข็งต่ำกว่าสารละลายของอิเล็กโทรไลต์อ่อน เมื่อมีจำนวนความเข้มข้นเท่ากัน เช่น จุดเยือกแข็งของสารละลายโซเดียมคลอไรด์จะต่ำกว่าสารละลายของน้ำตาลถึง 2 เท่า เมื่อมีความเข้มข้นเท่ากัน และสารละลายของ AlCl_3 จะมีจุดเยือกแข็งต่ำกว่าสารละลายของน้ำตาล

เราทราบกันโดยทั่วไปว่า อิเล็กโทรไลต์แก่ทุกชนิดคือ สารประกอบที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมดในสารละลาย แต่กลับปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนว่าในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์แก่ปานกลาง กลับมีผลหรือประสิทธิภาพของปฏิกิริยาทางกายภาพ และทางเคมีน้อยกว่าสารละลายที่เจือจาง ดังนั้นทฤษฎีของอาร์เรเนียสเกี่ยวกับการแตกตัวของสารประกอบจึงต้องมีการเปลี่ยนแปลงให้สอดคล้องกับความจริงที่ปรากฏขึ้น โดยใช้ความเข้มข้นที่มีความไว (active concentration) ที่เรียกว่าแอกติวิตี (activity) หรือมวลที่มีความไว (active mass) มาอธิบายความประพฤติและคุณสมบัติของสารละลายที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ สารละลายของอิเล็กโทรไลต์แก่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้หมด แต่ไอออนเหล่านั้นไม่ได้มีประสิทธิภาพดีทั้งหมด

ดังนั้นความเข้มข้นส่วนที่มีความไว (active concentration หรือ activity) จะน้อยกว่าความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลาย โดยที่ความเข้มข้นทั้งสองมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$a_i = [i]f_i \quad \dots\dots\dots(1.3)$$

เมื่อ a_i = ความเข้มข้นของไอออนส่วนที่มีความไว (activity)

f_i = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient)

$[i]$ = ความเข้มข้นเป็น โมลาร์ (molar concentration)

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1

$$f_i \rightarrow 1 \quad \text{เมื่อ} \quad [i] \rightarrow 0 \quad \text{หรือ} \quad \mu \rightarrow 0$$

μ คือค่าความแรงของไอออน (ionic strength)

สามารถอธิบายให้เข้าใจได้ง่ายขึ้นว่าทำไมไอออนของสารละลายที่มีความเข้มข้นมาก จึงมีประสิทธิภาพน้อยกว่าที่เจือจาง เมื่อไอออนตัวหนึ่งในสารละลายที่เข้มข้นต้องการเคลื่อนที่พบว่า

จะเคลื่อนที่ได้ช้าและยากกว่าในสารละลายที่เจือจาง เพราะความแออัดที่มีไอออนหลาย ๆ ตัวอยู่ในสารละลาย และถ้าเคลื่อนที่ไปเจอไอออนที่มีประจุต่างกันก็จะดึงดูดกัน เมื่อเจอประจุเหมือนกันก็จะผลักรัน จึงทำให้การเคลื่อนที่ไม่ค่อยสะดวกหรือทำให้ประสิทธิภาพของมันลดลง เปรียบเทียบได้กับเมื่อมีนักเรียนในห้องจำนวนน้อย เมื่อทุกคนต้องการจะออกจากห้องทางประตู การเบียดเสียดกันและผลักรันที่ประตูก็ไม่มี เราอาจจะออกจากห้องได้อย่างสบาย แต่ถ้ามีนักเรียนอยู่ในห้องจำนวนมากจนแน่น เมื่อทุกคนต้องการออกจากห้องทางประตูพร้อมกันก็จะเกิดการเบียดเสียดกัน ผลักรันทำให้เราออกจากห้องได้ลำบาก ไม่เท่าประสิทธิภาพที่ตนเองมีอยู่ เช่นเดียวกับไอออนในสารละลาย ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นของไอออนมาก ๆ ก็จะทำให้ประสิทธิภาพของไอออนลดลง

เดบาย และฮัคเคิล (Debye & Hückel) ได้แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี มีความสัมพันธ์กับค่าความแรงของไอออน¹ ดังนี้คือ

$$\log f_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba'_i \sqrt{\mu}} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

เมื่อ a'_i คือค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของไอออน
A และ B คือค่าคงที่

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ค่า $Ba'_i \sqrt{\mu}$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1 (สามารถตัดทิ้งได้) ดังนั้นสมการที่ 1.4 จะได้

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

ปกติ A เป็นค่าคงที่ที่มีค่าเท่ากับ 0.512 ถ้าสารละลายมีค่าความแรงของไอออนอยู่ในช่วง 0.1 – 0.25 ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

¹ Samuel H. Maron and Carl F. Prutton, **Principles of Physical Chemistry**, 4ed. Collier Macmillan International Edition, 1969 หน้า 434-443.

โดยที่ค่าความแรงของไอออนมีความสัมพันธ์กับจำนวนประจุของไอออนทั้งหมดในสารละลาย คือ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2) \dots\dots\dots(1.7)$$

C_i คือ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนที่มีประจุเป็น Z_i

\sum คือ ผลบวก หมายถึงว่าให้นำเอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละไอออนคูณด้วยกำลังสองของประจุของไอออนนั้น ๆ แล้วนำมาบวกกัน

กิจกรรมที่ 1.3

จงแสดงให้เห็นว่าในสารละลายที่มีสารประกอบอิเล็กโทรไลต์แก่อยู่เพียงชนิดเดียวที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $A_x^{m+} B_y^{n-}$ จะมีค่าความแรงของไอออนดังนี้

$$\mu = \frac{C(Xm^2 + Yn^2)}{2}$$

ค่าความแรงของไอออน (μ) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบ บางชนิดมีค่าเท่ากับความเข้มข้นโมลาร์ (molar concentration) ของสารประกอบนั้น บางชนิดมีค่าเป็น 2 เท่า หรือ 3 เท่าของความเข้มข้นของสารประกอบนั้น เช่น

สารประกอบ	ตัวอย่าง	μ = จำนวนเท่าของความเข้มข้น
1 : 1	NaCl	1
2 : 1 หรือ 1 : 2	Na ₂ SO ₄ หรือ Ca(NO ₃) ₂	3
2 : 2	CaSO ₄	4
3 : 1 หรือ 1 : 3	K ₃ PO ₄ หรือ FeCl ₃	6

ถ้าในสารละลายมีสารประกอบหลาย ๆ ชนิดปนกัน สามารถคำนวณหาค่าความแรงของไอออนได้ โดยเอาความเข้มข้นของแต่ละไอออนคูณกับกำลังสองของประจุ แล้วบวกกันทุก ๆ ไอออน ตัวอย่างเช่น ในสารละลายผสมชนิดหนึ่งประกอบด้วย NaCl เข้มข้น 0.08 M K_2SO_4 เข้มข้น 0.04 M และกรดแอซีติกเข้มข้น 0.10 M ให้คำนวณหาค่าความแรงของไอออนของสารละลายนี้

ในกรณีของกรดแอซีติกจะไม่ให้ค่าความแรงของไอออน ทั้งนี้เป็นเพราะว่ากรดแอซีติกเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนแตกตัวให้ไอออนได้น้อย ส่วนใหญ่ในสารละลายจะอยู่ในลักษณะของโมเลกุล จึงไม่คำนึงถึงค่าความแรงของไอออนที่ได้จากกรดแอซีติก

สารประกอบ	การคำนวณ	μ
NaCl	$\frac{0.08 (1 \times 1^2 + 1 \times 1^2)}{2}$	0.08 หรือ $M \times 1$
K_2SO_4	$\frac{0.04 (2 \times 1^2 + 1 \times 2^2)}{2}$	0.12 หรือ $M \times 3$
$HC_2H_3O_2$	—	ละเลยได้
		<u>รวม 0.20</u>

กิจกรรมที่ 1.4

โดยการใช้สมการที่ (1.6) จงคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน โซเดียม, โพแทสเซียม, คลอไรด์ และซัลเฟต ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเพียงพอที่ทำให้สารละลายมีค่าความแรงของไอออน เท่ากับ 0.20

ตามสมการที่ (1.4), (1.5) และ (1.6) เป็นการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน แต่ละไอออน เช่น Na^+ หรือ Cl^- เพียงไอออนใดไอออนหนึ่ง ซึ่งในการทดลองเราไม่สามารถเตรียมสารละลายให้มีแค่ Na^+ เพียงอย่างเดียว ในสารละลายจะมีทั้ง Na^+ และ Cl^-

ดังนั้นเมื่อต้องการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนในสารละลาย จะต้องมาจากไอออนทั้งสองไอออน ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (mean activity coefficient, f_{\pm}) ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน เช่น ถ้ามีสารประกอบ $A_x^{m+} B_y^{n-}$ คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยได้ดังนี้

$$(f_{\pm})^{m+n} = (f_A)^m (f_B)^n \quad \dots\dots\dots(1.8)$$

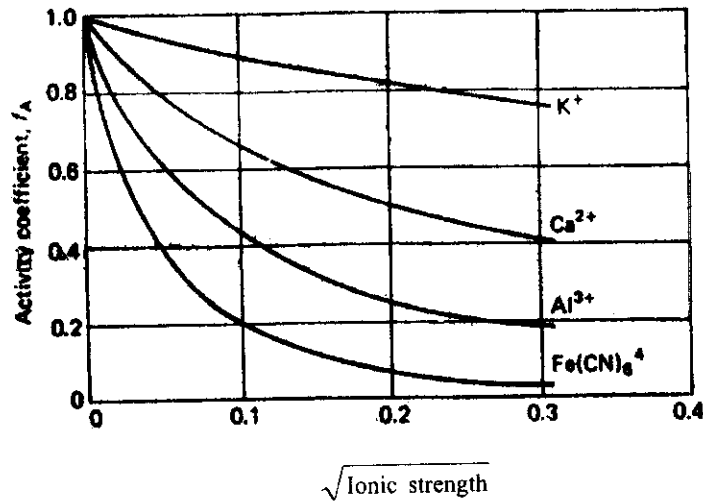
หรือคำนวณจากสมการ

$$\log f_{\pm} = \frac{-0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \dots\dots\dots(1.9)$$

ถ้าสารละลายเจือจางมาก ๆ สามารถใช้สมการ

$$\log f_{\pm} = -0.512 Z_m Z_n \sqrt{\mu} \quad \dots\dots\dots(1.10)$$

เมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ เข้าใกล้ศูนย์ และค่าความแรงของไอออนมีค่าน้อยที่สุด ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้นค่าความเข้มข้นโมลาร์จะมีค่าเท่ากับแอกติวิตี และถ้าสารละลายมีความเข้มข้นไม่มากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะไม่ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมัน แต่จะขึ้นอยู่กับค่าความแรงของไอออน ถ้าค่าความแรงของไอออนมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ผลของความแรงของไอออนที่มีต่อสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

ตารางที่ 1.2 ตารางแสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนบางไอออนที่คำนวณได้จากสมการของเดบาย-ฮักเกิล

Ion	Ion Size a, Å	Ionic Strength				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.10
H ⁺	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li ⁺	6	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻	4	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₃ ⁻	3	0.964	0.925	0.899	0.889	0.755
Mg ²⁺ , Be ²⁺	8	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	6	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	5	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	4	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺	9	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	4	0.725	0.505	0.395	0.16	0.095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	11	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	5	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

*Taken from the paper by J. Kielland : J. Amer. Chem. Soc., 59 : 1675, 1937.

ตารางที่ 1.3 ตารางค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารประกอบบางตัวที่ 25°C

Molality <i>m</i>	HCl	KCl	NaOH	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄
0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.001	0.966	0.965	—	0.888	0.830	0.734
0.005	0.929	0.927	—	0.789	0.639	0.477
0.01	0.905	0.902	0.899	0.732	0.544	0.387
0.02	0.876	0.869	0.860	0.669	0.453	0.298
0.05	0.830	0.817	0.818	0.584	0.340	0.202
0.10	0.796	0.769	0.766	0.531	0.265	0.148
0.20	0.767	0.719	0.719	0.482	0.209	0.104
0.50	0.757	0.651	0.693	0.457	0.154	0.063
1.00	0.809	0.606	0.679	0.509	0.131	0.044
1.50	0.896	0.585	0.683	0.628	0.124	0.037
2.00	1.009	0.576	0.698	0.807	0.124	0.035
3.00	1.316	0.571	0.774	—	0.141	0.041
4.00	1.762	0.579	0.888	—	0.171	—

จากสมการที่ (1.2) การคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุล สามารถเปลี่ยนค่าแอกติวิตีให้เป็นความเข้มข้น โมลาร์ได้ดังนี้

$$K_{eq} = \frac{f_C [C] \times f_D [D]}{f_A [A] \times f_B [B]} = \frac{f_C f_D \times [C] [D]}{f_A f_B \times [A] [B]} \dots\dots\dots(1.11)$$

หรือ

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \times K_{eq} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \dots\dots\dots(1.12)$$

ให้

$$\frac{f_A f_B}{f_C f_D} \times K_{eq} = K_{prac} = K \dots\dots\dots(1.13)$$

นั่นคือ
$$K_{\text{prac}} = K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots\dots\dots(1.14)$$

ผลคูณระหว่างเทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าคงที่ของสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ จะเป็นค่าคงที่ตัวใหม่ที่เรียกว่า $K - \text{practical}$ หรือค่าคงที่ของสมดุลโมลาร์ (molar equilibrium constant) เนื่องจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแปรผันตามค่าความแรงของไอออนซึ่งเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น ดังนั้นที่ความเข้มข้นใด ๆ ก็ตามสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ตามสมการที่ (1.6) และ 1.7 โดยการตกลงกันในกลุ่มนักเคมี กำหนดให้ของเหลวที่บริสุทธิ์ (pure liquid) ของแข็งที่บริสุทธิ์ (pure solid) และแก๊สอุดมคติ (ideal gas) มีค่าแอกติวิตีเป็น 1 (unity) ซึ่งไม่จำเป็นต้องแสดงในค่าคงที่ของสมดุล

ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ซึ่งปกติใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ทำให้ค่า $\frac{f_A f_B}{f_C f_D}$ มีค่าประมาณ 1 ดังนั้นค่าคงที่ของสมดุลจึงสามารถแสดงได้ในเทอมของความเข้มข้นโมลาร์ของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ดังนี้

$$K_{\text{eq}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \dots\dots\dots(1.15)$$

สมการที่ (1.15) จะทำให้การคำนวณง่ายขึ้น และสามารถใช้ได้กับการวิเคราะห์เบื้องต้นสำหรับข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการตัดเทอมสัมประสิทธิ์แอกติวิตีออกไป จะเกิดขึ้นน้อยมากจนสามารถละเลยได้

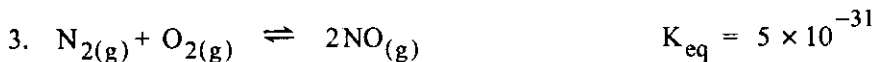
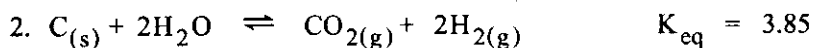
ในกรณีที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมิได้เกิดในอัตราส่วน 1 : 1 ค่าคงที่ของสมดุลต้องยกกำลังตามตัวเลขที่ใช้ในการทำให้สมการสมดุล ตัวอย่างเช่น



$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots(1.17)$$

กิจกรรมที่ 1.5

จากปฏิกิริยา



จงเขียนสมการของค่า K_{eq} และอธิบายว่าปฏิกิริยาใดดำเนินไปทางขวามือได้มากที่สุด และปฏิกิริยาใดน้อยที่สุด

4.2 สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยา (Factors which influence chemical equilibrium)

เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถึงสมดุลแล้ว เราสามารถทำให้สมดุลเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ สิ่งที่มีอิทธิพลที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงสมดุลได้มีดังนี้

4.2.1 ผลของความเข้มข้น (Effect of concentration)

เมื่อเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น เพื่อให้เข้าไปอยู่ในสมดุลใหม่ตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) ทั้งนี้เพื่อรักษาให้ค่าคงที่ของสมดุลมีค่าเท่าเดิม เช่น ในปฏิกิริยา $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ ถ้ามีการเพิ่มความเข้มข้นของ A เข้าไปอีกจะพบว่าปฏิกิริยาระหว่าง A กับ B จะดำเนินต่อไปได้ C และ D มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าผลคูณและหารระหว่าง [A], [B], [C] และ [D] ซึ่งเป็นค่า K_{eq} จะยังคงมีค่าเท่าเดิมเมื่อถึงสมดุลอันใหม่ แต่ถ้ามีการเพิ่มความเข้มข้นของ C ปฏิกิริยาก็จะดำเนินย้อนกลับมาได้ A และ B มากขึ้น แต่เมื่อถึงสมดุลค่า K_{eq} ยังคงมีค่าเท่าเดิม อิทธิพลแบบนี้มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ผลของคอมมอนไอออน (common ion effect)

ตัวอย่างที่ 1.1 สมมติว่าค่า K_{eq} ของ $A + B \rightleftharpoons C + D$ มีค่าเท่ากับ 1 และความเข้มข้นของ [A], [B], [C] และ [D] ต่างมีค่าเท่ากับ 0.5 M ที่สมดุล นั่นคือ

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{0.5 \times 0.5}{0.5 \times 0.5} = 1 \quad \dots\dots\dots ①$$

ถ้าเติม C ลงในปฏิกิริยาจนกระทั่งมีความเข้มข้นเป็น 1 M พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่าง C กับ D จะเพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดการย้อนกลับได้ A กับ B จนถึงสมดุล จึงคำนวณหาความเข้มข้นของ A, B, C และ D ค่าใหม่

วิธีทำ สมมติว่าส่วนของ C ที่เกิดปฏิกิริยากับ D แล้วให้ A กับ B เท่ากับ X แสดงว่าที่สมดุลใหม่จะมีความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ดังนี้

$$\begin{aligned} [C] &= 1 - X \\ [D] &= 0.5 - X \\ [A] &= 0.5 + X \\ [B] &= 0.5 + X \end{aligned}$$

แทนค่าในสมการที่ ①

$$\begin{aligned} \frac{(1 - X)(0.5 - X)}{(0.5 + X)(0.5 + X)} &= 1 \\ (1 - X)(0.5 - X) &= (0.5 + X)(0.5 + X) \\ 0.5 - 1.5X + X^2 &= 0.25 + X + X^2 \\ -2.5X &= -0.25 \\ X &= 0.1 \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารแต่ละตัวที่สมดุลมีค่าใหม่ คือ

$$\begin{aligned} A &= 0.5 + 0.1 = 0.6 \\ B &= 0.5 + 0.1 = 0.6 \\ C &= 1.0 - 0.1 = 0.9 \\ D &= 0.5 - 0.1 = 0.4 \end{aligned}$$

ลองแทนค่าลงสมการที่ ①

$$K_{eq} = \frac{(0.9) \times (0.4)}{(0.6) \times (0.6)} = \frac{0.36}{0.36} = 1 \quad \text{นั่นเอง}$$

4.2.2 ผลขององค์ประกอบต่างๆในสารละลาย (Effect of composition of solution)

ในการคำนวณค่าคงที่ของสมดุลตามสมการที่ (1.17) คำนวณโดยใช้สมมติฐานว่าเมื่อสารละลายเจือจางมาก ๆ จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 แต่ถ้าในสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหรือมีความแรงของไอออนมากขึ้นเนื่องจากมีไอออนอื่นผสมอยู่ จะมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีลดลงซึ่งเป็นเหตุให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนไปด้วยนั่นเอง

จากสมการที่ (1.2) และ (1.14) แสดงว่า K_{eq} คือค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากแอกติวิตี และ K คือค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากความเข้มข้นโมลาร์

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$K_{eq} = K \cdot \frac{f_P^p f_Q^q}{f_A^a f_B^b} \quad \dots\dots\dots(1.19)$$

หรือ

$$K = K_{eq} \frac{f_A^a f_B^b}{f_P^p f_Q^q} \quad \dots\dots\dots(1.20)$$

เมื่อพิจารณาใส่ค่าลอการิทึมลงในสมการที่ (1.20) ทั้งสองข้าง จะได้

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

หรือ

$$pK = pK_{eq} - a \log f_A - b \log f_B + p \log f_P + q \log f_Q \quad \dots\dots\dots(1.21)$$

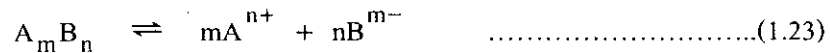
แทนค่าสมการ (1.6) $\left[\log f_i = \frac{-0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right]$ ลงในสมการ (1.21) แล้วนำ ตัวร่วม

$$\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \text{ ออกนอกวงเล็บ จะได้}$$

$$pK = pK_{eq} + 0.512(aZ_A^2 + bZ_B^2 - pZ_P^2 - qZ_Q^2) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots(1.22)$$

จากสมการที่ (1.22) จะเห็นได้ชัดเจนว่าค่าคงที่ของสมดุล (K) ขึ้นอยู่กับความแรงของไอออน (μ) หรือขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารละลายว่ามีไอออนต่าง ๆ อย่างไรนั่นเอง

เทอม $0.512 (aZ_A^2 + bZ_B^2 - pZ_P^2 - qZ_Q^2)$ จะเป็นตัวเลขลงตัวน้อย ๆ (สามารถแทนได้ในเทอมของค่า N) ซึ่งจะมีค่าเท่ากับเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่จะพิจารณาสมดุลนั้น ๆ เช่น พิจารณาการละลายของตะกอน $A_m B_n$



จากการคำนวณตามสมการที่ (1.19) ถึง (1.22) เมื่อพิจารณาเทอม N ของตะกอน $A_m B_n$ จะได้ว่า

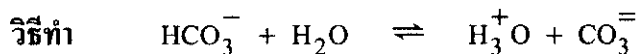
$$N = 0.512(-mZ_A^2 - nZ_B^2)$$

แสดงว่าค่า N จะมีค่าเป็นลบของตัวเลขลงตัวน้อย ๆ ถ้าให้เท่ากับ $-M$

นั่นคือ
$$pK = pK_{eq} - \frac{M\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots(1.24)$$

เมื่อ M คือตัวเลขที่ขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของสารในปฏิกิริยา จากสมการที่ (1.24) แสดงให้เห็นได้ค่า pK จะลดลงเมื่อความแรงของไอออนเพิ่มขึ้น ซึ่งข้อความนี้จะเป็นจริงเมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นชนิดของการแตกตัวของตะกอนที่ละลายน้ำยาก

ตัวอย่างที่ 1.2 จงคำนวณหาค่า pK ของกรดคาร์บอนิกในสารละลายที่มีความแรงของไอออนเท่ากับ 0.050 ที่ $25^\circ C$ ($pK_{eq2} = 10.33$)



จากสมการที่ (1.22)

$$\begin{aligned} pK_2 &= pK_{eq2} + 0.512(1 \times Z_{HCO_3^-}^2 - 1 \times Z_{H_3O^+}^2 - 1 \times Z_{CO_3^{2-}}^2) \times \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \\ &= 10.33 + 0.512(1 \times 1^2 - 1 \times 1^2 - 1 \times 2^2) \times \frac{\sqrt{0.050}}{1 + \sqrt{0.050}} \\ &= 10.33 - 2(0.512)(0.183) \qquad \qquad \qquad = 10.14 \end{aligned}$$

4.2.3 ผลของอุณหภูมิ (Effect of temperature)

เนื่องจากในปฏิกิริยาเคมีมีการดูดความร้อน หรือคายความร้อนด้วยเสมอ จึงทำให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ ซึ่งจะทำให้ระบบเกิดการได้รับหรือสูญเสียพลังงานความร้อน (thermal energy) อันเป็นเหตุให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนแปลง โดยปกติปริมาณความร้อนที่ถูกดูดเข้าไปหรือคายออกมาในปฏิกิริยาเคมีแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (enthalpy change) มีสัญลักษณ์เป็น ΔH ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงที่สภาวะมาตรฐาน (standard state) การเปลี่ยนแปลงนั้นเรียกว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (standard enthalpy change) มีสัญลักษณ์เป็น ΔH° เลอชาเตอลิเยร์ได้ตั้งกฎไว้ว่า ถ้าปฏิกิริยาที่สนใจเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อปฏิกิริยาเกิดไปทางขวามือ แสดงว่าถ้าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาจากซ้ายมือจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ในปฏิกิริยาแบบนี้พบว่า ค่าคงที่ของสมดุลจะน้อยลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ปฏิกิริยา แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าพยายามทำให้อุณหภูมิของปฏิกิริยาลดลง พบว่าค่าคงที่ของสมดุลจะเพิ่มขึ้น ในอีกกรณีหนึ่งคือถ้าปฏิกิริยาที่สนใจเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเมื่อปฏิกิริยาไปทางขวามือ แสดงว่าถ้าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาจากซ้ายมือเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ในปฏิกิริยาชนิดนี้พบว่าค่าคงที่ของสมดุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ปฏิกิริยา และลดลงเมื่อลดอุณหภูมิของปฏิกิริยา

ถ้าค่า K_1 และ K_2 คือค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_1 และ T_2 ตามลำดับ สมการที่สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของสมดุลคือ

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots\dots(1.25)$$

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) สำหรับสมการที่ (1.25) นี้ได้จากหลักของวิชาเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งไม่ขอนำรายละเอียดในการพิสูจน์มาแสดงไว้ในที่นี้ จากสมการจะเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K$ กับ T เป็นลักษณะของสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟโดยการพลอตระหว่าง $\ln K$

กับ $\frac{1}{T}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มี Slope = $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$

ตัวอย่างที่ 1.3 จากปฏิกิริยา $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $1073^\circ K$ มีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (ΔH°) เท่ากับ 40.9 kcal/mole และค่าคงที่ของสมดุลเท่ากับ 5.61 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ 1173

วิธีทำ

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

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (R = 0.001987 \text{ Kcal / } ^\circ K \cdot \text{mole})$$

$$\log \frac{K_2}{5.61} = \frac{-40.9}{2.303 \times 0.001987} \left(\frac{1}{1173} - \frac{1}{1073} \right)$$

$$\log K_2 - 0.749 = -8.94 \times 10^3 (8.52 \times 10^{-4} - 9.32 \times 10^{-4})$$

$$= -8.94 \times 10^3 (-0.80 \times 10^{-4})$$

$$= 1.464$$

$$K_2 = 29.1$$

ในตัวอย่างนี้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นค่า K_2 จึงมากกว่า K_1 เพราะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบ

ตัวอย่างที่ 1.4 ให้การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมาตรฐาน (standard enthalpy change,) ของ ΔH° ปฏิกิริยา $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ มีค่าเท่ากับ $+ 3.03$ กิโลแคลลอรี่ และมีค่าคงที่ของสมดุลเป็น 0.0162 ที่ $667^\circ K$ จงหาค่าคงที่ของสมดุลที่อุณหภูมิ $760^\circ K$

วิธีทำ

$$T_1 = 667^\circ K$$

$$T_2 = 760^\circ K$$

$$K_1 = 0.0162$$

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (1.25)

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

$$\ln \frac{K_2}{(0.0162)} = \frac{-(3.03)}{(0.001987)} \left(\frac{1}{760} - \frac{1}{667} \right)$$

$$= 0.279$$

$$\ln \frac{K_2}{(0.0162)} = 2.303 \log \frac{K_2}{(0.0162)} = 0.279$$

$$\log \frac{K_2}{(0.0162)} = \frac{0.276}{2.303}$$

$$\frac{K_2}{(0.0162)} = 1.32$$

$$K_2 = 0.0214$$

4.2.4 ผลของตัวทำละลาย (Effect of solvent)

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่นำมาพิจารณาค่าคงที่ของสมดุลนั้นพิจารณาจากการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย น้ำจะเป็นตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) สูงถึง 78 ที่อุณหภูมิ 25 °C เมื่อเทียบกับตัวทำละลายอื่น ๆ เช่น เมทิลแอลกอฮอล์มีค่าเท่ากับ 24.3 และไดเอทิลอีเทอร์ มีค่าเท่ากับ 4.2 เท่านั้น ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจะมีผลทำให้ตัวถูกละลายแตกตัวได้ดีในตัวทำละลายนั้น นั่นคือการแตกตัวของสารต่าง ๆ จะแตกตัวในตัวทำละลายน้ำได้ง่ายกว่าตัวทำละลายชนิดอื่น ตัวอย่างเช่น กรดแอสซิติคเมื่อละลายในตัวทำละลายน้ำจะมีค่าคงที่ของการแตกตัวสูงกว่าที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ดังแสดงในตารางที่ 1.4 อีกตัวอย่างหนึ่งที่แสดงให้เห็นว่าการลดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีผลทำให้ค่าคงที่ของการแตกตัวลดลงคือ เมื่อเติมไดออกเซน (dioxane) ลงในน้ำพบว่าค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำลดลง ดังแสดงในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.4 ผลของตัวทำละลายที่มีต่อค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดแอสซิติค ที่อุณหภูมิ 25 °C

ตัวทำละลาย (Solvent)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก Dielectric Constant	ค่าคงที่ของการแตกตัว Dissociation Constant
น้ำ	78.5	2×10^{-5}
เมทิลแอลกอฮอล์	32.6	5×10^{-10}
เอทิลแอลกอฮอล์	24.3	5×10^{-11}

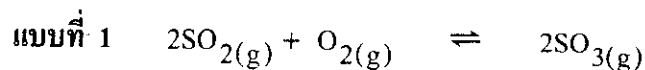
ตารางที่ 1.5 ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำในตัวทำละลายผสมระหว่างไดออกเซน - น้ำ ที่ 25 °C

เปอร์เซ็นต์ไดออกเซน โดยน้ำหนัก	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	ค่าคงที่ของการแตกตัว
0	78.5	1×10^{-14}
20	60.8	2.4×10^{-15}
45	38.5	1.81×10^{-16}
70	17.7	1.40×10^{-17}

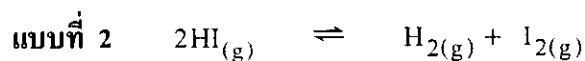
จากตารางที่ 1.4 และ 1.5 เป็นตัวอย่างที่แสดงว่าถ้าต้องการให้สารประกอบแตกตัวเป็นไอออนได้ดีในตัวทำละลาย ตัวทำละลายนั้นต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง แต่ในทางกลับกันถ้าต้องการทำให้ไอออนที่มีอยู่ในสารละลายรวมตัวกันเป็นสารประกอบ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง

4.2.5 ผลของความดัน (Effect of pressure)

การเปลี่ยนแปลงความดันสามารถทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในสถานะของแก๊ส (gas-phase equilibrium) เปลี่ยนแปลงได้แต่ไม่ทุกกรณี บางปฏิกิริยาความดันไม่มีผลต่อสมดุล ผลของความดันจะขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงของสมดุลก็ยังเป็นไปตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์



ปฏิกิริยาแบบนี้เริ่มต้นด้วย 3 โมเลกุลของสารตั้งต้น คือ 2 โมเลกุลของ SO_2 และ 1 โมเลกุลของ O_2 เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ 2 โมเลกุลคือ 2 โมเลกุลของ SO_3 แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยานี้มีผลทำให้ความดันของปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นถ้าเพิ่มความดันให้แก่ปฏิกิริยาจะมีผลทำให้ได้ SO_3 มากขึ้น คือทำให้ปฏิกิริยาคำเนินมาทางขวามือได้มากขึ้น



ปฏิกิริยาแบบนี้เริ่มต้นด้วย 2 โมเลกุลของ HI ได้ H₂ 1 โมเลกุลและ I₂ 1 โมเลกุล รวมเป็น 2 โมเลกุลเช่นเดิม ดังนั้นการเพิ่มหรือลดความดันให้แก่ปฏิกิริยาจะไม่มีผลทำให้สมดุลของปฏิกิริยาชนิดนี้เปลี่ยนแปลง



สมดุลที่เกิดในสภาวะที่ไม่ใช่แก๊สเช่น สภาวะของของเหลวนี้ อธิทธิพลของความดันจะมีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาน้อยกว่าสภาวะที่เป็นแก๊ส แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงยังคงเป็นไปตามกฎของเลอชาเตอลิเยร์ ในปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำพบว่า โมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบไฮดรอกซิล H⁺ และ OH⁻ จะจัดตัวเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบและแน่นหนา ดังนั้นถ้าเพิ่มความดันให้แก่ระบบมาก ๆ จะมีผลให้ปริมาตรของน้ำลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และทำให้ค่าออตโตโปรโตไลซิส (autoprotolysis) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เช่น ถ้าเพิ่มความดันจาก 1 บรรยากาศเป็น 1,000 บรรยากาศที่ 25 °C ค่าออตโตโปรโตไลซิสจะเพิ่มขึ้นเพียง 1.5 เท่า

4.2.6 ผลของตัวเร่ง (Effect of catalyst)

ปฏิกิริยาทางเคมีบางชนิดเกิดขึ้นช้ามาก เราสามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วได้ โดยเติมสารตัวอื่นที่เรียกว่าตัวเร่ง (catalyst) ลงไป การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลเพียงทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมดุลเร็วขึ้น แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา ตัวอย่างที่ตัวเร่งทำให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้น คือ ปฏิกิริยาของการเปลี่ยนไอโซโทประหว่างอะตอมของไฮโดรเจนในน้ำกับอะตอมของดิวเทอเรียม



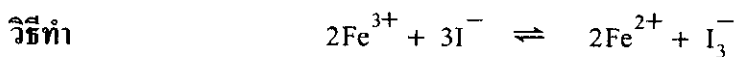
ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นช้ามากใช้เวลาเป็นชั่วโมง แต่ถ้ามีแพลทินัมออกไซด์ ปฏิกิริยานี้สามารถถึงสมดุลได้ภายในเวลาเพียง 2-3 นาที โดยที่ค่าความเข้มข้นของแต่ละสารไม่เปลี่ยนแปลง

กิจกรรมที่ 1.6

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อสมดุลของปฏิกิริยามีอะไรบ้าง และอิทธิพลแต่ละชนิดทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงอย่างไร

4.3 ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของสมดุล (Calculation of equilibrium constant)

ตัวอย่างที่ 1.5 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาระหว่าง Fe(III) กับไอโอไดด์ เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe(III) มีค่าเท่ากับ 0.200 M และไอโอไดด์เท่ากับ 0.300 M เมื่อถึงสมดุลความเข้มข้นของไตรไอโอไดด์ (I_3^-) มีค่าเท่ากับ 0.0866 M (การคำนวณไม่ต้องคำนึงถึงสัมประสิทธิ์แอคตีวิตี)



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

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

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

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

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

เมื่อถึงสมดุลแสดงว่า $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 0.200 \text{ M}$

$$[Fe^{3+}] = 0.200 - 0.173$$

$$= 0.027 \text{ M}$$

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

เมื่อถึงสมดุลแสดงว่า $[I^-] + 3[I_3^-] = 0.300$

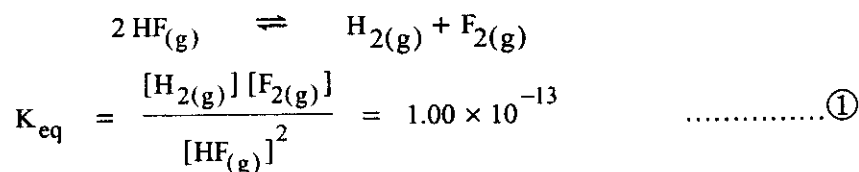
$$[I^-] = 0.300 - 3(0.0866)$$

$$= 0.040 \text{ M}$$

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

ตัวอย่างที่ 1.6 การแตกตัวของกรด HF ในสถานะที่เป็นแก๊ส H_2 และ F_2 ค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) มีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-13} ที่ 1000°C ถ้า 1.00 โมลของกรด HF ถูกบรรจุในภาชนะ 2.00 ลูกบาศก์เดซิเมตร และปล่อยให้ถึงสมดุล จงคำนวณหาความเข้มข้นของแก๊ส F_2

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



$$[\text{HF}_{(\text{g})}] + [\text{H}_{2(\text{g})}] + [\text{F}_{2(\text{g})}] = \frac{1.00 \text{ โมล}}{2.00 \text{ ลบ.คม.}} = 0.500 \text{ M} \quad \text{.....} \textcircled{2}$$

เมื่อเกิดแก๊ส H_2 จำนวน 1 โมลก็เกิดแก๊ส F_2 1 โมล

$$[\text{HF}_{(\text{g})}] + 2[\text{F}_{2(\text{g})}] = 0.500 \text{ M} \quad \text{.....} \textcircled{3}$$

$$[\text{HF}_{(\text{g})}] = 0.500 \text{ M} - 2[\text{F}_{2(\text{g})}] \quad \text{.....} \textcircled{4}$$

แทนค่า $\textcircled{4}$ ลงใน $\textcircled{1}$

$$K = \frac{[\text{F}_{2(\text{g})}]^2}{(0.500 - 2[\text{F}_{2(\text{g})}])^2} = 1.00 \times 10^{-13}$$

ใช้สมมติฐานว่า $2[\text{F}_{2(\text{g})}]$ น้อยกว่าค่า 0.500 อยู่มาก ตัดทิ้งได้

$$\frac{[\text{F}_{2(\text{g})}]^2}{(0.500)^2} = 1.00 \times 10^{-13}$$

$$[\text{F}_{2(\text{g})}]^2 = (1.00 \times 10^{-13})(0.2500)$$

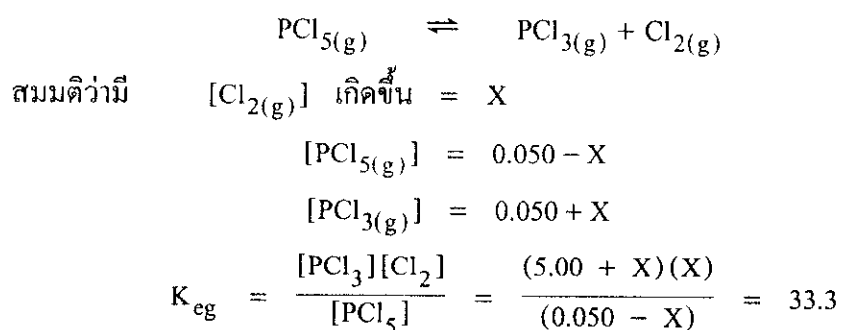
$$= 2.50 \times 10^{-14}$$

$$[\text{F}_{2(\text{g})}] = 1.58 \times 10^{-7} \text{ M}$$

เมื่อได้คำตอบแล้วควรนำค่า $2[F_{2(g)}]$ เปรียบเทียบกับค่า 0.500 M จะเห็นได้ว่า $2[F_{2(g)}] = 2 \times 1.58 \times 10^{-7}$ มีค่าน้อยกว่าค่า 0.500 M อยู่มาก ๆ นั่นเอง แสดงว่าสมมติฐานที่ใช้เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นนั้นถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 1.7 ถ้าค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ มีค่าเท่ากับ 33.3 ที่ 760° K จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดที่สมดุล เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ PCl_5 เท่ากับ 0.050 M และ PCl_3 เท่ากับ 5.00 M

วิธีทำ



ถ้า $X \ll 5.00$

$$\frac{(5.00) X}{(0.050 - X)} = 33.3$$

$$5.00 X = 1.67 - 33.3 X$$

$$38.3 X = 1.67$$

$$X = [Cl_2] = 0.0435 \text{ M}$$

$$[PCl_5] = 0.050 - X = 0.050 - 0.0435$$

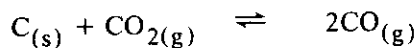
$$= 0.0065 \text{ M}$$

$$[PCl_3] = 5.00 + X = 5.00 + 0.0435$$

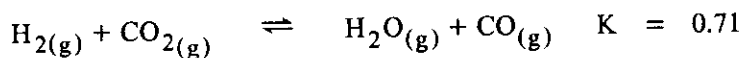
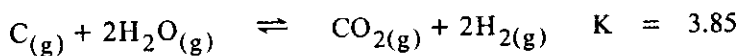
$$= 5.04 \text{ M}$$

กิจกรรมที่ 1.7

จงหาค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา



กำหนดให้



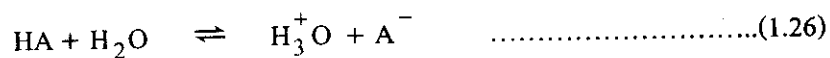
ตอบ 1.94

5. สมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณสมดุลทางเคมี (Basic equation for calculation chemical equilibrium)

เมื่อปฏิกิริยาทางเคมีดำเนินไปจนถึงสมดุลแล้วสิ่งที่เราสนใจคือความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ที่มีอยู่ที่สมดุล การคำนวณสามารถทำได้โดยสร้างสมการขั้นพื้นฐานก่อน สมการขั้นพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณได้แก่

5.1 สมการมวลสมดุล (Mass balance equation, MBE)

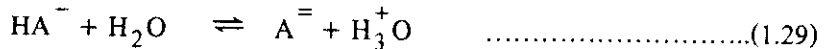
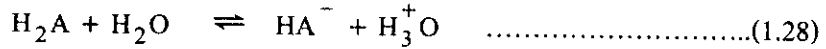
สมการมวลสมดุลสามารถสร้างได้โดยพิจารณามวลทั้งหมดของสปีชีส์ที่สนใจที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะให้ผลิตภัณฑ์อะไรบ้าง เมื่อนำมวลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นรวมกับมวลที่เหลือจะเท่ากับมวลที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น ตัวอย่างเช่นเริ่มต้นมีมวลของกรดโมโนโปรติก HA เท่ากับ 0.20 โมล ถูกนำมาเตรียมเป็นสารละลายเอเคียสจำนวน 1 ลิตร. แสดงว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด (C_{HA}) จะมีค่าเท่ากับ 0.20 โมลต่อลิตร. เมื่อกรด HA ถูกเตรียมเป็นสารละลายเอเคียสพบว่ากรดจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวให้ A^- ดังนี้



นั่นคือปริมาณความเข้มข้นของ A^- ที่เกิดขึ้นรวมกับปริมาณความเข้มข้นของ HA ที่เหลือจะเท่ากับ ความเข้มข้นของกรด HA ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น ดังนั้นจะได้สมการมวลสมดุล คือ

$$C_{HA} = 0.02 = [HA] + [A^-] \dots\dots\dots(1.27)$$

ถ้ากรดที่นำมาละลายน้ำเป็นกรดชนิดโคโพรติกเช่น H_2A เมื่อละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ HA^- และ A^{2-} ดังนี้



จะได้สมการมวลสมดุลดังนี้คือ

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \dots\dots\dots(1.30)$$

ถ้าปฏิกิริยาของกรดที่มีอยู่ไม่เกิดการแตกตัวแต่เกิดปฏิกิริยาเป็นไดเมอร์ (dimer)



จะได้สมการมวลสมดุลดังนี้คือ

$$C_{HA} = [HA] + 2[H_2A_2] \dots\dots\dots(1.32)$$

ต้องมีเลข 2 คูณความเข้มข้นของ (H_2A_2) ด้วยในสมการมวลสมดุล เพราะว่า 2 โมลของ HA จะให้ H_2A_2 1 โมล สมมติว่าเริ่มต้นมีความเข้มข้นของ HA เท่ากับ 0.20 โมลต่อ ลบ.คม. และหลังจากเกิดปฏิกิริยาไดเมอร์แล้วมี [HA] เหลืออยู่ 0.04 โมลต่อ ลบ.คม. แสดงว่าจะมี HA ที่เกิดไดเมอร์ 0.16 โมลต่อ ลบ.คม. ให้ไดเมอร์ H_2A_2 จำนวน 0.08 โมลต่อ ลบ.คม. นั่นคือเมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการมวลสมดุลที่ 1.32 จะได้

$$0.20 = 0.04 + (2 \times 0.08)$$

ตัวอย่างที่ 1.8 จงเขียนสมการมวลสมดุลของสารละลายที่เกิดจากการนำ 0.20 โมลของกรดโมโนโพรติก HA ผสมกับ 0.30 โมลของคู่เบส (A^-) ในรูปของเกลือโซเดียม ในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลบ.คม. แล้วทำให้มีปริมาตรพอดีด้วยน้ำกลั่น

วิธีทำ

เมื่อไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างอื่น ๆ เกิดขึ้น แสดงว่าผลรวมของความเข้มข้นของ HA และ A^- จะต้องมีค่าเท่ากับ $0.20 + 0.30 = 0.50$ โมลต่อ ลบ.คม. ดังนั้นสมการมวลสมดุลคือ

$$0.50 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

ไม่ได้หมายความว่า $[\text{HA}] = 0.20$ โมล/ลบ.คม. และ $[\text{A}^-] = 0.30$ โมล/ลบ.คม. ทั้งนี้เพราะสปีชีส์ HA สามารถเกิดเพิ่มขึ้นได้จากการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ของ A^- และ A^- สามารถเกิดเพิ่มขึ้นได้จากการแตกตัวของกรด HA ดังนั้นปริมาณที่แท้จริงของ $[\text{HA}]$ และ $[\text{A}^-]$ จะเป็นเท่าไรไม่ทราบ ทราบแต่เพียงว่าผลรวมของความเข้มข้นของทั้งสองสปีชีส์มีค่าเท่ากับ 0.50 โมลต่อ ลบ.คม.

สมการมวลสมดุลสามารถเขียนได้อีกสมการหนึ่งคือ

$$[\text{Na}^+] = 0.30$$

เพราะว่าเกลือ NaA เมื่อเติมลงไป 0.30 โมล จะแตกตัวได้หมด และ Na^+ ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาเคมีต่อไปอีก

5.2 สมการประจุสมดุล (Charge balance equation, CBE)

ในสารละลายที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์จำนวน 1 ชนิดหรือมากกว่า พบว่าจำนวนไอออนที่เป็นประจุบวกต้องเท่ากับจำนวนไอออนที่เป็นประจุลบในสารละลายทุกชนิด เป็นไปไม่ได้ว่าจะมีไอออนบวกหรือลบไอออนใดไอออนหนึ่งมากกว่ากัน ดังนั้นในการสร้างสมการประจุสมดุลสามารถทำได้โดยพิจารณาไอออนบวกที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดแล้วเขียนรวมกันไว้ทางซ้ายมือของสมการ และพิจารณาไอออนลบที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมดแล้วเขียนรวมกันไว้ทางขวามือของสมการ ตัวอย่างเช่น ในน้ำบริสุทธิ์จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเอง (Self dissociation) ดังนี้



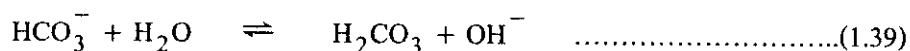
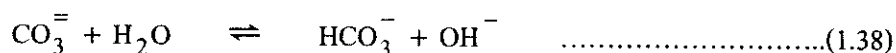
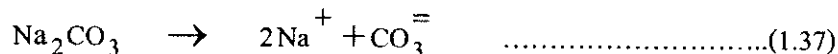
นั่นคือสมการประจุสมดุลสามารถเขียนได้เป็น

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(1.34)$$

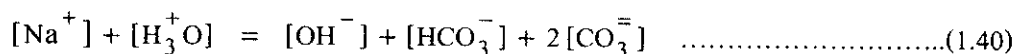
ถ้ามีการเติมโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ลงในน้ำบริสุทธิ์เป็นสารละลายของโซเดียมคลอไรด์ เมื่อพิจารณาไอออนต่าง ๆ ในสารละลายจะได้สมการประจุสมดุล คือ

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots\dots\dots(1.35)$$

แต่ถ้ามีการเติมโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ลงในน้ำบริสุทธิ์ เมื่อเกลือโซเดียมคาร์บอเนตละลายน้ำแล้วแตกตัวให้โซเดียมไอออนและคาร์บอเนตไอออน พบว่าคาร์บอเนตไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ได้อีก ดังนั้นปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดพบว่าไอออนบวกจะมีอยู่ 2 ไอออน คือ $[\text{Na}^+]$ และ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ส่วนไอออนลบจะมีอยู่ 3 ไอออนคือ $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ และ $[\text{HCO}_3^-]$ นั่นคือสมการประจุสมดุลของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตสามารถเขียนได้ดังนี้

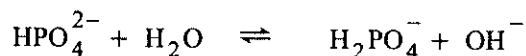
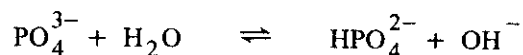


ถ้าไอออนใดมีประจุมากกว่า 1 (ไม่ว่าจะเป็นไอออนบวกหรือไอออนลบก็ตาม) จะต้องคูณความเข้มข้นของไอออนนั้นด้วยตัวเลขที่เท่ากับประจุของไอออนนั้น ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต CO_3^{2-} มีประจุลบ 2 ดังนั้น ความเข้มข้นของ $[\text{CO}_3^{2-}]$ จึงต้องคูณด้วย 2 จึงจะทำให้สมการสมดุล

ตัวอย่างที่ 1.9 จงเขียนสมการประจุสมดุลของสารละลายต่อไปนี้

- 1) Na_3PO_4
- 2) สารละลายอิมตัวของ CaC_2O_4
- 3) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

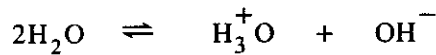
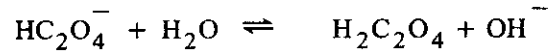
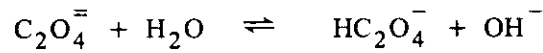
วิธีทำ 1) ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ





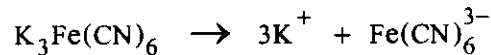
∴ CBE คือ $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$

2) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



∴ CBE คือ $[\text{H}_3^+\text{O}] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

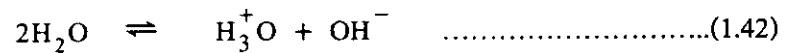
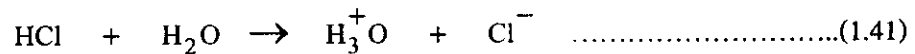
3) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



∴ CBE คือ $[\text{H}_3^+\text{O}] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$

5.3 สมการโปรตอนสมดุล (Proton balance equation, PBE)

การใช้สมการโปรตอนสมดุลคำนวณในปฏิกริยากรด-เบส สามารถทำให้การคำนวณง่ายและสะดวกขึ้นกว่าการใช้สมการมวลสมดุลและประจุสมดุล การสร้างสมการโปรตอนสมดุลทำได้โดยรวมความเข้มข้นของทุกเทอมที่ได้จากการรับโปรตอน (H^+) เข้าด้วยกันแล้วเขียนไว้ทางซ้ายมือของสมการ ซึ่งจะเท่ากับผลรวมของความเข้มข้นของทุกเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนแล้วเขียนไว้ทางขวามือของสมการ ตัวอย่างเช่น นำกรดเกลือ (HCl) มาละลายน้ำ หลังจากที่เกิดเกลือแตกตัวจะมี Cl^- เกิดขึ้น 1 โมลต่อ HCl 1 โมล ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของกรดเกลือคือ



จากสมการที่ 1.41 และ 1.42 พิจารณาได้ว่าความเข้มข้นของเทอมที่รับโปรตอนคือ $[\text{H}_3^+\text{O}]$ ซึ่งได้จาก H_2O รับ H^+ ดังนั้นผลรวมของความเข้มข้นของ $[\text{H}_3^+\text{O}]$ ทั้งหมดคือ $[\text{H}_3^+\text{O}]$ ที่เกิดขึ้น

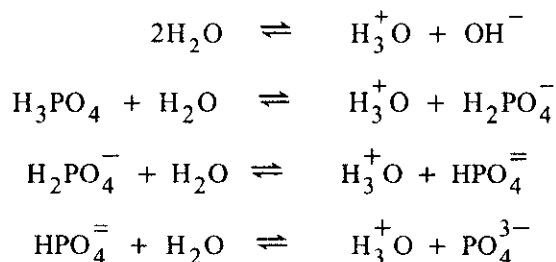
จากสมการ 1.41 รวมกับ $[H_3^+O]$ ที่เกิดขึ้นจากสมการ 1.42 และเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอน คือ Cl^- และ OH^- ซึ่งได้แก่ Cl^- ได้จาก HCl สูญเสีย H^+ และ OH^- ได้จาก H_2O สูญเสีย H^+

นั่นคือสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายกรดเกลือคือ

$$[H_3^+O] = [Cl^-] + [OH^-] \dots\dots\dots(1.43)$$

ตัวอย่างที่ 1.10 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายกรด H_3PO_4

วิธีทำ ปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



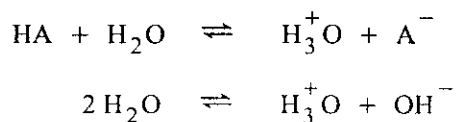
ในสารละลายจะเห็นได้ว่าทุก ๆ ครั้งที่มี $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{=}$, PO_4^{3-} เกิดขึ้น 1 โมล จะมี H_3^+O เกิดขึ้น 1, 2 และ 3 โมลตามลำดับ ดังนั้นสมการโปรตอนสมดุลสามารถเขียนได้ดังนี้คือ

$$[H_3^+O] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{=}] + 3[PO_4^{3-}]$$

ตัวอย่างที่ 1.11 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายต่อไปนี้

- 1) HA คือกรดอ่อนชนิดโมโนโปรติก
- 2) Na_3PO_4
- 3) K_2HPO_4
- 4) $H_2C_2O_4$

วิธีทำ 1) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายทั้งหมด คือ

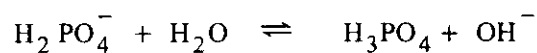
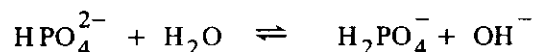
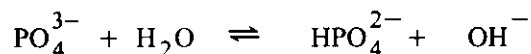


เทอมที่ได้รับโปรตอนคือ H_3^+O เทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนคือ A^- และ OH^-

$$\therefore \text{PBE คือ } [\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

สมการ PBE สำหรับสารละลายชนิดนี้ถ้าพิจารณาเปรียบเทียบกับสมการ CBE จะพบว่าสมการเหมือนกัน

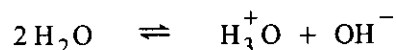
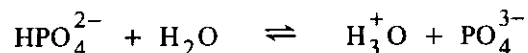
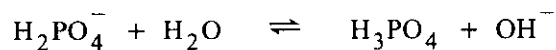
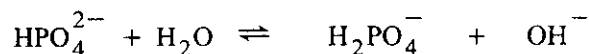
2) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายทั้งหมด คือ



จากสมการทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายพิจารณาได้ว่า $[\text{H}_3^+\text{O}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ และ $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ คือเทอมที่ได้จากการรับโปรตอน ซึ่ง $[\text{HPO}_4^{2-}]$ เกิดจากการรับโปรตอนเพียงตัวเดียว $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ เกิดจากการรับโปรตอน 2 ตัว และ $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ เกิดจากการรับโปรตอน 3 ตัว และเทอมที่ได้จากการสูญเสียโปรตอนคือ $[\text{OH}^-]$ เพียงเทอมเดียว ดังนั้นสมการโปรตอนสมดุลคือ

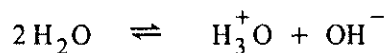
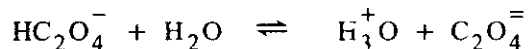
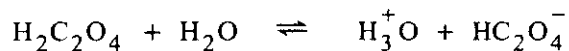
$$[\text{H}_3^+\text{O}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-]$$

3) ปฏิกริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



$$\therefore \text{PBE คือ } [\text{H}_3^+\text{O}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

4) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดในสารละลายคือ

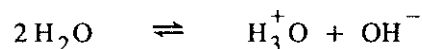


∴ PBE คือ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$

ถ้าพิจารณาสมการ PBE ของสารละลาย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ นี้พบว่าจะเหมือนกับสมการ CBE

ตัวอย่างที่ 1.12 จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายผสมของ NH_3 กับ NH_4Cl

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายทั้งหมด คือ



∴ PBE คือ $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$

กิจกรรมที่ 1.8

จงสร้างสมการ มวลสมดุล ประจุสมดุล และโปรตอนสมดุลของสารละลายผสมของ $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ และ $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

6. วิธีการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด (Shortcut method for solving equation)

ในการคำนวณเกี่ยวกับสมดุลทางเคมีต่าง ๆ เช่น ผลคูณการละลาย (Solubility product), ค่าคงที่ของสมดุลกรด-เบส (acid-base equilibrium constant), ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex formation constant) หรือสมการทางเคมีทั่วไป เมื่อคำนวณถึงขั้นสุดท้ายจะได้สมการทางพีชคณิตในรูปแบบต่าง ๆ บางสมการ ถ้าคำนวณหาคำตอบโดยวิธีตรง จะทำให้การคำนวณยุ่งยากและเสียเวลาโดยไม่จำเป็น จะมีวิธีลัดที่ทำให้การคำนวณง่ายขึ้น และคำตอบไม่ผิดพลาดไปจากความเป็นจริงมากนัก 3 วิธี คือ

6.1 วิธีการตัดค่าที่น้อยทิ้ง (Method of neglecting small quantity)

วิธีการนี้เป็นการตัดเทอมที่มีค่าน้อยมาก ๆ ทิ้งไปเพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นดังตัวอย่าง ถ้าสมการที่ต้องการแก้ อยู่ในรูป

$$X^2 (X + a) = K \quad \dots\dots\dots(1.44)$$

หรือ
$$X (X + a)^2 = K \quad \dots\dots\dots(1.45)$$

เมื่อพิจารณาได้แล้วว่าเทอมไหนมีค่าน้อยมากให้ตัดเทอมนั้นทิ้ง แล้วค่อยดำเนินการคำนวณหาผล

กรณีที่ 1 ถ้า $a \gg X$ ในสมการ (1.44) ให้ตัดค่า X ในวงเล็บทิ้งได้

$$X^2 (\cancel{X} + a) = K$$

$$X^2 a = K$$

$$X = \sqrt{\frac{K}{a}}$$

ในสมการที่ 1.45 จะได้

$$X (\cancel{X} + a)^2 = K$$

$$X (a)^2 = K$$

$$X = \frac{K}{a^2}$$

กรณีที่ 2 ถ้า $X \gg a$ ในสมการ (1.44) ให้ตัดค่า a ในวงเล็บทิ้งได้

$$\begin{aligned} X^2 (X + a) &= K \\ X^3 &= K \\ X &= \sqrt[3]{K} \end{aligned}$$

ในสมการที่ (1.45) จะได้

$$\begin{aligned} X (X + a)^2 &= K \\ X(X)^2 &= K \\ X &= \sqrt[3]{K} \end{aligned}$$

ในการคำนวณเมื่อได้คำตอบแล้ว ควรนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับ ในกรณีที่ 1 X ที่หาได้เมื่อเทียบกับ a แล้วต้องน้อยกว่ากันมากจริง และในกรณีที่ 2 X ที่หาได้เมื่อเทียบกับ a แล้วต้องมากกว่ากันมากจริง ผลที่ได้ไม่ควรขัดแย้งกับสมมติฐานที่ใช้

ตัวอย่างที่ 1.13 จงแก้สมการหาค่า X

$$\frac{X(0.0100 + X)}{(0.0100 - X)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ ถ้าใช้สมมติฐานกรณีที่ 1 $a \gg X$ ดังนั้น X ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned} X \frac{0.0100}{0.0100} &= 1.8 \times 10^{-5} \\ X &= 1.8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบกับค่า X กับ 0.0100 จะเห็นว่าค่า X น้อยกว่ามากจริง ดังนั้นคำตอบที่ได้ถือว่าใช้ได้

ถ้าลองใช้สมมติฐานกรณีที่ 2

$a \ll X$ ดังนั้น a ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned} X \left[\frac{+X}{-X} \right] &= 1.8 \times 10^{-5} \\ X &= -1.8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าค่า X ไม่ได้มากกว่าค่า a เพราะฉะนั้นการใช้สมมติฐานนี้ไม่ถูกต้อง ต้องใช้
ในกรณีที่ 1

6.2 วิธีการประมาณอย่างต่อเนื่อง (Method of Successive Approximation)

ในกรณีที่ใช้วิธีที่ 1 (วิธีการตัดค่าที่น้อยทิ้ง) แล้วปรากฏว่าคำตอบที่ได้ X ไม่ได้ต่าง
จาก a มากนัก คำตอบที่ได้ก็จะเป็นค่าประมาณไม่ถูกต้อง เราสามารถหาคำตอบให้ถูกต้องได้
โดยทำการประมาณอย่างต่อเนื่อง ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 1.14 จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของ X ซึ่งไม่เป็นค่าลบจากสมการ

$$X \frac{(0.0100 + X)}{(0.0100 - X)} = 0.00050$$

วิธีทำ การประมาณครั้งที่ 1 (first approximation) $0.0100 \gg X_1$ X_1 ในวงเล็บตัดทิ้งได้

$$X_1 \frac{(0.0100)}{(0.0100)} = 0.00050$$

$$X_1 = 0.00050$$

จะเห็นว่า $0.0100 > X_1 (= 0.00050)$ จริงแต่ไม่ได้มากกว่ามาก ๆ ดังนั้นคำตอบ X_1 จึง
เป็นค่าประมาณ ต้องหาคำตอบที่ถูกต้องต่อไปอีก

การประมาณครั้งที่ 2 (Second approximation) แทนค่า X_1 ลงในสมการ

$$X_2 \frac{(0.0100 + 0.00050)}{(0.0100 - 0.00050)} = 0.00050$$

$$X_2 = 0.000448$$

การประมาณครั้งที่ 3 (Third approximation)

$$X_3 \frac{(0.0100 + 0.000448)}{(0.0100 - 0.000448)} = 0.00050$$

$$X_3 = 0.00045$$

การประมาณครั้งที่ 4 (Fourth approximation)

$$X_4 \frac{(0.0100 + 0.00045)}{(0.0100 - 0.00047)} = 0.0005$$

$$X_4 = 0.00045$$

จะได้ $X_3 = X_4$ แสดงว่าคำตอบที่ถูกต้องของ X คือ

$$X = 0.00045$$

*ตัวอย่างที่ 1.15 จงคำนวณหาการละลายของ Ag_2CrO_4 ในสารละลาย $0.00030 \text{ F } \text{K}_2\text{CrO}_4$ ที่ 25°C (กำหนดให้ $K_{\text{sp}}\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.29 \times 10^{-12}$)

วิธีทำ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{=}$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{=}] = 1.29 \times 10^{-12}$$

ให้ S = การละลายเป็นโมลาร์ของ Ag_2CrO_4 ใน $0.00030 \text{ M } \text{K}_2\text{CrO}_4$

$$[\text{Ag}^+] = 2S$$

$$[\text{CrO}_4^{=}] = S + 0.00030$$

$$(2S)^2 (S + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

การประมาณครั้งที่ 1 $0.00030 \gg S$

$$(2S_1)^2 (0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_1 = 0.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

จะเห็นว่า $0.00030 > S_1$ ไม่มากนัก จึงต้องทำการประมาณครั้งที่ 2

การประมาณครั้งที่ 2 แทนค่า $S = 0.33 \times 10^{-4}$

$$(2S_2)^2 (0.33 \times 10^{-4} + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_2 = 0.31 \times 10^{-4}$$

ประมาณค่าครั้งที่ 3 แทนค่า $S = 0.31 \times 10^{-4}$

$$(2S_3)^2 (0.31 \times 10^{-4} + 0.00030) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$S_3 = 0.31 \times 10^{-4}$$

$$S_2 = S_3$$

∴ การละลายเป็นโมลาร์ของ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 0.31 \times 10^{-4} \text{ M}$

6.3 วิธีพยายามแก้ข้อผิดพลาด (Trial and error method)

บางกรณีการใช้วิธีการของการประมาณอย่างต่อเนื่องอาจไม่สะดวก สามารถใช้วิธี พยายามแก้ข้อผิดพลาดแทนได้ ทำได้โดยทำให้สมการมีค่าเท่ากับศูนย์

$$f(X) = 0$$

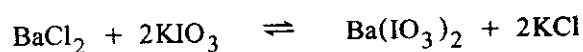
แล้วทดลองแทนค่า X ต่าง ๆ ลงในสมการ จนได้สมการมีค่าเท่ากับ 0 ค่า X นั้นคือคำตอบ

*ตัวอย่างที่ 1.16 จงคำนวณหาการละลายของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลายที่เกิดจากการผสมกันของ 100 ลบ.ซม. 0.014 F BaCl_2 กับ 100 ลบ.ซม. 0.030 F KIO_3

วิธีทำ no.mmole $\text{BaCl}_2 = 100 \times 0.014 = 1.4$ มิลลิโมล

no.mmole $\text{KIO}_3 = 100 \times 0.03 = 3$ มิลลิโมล

เมื่อนำ BaCl_2 ผสมกับ KIO_3 จะเกิด $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$



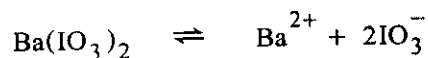
แสดงว่าในสารละลายผสมจะมี KIO_3 อยู่มากเกินไป

$$\text{KIO}_3 \text{ เหลืออยู่อีก} = 3.00 - (2 \times 1.4)$$

$$= 0.2 \text{ มิลลิโมล}$$

เมื่อนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันจะมีปริมาตรรวม = 200 ลบ.ซม.

$$[\text{KIO}_3] = \frac{0.2}{200} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ F}$$



สมมติให้ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ แยกตัวได้ = X F

$$[\text{Ba}^{2+}] = X$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2X$$

แต่มี KIO_3 เหลืออยู่อีก = 1.0×10^{-3}

$$\therefore [\text{IO}_3^-] \text{ ทั้งหมด} = 2X + 1.0 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$X(2X + 1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ถ้าคำนวณโดยใช้วิธีที่ 1 ให้ $X \lll 1.0 \times 10^{-3}$

ดังนั้นค่า $2X$ ตัดทิ้งได้

$$X(1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$X = 1.57 \times 10^{-3}$$

เมื่อเปรียบเทียบค่า X กับค่า 1.0×10^{-3} จะพบว่าไม่ได้น้อยกว่ากันจริง ดังนั้นจะใช้วิธีนี้ในการแก้สมการไม่ได้ เราสามารถใช้วิธีการพยายามแก้ข้อผิดพลาดได้ดังนี้

จากสมการ

$$X(2X + 1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$\therefore X(2X + 1.0 \times 10^{-3})^2 - 1.57 \times 10^{-9} = 0$$

$$\text{สมมติให้ } X = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$9 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = 7.4 \times 10^{-9}$$

ซึ่งไม่เท่ากับ 0 แสดงว่า $X \neq 1.0 \times 10^{-3}$

$$\text{สมมติให้ } X = 0.5 \times 10^{-3}$$

$$2 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = 0.4 \times 10^{-9}$$

แสดงว่า $X \neq 0.5 \times 10^{-3}$

$$\text{สมมติให้ } X = 0.4 \times 10^{-3}$$

$$1.3 \times 10^{-9} - 1.57 \times 10^{-9} = -0.3 \times 10^{-9}$$

ค่า X ที่ได้มีน้อยกว่า 0 แสดงว่า X จะอยู่ระหว่าง $0.4 \times 10^{-3} - 0.5 \times 10^{-3}$

ให้ลองพยายามแทนค่า X ระหว่าง 2 คำนี้อาจพบว่า

$$X = 0.44 \times 10^{-3}$$

กิจกรรมที่ 1.9

จงยกตัวอย่างสมการของการคำนวณที่สามารถใช้วิธีการปัดค่าที่น้อยทิ้งเพื่อทำให้การคำนวณง่ายขึ้น 2 สมการ

* จากตัวอย่าง 1.15 และ 1.16 ต้องทำความเข้าใจเกี่ยวกับเรื่องการละลายของตะกอนในบทที่ 3 ด้วย จึงจะทำให้เข้าใจโจทย์และการคำนวณของตัวอย่างได้ดี

แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 1

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative) และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative) มีความหมายอย่างไรในทางเคมีวิเคราะห์
2. ทำไมการศึกษาเทคนิควิธีการแยก (Separation) จึงจัดเป็นแขนงหนึ่งของเคมีวิเคราะห์
3. การวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาดประมาณ 1 มิลลิกรัม ควรจัดเป็นวิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า Macro method หรือ Micromethod
4. ตามความคิดของท่าน การตัดสินใจเลือกวิธีการวิเคราะห์ ควรพิจารณาจากเหตุผลใดบ้าง
5. สภาวะสมดุลทางเคมี มีความหมายอย่างไร
6. ความเข้มข้นโมลาร์ (Molar concentration) แตกต่างจากแอกติวิตี (activity) อย่างไร
7. กฎของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) กล่าวไว้ว่าอย่างไร
8. ค่าคงที่ของสมดุลเป็นค่าคงที่ ที่ขึ้นอยู่กับอะไรบ้าง
9. สมการมวลสมดุล ประจุสมดุล และโปรตอนสมดุล แต่ละสมการมีความหมายอย่างไร
10. ท่านเคยทราบวิธีการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัด หรือไม่ ให้ยกตัวอย่างตามที่ทราบ

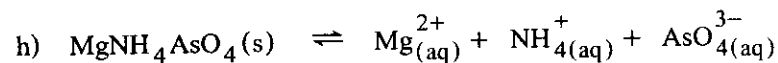
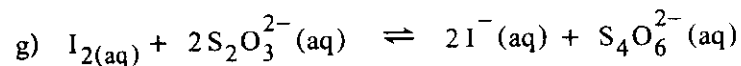
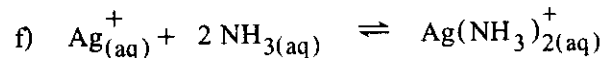
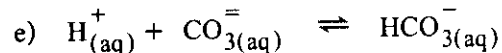
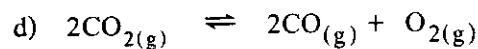
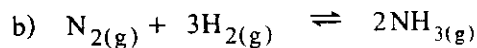
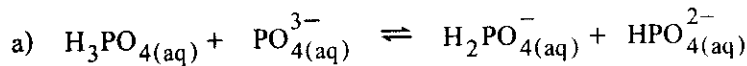
เฉลยแบบทดสอบ

1. คำตอบอยู่ในหน้า 15
2. เพราะก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ทางคุณภาพหรือปริมาณได้นั้น ตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ต้องบริสุทธิ์ ปราศจากมลทินรบกวน ดังนั้นจึงต้องศึกษาเทคนิควิธีการแยกสารให้บริสุทธิ์
3. Micro method
4. คำตอบอยู่ในหน้า 21
5. คำตอบอยู่ในหน้า 24
6. คำตอบอยู่ในหน้า 25
7. คำตอบอยู่ในหน้า 33

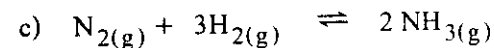
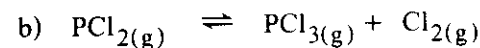
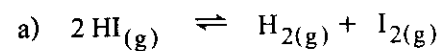
8. ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิต่ำ และชนิดของตัวทำละลาย แต่ถ้าพูดถึงสิ่งที่มีผลต่อสมมูลของปฏิกิริยา จะมีความหมายตามข้อ 4.2 หน้า 33
9. คำตอบอยู่ในหน้า 45 – 52
10. คำตอบอยู่ในหน้า 53 – 59

แบบฝึกหัด

1. เคมีวิเคราะห์คืออะไร ?
2. ทำไมการศึกษาวิธีการแยก (Separation) จึงเป็นส่วนหนึ่งของสาขาเคมีวิเคราะห์
3. Wet method หรือ Classical method คือวิธีอะไร ?
4. การวิเคราะห์สารตัวอย่างควรมีขั้นตอนอย่างไร ?
5. สมดุลใดนามากคืออะไร ?
6. จงกล่าวถึงแนวคิดเกี่ยวกับแอคติวิตี
7. จงอธิบายวิธีการสร้างสมการ มวลสมดุล ประจุสมดุล และโปรตอนสมดุล พร้อมยกตัวอย่าง
8. วิธีการแก้สมการเพื่อให้ได้คำตอบโดยวิธีลัดมีกี่วิธี แต่ละวิธีมีหลักการดำเนินการอย่างไร ?
9. จงเขียนค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



10. ปฏิกิริยาต่อไปนี้ปฏิกิริยาของแก๊ส



จงอธิบายว่าสมดุลของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางใดเมื่อ

I) ปริมาตรของระบบลดลง และ II) ความดันทั้งหมดของระบบลดลง

11. ถ้าปฏิกิริยา $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ถึงสมดุล

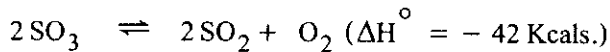
จงทำนายว่าจะมีผลเกิดขึ้นอย่างไรต่อความเข้มข้นของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ เมื่อ

a) เติมของแข็ง AgNO_3 ลงไปในสารละลาย

b) เติมแก๊ส NH_3 ซึ่งจะก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ กับเงินไอออน

c) เติมของแข็ง NaI ลงไปในสารละลาย ซึ่งจะก่อให้เกิดตะกอน AgI

12. พิจารณาระบบต่อไปนี้เมื่ออยู่ในสมดุล



a) จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม O_2 ให้แก่ระบบ

b) จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม SO_3 ให้แก่ระบบ

c) จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่ม SO_2 ให้แก่ระบบ

d) จะเกิดผลอย่างไรถ้าเพิ่มความดันให้แก่ระบบ

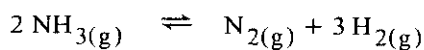
e) จะเกิดผลอย่างไรถ้าลดอุณหภูมิของระบบ

13. ที่อุณหภูมิ 0°C ZnSO_4 ละลายได้ 4.2 กรัม ในน้ำ 100 กรัม และที่อุณหภูมิ 100°C ZnSO_4 ละลายได้ 81 กรัม ในน้ำ 100 กรัม แสดงว่าการละลายของ ZnSO_4 ในน้ำจะคายความร้อนหรือดูดความร้อน

14. การละลายของ CdSO_4 ในน้ำที่ 0°C มีค่ามากกว่าการละลายที่ 100°C แสดงว่าการละลายของ CdSO_4 ในน้ำเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนหรือดูดความร้อน

15. สารละลายชนิดหนึ่งเตรียมโดยใช้ 0.01 โมล ของ NaHSO_4 ที่เป็นของแข็งและ 0.01 โมล ของ Na_2SO_4 เป็นของแข็งทำเป็นสารละลายด้วย 1.0×10^{-3} M HCl จำนวน 1 ลิ.ค.ม. ที่สมดุลความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนจะมากกว่าหรือน้อยกว่า 1.0×10^{-3} M สำหรับปฏิกิริยา $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ มีค่า $K = 1.20 \times 10^{-2}$

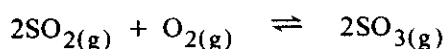
16. ที่สมดุลของสารผสมที่ 377°C สำหรับปฏิกิริยา



พบว่าในปริมาตร 1 ลบ.คม. ประกอบด้วย 0.0100 โมลของ NH_3 0.100 โมลของ N_2 และ 0.162 โมลของ H_2 จงคำนวณหาค่าคงที่ของสมดุลโดยใช้ความเข้มข้นโมลาร์ของปฏิกิริยานี้

ตอบ 4.25

17. ในปฏิกิริยาของแก๊สที่เกิดขึ้นดังนี้



ค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์มีค่าเท่ากับ 5,800 ที่ 600°C ถ้านำ 0.150 โมลของ SO_2 และ 6.00 โมลของ O_2 มาผสมกันในภาชนะที่มีปริมาตร 6 ลบ.คม.

จงหาความเข้มข้นของ SO_3 ที่สมดุล

ตอบ 0.0247 M

18. ถ้าความเข้มข้นที่สมดุลของ SO_3 และ SO_2 มีค่าเท่ากันในปฏิกิริยาของข้อ 17 ดังนั้นจะมีความเข้มข้นของ O_2 เท่าไร

ตอบ 1.72×10^{-4} M

19. ถ้าปฏิกิริยา $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ มีค่าคงที่ของสมดุลเป็น 0.0510 ที่ 320°K .

จงคำนวณหาว่าจะมี NO_2 กี่กรัมในสมดุลที่มี 10.0 กรัมของ N_2O_4 ในปริมาตร 5.00 ลบ.คม

ตอบ 7.65 กรัม

20. สมดุลของปฏิกิริยา $2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$ มีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-13} ที่ 1000°C .

จงหาว่าในภาชนะที่มีปริมาตร 2 ลบ.คม. และมี H_2 1.000 โมล, F_2 1.00 โมลที่สมดุลจะมี HF อยู่กี่โมล

ตอบ 3.16×10^{-7}

21. จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (mean activity coefficient) ของสารละลายของเกลือต่อไปนี้

a) 0.0500 F LiCl ตอบ 0.825

b) 0.001667 F $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ตอบ 0.747

c) 0.005000 F $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ตอบ 0.462

d) 0.03333 F K_2HPO_4 ตอบ 0.587

e) 6.677×10^{-5} F $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ตอบ 0.813

22. จงคำนวณหาค่าความแรงของไอออน ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.05 M KNO_3

b) สารละลายผสมของ 0.05 M KMnO_4 และ 0.01 M NaNO_3

- c) สารละลายผสมของ 0.02 M MgCl_2 , 0.01 M NaCl และ 0.03 M ZnSO_4
 d) 0.01 M H_2SO_4
 e) 0.01 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 f) 0.01 M CH_3COOH
23. จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของโซเดียมไอออนในสารละลายต่อไปนี้
- a) 0.01 M NaCl
 b) สารผสมของ 0.01 M NaCl และ 0.03 M NaNO_3
 c) สารละลายผสมของ 0.05 M NaClO_4 และ 0.03 M HCl
24. จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (f_{\pm}) ของ 0.200 F CaCl_2 ตอบ 0.161
25. โดยการใช้สมการที่ 1.6, 1.7, 1.8 และตารางที่ 1.2 จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ย (f_{\pm}) ของเกลือที่ละลายในสารละลายต่อไปนี้
- a) 0.0250 F CaI_2 ในน้ำ ตอบ 0.630
 b) 0.00100 F BaCl_2 ในสารละลาย 0.0300 F KNO_3 ตอบ 0.708
 c) 0.0050 F AlCl_3 ในสารละลาย 0.0100 F NaNO_3 ตอบ 0.603
 d) 0.0150 F NaHCO_3 ในน้ำ ตอบ 0.884
 e) 0.0300 F K_2CrO_4 ในสารละลายผสมของ 0.100 F NaOH และ 0.200 F LiClO_3
ตอบ 0.242
26. จงสร้างสมการประจุสมดุล และมวลสมดุลของสารละลายต่อไปนี้
- | | | |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| a) H_2CO_3 | d) Ag_2S | g) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ |
| b) Na_2HPO_4 | e) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | h) NaHCO_3 |
| c) H_2S | f) NH_4Cl | i) K_2CrO_4 |
27. จงสร้างสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายต่อไปนี้
- | | | |
|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| a) H_2S | d) NH_3 | g) H_2CO_3 |
| b) H_2SO_4 | e) NH_4Cl | h) HCOOH |
| c) Na_2HPO_4 | f) $\text{CH}_3\text{COONH}_3$ | i) KCN |