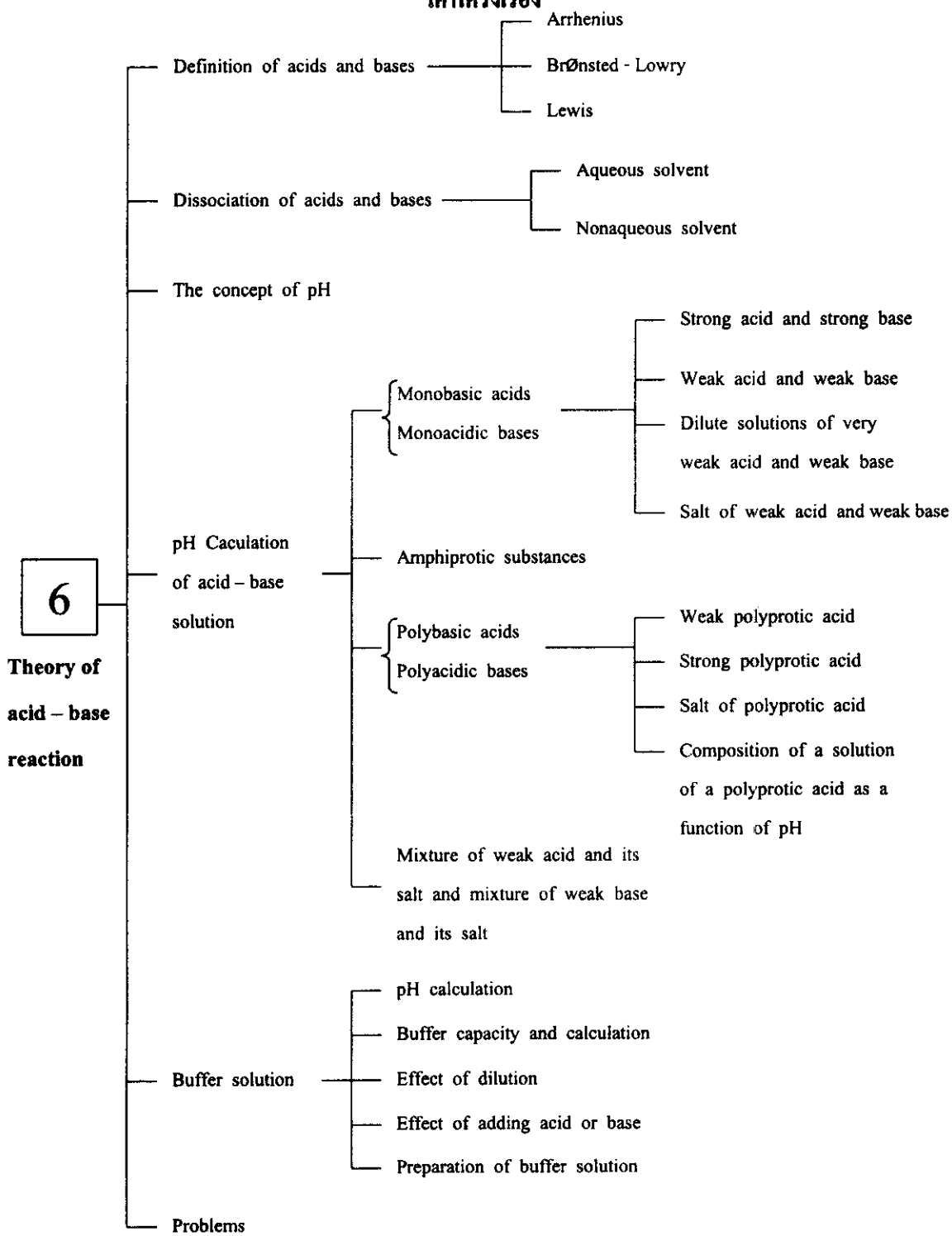
บทที่ 6

ทฤษฎีของปฏิกิริยากรด – เบส

Theory of Acid – Base Reaction

เค้าโครงเรื่อง



สาระสำคัญ

มีหลายทฤษฎีที่ใช้ในการให้นิยามความหมายของกรด – เบส ซึ่งแต่ละทฤษฎีจะทำให้เข้าใจ คุณสมบัติของกรด – เบสได้แตกต่างกัน สารประกอบที่จัดเป็นกรด – เบส เมื่อนำมาเตรียมเป็นสารละลายไม่ว่าจะเป็นสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous solution) หรือสารละลายที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (nonaqueous solution) จะมีสมดุลเกิดขึ้น ค่าคงที่ของสมดุลเป็นค่าคงที่ของกรด – เบสชนิดหนึ่ง ๆ ซึ่งจะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับชนิดของกรด – เบสนั้น ๆ (ดูค่าคงที่ของสมดุลของกรด, และค่าคงที่ของสมดุลของเบส, ได้จากตารางภาคผนวกที่ 5, 6) กรด – เบสสามารถจัดแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. monobasic acids และ monoacidic bases
2. polybasic acids และ polyacidic bases

กรด – เบส ทั้งสองชนิดนี้ยังประกอบด้วย กรด – เบสอีกหลายชนิด ตามทฤษฎีต่าง ๆ ที่ได้นิยามไว้ เทอมที่ใช้อธิบายสภาพของความเป็นกรด – เบสของสารละลายได้ดีคือค่า pH ของสารละลาย ตามทฤษฎีสามารถคำนวณหาค่า pH ของสารละลาย กรด – เบสชนิดต่าง ๆ และคำนวณหาความเข้มข้นของกรด – เบสแต่ละสปีชีส์ที่มีอยู่ในสารละลาย สารละลายผสมของคู่กรด – เบสมีคุณสมบัติไม่เปลี่ยนแปลง pH เมื่อมีการเติมกรดหรือเบสจำนวนหนึ่งเรียกว่า สารละลายบัฟเฟอร์ การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ และการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ให้ได้ pH ตามต้องการเป็นอีกหัวข้อหนึ่งที่นักศึกษาต้องทำความเข้าใจให้ลึกซึ้ง

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้ว ควรทราบ

1. กรด – เบส คืออะไร และสามารถอธิบายคุณสมบัติของกรด – เบส ตามทฤษฎีต่าง ๆ ได้
2. สารละลายกรด – เบสในสารละลายของน้ำ กับในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำ มีความแตกต่างกันอย่างไร
3. pH และ pOH ของสารละลายคืออะไร
4. วิธีการคำนวณ pH และ pOH ของสารละลายกรด – เบสชนิดต่าง ๆ

5. วิธีการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ในเทอมของเศษส่วนของความเข้มข้นในสารละลายกรด – เบสกับ pH

6. สารละลายบัฟเฟอร์ คืออะไร

7. ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ คืออะไร และขึ้นอยู่กับอะไร

8. วิธีการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ ให้ได้ pH และความจุตามต้องการ

แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 6

1. กรด – เบส คืออะไร

.....

.....

2. สมดุลของกรด – เบส ที่ละลายน้ำมีค่าอย่างไร

.....

.....

3. คู่ กรด – เบส (conjugate acid – base pair) หมายถึงอะไร

.....

.....

4. จงยกตัวอย่างตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำมา 2 ชนิด

.....

.....

5. pH และ pOH หมายถึงอะไร

.....

.....

6. กรดแก่ เบสแก่ ต่างจากกรดอ่อน เบสอ่อน อย่างไร

.....

.....

7. สารละลาย 0.01 M HCl มี pH เท่ากับเท่าไร

.....

.....

8. สารละลายกรด HA เข้มข้น 0.05 M $K_a = 1 \times 10^{-5}$ มีค่า pH เท่าไร

.....

.....

9. สารละลายเกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส

.....

.....

10. จงเขียนปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของเกลือ NaCN

.....

.....

11. สารละลายกรดไดโปรติก (H_2A) ที่มี $K_{a_1} >> K_{a_2}$ สามารถพิจารณาได้ว่า $[A^{=}]$ มีค่าเท่ากับเท่าไร

.....

.....

12. เมื่อเศษส่วนของความเข้มข้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ของกรด H_2M มีค่าดังนี้

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HM^{-}]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{=}]}{C_T}$$

แสดงว่า $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2$ มีค่าเท่ากับเท่าไร

.....

.....

13. ถ้าเติมเกลือ NaOAc ลงในสารละลาย HOAc จะมีผลทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นหรือลดลง

.....

.....

14. จงบอกความหมายของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) และบัฟเฟอร์คาพาซิตี (Buffer capacity)

.....

.....

15. สารละลายบัฟเฟอร์ประเภทใดที่มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด

.....

.....

16. การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ในช่วง $pK_a \pm 1$ แสดงว่าอัตราส่วนของ $\frac{[acid]}{[salt]}$ มีค่าอยู่ช่วงใด

.....

.....

17. สารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมจาก 0.100 M NH_3 จำนวน 250 ลบ.ซม. ผสมกับ 0.050 M NH_4Cl จำนวน 250 ลบ.ซม. จะได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH เท่ากับเท่าไร ($K_b = 1.86 \times 10^{-5}$)

.....

.....

ทฤษฎีของปฏิกิริยา กรด – เบส

Theory of Acid – Base Reaction

1. นิยามของกรด – เบส (Definition of acids and bases)

ทฤษฎีที่อธิบายเกี่ยวกับคุณสมบัติของกรดและเบสมีอยู่หลายทฤษฎี บางทฤษฎีสามารถอธิบายคุณสมบัติของกรด – เบสได้เฉพาะกรดเบสที่ละลายน้ำ (aqueous solution) บางทฤษฎีสามารถอธิบายได้ทั้งกรดเบสที่ละลายในน้ำ และละลายในตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำ (nonaqueous solution) ในสมัยแรกที่นักวิทยาศาสตร์เริ่มรู้จักกรดและเบส ได้จัดคุณสมบัติของกรดและเบสไว้ดังนี้ สารที่เป็นกรดคือสารที่มีรสเปรี้ยว สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น สังกะสีแล้วให้แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ทำปฏิกิริยากับเกลือคาร์บอเนตให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ เบสหรือด่างคือสารที่มีรสฝาดลื่นคล้ายสบู่ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือกับน้ำ และสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ได้เช่นกัน ต่อมาได้มีนักวิทยาศาสตร์อีกหลายท่านได้ตั้งทฤษฎีเกี่ยวกับกรดและเบสไว้ต่าง ๆ กันดังนี้

ลาวัวสิเอร์ (Antoine Laurent Lavoisier, ค.ศ. 1743 – 1794) นักเคมีชาวฝรั่งเศสเป็นคนแรกที่ให้นิยามคำว่ากรดไว้ใน ค.ศ. 1777 โดยเสนอว่ากรดคือสารประกอบที่มีออกซิเจน เพราะออกซิเจนเป็นสารสำคัญในการสันดาป เมื่อธาตุเกิดการสันดาปกับออกซิเจนแล้ว นำสารที่ได้มาละลายน้ำ จะมีฤทธิ์เป็นกรด เช่น C ให้ CO_2, P ให้ P_4O_6, S ให้ SO_2 เมื่อละลายน้ำแล้วให้ H_2CO_3, H_3PO_4 และ H_2SO_4

ในปี ค.ศ. 1808 เซอร์ฮัมฟรีย์ เดวี (Sir Humphry Davy, ค.ศ. 1778 – 1829) นักเคมีชาวอังกฤษได้สาธิตให้เห็นว่า H_2 รวมตัวกับ Cl_2 ได้แก๊ส HCl เมื่อละลายน้ำจะได้กรดทั้ง ๆ ที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ด้วยเลย จึงสามารถสรุปได้ว่า กรดได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจนและเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป

ทฤษฎีที่ถูกนำมาใช้ในการอธิบายความหมายของกรด – เบสและครอบคลุมปฏิกิริยาทางเคมี ได้ดีกว่า คือ

1.1. ทฤษฎีของอาร์เรเนียส (Arrhenius)

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

กรด ได้แก่สารประกอบที่มีไฮโดรเจนเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

(1) กรดแก่ ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ ได้มาก ตัวอย่างเช่น

$$HCl_{(aq)} = H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad \text{..... (6.1)}$$

(2) กรดอ่อน ได้แก่กรดที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ ได้น้อย ตัวอย่างเช่น

$$CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad \text{..... (6.2)}$$

เบส ได้แก่สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

(1) เบสแก่ ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้ OH^- ได้มาก ตัวอย่างเช่น

$$Na(OH)_{(aq)} = Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad \text{..... (6.3)}$$

(2) เบสอ่อน ได้แก่เบสที่ละลายน้ำแล้วให้ OH^- ได้น้อย ตัวอย่างเช่น

$$Mg(OH)_{2(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} \quad \text{..... (6.4)}$$

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

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = H_2O \quad \text{..... (6.5)}$$

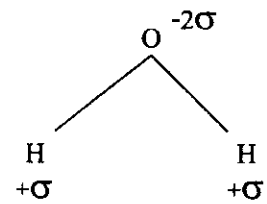
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \quad \text{..... (6.6)}$$

ทฤษฎีของอาร์เรเนียสเป็นทฤษฎีที่นำมาใช้อยู่บ้างแต่ไม่ค่อยนิยมมากนักเพราะมีปัญหาอยู่หลายประการ ดังนี้

1) สารที่เป็นกรดหรือเบสตามทฤษฎีนี้จะต้องละลายน้ำ มีกรดและเบสเป็นจำนวนมากที่ไม่ละลายน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายอื่น ๆ ที่ไม่ใช่น้ำ ไม่อาจจัดได้ว่าสารนั้นเป็นกรดหรือเบส

2) สารบางตัว เช่น $NH_{3(g)}$, Na_2CO_3 ไม่มีหมู่ OH^- อยู่ในสูตรโมเลกุล แต่เมื่อละลายน้ำแล้วให้หมู่ OH^- จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่กว้างขวางพอที่จะครอบคลุมสารต่าง ๆ ได้ทั้งหมด

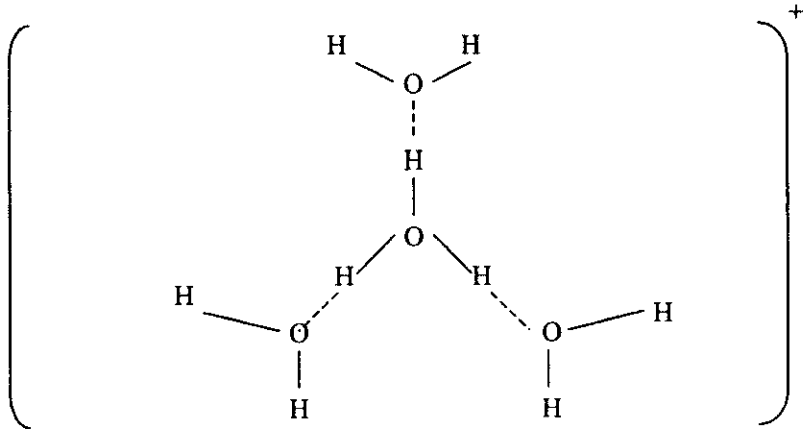
3) กรดเมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวให้ $H^+_{(aq)}$ ซึ่ง H^+ ก็คือนิวเคลียสของอะตอมไฮโดรเจนหรือคือโปรตอนนั่นเอง เนื่องจากน้ำเป็นโมเลกุลที่เป็นโพลาร์โมเลกุล ไอออนต่าง ๆ ที่อยู่ในน้ำจึงมีน้ำล้อมรอบเสมอ เรียกว่าไฮเดรตไอออน (hydrated ion) จำนวนโมเลกุลที่น้ำล้อมรอบไอออนต่าง ๆ มีจำนวนไม่เท่ากันแล้วแต่ชนิดของไอออนประมาณ 4 หรือ 6 โมเลกุล



โพลาร์โมเลกุลของ H_2O

โปรตอน (H^+) มีประจุและมีขนาดเล็กรัศมีเพียง 10^{-13} เซนติเมตร ดังนั้น H^+ ไม่สามารถอยู่ได้โดยอิสระจึงรวมกับโมเลกุลของน้ำเป็น H_3^+O (ไฮโดรเนียมไอออน หรือไฮดรอกโซเนียมไอออน) ซึ่งเสถียรกว่า และ H_3^+O ก็จะมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบเพิ่มขึ้นอีกเป็น $H_9^+O_4$ แสดงว่า H^+ ไม่อยู่เป็นโปรตอนอิสระแน่นอน จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียสไม่สามารถครอบคลุมความหมายของ H^+ ที่แตกตัวออกมาจากกรดและอยู่ในน้ำในรูปของ H_3^+O ได้ การเขียน H^+ ในน้ำควรเขียนตามความจริง คือ $H_3^+O_{(aq)}$ แต่บางบทของหนังสือเล่มนี้หรือหนังสืออื่นบางเล่มยังคงใช้ $H^+_{(aq)}$ ทั้งนี้เพื่อง่ายแก่การทำสมการให้สมดุลในการเขียนปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามผู้ใช้ H^+ จะต้องเข้าใจดีว่าหมายถึง H_3^+O

โครงสร้างของไฮโดรเนียมไอออน ชนิด $H_9^+O_4$ มีลักษณะดังนี้



1.2 ทฤษฎีของเบรินสเตด – เลารี (Brønsted – Lowry)

เจ.เอ็น.เบรินสเตด ค.ศ. 1879 – 1947 นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก และ ที.เอ็ม.เลารี ค.ศ. 1878 – 1936 นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านต่างได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสขึ้นใหม่ โดยมีหลักเกณฑ์ที่เหมือนกันดังนี้

กรดคือสารที่สามารถให้โปรตอนได้

$$acid_1 \rightarrow H^+ + base_1 \qquad \text{.....(6.7)}$$

เบสคือสารที่สามารถรับโปรตอนได้

$$base_2 + H^+ \rightarrow acid_2 \qquad \text{.....(6.8)}$$

เมื่อรวมสมการทั้ง 2 สมการข้างต้นจะได้สมการทั่ว ๆ ไปของปฏิกิริยาระหว่าง $acid_1$ กับ $base_2$ ดังนี้

$$acid_1 + base_2 \rightarrow acid_2 + base_1 \qquad \text{.....(6.9)}$$

ผลที่ได้ (product) จะมีความเป็นกรดและเบสอ่อนกว่ากรดและเบสเริ่มต้นที่ทำปฏิกิริยากัน

ตัวอย่างเช่น $HCl + H_2O = H_3^+O + Cl^-$ .....(6.10)

$acid_1 \quad base_2 \quad acid_2 \quad base_1$

$CO_3^{=} + H_2O = OH^- + HCO_3^-$ .....(6.11)

$base_1 \quad acid_2 \quad base_2 \quad acid_1$

สำหรับกรดและเบสที่ต่างกันที่จำนวนโปรตอน (H^+) เรียกกรดและเบสนั้นว่า **คู่กรด – เบส** (conjugate pair) เช่น

Cl^- เป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด HCl

HCO_3^- เป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส $CO_3^=$

จาก (6.10) H_3^+O เป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส H_2O

จาก (6.11) OH^- เป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด H_2O

จะเห็นได้ว่าน้ำอาจเป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอน สารที่เป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอนนี้เรียกว่าสารแอมฟิโพรติก (Amphiprotic substance)

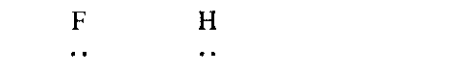
คำนิยามกรดและเบสตามทฤษฎีของเบรินสเตด – เลารีใช้ได้อย่างกว้างขวางกว่าทฤษฎีของอาร์เรเนียส แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดคือ สามารถใช้ได้กับสารที่ให้และรับโปรตอนได้เท่านั้น

ตัวอย่าง คู่กรด – เบส

กรด (acid)	**คู่เบส (conjugate base)**
HCN	CN^-
HCl	Cl^-
CH_3COOH	CH_3COO^-
NH_4^+	NH_3
H_2CO_3	HCO_3^-
HCO_3^-	$CO_3^=$
HNO_3	NO_3^-

1.3 ทฤษฎีของลิววิส (Lewis, ค.ศ. 1875 – 1946) นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันได้เสนอทฤษฎีของกรดและเบสในปี ค.ศ. 1923 โดยให้นิยามว่ากรดได้แก่สารที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอน (electron pair) และเบสคือสารที่สามารถให้คู่ของอิเล็กตรอนได้ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ ตัวอย่างเช่น

$$BF_3 + F^- \rightleftharpoons BF_4^- \qquad \text{.....(6.12)}$$



กรด เบส .....(6.13)

$$BF_3 + NH_3 \rightleftharpoons BF_3(NH_3) \qquad \text{.....(6.14)}$$

กรด เบส .....(6.15)

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+_{2(aq)} \qquad \text{.....(6.16)}$$

กรด เบส

$$Cd^{2+}_{(aq)} + 4I^-_{(aq)} \rightleftharpoons CdI^{2-}_{4(aq)} \qquad \text{.....(6.17)}$$

กรด เบส

จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของลิววิสกว้างขวางกว่าทุกทฤษฎี จึงสามารถนำมาใช้กับสารต่าง ๆ เพิ่มขึ้นได้อีกมาก แต่การจำแนกว่าสารใดเป็นกรดหรือเบสนั้นจำเป็นที่ต้องทราบโครงสร้างทางอิเล็กตรอนของสารนั้น ๆ เสียก่อน ซึ่งต้องศึกษาอีกมาก

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

กิจกรรมที่ 6.1

จงสรุปความหมายของกรด – เบส ตามทฤษฎีต่าง ๆ ให้เข้าใจ

2. การแตกตัวของกรดและเบส (Dissociation of acids and bases)

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

ตัวทำละลายที่ใช้แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

2.1 ตัวทำละลายน้ำ (Aqueous solvent)

น้ำจัดเป็นตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติเป็นได้ทั้งกรดและเบส คือสามารถให้โปรตอนก็ได้รับโปรตอนก็ได้ ซึ่งเรียกตัวทำละลายชนิดนี้ว่า ตัวทำละลายแอมฟีโพรติก (amphiprotic solvent)

$\underline{\text{acid}_1}$		$\underline{\text{base}_2}$		$\underline{\text{acid}_2}$		$\underline{\text{base}_1}$
HA	+	H_2O		H_3^+O	+	A^-
H_2O	+	B		BH^+	+	OH^-

การแตกตัวของกรด – เบสในตัวทำละลายน้ำจึงจัดเป็นปฏิกิริยากรด – เบสด้วยเช่นกัน

น้ำบริสุทธิ์หรือตัวทำละลายแอมฟีโพรติกที่บริสุทธิ์ สามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นเอง (self dissociation) ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ออโตโปรโตโลซีส (Autoprotolysis)

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^-$$

ค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซีสของน้ำ โดยปกติเขียนเป็น K_w

$$K_w = a_{H_3^+O} \times a_{OH^-} \qquad \text{.....(6.18)}$$

ที่อุณหภูมิ 25°C น้ำบริสุทธิ์มีค่า $K_w = 1 \times 10^{-14}$ และ $a_{H_3^+O} = a_{OH^-} = 10^{-7}$

เมื่อนำกรดมาละลายในน้ำจะทำให้ $a_{H_3^+O}$ เพิ่มขึ้น และถ้านำเบสมาละลายน้ำ a_{OH^-} จะเพิ่มขึ้น เมื่อมี $a_{H_3^+O}$ เพิ่มขึ้นปริมาณ a_{OH^-} จะลดลง เพื่อทำให้ผลคูณระหว่าง $a_{H_3^+O}$ และ a_{OH^-} มีค่าคง

ที่เท่ากับ K_w ในทำนองเดียวกันถ้ามี a_{OH^-} เพิ่มขึ้น $a_{H_3^+O}$ ก็จะลดลงเพื่อให้ผลคูณยังคงมีค่าเท่ากับ K_w

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดหรือเบสไม่มากนัก เราสามารถใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอคติวิตีได้ เพราะค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 นั่นคือ

$$K_w = [H_3^+O][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \text{.....(6.19)}$$

กรดแก่หรือเบสแก่เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวได้หมด ดังนั้นความเข้มข้นของโมเลกุลที่ไม่ได้แตกตัวในสารละลายจะไม่มี จึงไม่มีสมดุลของการแตกตัวเกิดขึ้น การคำนวณ $[H_3^+O]$ หรือ $[OH^-]$ คำนวณจากปริมาณของกรด หรือเบสที่นำมาละลายน้ำ แต่ถ้าเป็นสารละลายของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่ไม่สามารถแตกตัวได้หมด จะเกิดสมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นดังนี้

กรด $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$ .....(6.20)

เบส $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ .....(6.21)

เมื่อการแตกตัวถึงสมดุล (equilibrium) ค่าคงที่ของสมดุลเรียกว่าค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant, K_d)

จาก (6.20) ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดมีสัญลักษณ์เป็น K_a

$$K_a = \frac{[H_3^+O][A^-]}{[HA]} \quad \text{.....(6.22)}$$

จาก (6.21) ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสมีสัญลักษณ์เป็น K_b

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{.....(6.23)}$$

สำหรับค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้นเป็นค่าคงที่เฉพาะกรดและเบสตัวหนึ่ง ๆ เท่านั้น โดยที่ค่าคงที่นี้จะขึ้นอยู่กับ

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

(2) อุณหภูมิ (Temperature) ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นการแตกตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้น

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

2.2 ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ (Nonaqueous solvent)

แบ่งตามคุณสมบัติของตัวทำละลายได้ 3 ชนิด ดังนี้คือ

2.2.1 ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก (Amphiprotic solvents)

คือตัวทำละลายที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดและเบส ตัวทำละลายที่บริสุทธิ์สามารถเกิดการแตกตัวขึ้นเองหรือเกิดออโตโปรโตไลซีส (เช่นเดียวกับตัวทำละลายน้ำ) ตัวอย่างตัวทำละลายพวกนี้ได้แก่

(1) เมธานอลและเอธานอล เมื่อละลายน้ำแล้วสารละลายค่อนข้างเป็นกลาง จะเรียกตัวทำละลายนี้ว่า ตัวทำละลายที่เป็นกลาง (neutral solvent)

(2) กรดแอซีติก และฟอร์มิก เมื่อละลายน้ำแล้วแสดงฤทธิ์เป็นกรด ดังนั้นจะเรียกตัวทำละลายนี้ว่าตัวทำละลายกรด (acid solvent)

(3) แอมโมเนีย และเอธิลีนไดอามีน เมื่อละลายน้ำแล้วแสดงฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกตัวทำละลายนี้ว่าตัวทำละลายเบส (basic solvent)

ตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิดนี้เมื่อนำไปใช้ละลายกรดจะแสดงฤทธิ์เป็นเบสและเมื่อนำมาละลายเบสจะแสดงฤทธิ์เป็นกรด

$\underline{\text{acid}_1}$	$\underline{\text{base}_2}$		$\underline{\text{acid}_2}$		$\underline{\text{base}_1}$	
HA +	HL	$\rightleftharpoons$	H_2^+L	+	A^-	HL แทนตัวทำละลายทั่ว ๆ ไป
HA +	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	$CH_3COOH_2^+$	+	A^-	กรดแอซีติกเป็นตัวทำละลาย
HA +	CH_3OH	$\rightleftharpoons$	$CH_3OH_2^+$	+	A^-	เมธิลแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย

ในแต่ละปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า H^+ ในสารละลายจะถูกล้อมรอบ (solvated) ด้วยตัวทำละลายที่ใช้

เมื่อนำเบสมาละลายในตัวทำละลาย HL, ตัวทำละลายนี้ก็จะแสดงฤทธิ์เป็นกรด

$\underline{\text{base}_1}$		$\underline{\text{acid}_2}$		$\underline{\text{acid}_1}$		$\underline{\text{base}_2}$	
B	+	HL	$\rightleftharpoons$	BH^+	+	L^-	HL แทนตัวทำละลายทั่ว ๆ ไป
B	+	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	BH^+	+	CH_3COO^-	กรดแอซีติกเป็นตัวทำละลาย
B	+	CH_3OH	$\rightleftharpoons$	BH^+	+	CH_3O^-	เมธิลแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย

ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำซึ่งบริสุทธิ์ สามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวขึ้นเอง (self dissociation) ได้เช่นเดียวกับน้ำบริสุทธิ์ เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ออโตโปรโตไลซีส (autoprotolysis)

$2\,HL$	$\rightleftharpoons$	H_2^+L	$+\ L^-$	แทนตัวทำละลายทั่ว ๆ ไป
$2\,CH_3COOH$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COOH_2^+$	$+\ CH_3COO^-$	กรดแอซีติก
$2\,CH_3OH$	$\rightleftharpoons$	$CH_3OH_2^+$	$+\ CH_3O^-$	เมธิลแอลกอฮอล์

สมดุลของปฏิกิริยาออโตโปรโตไลซีส เรียกว่าค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซีส (Autoprotolysis constant, K_s) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลคูณของแอคติวิตีของไอออนในตัวทำละลาย

$$K_s = a_{H_2^+L} \times a_{L^-} \qquad \text{.....(6.24)}$$

ในกรณีที่ตัวทำละลายนั้นบริสุทธิ์จะได้

$$a_{H_2^+L} = a_{L^-} = \sqrt{K_s} \qquad \text{.....(6.25)}$$

เราสามารถใช้ความเข้มข้นเป็นโมลาร์แทนแอคติวิตีได้ เพราะในตัวทำละลายที่บริสุทธิ์จะมีไอออนอยู่จำนวนน้อย ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีมีค่าประมาณ 1

$$\therefore\ K_s = [H_2^+L]\,[L^-] \qquad \text{.....(6.26)}$$

ตารางที่ 6.1 ค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรไลซีสของตัวทำละลายบางตัว

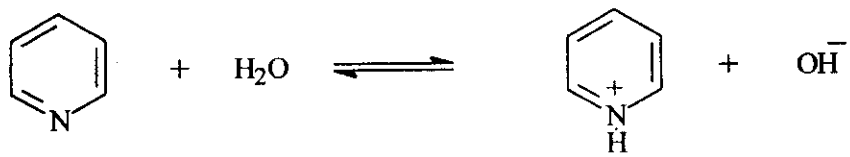
ตัวทำละลาย	$-\log K_s (pK_s)$
กรดซัลฟิวริก (100%) H_2SO_4	3.6
กรดฟอร์มิก HCOOH	6.2
น้ำ H_2O	14.0
กรดแอซีติก CH_3COOH	14.5
ดิวเธอเรียมออกไซด์ (heavy water, D_2O)	14.7
เอธิลินไดอะมีน (ethyenediamine) $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	15.3
เมธิลแอลกอฮอล์ CH_3OH	16.7
เอธิลแอลกอฮอล์ CH_3CH_2OH	19.1

2.2.2 ตัวทำละลายอะโพรติก (Aprotic or inert solvent)

ตัวทำละลายชนิดนี้ไม่มีคุณสมบัติเป็นกรดและเบส และไม่สามารถเกิดออโตโปรโตไลซีส ตัวทำละลายกลุ่มนี้ได้แก่เบนซิน, คาร์บอนเททระคลอไรด์, เพนเทน และโคโรฟอร์ม

2.2.3 ตัวทำละลายที่เป็นเบส (Basic solvent)

คือตัวทำละลายที่มีความสามารถรับโปรตอนได้ดี แต่ไม่สามารถเกิดออโตโปรโตไลซีส ตัวอย่างเช่น ไพริดีน, คีโตน, อีเทอร์ และเอสเทอร์



สำหรับตัวทำละลาย 2 ชนิดหลังมีประโยชน์และการใช้น้อยกว่าตัวทำละลายชนิดแรกในเคมีวิเคราะห์พื้นฐาน

ผลของความเป็นกรดหรือเบสของตัวทำละลายต่อตัวถูกละลาย

ตัวทำละลายแอมฟิโพรติก เช่น กรดฟอร์มิก, กรดแอซีติก และกรดซัลฟิวริก จะเป็นตัวทำละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือเป็นตัวให้โปรตอนที่ดี ตัวอย่างอะนิลีน ($C_6H_5NH_2$) ซึ่งเป็นเบสอ่อนไม่สามารถไทเทรตในสารละลายของน้ำ เพราะว่าคงที่ของการแตกตัว (K_b) มีค่าน้อยมากประมาณ 10^{-10} เมื่อนำอะนิลีนมาละลายในกรดแกลเซียลแอซีติก จะพบว่าอะนีลีนจะเป็นเบสที่แรงขึ้น K_b' มีค่ามากกว่า K_b

$$C_6H_5NH_2 + HOAC \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OAc^- \qquad K_b' = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OAc^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

จะเห็นได้ว่าตัวทำละลายที่เป็นกรดสามารถเพิ่มความเป็นเบสให้แก่เบสอ่อนที่นำมาละลายได้ แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าเอากรดมาละลายในตัวทำละลายที่เป็นกรดจะทำให้กรดมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนกว่าเดิม เช่น HCl ซึ่งเป็นกรดแก่เมื่อละลายน้ำ แต่จะกลายเป็นกรดอ่อนเมื่อนำมาละลายในกรดแกลเซียลแอซีติก ถ้าเป็นกรดอ่อนอยู่แล้วเมื่อนำมาละลายก็จะทำให้เป็นกรดอ่อนยิ่งขึ้น

ตัวทำละลาย เช่น เอธิลีนไดอะมีน และแอมโมเนียเหลว จะเป็นตัวทำละลายที่รับโปรตอนได้ดีจัดเป็นตัวทำละลายที่เป็นเบส ตัวถูกละลายที่เป็นกรด เช่น ฟีนอล ซึ่งมีค่าคงที่ของการแตกตัวประมาณ 10^{-10} ในน้ำ จะเป็นกรดแก่เพิ่มขึ้นเมื่อละลายในเอธิลีนไดอะมีน ซึ่งสามารถไทเทรตได้กับสารละลายมาตรฐานของเบส

น้ำและอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ เช่น เมธานอล และเอธานอล เป็นตัวทำละลายที่มีฤทธิ์เป็นกลาง จะไม่มีผลต่อตัวถูกละลาย

อิทธิพลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายที่มีผลต่อตัวถูกละลาย

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลาย คือ แรงหรือพลังที่สามารถทำให้ไอออนบวกและไอออนลบแยกออกจากกันได้ ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ได้แก่ น้ำ ($D_{H_2O} = 78.5$)

พวกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ได้แก่ กรดแอซีติก ($D_{CH_3COOH} = 6.2$)

ตัวอย่างค่าคงที่ได้อิเล็กทริกต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 ตารางค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สำหรับตัวทำละลายแอมฟิโพรติกบางตัวที่ 25°C

ตัวทำละลาย	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
น้ำ (water)	78.5
เมธานอล (methanol)	32.6
เอธานอล (ethanol)	24.3
กรดฟอร์มิก (formic acid)	58.5
กรดแอซีติก (acetic acid)	6.2
กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid)	> 84
แอมโมเนีย (ammonia 50°C)	22
เอธิลีนไดอะมีน (ethylenediamine)	14.2

ปฏิกิริยาของตัวถูกละลายที่ไม่มีประจุของกรด BH ที่ละลายในตัวทำละลาย HL สามารถอธิบายกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอน คือ การเกิดไอออนไนเซชัน (ionization) และดิสโซซิเอชัน (dissociation)

$$BH + HL \rightleftharpoons [B^- HLH^+] \rightleftharpoons B^- + HLH^+$$

ionization step dissociation step

ในขั้นตอนของการไอออไนซ์โปรตอนของตัวถูกละลายจะถูกย้ายไปให้ตัวทำละลาย HL ให้คู่ไอออน (ion pair) $B^- HLH^+$ ขั้นตอนของดิสโซซิเอชัน จะเกิดเมื่อมีโมเลกุลตัวทำละลายเข้าไปล้อมรอบทำให้ B^- และ HLH^+ แยกออกจากกัน ซึ่งแรงที่ทำให้ไอออนที่มีประจุต่างกันแยกออกจากกันได้นี้คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายจะมีผลต่อความแรงของตัวถูกละลาย เปรียบเทียบการละลายกรดแอซีติกในตัวทำละลายน้ำกับเอธานอล ซึ่งตัวทำละลายทั้งสองมีความเป็นเบสพอ ๆ กัน แต่น้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าจึงพบว่ากรดแอซีติกที่ละลายในน้ำจะมีความแรงสูงกว่าที่ละลายในเอธานอล แต่ถ้านำกรดแอซีติกมาละลายในเอธิลีนไดอะมีนจะพบว่ากรดแอซีติกในเอธิลีนไดอะมีน จะมีความแรงสูงกว่าในน้ำ ทั้งนี้เพราะว่าเอธิลีนไดอะมีนเป็นตัวทำละลายที่เป็นเบสมากกว่าน้ำ ถึงแม้ว่าน้ำจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าก็ตาม

ในกรณีที่ตัวถูกละลายเป็นประจุบวกอยู่แล้ว เช่น BH^+ เมื่อนำมาละลายในตัวทำละลาย พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายจะไม่มีผลเพราะว่าการให้โปรตอนของตัวถูกละลายแก่ตัวทำละลายจะไม่ทำให้เกิดคู่ไอออน

$$BH^+ + HL \underset{\text{ionization step}}{\rightleftharpoons} BHLH^+ \underset{\text{dissociation step}}{\rightleftharpoons} B + HLH^+ \text{ (หรือ } H_2^+L\text{)}$$

ทั้งขั้นตอนของการไอออไนเซชัน และขั้นตอนการเกิดดิสโซซิเอชัน จะไม่เกี่ยวข้องกับการแยกประจุของคู่ไอออน เช่น แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) และไพริดิเนียมไอออน ($C_5H_5NH^+$) แยกออกจากแอนไอออน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อจะเติม NH_4^+ ลงในตัวทำละลายจะต้องใช้เป็นเกลือแอมโมเนียม ซึ่งแอนไอออนก็จะเกิดคู่ไอออนกับ NH_4^+ และมีผลต่อความแรงของกรดเหมือนกัน แต่กระบวนการนี้จะยุ่งยากกว่าไม่มีรายงานอย่างละเอียดเกี่ยวกับตัวถูกละลายพวกนี้

ตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ จะมีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซีสของตัวทำละลายเองด้วย

$$HL + HL \underset{\text{step}}{\overset{\text{ionization}}{\rightleftharpoons}} [L^-HLH^+] \underset{\text{step}}{\overset{\text{dissociation}}{\rightleftharpoons}} L^- + HLH^+$$

$$K_s = [HLH^+][L^-] = K_{ioniz} . K_{diss}$$

ถ้าค่า K_{diss} มีค่าน้อยเนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำ ค่า K_s จะต่ำด้วย จะเห็นได้ชัดเจนกรณีของกรดแกลเซียลแอซีติก ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำเท่ากับ 6.2 ค่าคงที่ของการเกิดออโตโปรโตไลซีส (K_s) มีค่าเพียง 3.5×10^{-15} เมื่อเปรียบเทียบกับกรดฟอร์มิกพบว่ากรดฟอร์มิกมีค่า $K_s = 6.3 \times 10^{-7}$ ทั้งนี้เพราะกรดฟอร์มิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กสูงกว่า ($D_{HCOOH} = 58.5$) ถึงแม้ว่ากรดทั้งสองจะมีคุณสมบัติทางเคมีคล้าย ๆ กัน น้ำจะเป็นตัวทำละลายชนิดเดียวที่ผิดปกติคือมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแต่ K_s ต่ำ ($K_s = K_w = 1 \times 10^{-14}$)

จะเห็นได้ว่าการแตกตัวของกรดและเบสในตัวทำละลายที่ต่างชนิดกันนั้นจะให้ผลแตกต่างกัน เช่น $HClO_4$, HI, HBr, HNO_3HCl เมื่อนำมาละลายน้ำให้เป็นสารละลายที่เจือจางสารละลายนี้จะแตกตัวให้ H_3^+O ได้หมด (แตกตัวได้ 100%) และกรดเหล่านี้จะมีความแรงเท่ากัน แต่ถ้าใช้ตัว

ทำละลายอื่น ๆ เช่น กรดแกลเซียลแอซีติก กรดเหล่านี้จะให้โปรตอนแก่ CH_3COOH ได้ต่างกัน ความแรงของกรดเรียงลำดับได้ดังนี้ $HClO_4 > HI > HBr > HNO_3 > HCl$

ในรายละเอียดต่อไปของบทนี้จะกล่าวถึงการแตกตัว (dissociation) และการคำนวณของกรดและเบสในตัวทำละลายน้ำเท่านั้น ซึ่งเป็นสารละลายที่เรียกว่า สารละลายเอเควียส (aqueous solution) สำหรับการใช้ตัวทำละลายชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำที่เรียกว่า สารละลายนอนเอเควียส (nonaqueous solution) จะไม่กล่าวรายละเอียดไว้

กิจกรรมที่ 6.2

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความเป็นกรด – เบสของตัวทำละลายมีผลต่อตัวถูกละลายอย่างไร

3. แนวคิดของค่า pH (The concept of pH)

เนื่องจากความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ หรือ $[OH^-]$ ในสารละลายจะมีอยู่น้อยเป็นเลขจำนวน 10^{-x} ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการแสดงความเป็นกรดและเบสของสารละลาย จึงนิยมใช้เทอม p – function ของ H_3^+O และ OH^- ซึ่งมีความหมายดังนี้

$$pH = -\log [H_3^+O]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

และ $$pK_w = -\log K_w = 14$$

จาก $$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-]$$ เมื่อนำ $-\log$ เข้าในสมการทั้งสองข้าง

$$-\log K_w = -\log [H_3^+O] - \log [OH^-]$$

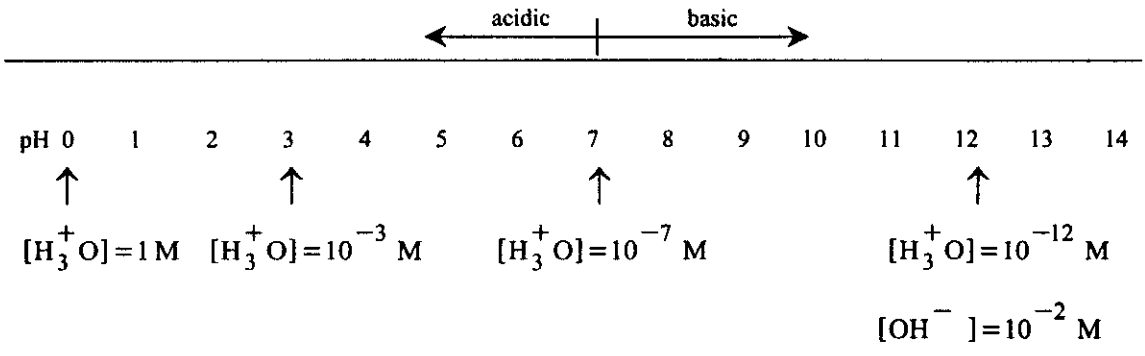
$$pK_w = pH + pOH \qquad \text{.....(6.27)}$$

นั่นคือ $$pH + pOH = 14 \qquad \text{.....(6.28)}$$

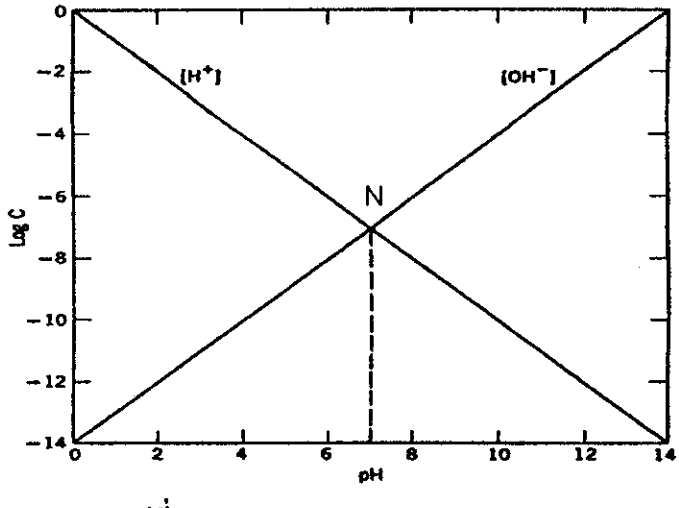
$$[H_3^+O]\,[OH^-] = 10^{-(pH + pOH)} = K_w = 10^{-pK_w} = 1 \times 10^{-14}$$

จากสมการที่ 6.28 แสดงว่า ค่าความเป็นกรดและเบสในสารละลายของน้ำจะมีค่า pH ได้ตั้งแต่ 0 $\longrightarrow$ 14 ในกรณีที่สารละลายเป็นกลางมี pH = 7 ถ้าสารละลายเป็นกรด pH น้อยกว่า 7 และถ้าสารละลายเป็นเบสจะมี pH มากกว่า 7 ดังที่แสดงในตารางที่ 6.3 และรูปที่ 6.1

ตารางที่ 6.3 ตารางแสดงความเป็นกรดและเบส



การสร้างกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับ log [C] ทำได้โดยให้แกน x เป็น pH แกน y เป็นค่า log [C] แล้วลากเส้น 2 เส้นที่แทนด้วย $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ ที่มีความชันเท่ากับ -1 และ $+1$ จุดตัดของเส้นทั้งสองคือจุด N ซึ่งมีค่า pH = $\frac{1}{2}pK_w = 7$ และมี $[H_3^+O] = [OH^-]$ คือเป็นกลาง



รูปที่ 6.1 แสดงสเกลของ pH และ pOH

จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงค่า pH ไป 1 หน่วยทำให้ความเข้มข้นเปลี่ยนไป 10 เท่า เช่น pH 8 เปลี่ยนไปเป็น pH 5 แสดงว่า pH เปลี่ยนไป 3 หน่วย ก็จะทำให้ความเข้มข้นของ H^+ เปลี่ยนไป 1,000 เท่า จาก $[H_3^+O] = 10^{-8}$ ไปเป็น 10^{-5} ค่า pH สามารถเป็นค่าลบ (–) ได้เรียกว่า Negative pH ค่า pH จะเป็น – เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออนสูง ๆ เช่น ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ $H_3^+O = 10$ M แสดงว่าสารละลายนั้นมี pH = -1 ค่าที่ถูกต้องคำนวณจากค่าแอคติวิตี เพราะสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ ค่าแอคติวิตีไม่เท่ากับความเข้มข้น

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

ตารางที่ 6.4 ค่า K_w ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

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

การคำนวณ pH และ pOH ของสารละลาย

ตัวอย่างที่ 6.1 สารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_3^+O เท่ากับ 1.5×10^{-2} M จะมี pH เท่ากับเท่าไร

วิธีทำ

$$[H_3^+O] = 1.5 \times 10^{-2}$$

$$-\log [H_3^+O] = -\log 1.5 \times 10^{-2}$$

$$= (-0.18) + 2$$

$$\therefore \text{ pH} = 1.82$$

ตัวอย่างที่ 6.2 pH ของสารละลายชนิดหนึ่งมีค่าเท่ากับ 9.67 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย

วิธีทำ

$$pH = 9.67$$

$$-\log [H_3^+O] = 9.67$$

$$[H_3^+O] = 10^{-9.67} = 10^{-10} \times 10^{0.33}$$

$$\therefore [H_3^+O] = 2.1 \times 10^{-10} M$$

ตัวอย่างที่ 6.3 สารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนเท่ากับ 2.7×10^{-5} M จะมี pH เท่ากับเท่าไร

วิธีทำ

$$[OH^-] = 2.7 \times 10^{-5}$$

$$-\log [OH^-] = -\log 2.7 \times 10^{-5}$$

$$pOH = (-0.43) + 5$$

$$pOH = 4.57$$

$$pH = 14 - 4.57$$

$$= 9.43$$

ในทำนองเดียวกันเทอมที่มีค่าความเข้มข้นน้อย ๆ เป็น 10^{-x} ก็สามารถแสดงได้ในเทอมของ p– function เช่น

$$pK_a = -\log K_a = x$$

$$pM = -\log (M) = x$$

$$pAg = -\log [Ag^+] = x$$

$$pCl = -\log [Cl] = x$$

4. การคำนวณ pH ของสารละลายกรด – เบสชนิดต่าง ๆ

(pH calculation of acid – base solution)

4.1 การคำนวณ pH ของสารละลายหนึ่งโปรตอน และเบสที่สมมูลกับกรดหนึ่งโปรตอน

(Monobasic acids and monoacidic bases)

การคำนวณค่าความเป็นกรดและเบส (pH) ของสารละลายที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้ เป็นสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งการคำนวณมีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดหรือเบสว่าเป็นกรดหรือเบสชนิดใด การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่จะต่างไปจากการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน

4.1.1 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่

(Strong acid and strong base)

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่สามารถคำนวณได้สะดวกและง่ายกว่าการคำนวณอื่น ๆ เพราะสารละลายของกรดแก่และเบสแก่จะเกิดการแตกตัวได้หมด และถ้าหากว่าสารละลายมีความเข้มข้นไม่มากนัก แอคติวิตีของ H_3^+O จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรดที่ใช้

ตัวอย่างที่ 6.4 จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.00150 F HCl

b) 1.000 ลบ.ดม. ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.1000 กรัมของ HCl

วิธีทำ a) $HCl + H_2O \rightarrow H_3^+O + Cl^-$

HCl แตกตัวหมด 100%

$$\therefore \ [H_3^+O] = 0.00150\,F$$

$$= 1.5 \times 10^{-3}$$

$$-\log [H_3^+O] = -\log 1.5 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2.82$$

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

$= 0.00274$ โมล

สารละลายของ HCl นี้อยู่ในสารละลาย 1 ลบ.ดม.

ความเข้มข้นของ HCl $= 0.00274$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$\therefore [H_3^+O] = 0.00274$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$= 2.74 \times 10^{-3}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$-\log [H_3^+O] = -\log 2.74 \times 10^{-3}$

$pH = 2.56$

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย 1.0×10^{-7} M HCl

วิธีทำ

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3^+O + Cl^-$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^-$$

ให้ $x = [H_3^+O] = [OH^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ

$\therefore$ ความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ ทั้งหมด $= [H_3^+O]$ ที่มาจาก HCl $+ x$

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

$[H_3^+O][OH^-] = K_w$

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

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

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

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

$\therefore$ ความเข้มข้นของ H_3^+O ทั้งหมด $= 1.00 \times 10^{-7} + 6.2 \times 10^{-8}$

$$= 1.62 \times 10^{-7} M$$

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

$$= 7 - 0.21$$

$$= 6.79$$

$$pOH = 14 - 6.79$$

$$= 7.21$$

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

$$= 8 - 0.79$$

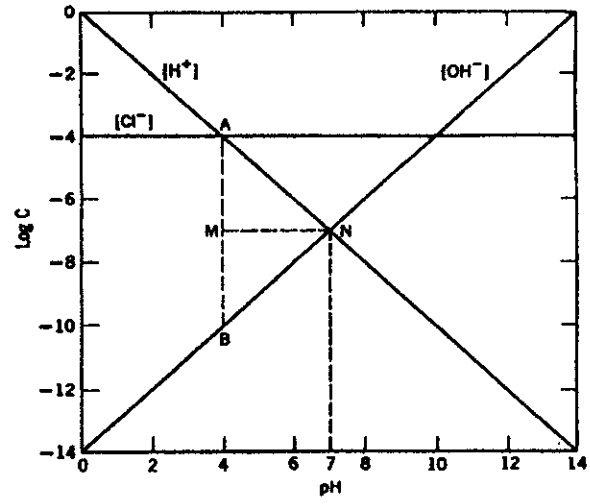
$$= 7.21$$

สามารถใช้กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับ log [C] ในรูปที่ 6.1 หา pH ของสารละลายกรดแก่ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้ ตัวอย่างเช่น สารละลายที่มีความเข้มข้น HCl $= 1 \times 10^{-4} M$ จะมี pH และ pOH เท่าไร ให้พิจารณาตามรูปที่ 6.2

---

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

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



รูปที่ 6.2 กราฟแสดงส่วนประกอบของสารละลาย 10^{-4} M HCl

แสดงว่าในสารละลายมีความเข้มข้นของ $[Cl^-] = 10^{-4}$ ให้ลากเส้น $[Cl^-]$ ที่ $\log[C] = -4$ มีความชันเป็น 0 หมายถึงว่าความเข้มข้นของ $[Cl^-]$ จะคงที่ตลอดไม่ว่า $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ จะเปลี่ยนไปอย่างไร โดยที่

$$[H_3^+O] = [Cl^-] + [OH^-] \qquad \text{.....(6.29)}$$

ณ จุด A ซึ่งเป็นจุดตัดของเส้น $[H_3^+O]$ กับ $[Cl^-]$ จะเป็นจุดที่แทนค่า $[H_3^+O]$ ของสารละลาย ส่วนจุด B คือค่า $[OH^-]$ ของสารละลายที่สามารถละลายได้ $[OH^-]$ มีค่าน้อยกว่า $[Cl^-]$ มาก ($[Cl^-] = 10^{-4}$, $[OH^-] = 10^{-10}$) ดังนั้น $[H_3^+O]$ จึงมีค่าเท่ากับ [HCl] หรือ $[Cl^-]$ ถ้าจุด A เข้าใกล้จุด N มากขึ้น จนถึงระดับที่จุด B ($[OH^-]$) มีค่าเท่ากับ 5% $[Cl^-]$ ซึ่งระยะระหว่าง AB จะพอดีเท่ากับ $-\log 0.05$ หรือมีค่าความยาวเท่ากับ 1.3 log unit ดังนั้นระยะ AM ($\frac{1}{2}$ AB) จะมีค่าเท่ากับ 0.65 log unit (เพราะว่า $\overset{A}{\underset{B}{\triangleright}}$ N เป็นสามเหลี่ยมหน้าจั่ว) ดังนั้นค่าความเข้มข้นของ HCl ซึ่งพิจารณาในรูปของ $[Cl^-]$ จะมีจุด A ต่ำลงจนถึงจุดที่อยู่เหนือจุด N (neutral) ไม่เกิน 0.65 log unit การคำนวณหา pH ของสารละลายต้องคำนึงถึง

การแตกตัวของน้ำด้วย ตามตัวอย่างที่ 6.5 ถ้าความเข้มข้นของ HCl ลดต่ำลงจนจุด A อยู่ต่ำกว่าจุด N 0.65 log unit ค่า pH ของสารละลายเทียบได้กับเป็นน้ำบริสุทธิ์ หรือสรุปได้ว่า

ก. เมื่อ $C_{HCl} > 10^{-6.35}$ คือ มากกว่า 4.5×10^{-7} M จะได้ค่าความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ เท่ากับความเข้มข้นของ [HCl] คือไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

ข. เมื่อ $C_{HCl} < 10^{-7.65}$ คือ น้อยกว่า 2.2×10^{-8} M จะได้ค่าความเข้มข้นของ $[H_3^+O] = 10^{-7}$ หรือเท่ากับน้ำบริสุทธิ์

ค. เมื่อ C_{HCl} อยู่ระหว่างค่า $10^{-6.35}$ และ $10^{-7.65}$ คือ $10^{-6.35} > C_{HCl} > 10^{-7.65}$ การคำนวณ pH ของสารละลายต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย โดยใช้วิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ 6.5

ตัวอย่างที่ 6.6 จงคำนวณหา $[H_3^+O]$, $[OH^-]$, pH และ pOH ของสารละลาย 0.0080 M HCl

วิธีทำ HCl เป็นกรดแก่จะแตกตัวได้หมด 100%

$$[H_3^+O] = 0.0080\ M$$

$$-\log [H_3^+O] = -\log 0.0080 = -\log 8.0 \times 10^{-3}$$

$$= -\log 8 - \log 10^{-3}$$

$$pH = 2.10$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3^+O]}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0080} = 1.25 \times 10^{-12}\ M$$

$$-\log [OH^-] = -\log 1.26 \times 10^{-12}$$

$$pOH = 11.90$$

ทดสอบว่า $pH + pOH = 14$ หรือไม่

$$pH + pOH = 2.10 + 11.90$$

$$= 14$$

ตัวอย่างที่ 6.7 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 4.72

วิธีทำ

$$pH = -\log [H_3^+O]$$

$$[H_3^+O] = 10^{-4.72}$$

$$= 10^{-5} \times 10^{0.28}$$

$$[H_3^+O] = 1.91 \times 10^{-5}\ M$$

ตัวอย่างที่ 6.8 จงคำนวณหา pOH และ pH ของสารละลาย NaOH เข้มข้น 5.0×10^{-2} M

วิธีทำ

$$[OH^-] = 5.0 \times 10^{-2}\ M$$

$$pOH = -\log 5.0 \times 10^{-2}$$

$$= 2 - 0.70$$

$$= 1.30$$

$$pH = 14 - 1.30$$

$$= 12.70$$

ตัวอย่างที่ 6.9 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.0023 M ของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ

$$Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2\,OH^-$$

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

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

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

$$= 2.34$$

$$pH = 14 - 2.34$$

$$= 11.66$$

กิจกรรมที่ 6.3

โดยอาศัยหลักการเดียวกับการคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่ที่เจือจางมาก ๆ ในตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย 1.0×10^{-7} M NaOH

4.1.2 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนหรือเบสอ่อน (Weak acid and weak base)

การหาความเข้มข้น $[H_3^+O]$ จากสารละลายของกรดอ่อนและเบสอ่อน หาได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบสนั้น

4.1.2.1 กรดอ่อน ถ้านำกรดอ่อน HA มาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวดังนี้

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^- \quad \text{.....(6.30)}$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[A^-]}{[HA]} \quad \text{.....(6.31)}$$

ใส่ค่า $-\log$ ในสมการจะได้

$$pK_a = pH - \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \text{หรือ} \quad pH = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \text{.....(6.32)}$$

ในสารละลายของกรดอ่อนนั้นนอกจากปฏิกิริยาการแตกตัวของกรดแล้วยังเกิดออโตโปรโตไลซีสของน้ำด้วย

$$H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \quad \text{.....(6.33)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \quad \text{.....(6.34)}$$

สมการประจุสมดุล $[H_3^+O] = [OH^-] + [A^-]$ .....(6.35)

สมการมวลสมดุล $C_{HA} = [A^-] + [HA]$ .....(6.36)

ความเข้มข้นของกรด [HA] เริ่มต้นจะเท่ากับ [HA] ที่เหลืออยู่รวมกับ HA ที่แตกตัวไป (ซึ่งเท่ากับ $[A^-]$)

จากสมการ (6.32), (6.34), (6.35), (6.36) จะเห็นได้ว่ามีตัวไม่ทราบค่าอยู่ 4 ค่า คือ $[H_3^+O]$, $[OH^-]$, $[A^-]$ และ [HA] เมื่อมีสมการ 4 สมการ ก็สามารถหาค่าของตัวที่ไม่ทราบค่าแต่ละตัวได้

เพื่อให้การคำนวณสะดวกและง่ายขึ้น โดยที่ผลของการคำนวณไม่ผิดพลาด สามารถใช้วิธีของการประมาณค่าได้ดังนี้

จาก (6.35) $[OH^-]$ จะมีค่าน้อยกว่า $[A^-]$ อยู่มาก เพราะว่ามาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมาก เมื่อเทียบกับการแตกตัวของกรด หรือการแตกตัวของน้ำจะให้ $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ น้อยกว่า $[H_3^+O]$ ที่มาจากการแตกตัวของกรด

$$\therefore \quad [H_3^+O] \cong [A^-] = x \qquad \text{.....(6.37)}$$

แทนค่า (6.37) ลงใน (6.36)

$$C_{HA} = [HA] + x \qquad \text{.....(6.38)}$$

$$[HA] = C_{HA} - x \qquad \text{.....(6.39)}$$

แทนค่า (6.37) และ (6.39) ลงใน (6.32)

$$K_a = \frac{x^2}{C_{HA} - x} \qquad \text{.....(6.40)}$$

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

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

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

$$[H_3^+O] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2} \qquad \text{.....(6.41)}$$

จากสมการ (6.40) เมื่อกรดที่ใช้เป็นกรดอ่อนมาก ๆ การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อยมาก ความเข้มข้นของกรดที่ไม่ได้แตกตัว (HA) จะไม่ต่างจากความเข้มข้นเริ่มต้นมากนัก เมื่อค่า x มีค่าน้อยกว่า 5% ของ C_{HA}

$$[HA] \cong C_{HA} \qquad \text{เมื่อ} \qquad x << C_{HA}$$

จากสมการ (6.40) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{x^2}{C_{HA}}$$

หรือ $[H_3^+O] = \sqrt{K_a \times C_{HA}}$ .....(6.42)

ความผิดพลาดจากการคำนวณโดยใช้หลักการต่างๆ ที่กล่าวมา เพื่อให้ $x = \sqrt{K_a C_{HA}}$ นั้น จะมีค่ามากเมื่อความเข้มข้นของ C_{HA} มีค่าน้อย และเมื่อ K_a มีค่ามาก ดังที่แสดงในตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 ตารางแสดงความผิดพลาดที่เกิดเนื่องจากการใช้สมมติฐานที่ว่า $[H_3^+O]$ น้อยมากเมื่อเทียบกับ C_{HA} ในสมการ (6.40)

K_a	C_{HA}	$x = H_3^+O$ ตัดค่า x ออก	$x = H_3^+O$ โดยคำนวณละเอียด	เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด
1×10^{-2}	1×10^{-5}	3.16×10^{-4}	0.1×10^{-4}	very large
	1×10^{-3}	3.16×10^{-3}	0.92×10^{-3}	244
	1×10^{-1}	3.16×10^{-2}	2.70×10^{-2}	15
1×10^{-4}	1×10^{-5}	3.16×10^{-5}	0.92×10^{-5}	244
	1×10^{-3}	3.16×10^{-4}	2.70×10^{-4}	15
	1×10^{-1}	3.16×10^{-3}	3.11×10^{-3}	1.6
1×10^{-6}	1×10^{-5}	3.16×10^{-6}	2.70×10^{-6}	1.5
	1×10^{-3}	3.16×10^{-5}	3.11×10^{-5}	1.6
	1×10^{-1}	3.16×10^{-4}	3.16×10^{-4}	0.0

ในการคำนวณเพื่อให้แน่ใจว่าค่า x หรือ H_3^+O ที่หามาได้ถูกต้องเพียงพอ คือมีความผิดพลาดอยู่ในช่วงที่พอใจ ต้องนำค่า x ที่หามาได้จากสมการ (6.42) เปรียบเทียบกับค่า C_{HA} ถ้าค่า x ห่างจากค่า C_{HA} มากเกิน 10^3 เท่า ก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานนี้ใช้ได้ดี

สามารถแสดงเทอม x ให้อยู่ในรูปของเศษส่วนของความเข้มข้นของ x (α) ได้ดังนี้

$$\alpha = \frac{x}{C_{HA}}$$

$$x = C_{HA}\alpha$$

แทนค่าใน $x = C_{HA}\alpha$ ลงในสมการ 6.40

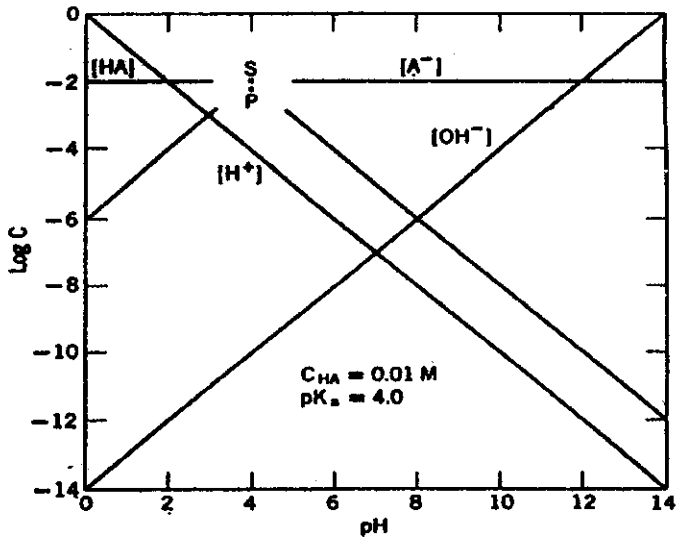
$$K_a = \frac{(C_{HA} \cdot \alpha)^2}{C_{HA} - C_{HA} \cdot \alpha}$$

$$K_a = \frac{C_{HA} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \qquad \text{.....(6.43)}$$

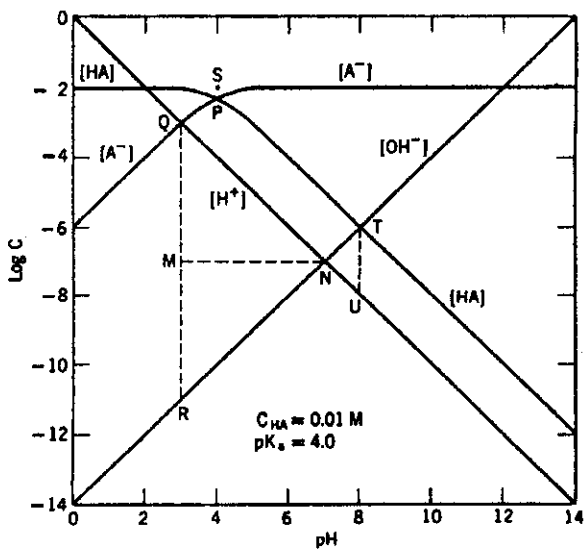
กรณีที่ x มีค่าน้อยกว่า 5% ของ C_{HA} หรือ α น้อยกว่า 0.05

จะได้ $$K_a = C_{HA} \cdot \alpha^2$$

ตัวอย่างการใช้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับ log C อธิบายความเข้มข้นของ HA และ A^- ได้ดังนี้ จากรูปที่ 6.3 มีขั้นตอนในการสร้างดังนี้ ขั้นแรกสร้างเส้นสัมพันธ์ระหว่าง $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ ในสารละลายของน้ำเช่นเดียวกับรูปที่ 6.2 ให้ทำจุด S ณ ที่มีความเข้มข้น $\log C_{HA}$ (เช่น $C_{HA} = 10^{-2}$) และ $pH = pK_a = 4.0$ แล้วลากเส้นผ่านจุด S ขนานแกน x จากนั้นให้ลากเส้นที่มีความชันเท่ากับ +1 และ −1 ผ่านจุด S ซึ่งจะเป็นเส้นที่ขนานกับเส้น $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ การลากเส้นให้เว้นที่ไว้ก่อนถึงจุด S หนึ่งหน่วย pH ต่อไปทำจุด P ให้ต่ำลงกว่าจุด S เท่ากับ 0.3 log unit จากนั้นเชื่อมต่อเส้นที่มีความลาดชัน +1 กับเส้นขนาน $[A^-]$ โดยใช้มือลากผ่านจุด p และเชื่อมต่อเส้นที่มีความชัน −1 กับเส้นขนาน [HA] โดยใช้มือลากให้ผ่านจุด P จะได้กราฟดังรูปที่ 6.4 ซึ่งใช้อธิบายความหมายต่าง ๆ ของกรดอ่อนได้ดังนี้



รูปที่ 6.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นระหว่างคู่กรด – เบส ($HA - A^-$) เปรียบเทียบกับ pH



รูปที่ 6.4 การสร้างกราฟต่อจากรูปที่ 6.3

---

* หมายเหตุ $[H_3^+O]$ ที่เขียนอธิบายและ $[H^+]$ ในรูป หรือที่ต่าง ๆ ที่อ้างถึงคือตัวเดียวกัน

เมื่อมีกรดอ่อน HA ละลายน้ำ จะมีสมการประจุสมดุลหรือโปรตอนสมดุลตามสมการที่ 6.35 ดังนี้

$$[H_3^+O] = [OH^-] + [A^-]$$

จากรูปที่ 6.4 จะเห็นได้ว่าเส้น $[H^+]$ ตัดกับเส้น $[A^-]$ ที่จุด Q ซึ่งเป็นระยะที่ห่างไกลจากเส้น $[OH^-]$ แสดงว่า $[OH^-]$ จะมีค่าน้อยกว่า $[A^-]$ อยู่มาก นั่นคือ $[H^+] = [A^-]$ ดังนั้น pH ของสารละลายจะมีค่าเท่ากับจุด Q ซึ่งค่านี้จะเป็นจริงเมื่อ $[A^-] > 20\ [OH^-]$ หรือเส้น QR มีความยาวมากกว่า 1.3 log unit

สภาวะที่ $[OH^-]$ มีความสำคัญจนต้องนำมาพิจารณาด้วยคือ เมื่อสารละลาย HA ถูกเจือจางลง ทำให้เส้น [HA] และ $[A^-]$ ลดต่ำลงใกล้จุด N จุด Q จะเข้าใกล้เส้น $[OH^-]$ หรือจุด R มากขึ้น ทำนองเดียวกัน ถ้า pK_a ของกรดมีค่าน้อยลงก็จะทำให้จุด Q เข้าใกล้จุด R มากขึ้น กรณีเช่นนี้ $[OH^-]$ ที่ได้จากการแตกตัวของน้ำต้องถูกนำมาพิจารณาด้วย คือถ้าค่า Q ปรากฏที่ pH มากกว่า 6.35 ต้องพิจารณาค่า $[OH^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำด้วย โดยจะมีวิธีการคำนวณที่ต่างออกไป ดูได้จากหัวข้อ 4.1.3

กิจกรรมที่ 6.4

C_{HA} มีความเข้มข้น 0.001 M ค่า $pK_a = 5.0$ จงหา pH ของสารละลาย โดยวิธีสร้างกราฟ

ตัวอย่างที่ 6.10 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H_3^+O ของกรดฟอร์มิกที่เข้มข้น 4.00×10^{-2} F ($K_a = 1.74 \times 10^{-4}$)

วิธีทำ

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3^+O \quad \text{.....(1)}$$

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\,[H_3^+O]}{[HCOOH]} \quad \text{.....(2)}$$

ในการคำนวณให้ใช้สมมติฐานที่ว่าการแตกตัวของน้ำให้ H_3^+O น้อยกว่า H_3^+O ที่มาจากการแตกตัวของกรด ดังนั้นถ้ากรดแตกตัวให้ H_3^+O = x, $HCOO^-$ ก็จะมีค่าเท่ากับ x ด้วย

$$[H_3^+O] = [HCOO^-] = x \qquad .....(3)$$

จำนวนความเข้มข้นของกรดที่เหลือที่ไม่แตกตัวคือ

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

แทน (3), (4) ลงในสมการ (2)

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

ถ้าใช้สมมติฐานว่าค่า x น้อยมากเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของกรด จะได้ว่า

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

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

$$[H_3^+O] = 2.64 \times 10^{-3}$$

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

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

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

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

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

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

ตัวอย่างที่ 6.11 จงคำนวณหาค่า pH และ pOH ของ 1.00×10^{-3} M ของกรดน้ำส้ม

วิธีทำ $HOAc + H_2O \rightleftharpoons H_2O + OAc^-$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[OAc^-]}{[HOAc]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำจะได้

$$[H_3^+O] = [OAc^-] = x$$

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

x น้อยมากเมื่อเทียบกับ 1.00×10^{-3}

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

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

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

$$= 3.88$$

$$pOH = 14 - 3.88$$

$$= 10.12$$

4.1.2.2 เบสอ่อน วิธีการคำนวณคล้ายคลึงกับกรดอ่อน สารที่เป็นเบสอ่อนจะมีอยู่จำนวนไม่กี่ตัว เช่น แอมโมเนีย และสารอินทรีย์จำพวกอะมีนต่าง ๆ เมื่อนำเบสมาละลายน้ำจะเกิดการแตกตัว ดังนี้

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad \text{.....(6.44)}$$

$$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]} \qquad \text{.....(6.45)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \qquad \text{.....(6.46)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \quad \text{.....(6.47)}$$

สมการประจุสมดุล $[BH^+] + [H_3^+O] = [OH^-]$ .....(6.48)

สมการมวลสมดุล $[C_B] = [B] + [BH^+]$ .....(6.49)

เมื่อมีค่าที่ไม่ทราบ 4 ค่า และสมการ 4 สมการคือ (6.45), (6.46), (6.47), (6.48) และ (6.49) ก็สามารถคำนวณหาค่าที่ไม่ทราบแต่ละค่าได้ แต่เพื่อความสะดวกและง่ายในการคำนวณ ควรใช้สมมติฐานที่ว่า $[H_3^+O]$ ซึ่งได้มาจากการแตกตัวของน้ำจะน้อยกว่า $[BH^+]$ ที่มาจากการแตกตัวของเบสอยู่มาก ดังนั้นไม่ต้องคำนึงถึง $[H_3^+O]$

จาก (6.48) $[BH^+] = [OH^-] = y$ .....(6.50)

จาก (6.49) จะได้ว่า $B = C_B - y$ .....(6.51)

แทน (6.50), (6.51) ลงใน (6.45)

$$K_b = \frac{y^2}{C_B - y} \quad \text{.....(6.52)}$$

เนื่องจาก B เป็นเบสอ่อน การแตกตัวย่อมเกิดได้น้อย ดังนั้น y จะน้อยกว่า C_B อยู่มาก (ใช้สมมติฐานเช่นเดียวกับกรดอ่อน) ดังนั้นสมการ (6.52) คือ

$$K_b = \frac{y^2}{C_B} \quad \text{.....(6.53)}$$

หรือ $$y = \sqrt{K_b C_B} \quad \text{.....(6.54)}$$

ตัวอย่างที่ 6.12 ค่าคงที่ของการแตกตัวของแอมโมเนีย (K_b) มีค่าเท่ากับ 1.86×10^{-5} ที่ 25°C จงคำนวณหา pH และ pOH ของสารละลาย 1.00×10^{-3} M NH_3

วิธีทำ

$$\underset{(1.00 \times 10^{-3} - y)}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{y}{NH_4^+} + \underset{y}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = 1.86 \times 10^{-5}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ จะได้ $[NH_4^+] = [OH^-] = y$

แสดงว่า NH_3 ที่เหลือ $= 1.00 \times 10^{-3} - y$

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

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

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

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

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

$$= 3.9$$

$$pH = 14 - 3.9$$

$$= 10.1$$

ตัวอย่างที่ 6.13 จงคำนวณหา pH ของสารละลายของ 0.075 F NH_3 $K_b = 1.86 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

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

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{.....(1)}$$

เมื่อใช้สมมติฐานที่ว่าการแตกตัวของน้ำจะให้ $[OH^-]$ น้อยมาก เมื่อเทียบกับ $[OH^-]$ ที่ได้จากการแตกตัวของเบส ดังนั้น

$$[NH_4^+] = [OH^-] = y \qquad \text{.....(2)}$$

เมื่อ $[NH_3]$ แตกตัวให้ $[NH_4^+]$ และ $[OH^-]$ เท่ากับ y แสดงว่า $[NH_3]$ ที่เหลือเท่ากับ $0.075 - y$

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

y จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.075

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

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

$$y = 1.18 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

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

พิจารณาเปรียบเทียบค่า $[OH^-]$ ที่ได้ $= 1.18 \times 10^{-3}$ กับค่า $[NH_3] = 7.5 \times 10^{-2}$ จะเห็นว่าค่า $[OH^-]$ เป็น 2% ของค่า NH_3 ซึ่งค่า 2% นี้จะเป็นความผิดพลาดมากที่สุดของ $[OH^-]$ ที่หาได้ ถ้าพิจารณาแล้วว่าคำตอบที่ผิดพลาด 2% ยังอยู่ในขอบข่ายที่ใช้ได้ การคำนวณโดยวิธีนี้ก็ถือได้ว่าให้ผลที่ถูกต้อง

กิจกรรมที่ 6.5

จงคำนวณหา pH และเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลาย 0.05 M CH_3COOH

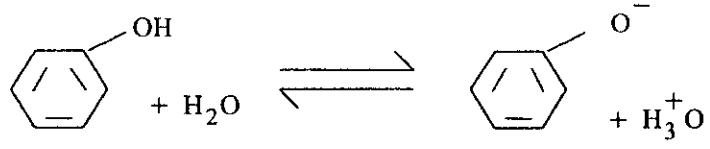
4.1.3. การคำนวณ pH ของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมาก ๆ หรือเบสอ่อนมาก ๆ (Calculation of the pH of dilute solutions of very weak acid and very weak base)

ในการคำนวณหา pH ของสารละลายกรดอ่อน จะใช้สมมติฐานที่ว่าการแตกตัวของน้ำน้อยมากจนไม่นำมาคิด แต่สำหรับในกรณีของสารละลายเจือจางของกรดอ่อนมาก ๆ จะใช้สมมติฐานนี้ไม่ได้ จะต้องนำการแตกตัวของน้ำมาคิดด้วย

ตัวอย่างที่ 6.14 จงคำนวณหา pH ของ 5×10^{-5} F ของสารละลายฟีนอล

($K_a = 1.05 \times 10^{-10}$)

วิธีทำ



ใช้ ROH แทนฟีนอล

$$ROH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3^+O \qquad \text{.....(1)}$$

$$K_a = 1.05 \times 10^{-10} = \frac{[H_3^+O]\,[RO^-]}{[ROH]} \qquad \text{.....(2)}$$

ลองพิจารณาการคำนวณแบบกรดอ่อนโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ (ข้อ 4.1.2)

$$[H_3^+O] = [RO^-] = x$$

$$[ROH] = 5 \times 10^{-5} - x$$

$$\frac{x^2}{5 \times 10^{-5} - x} = 1.05 \times 10^{-10} \qquad x \ll 5 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \quad \frac{x^2}{5 \times 10^{-5}} = 1.05 \times 10^{-10}$$

$$x = [H_3^+O] = 7.25 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

การคำนวณโดยพิจารณาการแตกตัวของน้ำ (ไม่ตัด OH^- ทิ้ง)

สมการประจุสมดุล

$$[H_3^+O] = [RO^-] + [OH^-] \qquad \text{.....(3)}$$

$$[OR^-] = [H_3^+O] - [OH^-] \qquad \text{.....(4)}$$

$$= [H_3^+O] - K_w / [H_3^+O] \qquad \text{.....(5)}$$

สมการมวลสมดุล

$$C_{ROH} = [ROH] + [RO^-] \qquad \text{.....(6)}$$

$$5 \times 10^{-5} = [ROH] + [RO^-] \qquad \text{.....(7)}$$

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

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

แทนค่า (5), (8) ลงใน (2)

$$1.05 \times 10^{-10} = \frac{[H_3^+O]\left\{[H_3^+O] - K_w/[H_3^+O]\right\}}{5 \times 10^{-5}} \qquad \text{.....(9)}$$

$$[H_3^+O]^2 - K_w = 5.25 \times 10^{-15}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{(5.25 \times 10^{-15}) + (1 \times 10^{-14})}$$

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

$$-\log [H_3^+O] = -\log 1.23 \times 10^{-7}$$

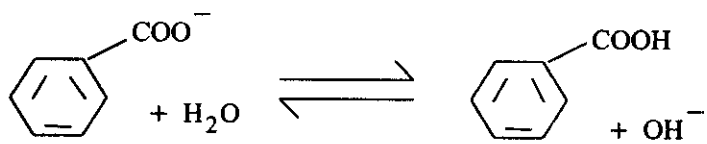
$$pH = 6.91$$

เปรียบเทียบค่า $[H_3^+O]$ ที่คำนวณได้ เมื่อคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำได้ ค่า $[H_3^+O] = 7.25 \times 10^{-8}$ โมลต่อลบ.คม. แต่ถ้าคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย ปรากฏว่าได้ค่า $[H_3^+O] = 1.23 \times 10^{-7}$ โมลต่อ ลบ.คม. ซึ่งจะเป็นค่าที่ถูกต้องกว่า

ตัวอย่างที่ 6.15 จงคำนวณหา pH ของ 2.00×10^{-5} F โซเดียมเบนโซเอต[2]

($K_b = 1.59 \times 10^{-10}$)

วิธีทำ



[2] โซเดียมเบนโซเอต เป็นเกลือของกรดอ่อนเบนโซอิก เมื่อละลายน้ำแล้วเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้ OH^- น้อย จึงมีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนมาก ๆ เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นควรดูรายละเอียดในข้อ 4.1.4 ประกอบด้วย

หรือ $C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^-$ .....(1)

$$K_b' = 1.59 \times 10^{-10} = \frac{[C_6H_5COOH]\,[OH^-]}{[C_6H_5COO^-]} \quad \text{.....(2)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \quad \text{.....(3)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \quad \text{.....(4)}$$

พิจารณาการคำนวณโดยไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำก่อน

$$[C_6H_5COOH] = [OH^-] = y$$

$$[C_6H_5COO^-] = 2.00 \times 10^{-5} - y$$

$$\frac{y^2}{2.00 \times 10^{-5} - y} = 1.59 \times 10^{-10}$$

$$y^2 = 1.59 \times 10^{-10} \times 2.00 \times 10^{-5}$$

$$y = 5.64 \times 10^{-8} = [OH^-]$$

$$pOH = 7.25$$

$$pH = 14 - 7.25$$

$$= 6.75$$

พิจารณาการคำนวณโดยคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำด้วย (ไม่ตัด $[H_3^+O]$ ทิ้ง)

สมการประจุสมดุล

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = [Na^+] + [H_3^+O] \quad \text{.....(5)}$$

$[Na^+]$ = โซเดียมเบนโซเอท เริ่มต้น

$$[OH^-] + [C_6H_5COO^-] = 2.00 \times 10^{-5} \times [H_3^+O] \quad \text{.....(6)}$$

สมการมวลสมดุล

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

เนื่องจากเป็นเบสอ่อนมาก ๆ ดังนั้นการแตกตัวให้ C_6H_5COOH มีน้อยมาก

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

$$[OH^-] - [C_6H_5COOH] = [H_3^+O] \quad \text{.....(9)}$$

$$[C_6H_5COOH] = [OH^-] - [H_3^+O] \quad \text{.....(10)}$$

$$[C_6H_5COOH] = [OH^-] - K_w/[OH^-] \quad \text{.....(11)}$$

แทน (8), (11) ลงใน (2)

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

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

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

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

$$pOH = 6.94$$

$$pH = 14 - 6.94$$

$$= 7.06$$

นอกจากการคำนวณหา pH ของสารละลายกรดอ่อนและเบสอ่อนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แล้ว ในทางกลับกันถ้าทราบเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนนั้น ๆ ได้ เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน สามารถคำนวณหาได้เมื่อทราบความเข้มข้นและค่า K_a หรือ K_b

ตัวอย่างที่ 6.16 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลาย 0.05 M formic acid

วิธีทำ $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3^+O \qquad K_a = 1.7 \times 10^{-4}$

ให้การแตกตัวขึ้นได้ = x M

$$\therefore [HCOO^-] = [H_3^+O] = x$$

$$[HCOOH] = 0.05 - x$$

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3^+O]}{[HCOOH]}$$

$$K_a = \frac{x^2}{(0.05 - x)} = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 1.7 \times 10^{-4} x - 8.5 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = 2.83 \times 10^{-3}$$

$$\% \text{ การแตกตัว} = \frac{2.83 \times 10^{-3} \times 100}{0.05}$$

$$= 5.66$$

ตัวอย่างที่ 6.17 กรดอ่อนชนิดหนึ่งมีค่า เปอร์เซ็นต์การแตกตัวเท่ากับ 2.5% ที่ความเข้มข้น 0.01 M จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อนนี้

วิธีทำ $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[A^-]}{[HA]}$$

การแตกตัวมีค่า = 2.5%

นั่นคือที่ความเข้มข้น 0.01 M จะมีการแตกตัว $= \frac{2.5 \times 0.01}{100}$

$$= 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\therefore [H_3^+O] = [A^-] = 2.5 \times 10^{-4}$$

$$[HA] = 0.01 - 2.5 \times 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{(2.5 \times 10^{-4})^2}{(0.01 - 2.5 \times 10^{-4})}$$

$$\cong \frac{(2.5 \times 10^{-4})^2}{0.01}$$

$$= 6.25 \times 10^{-6}$$

ตัวอย่างที่ 6.18 สารละลายกรดแอซิติกแตกตัวได้ 1.5% จะมีความเข้มข้นเท่าไร

($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3^+O$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

ให้ความเข้มข้นของกรดแอซิติกมีค่า = x M

แตกตัวได้ = 1.5%

$$\therefore [H_3^+O] = [CH_3COO^-] = \frac{1.5\,x}{100} = 0.015\,x$$

$$[CH_3COOH] = x - 0.015\,x$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.015\,x)^2}{(x - 0.015x)}$$

$$0.985 \times 1.75 \times 10^{-5} = 2.25 \times 10^{-4}\,x$$

$$x = \frac{1.72 \times 10^{-5}}{2.25 \times 10^{-4}} = 0.077 \text{ M}$$

$\therefore$ ความเข้มข้นของกรดแอซิติก = 0.077 M

กิจกรรมที่ 6.6

จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HA ที่มีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวเท่ากับ 1.25% ที่ความเข้มข้น 0.050 M

4.1.4 การคำนวณ pH ของสารละลายเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน (Salt of weak acid and weak base)

เกลือของกรดอ่อน คือ คู่เบสของกรดอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น CH_3COONa

เกลือของเบสอ่อน คือ คู่กรดของเบสอ่อนนั้น ตัวอย่างเช่น NH_4Cl

ปรากฏว่าเมื่อนำเกลือของกรดอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) กับกรดอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak acid) และเมื่อนำเกลือของเบสอ่อนมาละลายน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำให้ไฮโดรเนียมไอออน $[H_3^+O]$ กับเบสอ่อนที่ไม่แตกตัว (undissociated weak base) ถ้าเกลือที่ใช้เป็นเกลือของกรดอ่อนมาก ๆ แอนไอออนที่ได้จากการแตกตัวของเกลือนั้นจะเป็นตัวรับโปรตอนที่ดี เกลือนั้นก็จะเป็นเบสที่แก่กว่าเกลือที่มาจากกรดที่แก่กว่า และถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อนมาก ๆ ก็จะเป็นกรดที่แก่กว่าเกลือที่มาจากเบสแก่

ค่าคงที่ของสมดุลของคู่เบสของกรดอ่อนคือ K_b' (หมายถึงสมดุลของเกลือของกรดอ่อน) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) แล้วให้ OH^- หนังสือบางเล่มใช้ K_b เพราะเกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นเบสนั่นเอง สำหรับค่าคงที่ของสมดุลของคู่กรดของเบสอ่อนคือ K_a' (หมายถึงสมดุลของเกลือของเบสอ่อน) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับน้ำที่เรียกว่าการแยกสลายด้วยน้ำแล้วให้ H_3^+O หนังสือบางเล่มใช้ K_a เพราะเกลือของเบสอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรดนั่นเอง

พิจารณาเกลือของกรดอ่อน NaA เกลือของโซเดียมเมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้ Na^+ กับ A^- ซึ่ง A^- จะเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ดังนี้

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad \text{.....(6.55)}$$

$$K_b' = \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]} \qquad \text{.....(6.56)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \qquad \text{.....(6.57)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \qquad \text{.....(6.58)}$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^- \qquad \text{.....(6.59)}$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[A^-]}{[HA]} \qquad \text{.....(6.60)}$$

(6.58) ÷ (6.60)

$$\frac{K_w}{K_a} = [H_3^+O]\,[OH^-] \times \frac{[HA]}{[H_3^+O]\,[A^-]} \quad \text{.....(6.61)}$$

$$= \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]} \quad \text{.....(6.62)}$$

(6.56) = (6.62) $\therefore\ K_b' = \frac{K_w}{K_a}$ .....(6.63)

$$K_aK_b' = K_w \quad \text{.....(6.64)}$$

หรือ $K_aK_b = K_w$ .....(6.65)

พิจารณาเกลือของเบสอ่อน NH_4Cl

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3^+O \quad \text{.....(6.66)}$$

$$K_a' = \frac{[NH_3]\,[H_3^+O]}{[NH_4^+]} \quad \text{.....(6.67)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{.....(6.68)}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{.....(6.69)}$$

(6.58) ÷ (6.69) $\frac{K_w}{K_b} = [H_3^+O]\,[OH^-] \times \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]\,[OH^-]}$

$$= \frac{[H_3^+O]\,[NH_3]}{[NH_4^+]} \quad \text{.....(6.70)}$$

(6.67) = (6.70) $\therefore\ K_a' = \frac{K_w}{K_b}$ .....(6.71)

$$K_a'K_b = K_w \quad \text{.....(6.72)}$$

หรือ $K_aK_b = K_w$ .....(6.73)

จากสมการ (6.65) และ (6.73) สรุปได้ว่าค่าคงที่ของสมดุล (K_a, K_b) ของกรดและเบสที่เป็นคู่กรด – เบส กันเมื่อคูณกันจะมีค่าเท่ากับ K_w เสมอ

การคำนวณ เมื่อพิจารณาเกลือของกรดอ่อนที่ละลายน้ำได้ NaA

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad \text{.....(6.74)}$$

$$K_b' = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} \qquad \text{.....(6.75)}$$

สมการของมวลสมดุล $C_{NaA} = [A^-] + [HA]$ .....(6.76)

สมการของประจุสมดุล

$$[Na^+] + [H_3^+O] = [OH^-] + [A^-] \qquad \text{.....(6.77)}$$

ความเข้มข้นของ $[Na^+]$ จะเท่ากับความเข้มข้นของ NaA เริ่มต้น

$$C_{NaA} + [H_3^+O] = [OH^-] + [A^-] \qquad \text{.....(6.78)}$$

(6.76) – (6.78) $\quad -[H_3^+O] = [HA] - [OH^-]$ .....(6.79)

$$[HA] = [OH^-] - [H_3^+O] \qquad \text{.....(6.80)}$$

$[H_3^+O]$ จะมาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยกว่า $[OH^-]$ ที่มาจากการแยกสลายด้วยน้ำของเกลือของกรดอ่อนอยู่มาก $[H_3^+O]$ ไม่ต้องนำมาคิด

$$[HA] = [OH^-] = y \qquad \text{.....(6.81)}$$

จากสมการ (6.76)

$$[A^-] = C_{NaA} - [HA] \qquad \text{.....(6.82)}$$

$$[A^-] = C_{NaA} - y \qquad \text{.....(6.83)}$$

แทน (6.81) และ (6.83) ลงใน (6.75)

$$K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA} - y} \qquad \text{.....(6.84)}$$

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำของเกลือของกรดอ่อน (K_b') จะคล้ายสมการ K_b ของเบสอ่อน ถ้า $\frac{K_w}{K_a}$ มีค่าน้อย และ C_{NaA} มีค่ามาก y ก็จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ C_{NaA} สมการ (6.84) จะมีค่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{C_{NaA}} \qquad \text{.....(6.85)}$$

$$y = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{NaA}} \qquad \text{.....(6.86)}$$

ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นเกลือของเบสอ่อน NH_4Cl

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

$$x = [H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{NH_4Cl}} \qquad \text{.....(6.87)}$$

ตัวอย่างที่ 6.19 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 F NaCN CN^- เป็นคู่เบสของกรด HCN ($K_a = 2.1 \times 10^{-9}$)

วิธีทำ

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad \text{.....(1)}$$

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

เมื่อพิจารณาว่าการแตกตัวของน้ำจะให้ $[H_3^+O]$ น้อยกว่า เมื่อเทียบกับ $[OH^-]$ ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำของกรด HCN

แสดงว่า $[HCN] = [OH^-] = y$ .....(3)

$[CN^-] = 0.100 - y$ .....(4)

แทนค่าลงใน (2)

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{y^2}{0.100 - y} \qquad \text{.....(5)}$$

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

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

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

$$pH = 14 - 3.16 = 10.84$$

ตัวอย่างที่ 6.20 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.200 F NH_4Cl

$$K_b NH_3 = 1.76 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3^+O$ .....(1)

$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3]\,[H_3^+O]}{[NH_4^+]} \quad \text{.....(2)}$$

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ เพราะว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำจะได้

$$[NH_3] = [H_3^+O] = x \quad \text{.....(3)}$$

$$[NH_4^+] = 0.200 - x \quad \text{.....(4)}$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

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

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

$$x = [H_3^+O] = 1.14 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 1.14 \times 10^{-5}$$

$$= 4.94$$

ตัวอย่างที่ 6.21 จงคำนวณหา pH ของ 0.10 M โซเดียมแอซีเทต (NaOAc)

$K_a HOAc = 1.75 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$NaOAc \rightleftharpoons Na^+ + OAc^-$$

$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$$

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

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

$$[HOAc] = [OH^-] = y$$

$$[OAc^-] = 0.10 - y \qquad y << 0.1$$

$$\cong 0.10$$

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

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

$$y = [OH^-] = 7.6 \times 10^{-6}$$

$$[H_3^+O] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7.6 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-9}\ M$$

$$pH = -\log 1.3 \times 10^{-9}$$

$$= 9 - 0.11$$

$$= 8.89$$

4.2 สารแอมฟิโพรติก (Amphiprotic substances)

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

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^=$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\,[A^=]}{[HA^-]} \quad \text{หรือ} \quad [A^=] = \frac{K_{a_2}\,[HA^-]}{[H_3^+O]} \qquad \text{.....(6.88)}$$

$$HA^- + H_3^+O \rightleftharpoons H_2A + H_2O$$

$$\frac{1}{K_{a_1}} = \frac{[H_2A]}{[H_3^+O]\,[HA^-]} \quad \text{หรือ} \quad [H_2A] = \frac{[H_3^+O]\,[HA^-]}{K_{a_1}} \qquad \text{.....(6.89)}$$

หรือ $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$

$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} \text{ หรือ } [H_2A] = \frac{K_w}{K_{a_1}} \cdot \frac{[HA^-]}{[OH^-]} = \frac{[H_3^+O]\,[HA^-]}{K_{a_1}}$$

.....(6.90)

การหาค่า $[H_2A]$ ตามสมการที่ (6.89) และ (6.90) จะได้ค่าเท่ากัน พิจารณาจากสมการใดก็ได้

การแตกตัวของน้ำคือ $2\,H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^-$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \quad \text{หรือ} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3^+O]} \qquad \text{.....(6.91)}$$

สมการประจุสมดุล $[Na^+] + [H_3^+O] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^=]$

$$C_{NaHA} + [H_3^+O] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^=] \qquad \text{.....(6.92)}$$

สมการมวลสมดุล $C_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^=]$ .....(6.93)

(6.92) – (6.93) $[H_3^+O] = [A^=] + [OH^-] - [H_2A]$ .....(6.94)

แทนค่า (6.88), (6.89) และ (6.91) ลงใน (6.94)

$$[H_3^+O] = \frac{K_{a_2}[HA^-]}{[H_3^+O]} + \frac{K_w}{[H_3^+O]} - \frac{[H_3^+O][HA^-]}{K_{a_1}} \quad \text{.....(6.95)}$$

$$[H_3^+O]^2 K_{a_1} = K_{a_1}K_{a_2}[HA^-] + K_{a_1}K_w - [H_3^+O]^2[HA^-]$$

$$[H_3^+O]^2 (K_{a_1} + [HA^-]) = K_{a_1}K_{a_2}[HA^-] + K_{a_1}K_w \quad \text{.....(6.96)}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[HA^-] + K_{a_1}K_w}{K_{a_1} + [HA^-]}} \quad \text{.....(6.97)}$$

$$= \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[HA^-] + K_w)}{K_{a_1} + [HA^-]}} \quad \text{.....(6.98)}$$

โดยปกติ $K_w << K_{a_2}[HA^-]$

$$\therefore [H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[HA^-]}{K_{a_1} + [HA^-]}} \quad \text{.....(6.99)}$$

ถ้า $K_{a_1} << [HA^-]$

$$[H_3^+O] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \text{.....(6.100)}$$

หรือ

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \quad \text{.....(6.101)}$$

ในการคำนวณสามารถใช้สมการที่ (6.100) และ (6.101) ได้เมื่อสารละลายมีคุณสมบัติดังนี้

1) เป็นเกลือของกรดไดโปรติก (NaHA) หรือกรดไตรโปรติก (Na_2HA) ซึ่งสามารถใช้วิธีการเดียวกับข้างบนแสดงให้เห็นว่า $[H_3^+O]$ ของสารละลาย $[Na_2HA]$ มีค่าเท่ากับ $\sqrt{K_{a_2}K_{a_3}}$

$$\therefore [H_3^+O] = \sqrt{K_{a_2}K_{a_3}}$$

2) ความเข้มข้นของสารละลายต้องมีค่ามากกว่า $3K_{a_1}$

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

สามารถพิจารณาคำตอบอย่างคร่าว ๆ จากค่า K_{a_1} และ K_{a_2} ของกรดได้คือ

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

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

ตัวอย่างที่ 6.22 จงคำนวณ pH ของสารละลาย 0.100 F โซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$)

$$K_{a_1}\,H_2CO_3 = 4.57\times10^{-7},\quad K_{a_2} = 4.68\times10^{-11}$$

วิธีทำ เกลือโซเดียมไบคาร์บอเนต เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวให้ Na^+ และ HCO_3^- ซึ่ง HCO_3^- สามารถเกิดปฏิกิริยาแตกตัวให้โปรตอนได้ และในขณะเดียวกันก็สามารถรับโปรตอนได้

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{=} + H_3^+O \qquad \text{.....(1)}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\,[CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} = 4.68\times10^{-11} \qquad \text{.....(2)}$$

$$HCO_3^- + H_3^+O \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O \qquad \text{.....(3)}$$

$$\frac{1}{K_{a_1}} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_3^+O]\,[HCO_3^-]} = \frac{1}{4.5\times10^{-7}} \qquad \text{.....(4)}$$

เนื่องจาก $K_{a_2}[HCO_3^-] = 4.68\times10^{-11}\times0.1 = 4.68\times10^{-12} > K_w$

และ $K_{a_1} = 4.57\times10^{-7} \ll [HCO_3^-]$

ดังนั้นจึงสามารถใช้สมการที่ (6.100)

$$[H_3^+O] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

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

$$= 8.34$$

ตัวอย่างที่ 6.23 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.068 M โพแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต pK_{a_1} และ pK_{a_2} ของกรดมาลิคมีค่าเท่ากับ 3.40 และ 5.05 ตามลำดับ

วิธีทำ ต้องตรวจสอบก่อนว่าสารละลายนี้มีคุณสมบัติที่สามารถใช้สมการที่ (6.100) หน้า 461 ได้หรือไม่

ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮโดรเจนมาเลต = 0.068 M

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

$$3K_{a_1} = 3 \times 10^{-3.40} = 10^{-2.92}$$

$$\frac{2K_w}{K_{a_2}} = \frac{2 \times 10^{-14}}{10^{-5.05}} = \frac{10^{-13.7}}{10^{-5.05}}$$

$$= 10^{-8.65}$$

แสดงว่า $3K_{a_1}$ และ $\frac{2K_w}{K_{a_2}}$ มีค่าน้อยกว่าความเข้มข้น จึงสามารถใช้สูตรในสมการที่ (6.100) หรือ (6.101) ได้

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

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

$$= 4.23$$

นอกจากเกลือของกรดชนิดไดโปรติกและไตรโปรติกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟีโพรติกแล้ว ยังมีสารประกอบประเภทอื่นอีกที่สามารถแสดงฤทธิ์เป็นสารแอมฟีโพรติกได้ เช่น สารอินทรีย์จำพวกกรดอะมิโน และสารประกอบที่เกิดจากเกลือของกรดอ่อนกับเบสอ่อน ซึ่งจะแสดงตัวอย่างการคำนวณดังต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 6.24 จงคำนวณหา pH ของสารละลายไกลซีนในน้ำที่มีความเข้มข้น 0.00250 F ไกลซีนเป็นกรดอะมิโนซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสวิทเทอเรียนไอออน (Zwitterion ion) ในสารละลายของน้ำ และสามารถแสดงคุณสมบัติเป็นแอมฟิโพรติกได้เช่นเดียวกับไบคาร์บอเนต

$$K_{a_2} = 2.5\times10^{-10}, \quad K_{b'} = 2.2\times10^{-12}$$

กรณีให้โปรตอน

$$NH_3^+ - CH_2 - COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_2N - CH_2 - COO^- + H_3^+O \qquad \text{.....(1)}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_2N-CH_2COO^-]\,[H_3^+O]}{[NH_3^+ - CH_2 - COO^-]} = 2.5 \times 10^{-10} \qquad \text{.....(2)}$$

กรณีรับโปรตอน

$$NH_3^+ - CH_2 - COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3^+ - CH_2COOH + OH^- \qquad \text{.....(3)}$$

$$K_{b_2'} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[NH_3^+ - CH_2COOH]\,[OH^-]}{[NH_3^+ - CH_2COO^-]} = 2.2 \times 10^{-12}$$

ใช้หลักวิธีการคำนวณแบบเดียวกับสารละลายเกลือของกรดไดโปรติก

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[NH_3^+ - CH_2COO^-] + K_wK_{a_1}}{K_{a_1} + [NH_3^+ - CH_2COO^-]}}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1\times10^{-14}}{2.2\times10^{-12}} \times 2.5\times10^{-10}} \qquad \left(K_{a_1} = \frac{K_w}{K_{b_2'}}\right)$$

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

$$pH = 5.97$$

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

ตัวอย่างที่ 6.25 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 F แอมโมเนียมฟอร์เมต

วิธีทำ สารแอมฟีโพรติก แอมโมเนียมฟอร์เมตนี้จะแตกต่างไปจาก HCO_3^- และไกลซีน เมื่อละลายน้ำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3^+O \qquad \text{.....(1)}$$

$$K_a' = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3]\,[H_3^+O]}{[NH_4^+]} = 5.5 \times 10^{-10} \qquad \text{.....(2)}$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad \text{.....(3)}$$

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

จากค่า K_a' และ K_b' จะเห็นได้ว่า K_a' มีค่ามากกว่า ดังนั้นอาจประมาณได้ว่าสารละลายชนิดนี้มี pH น้อยกว่า 7

สมการประจุสมดุล $[NH_4^+] + [H_3^+O] = [HCOO^-] + [OH^-]$ .....(5)

สมการมวลสมดุล $0.0100 = [NH_4^+] + [NH_3]$ .....(6)

$0.0100 = [HCOO^-] + [HCOOH]$ .....(7)

(6) = (7) $[NH_4^+] + [NH_3] = [HCOO^-] + [HCOOH]$ .....(8)

(5) − (8) $[H_3^+O] = [NH_3] + [OH^-] - [HCOOH]$.....(9)

จาก (2), (4) แทนลงใน (9)

$$[H_3^+O] = \frac{K_a'[NH_4^+]}{[H_3^+O]} + \frac{K_w}{[H_3^+O]} - \frac{K_w[HCOO^-]}{K_a[OH^-]} \qquad \text{.....(10)}$$

$$[H_3^+O] = \frac{K_a'[NH_4^+]}{[H_3^+O]} + \frac{K_w}{[H_3^+O]} - \frac{[H_3^+O]\,[HCOO^-]}{K_a} \qquad \text{.....(11)}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{\frac{K_aK_a'[NH_4^+] + K_wK_a}{K_a + [HCOO^-]}} \qquad \text{.....(12)}$$

$$[H_3^+O] = \sqrt{K_a K_a'}$$

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

$$= 6.50$$

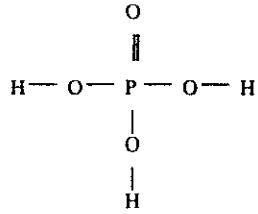
จากตัวอย่างทั้งสี่ตัวอย่างที่กล่าวมานี้ ถ้าสารละลายไม่เจือจางจนเกินไปทำให้ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำแล้ว จะเห็นได้ว่า pH ของสารละลายไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารแอมฟิโพรติก แต่จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวและการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) เท่านั้น

กิจกรรมที่ 6.7

จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.080 F แอมโมเนียมแอซิเตต

4.3 กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน (Polybasic acids and Polyacidic bases)

สารละลายกรดหลายโปรตอน หมายถึงกรดที่สามารถให้โปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นเบสก็สามารถรับโปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ถ้าเป็นกรดชนิดที่สามารถให้โปรตอนได้ 2 ตัว เรียกว่าไดโปรติก ชนิดที่ให้โปรตอนได้ 3 ตัวเรียกว่าไตรโปรติก โดยปกติแล้วโปรตอนตัวที่ 2 ของกรดจะมีความสามารถในการแตกตัวให้โปรตอนได้น้อยกว่าตัวแรก และตัวที่ 3 จะมีความสามารถน้อยกว่าตัวที่ 2 ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมี แต่บางกรณีพบว่ากรดบางชนิดมีโครงสร้างทางเคมีที่มีโปรตอนทั้ง 3 ตัว เหมือนกันหมด แต่ยังคงพบว่าโปรตอนที่ 2 ยังอ่อนแรงกว่า (คือมีความสามารถในการให้โปรตอนได้น้อยกว่า) โปรตอนตัวแรก ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเมื่อโปรตอนตัวแรกแตกตัวไปจะทำให้โมเลกุลของกรดมีประจุเป็นลบ ซึ่งทำให้เกิดแรงที่เรียกว่าแรงอิเล็กโทรสเตติกขึ้นทำให้โปรตอนตัวที่สองแตกตัวออกไปได้ยาก ตัวอย่างเช่น กรด H_3PO_4 มีโครงสร้างดังนี้



โปรตอนทั้ง 3 ตัวมีลักษณะเหมือนกันแต่ปรากฏว่าการแตกตัวให้โปรตอนทั้ง 3 ตัวมีค่าไม่เท่ากัน

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = 7.6 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + HPO_4^= \qquad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^= + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + PO_4^{\equiv} \qquad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13}$$

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดหรือเบสชนิดโพลีโปรติกนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายว่าเป็นชนิดใด ซึ่งได้แสดงวิธีการคำนวณไว้ดังต่อไปนี้

4.3.1. กรณีที่สารละลายเป็นกรดอ่อนหลายโปรตอน (Weak polyprotic acid)

พิจารณากรดที่มีสูตรทั่วไปเป็น H_2A

$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + HA^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3^+O]\,[HA^-]}{[H_2A]} \qquad \text{.....(6.102)}$$

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^= \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\,[A^=]}{[HA^-]} \qquad \text{.....(6.103)}$$

สมการประจุสมดุล $[H_3^+O] = [HA^-] + 2[A^=] + [OH^-]$ .....(6.104)

$[H_3^+O] >> [OH^-]$ เพราะ $[OH^-]$ มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[H_3^+O] = [HA^-] + 2[A^=] \qquad \text{.....(6.105)}$$

ถ้า $K_{a_1} >> K_{a_2}$ สรุปได้ว่า $[A^=]$ ที่เกิดขึ้นจะมีน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[HA^-]$ จึงไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2 ดังนั้น

$$[H_3^+O] = [HA^-] \qquad \text{.....(6.106)}$$

สมการมวลสมดุล $C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^=]$ .....(6.107)

$[A^=]$ มีค่าน้อยมาก

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] \qquad \text{.....(6.108)}$$

แทน (6.106) ลงใน (6.108)

$$[H_2A] = C_{H_2A} - [H_3^+O] \qquad \text{.....(6.109)}$$

แทน (6.108), (6.109) ลงใน (6.102)

$$K_{a_1} = \frac{[H_3^+O]^2}{C_{H_2A} - [H_3^+O]} \qquad \text{.....(6.110)}$$

เนื่องจาก H_2A เป็นกรดอ่อน ดังนั้น $[H_3^+O]$ ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากเมื่อเทียบกับ C_{H_2A} จะเห็นได้ว่าการคำนวณของกรดชนิดนี้จะเหมือนกับกรดอ่อนหนึ่งโปรตอน เพื่อความถูกต้องของผลการคำนวณ ต้องพิสูจน์ว่าการใช้สมมติฐานต่าง ๆ เพื่อให้การคำนวณง่ายขึ้นไม่ได้ทำให้ผลการคำนวณผิดพลาด จากการใช้สมมติฐานที่ว่า $K_{a_1} >> K_{a_2}$, $[A^=]$ จะเกิดน้อยมากทำให้ได้ $[H_3^+O] \cong [HA^-]$ แทนค่านี้ลงใน (6.103) จะได้

$$K_{a_2} \simeq [A^=] \qquad \text{.....(6.111)}$$

เมื่อทำการคำนวณหา $[H_3^+O]$ ของสารละลายกรดอ่อนหลายโปรตอนได้จากสมการ (6.110) หรือ (6.111) แล้ว ควรนำค่า K_{a_2} ($[A^=]$) มาเปรียบเทียบกับ $[H_3^+O]$ ถ้าปรากฏว่า K_{a_2} น้อยกว่า $[H_3^+O]$ อยู่มากจริงก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานในการคำนวณนี้ถูกต้อง ถ้าปรากฏว่าไม่ได้แตกต่างกันมาก การคำนวณก็ต้องคำนวณจากสมการ (6.102), (6.103), (6.105) และ (6.107)

ไม่สามารถใช้สมมติฐานนี้ได้ถ้าค่า K_{a_1}/K_{a_2} มีค่าน้อย และกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ

ตัวอย่างที่ 6.26 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายกรดออกซาลิกที่เข้มข้น 0.100 F

วิธีทำ

$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3^+O]\,[HOx^-]}{[H_2Ox]} \qquad \text{.....(1)}$$

$$K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H_3^+O]\,[Ox^-]}{[HOx^-]} \qquad \text{.....(2)}$$

$K_{a_1} >> K_{a_2}$ ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวครั้งที่ 2

$$[H_3^+O] = [HOx^-] \qquad \text{.....(3)}$$

$$[H_2Ox] = 0.100 - [H_3^+O] \quad \text{.....(4)}$$

แทน (3), (4) ลงใน (1)

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H_3^+O]^2}{0.100 - [H_3^+O]}$$

$$\therefore [H_3^+O] = 0.055 \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

ต้องตรวจดูว่าการใช้สมมติฐานที่ว่า K_{a_2} น้อยมากไม่ต้องนำมาคิดนั้นถูกต้องหรือไม่ โดยนำ $[H_3^+O] = 0.055$ โมลต่อลบ.ดม. เทียบกับค่า $K_{a_2}(Ox^=) = 6.1 \times 10^{-5}$ จะเห็นได้ว่า $K_{a_2} << [H_3^+O]$ จริง ดังนั้นแสดงว่าการคำนวณนี้ถูกต้อง

4.3.2. ในกรณีที่สารละลายเป็นกรดแก่หลายโปรตอน (Strong polyprotic acid)

กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) จะเป็นตัวอย่างที่ดีสำหรับการคำนวณสารละลายกรดแก่หลายโปรตอน โปรตอนตัวแรกของกรด H_2SO_4 สามารถแตกตัวได้หมดและในขณะเดียวกันโปรตอนตัวที่สองก็สามารถแตกตัวได้ดี การคำนวณจึงแตกต่างจากกรดอ่อนหลายโปรตอน

ตัวอย่างที่ 6.27 จงหาความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ ในสารละลาย 0.01 F H_2SO_4

วิธีทำ โปรตอนตัวที่ 1 ของ H_2SO_4 แตกตัวได้หมด

ความเข้มข้น $[H_3^+O] = 0.01$ M (จากการแตกตัวครั้งแรก) โปรตอนตัวที่ 2 ของ H_2SO_4 จะแตกตัวได้อีกตามค่าคงที่ของการแตกตัว $K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$ ซึ่งโปรตอนที่ได้จากการแตกตัวครั้งที่ 2 นี้มีค่าไม่น้อย ดังนั้นจึงตัดทิ้งไม่ได้

สมการมวลสมดุล $C_{H_2SO_4} = 0.01 = [HSO_4^-] + [SO_4^=]$ .....(1)

สมการประจุสมดุล $[H_3^+O] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^=] + [OH^-]$ .....(2)

$[OH^-]$ มีค่าน้อยมากเนื่องจากได้มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

$$[H_3^+O] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^=] \quad \text{.....(3)}$$

(3) − (1) $[H_3^+O] - C_{H_2SO_4} = [SO_4^{=}]$ .....(4)

$[H_3^+O] = 0.01 + [SO_4^{=}]$ .....(5)

ให้ $[SO_4^{=}] = x$ $[H_3^+O] = 0.01 + x$ .....(6)

จาก (1) $[HSO_4^-] = 0.01 - x$ .....(7)

$$K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\,[SO_4^{=}]}{[HSO_4^-]}$$

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

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

$x = [SO_4^{=}] = 0.0045$ โมลต่อลบ.ดม.

$[H_3^+O] = 0.01 + 0.0045$

$= 0.0145$ โมลต่อลบ.ดม.

4.3.3. ในกรณีที่เป็นสารละลายเกลือของกรดหลายโปรตอน

(Salt of polyprotic acid)

เกลือของกรดอ่อนที่เป็นกรดอ่อนไดโปรติกเมื่อละลายน้ำจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้ OH^- เช่น Na_2A

$$A^{=} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad .....(6.112)$$

$$K_{b_1'} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[HA^-]\,[OH^-]}{[A^{=}]} \quad .....(6.113)$$

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \quad .....(6.114)$$

$$K_{b_2'} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} \quad .....(6.115)$$

สมการมวลสมดุล $C_{Na_2A} = [A^{=}] + [HA^-] + [H_2A]$ .....(6.116)

สมการประจุสมดุล

$$[Na^+] + [H_3^+O] = 2[A^=] + [HA^-] + [OH^-] \quad \text{.....(6.117)}$$

เกลือ Na_2A 1 โมล เมื่อละลายน้ำจะให้ Na^+ 2 โมล ดังนั้นความเข้มข้นของ $[Na^+]$ จะเป็น 2 เท่าของ C_{Na_2A} และ $[H_3^+O]$ จะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการ (6.117) คือ

$$2C_{Na_2A} = 2[A^=] + [HA^-] + [OH^-] \quad \text{.....(6.118)}$$

ต้องใช้สมมติฐานที่ว่าการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 เกิดขึ้นได้ยากกว่าครั้งที่ 1 อยู่มาก ดังนั้น $[H_2A]$ ที่เกิดขึ้นจะน้อยมากสามารถตัดทิ้งได้ นั่นคือ

สมการที่ (6.116) จะได้ $C_{Na_2A} = [A^=] + [HA^-]$ .....(6.119)

$2 \times (6.119) - (6.118)$ $[HA^-] = [OH^-]$ .....(6.120)

แทนค่า (6.119) และ (6.120) ลงใน (6.113)

$$\frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[OH^-]^2}{C_{Na_2A} - [OH^-]} \quad \text{.....(6.121)}$$

ต้องพิสูจน์การใช้สมมติฐานที่ว่าการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 น้อยมากตัดทิ้งได้ให้ผลถูกต้องหรือไม่โดยแทนค่า $[HA^-] = [OH^-]$ ลงใน (6.115)

$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} = [H_2A]$$

จะเห็นได้ว่า $[H_2A] = \frac{K_w}{K_{a_1}}$ เมื่อนำค่านี้เทียบกับค่าคำตอบ $[OH^-]$ ที่หาได้ถ้าน้อยกว่ากันมากก็แสดงว่าการใช้สมมติฐานนี้ได้ผลถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 6.28 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลาย 0.100 F Na_2CO_3

H_2CO_3 มีค่า $K_{a_1} = 4.6 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 4.4 \times 10^{-11}$

วิธีทำ

$$CO_3^= + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad \text{.....(1)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad \text{.....(2)}$$

$$K_{b_1'} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[HCO_3^-]\,[OH^-]}{[CO_3^=]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.4 \times 10^{-11}} \quad \text{.....(3)}$$

$$K_{b_2'} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{[H_2CO_3]\,[OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} \quad \text{.....(4)}$$

การเกิดการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 จะเกิดได้น้อยมากเมื่อเทียบกับครั้งที่ 1 ดังนั้นจึงตัด OH^- ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำ ครั้งที่ 2 ออกได้

$$[OH^-] = [HCO_3^-] = y \quad \text{.....(5)}$$

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

y น้อยกว่า 0.100 อยู่มาก ตัดทิ้งได้

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

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

ต้องตรวจสอบดูว่าการใช้สมมติฐานนี้ถูกต้องหรือไม่ โดยนำค่า

$$\frac{K_w}{K_{a_1}} = [H_2CO_3] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.6 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8}$$

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

กิจกรรมที่ 6.8 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย

1. 0.05 M H_2CO_3
2. 0.05 M H_2SO_4
3. 0.05 M $Na_2C_2O_4$

4.3.4. องค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนจะขึ้นอยู่กับ pH

(Composition of a solution of a polyprotic acid as a function of pH)

ในสารละลายของกรดหลายโปรตอน หรือสารละลายคู่เบสของกรดหลายโปรตอนจะมีอยู่หลายสปีชีส์ แต่ละสปีชีส์จะมีปริมาณเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ซึ่งสามารถใช้วิธีการคำนวณ และสร้างกราฟแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลง pH ทำให้องค์ประกอบของสารละลายเปลี่ยนไปอย่างไร

กรณีที่เป็นกรดอ่อนไดโปรติก มีวิธีการคำนวณดังแสดงในตัวอย่างที่ 6.29

ตัวอย่างที่ 6.29 พิจารณากรดอ่อนมาเลอิก

วิธีทำ

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + HM^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3^+O]\,[HM^-]}{[H_2M]} \qquad \text{.....(1)}$$

$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + M^= \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\,[M^=]}{[HM^-]} \qquad \text{.....(2)}$$

- ให้ C_T คือผลรวมของความเข้มข้นของสปีชีส์มาลีเอตทั้งหมดในสารละลาย
- ให้ α – value คือเศษส่วน (fraction) ของสปีชีส์มาลีเอต แต่ละตัวในสารละลาย

$$C_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^=] \qquad \text{.....(3)}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{C_T} \qquad \text{.....(4)}$$

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

$$\alpha_2 = \frac{[M^=]}{C_T} \qquad \text{.....(6)}$$

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

เราสามารถแสดงสมการ α_0, α_1 และ α_2 ให้อยู่ในเทอมของ $[H_3^+O]$, K_{a_1} และ K_{a_2}

พิจารณาสมการ (1) และ (2)

$$[HM^-] = \frac{K_{a_1}[H_2M]}{[H_3^+O]} \qquad \text{.....(7)}$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2M]}{[H_3^+O]^2} \qquad \text{.....(8)}$$

แทนค่า (7), (8) ลงในสมการ (3)

$$C_T = [H_2M] + \frac{K_{a_1}[H_2M]}{[H_3^+O]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2M]}{[H_3^+O]^2} \qquad \text{.....(9)}$$

นั่นคือ $$[H_2M] = \frac{C_T[H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}} \qquad \text{.....(10)}$$

แทนค่า (10) ลงใน (4)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}} \qquad \text{.....(11)}$$

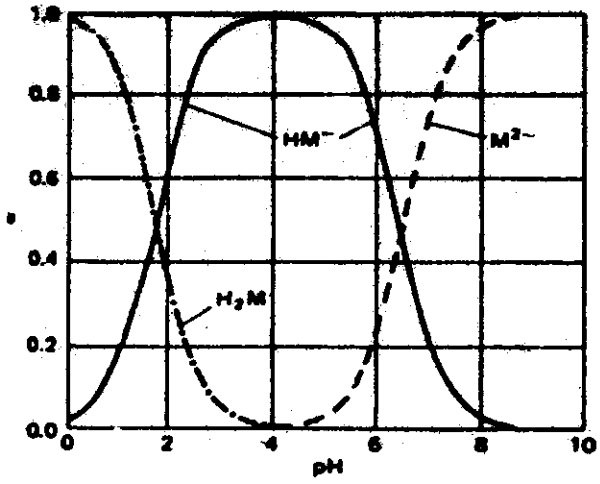
โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกันนี้จะได้

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1}[H_3^+O]}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}} \qquad \text{.....(12)}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}} \qquad \text{.....(13)}$$

จากสมการ (11), (12), และ (13) จะเห็นได้ว่าเศษส่วนของ $[H_2M]$ (α_0), $[HM^-]$ (α_1) และ $[M^=]$ (α_2) จะขึ้นอยู่กับค่า pH เท่านั้น จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมด (C_T)

เมื่อคำนวณหาค่า α ที่ pH ต่างๆ แล้วนำมาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูป 6.5



รูปที่ 6.5 ส่วนประกอบของ H_2M แต่ละสปีชีส์ ที่ pH ต่าง ๆ

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

ตัวอย่างที่ 6.30 กรด H_2A มีค่า $K_{a_1} = 5.0 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 4.0 \times 10^{-5}$ จงคำนวณหาค่าเศษส่วนของแต่ละสปีชีส์ที่ pH 3.0 และ pH 5.0

วิธีทำ ที่ pH 3.0

$$[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2} = (1.0 \times 10^{-3})^2 + (5.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-3}) + (5.0 \times 10^{-2})(4.0 \times 10^{-5})$$

$$= 1.0 \times 10^{-6} + 5.0 \times 10^{-5} + 2.0 \times 10^{-6}$$

$$= 5.3 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

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

$$= 0.019$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1}[H_3^+O]}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$= \frac{(1.0 \times 10^{-3})\ (5.0 \times 10^{-2})}{(5.3 \times 10^{-5})}$$

$$= 0.943$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

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

$$= 0.038$$

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

ที่ pH 5.0

$$[H_3^+O]^2 + K_{a_1}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2} = (1.0 \times 10^{-5})^2 + (5.0 \times 10^{-2})\ (1.0 \times 10^{-5})$$
$$+ (5.0 \times 10^{-2})\ (4.0 \times 10^{-5})$$

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

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

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

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

$$= 0.20$$

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

$$= 0.80$$

ค่า α_0 น้อยมากตัดทิ้งได้ แสดงว่าในสารละลาย H_2A ที่ pH = 5.0 จะมีค่าสปีชีส์ $[HA^-]$ และ $[A^=]$ เป็นส่วนใหญ่

กิจกรรมที่ 6.9 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน $[S^=]$ ในสารละลาย 0.1 M H_2S ที่มี pH = 5.0 ค่า K_{a_1} และ K_{a_2} ของ H_2S เท่ากับ 1.0×10^{-7} และ 1.0×10^{-13} ตามลำดับ

กรณีเป็นกรดอ่อนโตรโปรติก มีวิธีการคำนวณดังแสดงในตัวอย่างที่ 6.31

ตัวอย่างที่ 6.31 พิจารณากรดฟอสฟอริก

วิธีทำ

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3^+O;\ K_{a_1} = \frac{[H_3^+O]\ [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3} \quad ..(1)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^= + H_3^+O;\ K_{a_2} = \frac{[H_3^+O]\ [HPO_4^=]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} \quad ...(2)$$

$$HPO_4^= + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{\equiv} + H_3^+O;\quad K_{a_3} = \frac{[H_3^+O]\ [PO_4^{\equiv}]}{[HPO_4^=]} = 4.8 \times 10^{-13} \quad ....(3)$$

C_T คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอฟเฟตสปีชีส์

$$C_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{=}] + [PO_4^{\equiv}] \quad .....(4)$$

ให้ความเข้มข้นแต่ละสปีชีส์ของฟอสเฟตเป็นเศษส่วน $[\alpha_n]$ ของความเข้มข้นรวม C_T

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

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

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

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{\equiv}]}{C_T}; \quad [PO_4^{\equiv}] = \alpha_3 C_T \quad .....(8)$$

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

จากสมการ (1), (2) และ (3)

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a_1}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]} \quad .....(9)$$

$$[HPO_4^{=}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]^2} \quad .....(10)$$

$$[PO_4^{\equiv}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]^3} \quad .....(11)$$

แทนค่า (9), (10) และ (11) ลงใน (4)

$$C_T = [H_3PO_4] + \frac{K_{a_1}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]^2} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H_3PO_4]}{[H_3^+O]^3} \quad ..(12)$$

นั่นคือ

$$[H_3PO_4] = \frac{C_T[H_3^+O]^3}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad .....(13)$$

แทนค่า (13) ลงใน (5)

$$\alpha_0 = \frac{[H_3^+O]^3}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad \text{.....(14)}$$

โดยวิธีเดียวกันสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\alpha_1 = \frac{K_{a_1}[H_3^+O]^2}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad \text{.....(15)}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O]}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad \text{.....(16)}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad \text{.....(17)}$$

จะเห็นได้ว่าเศษส่วนของความเข้มข้นของฟอสเฟตแต่ละสปีชีส์ขึ้นอยู่กับ pH แต่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวม C_T

จากหลักการทั้งหมดที่กล่าวมา สามารถนำประโยชน์นี้มาคำนวณหาสปีชีส์ต่าง ๆ ของฟอสเฟตที่มีอยู่ในสารละลายได้ เช่น

จงคำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมดทุก สปีชีส์ในสารละลาย 1 ลบ.ดม. ซึ่งมีความเข้มข้นของฟอสเฟตเท่ากับ 0.100 โมล ที่ pH = 8.0

วิธีคำนวณ ก่อนที่จะเริ่มต้นคำนวณควรหาค่าแต่ละเทอมที่ปรากฏอยู่ใน α_n ก่อน

$$[H_3^+O]^3 = (1.00 \times 10^{-8})^3 = 1.00 \times 10^{-24}$$

$$K_{a_1}[H_3^+O]^2 = (7.5 \times 10^{-3})\ (1.00 \times 10^{-8})^2 = 7.5 \times 10^{-19}$$

$$K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] = (7.5 \times 10^{-3})\ (6.2 \times 10^{-8})\ (1.00 \times 10^{-8}) = 4.65 \times 10^{-18}$$

$$K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} = (7.5 \times 10^{-3})\ (6.2 \times 10^{-8})\ (4.8 \times 10^{-13}) = 2.23 \times 10^{-22}$$

$$[H_3^+O]^3 + K_{a_1}[H_3^+O]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H_3^+O] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3} = 5.40 \times 10^{-18}$$

$$\alpha_0 = \frac{1.00 \times 10^{-24}}{5.40 \times 10^{-18}} = 1.85 \times 10^{-7}$$

$$\alpha_1 = \frac{7.50 \times 10^{-19}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.139$$

$$\alpha_2 = \frac{4.65 \times 10^{-18}}{5.40 \times 10^{-18}} = 0.861$$

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

เมื่อความเข้มข้นรวมทั้งหมดของฟอสเฟตสปีชีส์ คือ 0.100 โมลต่อสารละลาย 1.00 ลบ.ดม. นั่นคือ $C_T = 0.100$ M เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของแต่ละสปีชีส์ได้ดังนี้

$$[H_3PO_4] = \alpha_0 C_T = (1.85 \times 10^{-7})\ (0.100) = 1.85 \times 10^{-8}\ M$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.139)\ (0.100) = 1.39 \times 10^{-2}\ M$$

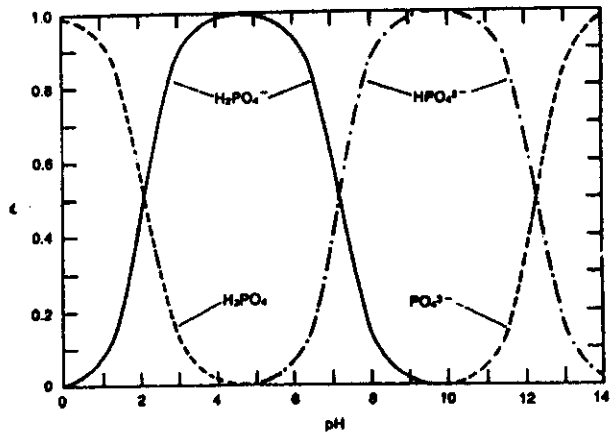
$$[HPO_4^{=}] = \alpha_2 C_T = (0.861)\ (0.100) = 8.61 \times 10^{-2}\ M$$

$$[PO_4^{\equiv}] = \alpha_3 C_T = (4.13 \times 10^{-5})\ (0.100) = 4.13 \times 10^{-6}\ M$$

จะเห็นได้ว่าที่ pH 8.00

$$[HPO_4^{=}] > [H_2PO_4^-] > [PO_4^{\equiv}] > [H_3PO_4]$$

เราสามารถใช้วิธีการคำนวณแบบนี้คำนวณหาความเข้มข้นของฟอสเฟตสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ แล้วนำมาพลอตกราฟจะได้กราฟดังแสดงข้างล่างนี้



รูปที่ 6.6 ส่วนประกอบ H_3PO_4 แต่ละสปีชีส์ที่ pH ต่าง ๆ

ตัวอย่างที่ 6.32 ถ้า 150 ลบ.ซม. ของสารละลายที่ pH 3.0 ประกอบด้วยฟอสเฟตสปีชีส์ทั้งหมด 0.0250 โมล จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ที่มีมาก (major) ในสารละลาย

วิธีทำ จากรูปที่ 6.6 ที่ pH 3.0 สปีชีส์ที่มีมากคือ H_3PO_4 และ $H_2PO_4^-$ ซึ่งมี

$\alpha_0 = 0.12$ และ $\alpha_1 = 0.88$

มีฟอสเฟตสปีชีส์ 0.0250 โมลในสารละลาย 150 ลบ.ซม. นั่นคือความเข้มข้นทั้งหมด (C_T) มีค่าดังนั้น

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

$$[H_3PO_4] = \alpha_0 C_T = (0.12)(0.167)$$

$$= 0.020 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = \alpha_1 C_T = (0.88)(0.167)$$

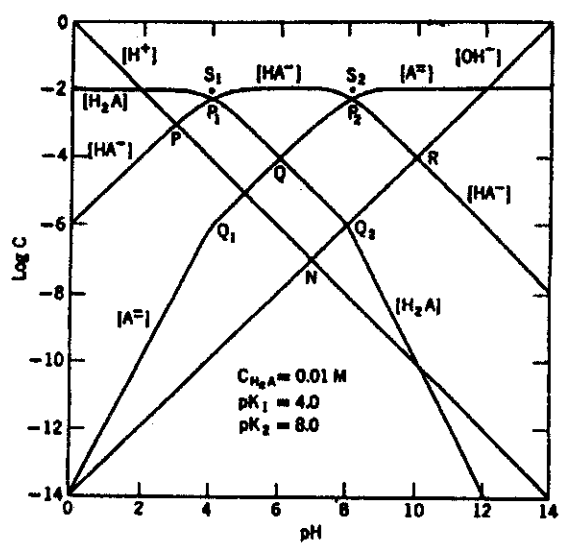
$$\alpha = 0.147 \text{ M}$$

สารละลายกรดอ่อนไดโปรติก สามารถใช้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับ log [ความเข้มข้นของกรด] อธิบายความเข้มข้นแต่ละสปีชีส์ของกรดและ pH ของสารละลายได้ ดังแสดงในรูปที่ 6.7

การสร้างกราฟทำได้ดังนี้

1. ให้แกน x เป็นค่า pH และแกน y เป็นค่า log [C] แล้วลากเส้นตรง 2 เส้นที่แทนด้วย $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ ที่มีค่าความชันเท่ากับ -1 และ $+1$ จุดตัดของเส้นทั้งสองคือจุด N ซึ่งมีค่า pH $= \frac{1}{2} pK_w$ ทำเช่นเดียวกับรูปที่ 6.1

2. ถ้ามีสารละลายกรด C_{H_2A} เข้มข้น 0.01 M (10^{-2} M) มีค่า $pK_1 = 4.0$ และ $pK_2 = 8.0$ ให้ทำจุด S_1 ณ จุดที่มีค่า log [C] = -2 และ pH = $pK_1 = 4.0$ และจุด S_2 ณ จุดที่มีค่า log C = -2 และ pH = pK_2 = 8.0 ดังแสดงในรูปที่ 6.7



รูปที่ 6.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log [C] กับ pH ของสารละลายไดโปรติก (diprotic acid)

3. ให้ลากเส้นขนานกับแกน x โดยเว้นที่ๆ จุด S_1 และ S_2 ไว้เล็กน้อย

4. ลากเส้นขนาน 2 ชุดๆ ละ 2 เส้น ให้ผ่านจุด S_1 และ S_2 โดยขนานกับเส้น $[H^+]$ และ $[OH]^-$ เว้นที่ไว้เล็กน้อยที่จุด S_1 และ S_2 จะเกิดจุดตัดที่เส้น $[H^+]$ และ $[OH]^-$ คือ P และ R และจุดตัดของเส้นขนานอีกคู่หนึ่งจะตัดกันที่จุด Q

5. ให้จุด P_1 และ P_2 ต่ำลงจากจุด S_1 และ S_2 เท่ากับ 0.30 log units แล้วใช้มือวาดเส้นให้โค้งมนผ่านจุด P_1 และ P_2 เชื่อมกับเส้นขนานที่ลากไว้ในข้อ 3

6. Q_1 และ Q_2 เป็นจุดที่มี pH ตรงกับ S_1 และ S_2 ของเส้น $[H_2A]$ และ $[A^{=}]$ ณ จุด Q_1 และ Q_2 ให้ลากเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ -2 และ $+2$ ตามลำดับ เพราะ

$$K_{a_1}K_{a_2} = \frac{[H^+]^2[A^{=}]}{[H_2A]}$$

$$pA^{=} = pK_{a_1} + pK_{a_2} + pH_2A - 2\,pH$$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pC ของ $A^{=}$ และ H_2A กับ pH จะมีค่าความชันเป็น -2 และ $+2$

เราสามารถใช้กราฟหรือ diagram ที่สร้างขึ้นตามรูปที่ 6.7 คำนวณหา pH ของสารละลาย 0.01 M H_2A หรือ 0.01 M NaHA หรือ 0.01 M Na_2A ได้ดังนี้

กรณีสารละลาย 0.01 M H_2A **มีสมการโปรตอนสมดุล คือ**

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

เมื่อการแตกตัวครั้งที่ 2 มีค่าน้อยกว่าการแตกตัวครั้งที่ 1 เกินกว่า 10^3 เท่า $pK_{a_1} = 4.0 > pK_{a_2} = 8.0$ มีผลทำให้เส้นขนาน $[HA^-]$ ที่ตัดกับเส้น $[H^+]$ อยู่ห่างจากเส้น $[A^{=}]$ กับ $[OH^-]$ นั่นคือ $[A^{=}]$ และ $[OH^-]$ จะน้อยกว่า $[HA^-]$ จนละเลยได้

$$\therefore [H^+] = [HA^-]$$

ดังนั้น pH ของสารละลายจากกราฟดูได้จากจุดตัดของเส้น $[H^+]$ กับเส้น $[HA^-]$ คือจุด p ซึ่งมีค่า pH = 3 หรือพิจารณาจากการคำนวณโดยคิดเฉพาะการแตกตัวครั้งที่ 1 (ละเลยการแตกตัวครั้งที่ 2)

$$K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{[H^+]^2}{[H_2A]}$$

$$K_{a_1}[H_2A] = [H^+]^2$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pC_{H_2A})$$

$$= \frac{1}{2}(4.00 + 2.00)$$

$$\therefore pH = 3.00$$

กรณีสารละลาย 0.01 M NaHA **จะมีสมการโปรตอนสมดุล คือ**

$$[H^+] + [H_2A] = [A^=] + [OH^-]$$

เส้นของ H_2A และ $[A^=]$ ตัดกันที่จุด Q ดังนั้น pH ของสารละลาย จะมีค่าเท่ากับจุด Q ซึ่งมีค่า pH = 6

หรือพิจารณาจากการคำนวณของสารละลายแอมฟิโพรติก

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \\ &= \frac{1}{2}(4.00 + 8.00) \\ &= 6.00 \end{aligned}$$

กรณีสารละลาย 0.01 M Na_2A **จะมีสมการโปรตอนสมดุล คือ**

$$[H^+] + 2[H_2A] + [HA^-] = [OH^-]$$

เมื่อไม่คิดถึงการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2 $[H^+]$ และ $[H_2A]$ น้อยมากจนละเลยได้ จะได้ $[HA^-] = [OH^-]$ ดังนั้นค่า pH ของสารละลายเมื่อดูจากกราฟจะเกิดจากการตัดกันของเส้น $[HA^-]$ กับเส้น $[OH^-]$ ที่จุด R ซึ่งมีค่า pH = 11

หรือพิจารณาจากการคำนวณ โดยคิดเฉพาะการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 1 (ละเลยการแยกสลายด้วยน้ำครั้งที่ 2)

$$K_b' = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^=]} = \frac{[OH^-]^2}{[A^=]}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{10^{-14}}{10^{8}} \times 0.01 = 10^{-6}$$

$$[OH^-] = 10^{-3}$$

$$pOH = 3 \quad \Rightarrow \quad pH = 11$$

กิจกรรมที่ 6.10

จงสร้างกราฟของสารละลาย 0.1 M Oxalic acid และหาค่า pH ของสารละลาย 0.1 M ของ Oxalic acid, mono— และ disoddium salt ของ Oxalic acid จากกราฟและจากการคำนวณ $pK_{a_1} = 1.25$, $pK_{a_2} = 4.27$

4.4 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนผสมกับเกลือของเบสอ่อน (Mixture of weak acid and its salt and mixture of weak base and its salt)

เมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อนนั้น จะทำให้จำนวน H_3^+O ของกรดอ่อนนั้นลดลงตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Chatelier) เช่น สารละลายของกรด HA

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^- \qquad \text{.....(6.122)}$$

ถ้าเติมเกลือของกรดอ่อน NaA ลงไปก็เท่ากับเพิ่ม $[A^-]$ จึงทำให้ $[H_3^+O]$ ลดลงเพื่อรักษาสมดุล

ในทำนองเดียวกันถ้าเป็นสารละลายเบสอ่อน NH_3

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{.....(6.123)}$$

เมื่อเติมเกลือของเบสอ่อน $NH_4Cl(NH_4^+)$ ปรากฏว่า $[OH^-]$ จะลดลง เพื่อรักษาสมดุล

การเติมเกลือของกรดอ่อนลงในกรดอ่อน หรือเติมเกลือของเบสอ่อนลงในเบสอ่อนจะทำให้ $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ ลดลง เมื่อการเปลี่ยนแปลงดำเนินไปถึงจุดสมดุลแล้วสามารถคำนวณ pH ของสารละลายเหล่านี้ได้ ซึ่งสารละลายนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ดูรายละเอียดข้อ 5)

พิจารณาการคำนวณสารละลายกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดอ่อน

กรดอ่อน HA มีความเข้มข้น C_{HA} ผสมอยู่กับเกลือของกรดอ่อนที่มีความเข้มข้น C_{NaA}

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^- \qquad \text{.....(6.124)}$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[A^-]}{[HA]} \qquad \text{.....(6.125)}$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \qquad \text{.....(6.126)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \qquad \text{.....(6.127)}$$

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

$$C_{HA} + C_{NaA} = [A^-] + [HA] \qquad \text{.....(6.128)}$$

สมการประจุสมดุล $[H_3^+O] + [Na^+] = [A^-] + [OH]^- \qquad$ .....(6.129)

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

$$[H_3^+O] + C_{NaA} = [A^-] + [OH^-] \qquad \text{.....(6.130)}$$

สมการ (6.128) – (6.130)

$$C_{HA} - [H_3^+O] = [HA] - [OH^-] \qquad \text{.....(6.131)}$$

พิจารณา $[OH^-]$ จะเห็นได้ว่ามาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นตัวอื่น ๆ ดังนั้น $[OH^-]$ ตัดทิ้งได้

ให้ $[H_3^+O] = x$

จาก (6.130) $[A^-] = C_{NaA} + x \qquad$ .....(6.132)

จาก (6.131) $[HA] = C_{HA} - x \qquad$ .....(6.133)

แทนค่า (6.132) และ (6.133) ลงใน (6.125)

$$K_a = x \cdot \frac{[C_{NaA} + x]}{[C_{HA} - x]} \qquad \text{.....(6.134)}$$

โดยปกติแล้ว x หรือ $[H_3^+O]$ จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ C_{NaA} และ C_{HA} ซึ่งค่า x สามารถตัดทิ้งได้

$$\therefore \quad K_a = \frac{x \cdot C_{NaA}}{C_{HA}} \qquad \text{.....(6.135)}$$

$$x = [H_3^+O] = \frac{K_a \cdot C_{HA}}{C_{NaA}} \quad \text{.....(6.136)}$$

จากสมการ (6.136) จะเห็นว่าค่า x จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ C_{HA} / C_{NaA} ดังนั้นไม่ว่าสารละลายเจือจางหรือเข้มข้นจะไม่มีผลต่อ $[H_3^+O]$

ตัวอย่างที่ 6.33 จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมระหว่าง 0.040 F ของกรดฟอร์มิก และ 0.100 F ของโซเดียมฟอร์เมต ($K_a HCOOH = 1.74 \times 10^{-4}$)

วิธีทำ

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H_3^+O} + \underset{x}{HCOO^-} \quad \text{.....(1)}$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad \text{.....(2)}$$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

ให้ $[H_3^+O] = x$

$$[HCOO^-] = C_{HCOONa} + x \quad \text{.....(3)}$$

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

แทนค่า (3) และ (4) ลงใน (2)

$$K_a = x \cdot \frac{(0.100 + x)}{(0.040 - x)}$$

$x << [HCOOH]$ และ $[HCOONa]$

$$1.7 \times 10^{-4} = \frac{x(0.100)}{(0.040)}$$

$$x = [H_3^+O] = 6.96 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$pH = -\log 6.96 \times 10^{-5}$$

$$= 4.16$$

จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมเกลือของกรดอ่อนลงในสารละลายของกรดอ่อนนั้น จะทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ($[H_3^+O]$ ลดลง) ดังตัวอย่างข้างบนนี้ ถ้าเป็นสารละลายของ 0.040 F ของกรดฟอร์มิกเพียงอย่างเดียวจะได้ $[H_3^+O] = 2.64 \times 10^{-3}$ (จากตัวอย่างที่ 6.10 หน้า 442)

ตัวอย่างที่ 6.34 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.100 F ของกรดแอซีติกผสมกับ 0.100 F โซเดียมแอซีเทต (K_a กรดแอซีติก $= 1.75 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ

$$\underset{0.100 - x}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{CH_3COO^-} + \underset{x}{H_3^+O} \quad .....(1)$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

ให้ $[H_3^+O] = x$

$$[CH_3COO^-] = C_{CH_3COONa} + x \quad .....(3)$$

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} - x \quad .....(4)$$

แทน (3) และ (4) ลงใน (2)

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{x\,[C_{CH_3COO^-} + x]}{[C_{CH_3COO^-} - x]}$$

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

$$x = [H_3^+O] = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.76$$

พิจารณาการคำนวณสารละลายเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน

เบสอ่อน B มีความเข้มข้น C_B ผสมอยู่กับเกลือ BHCl ที่มีความเข้มข้น C_{BHCl}

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad \text{.....(6.137)}$$

$$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]} \quad \text{.....(6.138)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + OH^- \quad \text{.....(6.139)}$$

$$K_w = [H_3^+O]\,[OH^-] \quad \text{.....(6.140)}$$

สมการมวลสมดุล

$$C_B + C_{BHCl} \rightleftharpoons [B] + [BH^+] \quad \text{.....(6.141)}$$

สมการประจุสมดุล

$$[BH^+] + [H_3^+O] \rightleftharpoons [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{.....(6.142)}$$

$[Cl^-]$ ได้มาจากเกลือ BHCl ซึ่งแตกตัวได้หมด ดังนั้น $[Cl^-]$ มีค่าเท่ากับ C_{BHCl}

$$[BH^+] + [H_3^+O] \rightleftharpoons C_{BHCl} + [OH^-] \quad \text{.....(6.143)}$$

สมการ (6.141) + (6.143)

$$C_B + [H_3^+O] = [B] + [OH^-] \quad \text{.....(6.144)}$$

พิจารณา $[H_3^+O]$ จะเห็นได้ว่ามาจากการแตกตัวของน้ำ ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[OH^-]$ ดังนั้น $[H_3^+O]$ ตัดทิ้งได้

ให้ $[OH^-] = y$

จาก (6.144) $C_B = [B] + y$

$$[B] = C_B - y \quad \text{.....(6.145)}$$

จาก (6.143) $[BH^+] = C_{BHCl} + y$ .....(6.146)

แทน (6.145) และ (6.146) ลงใน (6.138)

$$K_b = y\frac{[C_{BHCl} + y]}{[C_B - y]} \quad \text{.....(6.147)}$$

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

$$K_b = y\frac{C_{BHCl}}{C_B} \qquad \text{.....(6.148)}$$

$$y = [OH^-] = \frac{K_b \cdot C_B}{C_{BHCl}} \qquad \text{.....(6.149)}$$

ตัวอย่างที่ 6.35 จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่มี 0.28 F ของ NH_4Cl และ 0.070 F ของ NH_3 ($K_bNH_3 = 1.86 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{.....(1)}$$

$$0.070 - y \qquad y \qquad y$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{.....(2)}$$

ให้ $[OH^-] = y$

เมื่อไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

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

$$[NH_3] = C_{NH_3} - y \qquad \text{.....(5)}$$

แทน (4), (5) ลงใน (2)

$$K_b = 1.86 \times 10^{-5} = y.\frac{[C_{NH_4Cl} + y]}{[C_{NH_3} - y]}$$

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

ค่า y จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ 0.28 และ 0.070 ดังนั้น ค่า y ตัดทิ้งได้

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

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

$$pOH = -\log 4 \times 10^{-6}$$

$$= 5.33$$

$$pH = 14 - 5.33$$

$$= 8.67$$

ตัวอย่างที่ 6.36 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 100 ลบ.ซม. ที่ประกอบด้วย 0.0100 โมล ของแอมโมเนียมไนเทรตกับ 0.0200 โมลของแอมโมเนีย

วิธีทำ คำนวณความเข้มข้นของ $[NH_3]$ และ $[NH_4NO_3]$

$$[NH_4^+] = \frac{0.0100 \times 1000}{100}$$

$$= 0.100 \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$[NH_3] = \frac{0.0200 \times 1000}{100}$$

$$= 0.200 \quad \text{โมลต่อลบ.ดม.}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{.....(1)}$$

$$0.200 - y \qquad y \qquad y$$

$$K_b = 1.86 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{.....(2)}$$

$$[NH_3] = 0.200 - y \qquad \text{.....(3)}$$

$$[NH_4^+] = 0.100 + y \qquad \text{.....(4)}$$

แทนค่า (3) และ (4) ลงใน (2)

$$1.86 \times 10^{-5} = y \cdot \frac{[0.100 + y]}{[0.200 - y]}$$

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

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

$$pOH = 4.44$$

$$pH = 14 - 4.44$$

$$= 9.56$$

จากตัวอย่างการคำนวณทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น เป็นการคำนวณโดยการพิจารณาจากกรดอ่อน หรือเบสอ่อนเป็นหลัก เนื่องจากสารละลายมีเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนอยู่ด้วย ถ้าการคำนวณจะใช้เกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อนเป็นหลักก็จะได้คำตอบเท่ากัน ดังตัวอย่างที่ 6.37

ตัวอย่างที่ 6.37 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย 0.5 M ของไฮดรอกซิลแอมโมเนียมคลอไรด์, $(NH_3OH)^+Cl^-$, ที่ถูกทำให้สะเทินไปครึ่งหนึ่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำ K_b ของไฮดรอกซิลามีน (NH_2OH) มีค่าเท่ากับ $10^{-7.91}$

$$(NH_3OH)^+Cl^- \rightleftharpoons (NH_3OH)^+ + Cl^-$$

ถูกทำให้สะเทินด้วย NaOH

$$(NH_3OH)^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_2OH + H_2O$$

ปฏิกิริยานี้จะถูกทำให้สะเทินไปเพียงครึ่งเดียว

$$\therefore\ [NH_3OH^+] = 0.25\ M = [BH^+]$$

$$[NH_2OH] = 0.25\ M = [B]$$

แสดงว่าสารละลายนี้เป็นสารละลายผสมระหว่างเบสอ่อน (NH_2OH) กับเกลือของเบสอ่อนนั้น $(NH_3OH)^+$ การคำนวณอาจทำได้ 2 วิธี ดังที่กล่าวมาคืออาจใช้ (NH_2OH) หรือ $(NH_3OH)^+$ เป็นหลักก็ได้

$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3^+O$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$x \quad x$	$y \quad y$
$K_a' = \frac{[B][H_3^+O]}{[BH^+]}$	$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$
$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[B][H_3^+O]}{[BH^+]}$	$[B] = 0.25 - y$
$[B] = 0.25 + x$	$[BH^+] = 0.25 + y$
$[BH^+] = 0.25 - x$	ค่า y น้อยมากตัดทิ้งได้
ค่า x น้อยมากตัดทิ้งได้	$10^{-7.91} = \frac{0.25[OH^-]}{0.25}$
$\frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-7.91}} = \frac{0.25[H_3^+O]}{0.25}$	$[OH^-] = 10^{-7.91}$
$[H_3^+O] = \frac{10^{-14}}{10^{-7.91}}$	$pOH = 7.91$
$= 10^{-6.09}$	$pH = 14 - 7.91$
$pH = 6.09$	$= 6.09$

5. สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution)

คือสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อนนั้น หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อนนั้น หรือเกลือกรด เช่น โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ซึ่ง pH ของสารละลายนี้จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำให้เจือจาง (dilute) หรือทำให้เข้มข้นขึ้น และเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่จำนวนเล็กน้อย ก็จะไม่ทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป

ปริมาณมาก จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงได้ ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงจะขึ้นอยู่กับความจุของสารละลายบัฟเฟอร์นั้น

5.1 การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ (pH calucation of buffer solutions)

การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ คำนวณแบบเดียวกับสารละลายผสมของกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน ในหัวข้อ 4.4 สมการ (6.136) และ (6.149) คือ

$$[H_3^+O] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$$

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

หรือการคำนวณของสารประเภทเกลือกรดที่มีคุณสมบัติเป็นสารแอมฟีโพรติก ในหัวข้อ 4.2

ตัวอย่างที่ 6.38 จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมจาก 0.08 M HCl จำนวน 100 ลบ.ซม. ผสมกับ 0.12 M NH_3 จำนวน 100 ลบ.ซม. ($K_bNH_3 = 1.86 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$ ปริมาตรรวม = 200 ลบ.ซม.

$$[NH_3] = \frac{0.12 \times 100 - 0.08 \times 100}{200}$$

$$= 0.02$$

$$[NH_4Cl] = \frac{0.08 \times 100}{200}$$

$$= 0.04 \text{ M}$$

จากสมการที่ 6.149

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4Cl}}$$

$$= 1.86 \times 10^{-5} \left(\frac{0.02}{0.04}\right)$$

$$= 9.3 \times 10^{-6}$$

$$pOH = 5.03$$

$$pH = 14 - 5.03$$

$$= 8.97$$

กิจกรรมที่ 6.11

จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย

0.10 M HF + 0.20 M KF ($pK_a = 2.86$)

5.2 ความจุของสารละลายบัฟเฟอร์หรือบัฟเฟอร์คาพาซิตี (Buffer capacity)

คือค่าที่แสดงความสามารถของสารละลายบัฟเฟอร์ในการที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป สารละลายที่มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูง หมายถึงว่าสารละลายนั้นมีความสามารถสูงในการที่จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปจำนวนมาก ๆ การรายงานค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีของสารละลายสามารถรายงานเป็น**จำนวนโมลของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลบ.ดม. แล้วทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปได้หนึ่งหน่วย** ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีมีสัญลักษณ์เป็นค่าเบต้า bata value (β) ค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดกับเกลือของกรดหรือเบสกับเกลือของเบสและขึ้นอยู่กับความเข้มข้นรวมทั้งหมดของสารละลาย ถ้าในสารละลายมีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเท่ากันแต่ความเข้มข้นต่างกันพบว่าสารละลายชนิดที่มีความเข้มข้นสูงจะมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า เช่น C_{HA} มีความเข้มข้น 0.1 M และ C_{NaA} มีความเข้มข้น 0.2 M จะมีความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ เท่ากับ $\frac{K_a}{2}$ เมื่อเพิ่มความเข้มข้น $C_{HA} = 0.2$ และความเข้มข้นของ $C_{NaA} = 0.4$ ก็จะคำนวณความเข้มข้นของ $[H_3^+O]$ ได้เท่ากับ $\frac{K_a}{2}$ เช่นกัน ระหว่างสารละลายทั้ง 2 ชนิดนี้พบว่าสารละลายชนิดที่ 2 มีความเข้มข้นของกรดกับเกลือมากกว่า ดังนั้น จะมีค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงกว่า

ตัวอย่างที่ 6.39 จงคำนวณ (a) pH, (b) บัฟเฟอร์คาพาซิตีในการเติมกรดแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 12.0 มิลลิโมลของกรดแอซีติก (pK_a = 4.74) และ 8.0 มิลลิโมลของโซเดียมแอซีเทต ในสารละลาย 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ a) $[H_3^+O] = K_a \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$

$= 10^{-4.74} \times \frac{12/100}{8/100}$

$pH = 4.74 - \log 12 + \log 8$

$= 4.74 - 1.08 + 0.90$

$= 4.56$

b) pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดแก่แสดงว่า pH เปลี่ยนไปเป็น $4.56 - 1 = 3.56$

$$\therefore \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} = \frac{[H_3^+O]}{K_a}$$

$$= \frac{10^{-3.56}}{10^{-4.74}} = 10^{1.18}$$

$= 15.1$

นั่นคือ มิลลิโมล (HOAc) = 15.1 มิลลิโมล (OAc^-) .....(1)

มิลลิโมลของกรดกับเกลือรวมกันในสารละลาย = 12.0 + 8 = 20

$\therefore$ มิลลิโมล (HOAc) + มิลลิโมล (OAc^-) = 20 .....(2)

แทน (1) ลงใน (2)

15.1 มิลลิโมล (OAc^-) + มิลลิโมล (OAc^-) = 20

มิลลิโมล (OAc^-) = $\frac{20}{16.1}$

$= 1.24$

เริ่มต้นมีมิลลิโมล (OAc^-) = 8.0

เมื่อเติมกรดแก่ลงไปทำให้ (OAc^-) เหลือ = 1.24 มิลลิโมล ทั้งนี้เพราะกรดจะเกิดปฏิกิริยากับเกลือ (OAc^-)

$$OAc^- + H_3^+O \rightleftharpoons HOAc + H_2O$$

$\therefore$ กรดที่เติมลงไป = 8.0 − 1.24

= 6.76 $\simeq$ 6.8 มิลลิโมล

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

นั่นคือ บัฟเฟอร์คาพาซิตีของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับ 0.068 โมลต่อลบ.ดม.

ในกรณีที่สารละลายมีความเข้มข้นของกรดและเกลือมากเป็น 10 เท่าคือ (HOAc) = 120 มิลลิโมล และ (OAc^-) = 80 มิลลิโมล จะได้ความจุเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.68 โมลต่อลบ.ดม.

ตัวอย่างที่ 6.40 จงคำนวณหา pH และ β ในการเติมเบสแก่ ของสารละลายที่ประกอบด้วย 2.5 มิลลิโมลของ NaH_2PO_4 และ 3.5 มิลลิโมลของ Na_2HPO_4 ในสารละลาย 100 ลบ.ซม. ค่า pK_{a_2} ของ H_3PO_4 = 7.21

วิธีทำ a) คำนวณ pH

$$[H_3^+O] = K_{a_2} \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^=]}$$

$$= 10^{-7.21} \times \frac{2.5/100}{3.5/100}$$

$$pH = 7.21 + \log 3.5 - \log 2.5$$

$$= 7.21 + 0.54 - 0.40$$

$$= 7.35$$

b) คำนวณหาค่า β

เมื่อ pH ถูกทำให้เปลี่ยนไปในทางสูงขึ้นหนึ่งหน่วย (เติมเบสแก่)

$\therefore$ pH ใหม่ = 7.35 + 1 = 8.35

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{=}]} = \frac{[H_3^+O]}{K_{a_2}} = \frac{10^{-8.35}}{10^{-7.21}}$$

$$= 10^{-1.14} = 0.073$$

$$\therefore \quad [H_2PO_4^-] = 0.073[HPO_4^{=}] \qquad \text{.....(1)}$$

จาก $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{=}] = 2.5 + 3.5 = 6.0$ .....(2)

แทน (1) ลงใน (2)

$$0.073[HPO_4^{=}] + [HPO_4^{=}] = 6.0$$

$$[HPO_4^{=}] = \frac{6.0}{1.073} = 5.6$$

มิลลิโมลของ $HPO_4^{=}$ เพิ่มขึ้นเนื่องจากเบสแก่ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับกรด $H_2PO_4^-$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{=} + H_2O$$

แสดงว่าจำนวนมิลลิโมลของเบสแก่ที่เติม = 5.6 − 3.5 = 2.1

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

ตัวอย่างที่ 6.41 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตีในการเติมกรดแก่ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.060 M HA และ 0.040 M NaA ถ้า K_a ของ HA = 1.0×10^{-5}

วิธีทำ

$$[H_3^+O] = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.06}{0.04} = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.82$$

pH เปลี่ยนไป 1 หน่วยเมื่อเติมกรดคือเปลี่ยนไปเป็น 4.82 − 1 = 3.82

$$[H_3^+O] = 1.51 \times 10^{-4}$$

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

$$[HA] = 15.1[NaA] \qquad \text{.....(1)}$$

แต่ $[HA] + [NaA] = 0.060 + 0.040 = 0.100$ .....(2)

$$\therefore \quad 15.1[NaA] + [NaA] = 0.100$$

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

แสดงว่าเติมกรดแก่ไป $= 0.040 - 0.006$

$$= 0.034$$

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

พิจารณาจากตัวอย่าง ถ้าคำนวณบัฟเฟอร์คาพาซิตี ทั้งในกรณีที่เติมกรดแก่และเติมเบสแก่ พบว่าได้ค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนโมลของเกลือกับของกรดอ่อนมีค่าไม่เท่ากัน ในกรณีที่มีเกลือมากกว่ากรดจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิตี ของกรดแก่มากกว่าเบสแก่ ถ้ามีกรดมากกว่าเกลือจะได้บัฟเฟอร์คาพาซิตีของเบสแก่มากกว่ากรดแก่ ถ้ามีกรดและเกลือเท่า ๆ กัน บัฟเฟอร์คาพาซิตีของกรดแก่และเบสแก่จะเท่ากัน

5.3 ผลของการเจือจางสารละลายบัฟเฟอร์ (Effect of dillution)

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สารละลายบัฟเฟอร์จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อทำให้สารละลายเจือจาง ตัวอย่างต่อไปนี้เป็นวิธีการคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจาง

ตัวอย่างที่ 6.42 ขอย้อนกลับไปดูตัวอย่างที่ 6.34 หน้า 488 ซึ่งเป็นการคำนวณ pH ของสารละลายผสมของ 0.100 F กรดแอซีติกกับ 0.100 F โซเดียมแอซีเทต เมื่อทำการเจือจางสารละลายนี้ 100 เท่า สารละลายจะมี pH เท่ากับเท่าไร

วิธีทำ เมื่อเจือจางสารละลาย 100 เท่า จะมีความเข้มข้นของ

$$C_{CH_3COOH} = 0.00100 \text{ M}$$

$$C_{CH_3COO^-} = 0.00100 \text{ M}$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3^+O \qquad \text{.....(1)}$$

$$0.00100 - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3^+O]}{[CH_3COOH]} \qquad \text{.....(2)}$$

$$[CH_3COOH] = 0.00100 - x \quad \text{.....(3)}$$

$$[CH_3COO^-] = 0.00100 + x \quad \text{.....(4)}$$

$$\therefore \quad 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[H_3^+O]\ (0.00100 + x)}{(0.00100 - x)}$$

เพื่อสะดวกในการคำนวณให้ใช้สมมติฐานว่า x น้อยมากเมื่อเทียบกับค่า 0.00100 การประมาณครั้งแรกจะได้

$$[H_3^+O] = 1.75 \times 10^{-5}$$

เมื่อได้ค่า x แล้ว ควรทำการคำนวณต่อไป เพื่อให้ได้คำตอบที่ถูกต้องในการประมาณครั้งที่ 2 โดยนำค่า $x = 1.75 \times 10^{-5}$ ซึ่งจะมีค่าประมาณ $\simeq 2 \times 10^{-5}$ แทนค่าลงในสมการ (3) และ (4)

$$[CH_3COOH] = 0.00100 - 0.00002 = 0.00098\ M \text{.....(5)}$$

$$[CH_3COO^-] = 0.00100 + 0.00002 = 0.00102\ M \text{.....(6)}$$

แทน (5) และ (6) ลงใน (2)

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.00102)[H_3^+O]}{0.00098}$$

$$[H_3^+O] = 1.68 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.77$$

จะเห็นได้ว่า pH ก่อนเจือจางมีค่าเท่ากับ 4.76 เมื่อเจือจางแล้วเพิ่มเป็น 4.77 ซึ่งถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับการทำให้สารละลายเจือจางลงถึง 100 เท่า

5.4 ผลของการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ (Effect of adding acid or base)

การเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์จะมีผลทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปมากน้อยเท่าไร ขึ้นอยู่กับบัฟเฟอร์คาพาซิตี (β) ของสารละลายบัฟเฟอร์นั้น

ตัวอย่างที่ 6.43 จงคำนวณ pH ของสารละลายเมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F HCl ลงใน 100 ลบ.ซม. ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.100 F กรดแอซีติกกับ 0.100 F โซเดียมแอซีเทต (ตัวอย่างที่ 6.34 หน้า 488)

วิธีทำ

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3^+O$$

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[H_3^+O][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

สารละลายบัฟเฟอร์มีปริมาตร = 100 ลบ.ซม. กรดแอซีติกเข้มข้น 0.100 F และโซเดียมแอซีเทตเข้มข้น 0.100 F แสดงว่า

$$[CH_3COOH] = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

$$[CH_3COO^-] = 0.100 \times 100 = 10.0 \text{ มิลลิโมล}$$

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

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

HCl ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมแอซีเทต

$$CH_3COO^- + H_3^+O \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

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

กรดแอซีติกจะเพิ่มขึ้นจากเดิมตามปริมาณ HCl ที่เติมลงไป

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

$$\frac{[H_3^+O][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[H_3^+O] \times 9}{11} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3^+O] = 2.14 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.67$$

pH เปลี่ยนจาก 4.76 ไปเป็น 4.67 เมื่อเติมกรดไป 1 ใน 10 ส่วนของสารละลายบัฟเฟอร์

ตัวอย่างที่ 6.44 จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เมื่อเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 F NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดเดียวกับตัวอย่างที่ 6.43

วิธีทำ เมื่อเติมเบส เบสนั้นจะทำปฏิกิริยากับกรด

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

$$[CH_3COOH] = 0.100 \times 100 - 0.100 \times 10$$

$$= 9 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$[CH_3COO^-] = 0.100 \times 100 + 0.100 \times 10$$

$$= 11 \quad \text{มิลลิโมล}$$

นั่นคือ

$$\frac{[H_3^+O] \times 11}{9} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3^+O] = 1.43 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.84$$

pH เปลี่ยนจาก 4.76 ไปเป็น 4.84 เมื่อเติมเบสไป 1 ใน 10 ส่วนของสารละลายบัฟเฟอร์

จากตัวอย่างทั้งสองนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดแก่และเบสแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปบ้าง แต่จะถือว่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับสารละลายที่ไม่ใช่สารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเมื่อเติมกรดและเบสลงไปปริมาณที่เท่ากัน จะทำให้ pH เปลี่ยนแปลงไปมากกว่า เช่น น้ำ 100 ลบ.ซม. มี pH = 7 เมื่อเติมกรดแก่ลงไป 1 มิลลิโมล ความเข้มข้นของ $[H_3^+O] = \frac{1}{100} = 1 \times 10^{-2}$ M นั่นคือ มี pH = 2 แสดงว่า pH เปลี่ยนจาก 7 มาเป็น 2 จะเห็นว่าเปลี่ยนมากกว่าสารละลายบัฟเฟอร์หลายเท่า ตารางที่ 6.6 เป็นการแสดงการเปรียบเทียบผลที่เกิดกับสารละลายบัฟเฟอร์และไม่ใช่บัฟเฟอร์เมื่อทำให้เจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่

ตารางที่ 6.6 ผลของการเจือจางและเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารละลายที่เป็นบัฟเฟอร์กับสารละลายที่ไม่ใช่บัฟเฟอร์

สารละลาย	ส่วนประกอบสารละลาย	pH เริ่มต้น	เจือจาง 10 เท่า	PH หลังจาก เติม 1.0 cm^3 ของ 0.1 F HCl ใน 100 cm^3	PH หลังจาก เติม 1.0 cm^3 ของ 0.1 F NaOH ใน 100 cm^3
สารละลาย	H_2O	7.00	7.00	3.00	11.00
ไม่ใช่	0.1 F HCl	1.00	2.00	1.00	1.01
บัฟเฟอร์	0.1 F NaOH	13.00	12.00	12.99	13.00
	0.1 F HOAc	2.88	3.38	2.72	3.05
	0.1 F NaOAc	8.83	8.38	6.75	11.00
สารละลาย	0.1 F NaOAc	4.76	4.76	4.75	4.77
บัฟเฟอร์	0.1 F HOAc				
	0.01 F NaOAc	3.76	3.76	3.70	3.80
	0.1 F HOAc				
	0.1 F NaOAc	5.76	5.76	5.71	5.80
	0.01 F HOAc				
	0.1 F NH_3	9.27	9.27	9.26	9.28
	0.1 F NH_4Cl				

5.5 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

ในการเตรียมต้องใช้ปริมาณของกรดกับเกลือไม่ให้ต่างกันมาก ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาของกรดและแอนไอออนของกรดกับน้ำ จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของกรดกับเกลือเปลี่ยนไปตามสมการ

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

ในการเตรียม $\frac{[acid]}{[salt]}$ ควรอยู่ในช่วง $\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}$ จะทำให้สารละลายบัฟเฟอร์มี $[H_3^+O]$ อยู่ในช่วง $(\frac{1}{10} \rightarrow \frac{10}{1}).K_a$ ซึ่งเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่ดี

เมื่อ $[H_3^+O] = \frac{1}{10} K_a$

$$pH = +1 + pK_a$$

เมื่อ $[H_3^+O] = \frac{10}{1} K_a$

$$pH = -1 + pK_a$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม ควรเตรียมให้ได้สารละลายที่มี pH ในช่วง

$$pH = pK_a \pm 1 \qquad \text{.....(6.150)}$$

ในกรณีที่อัตราส่วน $\frac{[acid]}{[salt]} = \frac{1}{1}$ หรือ $pH = pK_a$ จะเป็นอัตราส่วนที่ทำให้สารละลายบัฟเฟอร์นี้มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด (maximum buffer capacity) ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ต้องเลือกใช้กรดที่มี K_a ที่เหมาะสม เช่น ถ้าต้องการสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี $[H_3^+O] = 0.03$ M หรือ 3×10^{-2} M ก็ควรเลือกใช้กรดที่มีค่า K_a ใกล้เคียงในช่วงนี้ จากตารางค่า K_a พบว่า HSO_4^- มี $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$ ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี $[H_3^+O] = 3 \times 10^{-2}$ M ควรใช้ $NaHSO_4$ ผสมกับเกลือของกรดคือ Na_2SO_4

$$[H_3^+O] = \frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^=]} \times 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^=]} = \frac{3.0 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.5$$

ทั้งนี้ในการเตรียมต้องคำนึงด้วยว่ากรดและเกลือที่ใช้ต้องไม่ทำปฏิกิริยาหรือรบกวนสารละลายที่ต้องการควบคุม pH

เราสามารถพิสูจน์ได้ว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีอัตราส่วนของกรดกับเกลือเป็น 1 : 1 นั้นมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด โดยพิจารณาสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมได้จากการเติมเบสแก่ NaOH ลงในกรดอ่อน HA ถ้า m มิลลิโมลของเบสแก่ NaOH ถูกเติมลงไปใน n มิลลิโมลของกรด HA และปริมาตรรวมของสารละลายเท่ากับ V ลบ.ซม.

$$HA + NaOH \rightleftharpoons NaA + H_2O$$

$$C_{NaA} = \frac{m}{V}$$

$$C_{HA} = \frac{n - m}{V}$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]C_{NaA}}{C_{HA}} = \frac{[H_3^+O](m/V)}{(n - M)/V}$$

$$[H_3^+O] = \frac{K_a(n - m)}{m}$$

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

ถ้าดิฟเฟอร์เรนซิเอต (differentiate) สมการนี้เทียบกับ m จะได้อัตราการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติมเบส NaOH

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

เมื่อต้องการให้อัตราการเปลี่ยน pH มีค่าน้อยที่สุดต้องดิฟเฟอร์เรนซิเอตสมการอีกครั้งเป็น $d^2(pH)/dm^2$ แล้วให้สมการมีค่าเท่ากับ 0

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

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

$$2mn = n^2$$

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

จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการให้ pH มีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดควรเติม NaOH ลงไปเท่ากับ $\frac{n}{2}$ มิลลิโมล เท่ากับทำให้ปฏิกิริยาเกิดการสะเทินเพียงครึ่งหนึ่งคือเกิด NaA $= \frac{n}{2}$ และมี HA เหลืออยู่ $\frac{n}{2}$ ด้วย แสดงว่าอัตราส่วนของ NaA : HA มีค่าเท่ากับ 1 : 1 ซึ่งแสดงว่าเป็นอัตราส่วนที่ทำให้เกิดบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด เพราะเป็นอัตราส่วนที่ทำให้การเปลี่ยนแปลง pH น้อยที่สุด

ตัวอย่างที่ 6.45 จงคำนวณหาปริมาตรของแอมโมเนียเข้มข้น และน้ำหนักของเกลือแอมโมเนียมคลอไรด์ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 100 ลบ.ซม. ให้มี pH = 10.00 โดยให้มีความเข้มข้นขั้นสุดท้ายของเกลือเท่ากับ 0.200 M

วิธีทำ ความเข้มข้นของ NH_4Cl = 0.200 M นั่นคือในสารละลาย 100 ลบ.ซม. จะมีเนื้อสาร $NH_4Cl = 0.200 \times 100 = 20.0$ มิลลิโมล

น้ำหนักของ NH_4Cl ที่ใช้ $= 20.0 \times 53.5 = 1.07 \times 10^3$ มิลลิกรัม

คำนวณหาปริมาณของ NH_3 ที่ใช้ได้ดังนี้

เมื่อต้องการให้มี pH = 10.00

$$pOH = 14 - 10.00 = 4.00$$

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

$$K_b = \frac{[OH^-]\,[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{[NH_3]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$[NH_3] = \frac{1 \times 10^{-4} \times 0.200}{1.76 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.14 \text{ โมล/ลบ.ดม.}$$

ความเข้มข้นของ NH_3 เข้มข้นมีค่าเท่ากับ 14.8 M (ดูได้จากภาคผนวกที่ 3)

$$\therefore \quad V_{NH_3} = \frac{100 \times 1.14}{14.8}$$

$$= 7.7 \quad \text{ลบ.ซม.}$$

$\therefore$ ต้องเติม NH_3 เข้มข้นจำนวน 7.7 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 6.46 จงคำนวณหาปริมาตรของ 1.00 M กรดแอซีติกและ 1.00 M โซเดียมแอซีเทต เมื่อนำมาผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตร 500 ลบ.ซม. จะทำให้มี pH = 4.65 และความเข้มข้นรวมของกรดและเกลือมีค่าเท่ากับ 0.500 M (pK_a กรดแอซีติก = 4.74)

วิธีทำ

$$HOAc + H_2O \rightleftharpoons OAc^- + H_3^+O$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[OAc^-]}{[HOAc]}$$

นั่นคืออัตราส่วน

$$\frac{[HOAc]}{[OAc^-]} = \frac{[H_3^+O]}{K_a} = \frac{10^{-4.65}}{10^{-4.74}}$$

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

$$\therefore \text{ มิลลิโมล } (HOAc) = 1.23 \text{ มิลลิโมล } (OAc^-) \qquad \text{.....(1)}$$

จำนวนมิลลิโมลของกรดและเกลือรวมกัน $= 500 \times 0.500$

$$= 250$$

$$\therefore \text{ มิลลิโมล } (HOAc) + \text{ มิลลิโมล } (OAc^-) = 250 \qquad \text{.....(2)}$$

แทน (1) ลงใน (2)

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

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

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

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

$$= 138$$

$$\therefore \text{ปริมาตรของ } OAc^- \text{ ที่ใช้} = \frac{\text{มิลลิโมล } (OAc^-)}{M} = \frac{112}{1}$$

$$= 112$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายต้องใช้ 1.00 M กรดแอซีติก 138 ลบ.ซม. ผสมกันกับ 1.00 M โซเดียมแอซีเทต 112 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 6.47 ต้องใช้แอมโมเนียมคลอไรด์ (M.W. 53.5) จำนวนกี่กรัมและแอมโมเนียเข้มข้น (16.0 M) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซ็นติเมตร เมื่อผสมกันแล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. จะทำให้สารละลายมี pH = 9.00 และความเข้มข้นรวมกันเป็น 5.00 M ค่า pK_b ของ NH_3 = 4.76

วิธีทำ

$$pH = 9.00$$

$$\therefore pOH = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

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

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

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

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

$$= 0.576$$

$\therefore$ มิลลิโมล (NH_3) = 0.576 มิลลิโมล (NH_4^+) .....(1)

มิลลิโมล (NH_3) + มิลลิโมล (NH_4^+) = 5.00 × 100 = 500 .....(2)

แทน (1) ลงใน (2)

0.576 มิลลิโมล (NH_4^+) + มิลลิโมล (NH_4^+) = 500

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

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

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

$$= 17.0 \text{ กรัม}$$

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

$$= 11.4 \text{ ลบ.ซม.}$$

นั่นคือในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ให้ใช้ NH_4Cl 17 กรัม ผสมกับ NH_3 เข้มข้น 16.0 M จำนวน 11.4 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้เป็น 100 ลบ.ซม.

การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์โดยใช้สมมติฐานที่ว่าการแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนจะให้ $[H_3^+O]$ หรือ $[OH^-]$ น้อยมากจนตัดทิ้งได้ทำให้สรุปสูตรในการคำนวณได้ดังนี้

$$[H_3^+O] = \frac{K_a C_{HA}}{C_{NaA}}$$

และ

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

ปรากฏว่าสูตรการคำนวณนี้ไม่สามารถใช้ได้กับการคำนวณสารละลายบัฟเฟอร์ทุกชนิด การคำนวณที่สามารถใช้สูตรทั้งสองนี้ได้ ต้องเป็นการคำนวณสำหรับสารละลายที่มี pH อยู่ในช่วง 4 ถึง 10 เท่านั้น จึงจะได้ผลถูกต้อง ถ้าเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH สูงกว่า 10 หรือต่ำกว่า 4 ต้องคำนวณจากสมการที่ 6.134 และ 6.147 คือ

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\left\{C_{NaA} + [H_3^+O]\right\}}{\left\{C_{HA} - [H_3^+O]\right\}}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]\left\{C_{BH^+} + [OH^-]\right\}}{\left\{C_B - [OH^-]\right\}}$$

ตัวอย่างที่ 6.48 จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ของ 0.500 F กรดไตรคลอไรด์แอซีติก ผสมกับ 0.250 F โซเดียมไตรคลอไรแอซีเทต

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

วิธีทำ

$$Cl_3CCOOH + H_2O \rightleftharpoons Cl_3CCOO^- + H_3^+O$$

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

$$F_{Cl_3CCOOH} = 0.500 - x$$

$$F_{Cl_3CCOO^-} = 0.250 + x$$

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

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

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

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

จากสูตร

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

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

$$= 0.128$$

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

$$\therefore \quad pH = 0.89$$

ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน หรือการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้นของกรดและเกลือของกรดมาก ๆ นั้น เพื่อให้ค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการคำนวณถูกต้องและตรงกับความจริงมากที่สุด การคำนวณต้องคำนึงถึงค่าความแรงของไอออน (μ) ของสารละลายด้วย คือการคำนวณต้องใช้แอคติวิตีแทนความเข้มข้น ดังนี้

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3^+O$$

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

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

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

ถ้าให้ Q_a คือค่าคงที่ของการแตกตัวเมื่อคำนวณจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์ คือ

$$Q_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[HA]} \qquad \text{.....(6.151)}$$

$$\therefore K_a = \frac{Q_a f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad \text{.....(6.152)}$$

ตัวอย่างที่ 6.49 สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เตรียมโดย National Bureau of Standard ประกอบด้วย 0.025 M โซเดียมไบคาร์บอเนต และ 0.025 M โซเดียมคาร์บอเนตและบอกค่า pH ไว้เท่ากับ 10.012 โดยใช้วิธีการของเซลล์ไฟฟ้าเคมีวัดค่า pH นี้ จงแสดงโดยวิธีการคำนวณว่า pH ที่ได้บอกไว้นั้นถูกต้อง

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

$$\mu = \frac{1}{2}[0.025(1)^2 + 0.025(1)^2 + 2 \times 0.025(1)^2 + 0.025(2)^2]$$

$$= \frac{1}{2}(0.025 + 0.025 + 0.050 + 0.100)$$

$$= 0.100$$

จากสมการของ เดบาย – ฮัคเกิล สมการที่ 1.6

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

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

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

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

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

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

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

ค่า K_{a_2} คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด H_2CO_3 ครั้งที่ 2 ซึ่งเปิดดูได้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

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

$$\therefore Q_a = 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{f_{HCO_3^-}}{f_{H^+} f_{CO_3^=}}$$

$$= 4.68 \times 10^{-11} \times \frac{0.76}{0.76 \times 0.34}$$

$$= 1.38 \times 10^{-10}$$

จาก $Q_a = \frac{[H_3^+O][CO_3^=]}{[HCO_3^-]}$

$$\therefore [H_3^+O] = Q_a \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^=]}$$

$$= 1.38 \times 10^{-10} \times \frac{0.025}{0.025}$$

$$= 1.38 \times 10^{-10}$$

ในการคำนวณต้องแทนค่า $[HCO_3^-] = 0.025 - [H_3^+O]$ และ $[CO_3^=] = 0.025 + [H_3^+O]$

แต่เนื่องจาก $[H_3^+O] << 0.025$ ดังนั้นจึงตัด $[H_3^+O]$ ทิ้งได้ เมื่อได้คำตอบ

$[H_3^+O] = 1.38 \times 10^{-10}$ แล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่า 0.025 แสดงว่าน้อยกว่ากันมากจริง

$$\text{จาก} \quad a_{H_3^+O} = [H_3^+O] \cdot f_{H^+}$$

$$= 1.38 \times 10^{-10} \times 0.76$$

$$= 10.49 \times 10^{-11}$$

$$pH = -\log a_{H_3^+O}$$

$$= -\log 10.49 \times 10^{-11}$$

$$= 10.021$$

จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ และวัดได้จากเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีค่าผิดพลาดจากกันเพียง 0.009 ซึ่งน้อยมาก แสดงว่าการคำนวณโดยใช้แอคติวิตีจะให้ผลถูกต้องตามความจริง

ตัวอย่างที่ 6.50 สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดหนึ่งมี pH สูง เตรียมได้จาก 0.0194 M Na_3PO_4 ผสมกับ 0.0056 M Na_2HPO_4 จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์นี้

วิธีทำ คำนวณหาค่าความแรงของไอออน (μ)

μ สำหรับ Na_3PO_4 (ชนิด 3 : 1) $= 6 \times 0.0194 = 0.116$

μ สำหรับ Na_2HPO_4 (ชนิด 2 : 1) $= 3 \times 0.0056 = 0.017$

$\therefore$ ค่า μ ทั้งหมด $= 0.133$

จากการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี เมื่อมีค่า $\mu = 0.133$ ได้ผลดังนี้

$$f_{HPO_4^=} = 0.35$$

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

$$f_{PO_4^{3-}} = 0.10$$

$$K_{a_3} = Q_a \frac{f_{H^+} f_{PO_4^{3-}}}{f_{HPO_4^=}}$$

ค่า K_{a_3} หาได้จากภาคผนวกท้ายเล่มซึ่งมีค่าเท่ากับ 4.79×10^{-13}

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

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

$$Q_a = \frac{[H_3^+O][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2.18 \times 10^{-12}$$

เนื่องจาก pH ของสารละลายมีฤทธิ์เป็นเบส เพราะว่าค่า Q_a มีค่าน้อยมาก ดังนั้นอนุมูลกรด $PO_4^{\equiv}$ สามารถเกิดแยกสลายด้วยน้ำให้ OH^- ได้ดีกว่า $HPO_4^{=}$ แตกตัวให้ H_3^+O ดังนั้น

$$\therefore \quad PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{=} + OH^-$$

$$K_b' = \frac{[HPO_4^{=}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} \cdot \frac{f_{HPO_4^{=}} f_{OH^-}}{f_{PO_4^{3-}}}$$

จาก $K_w = [H_3^+O][OH^-] f_{H^+} f_{OH^-}$

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

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

$$Q_b' = \frac{[HPO_4^{=}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = K_b' \frac{f_{PO_4^{3-}}}{f_{HPO_4^{=}} f_{OH^-}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{4.79 \times 10^{-13}} \times \frac{0.1}{0.77 \times 0.35} = 7.75 \times 10^{-3}$$

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

การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดนี้ต้องใช้สมการที่ 6.147

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

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

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

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

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

$$[H_3^+O] = \frac{Q_w}{[OH^-]} = \frac{1.69 \times 10^{-14}}{7.185 \times 10^{-3}}$$

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

$$a_{H_3^+O} = [H_3^+O] \cdot f_{H^+}$$

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

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

$$pH = -\log a_{H_3^+O}$$

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

$$= 11.75$$

กิจกรรมที่ 6.12

ก. การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์มีหลักเกณฑ์อย่างไร

ข. การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ เมื่อสารละลายมี pH อยู่ในช่วง 4 – 10 สามารถใช้สมการใดในการคำนวณ ถ้าสารละลายมี pH < 4 และ > 10 ควรใช้สมการใดในการคำนวณ

แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 6

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. กรด – เบส คืออะไร จงให้นิยามของกรด – เบสตามทฤษฎีต่าง ๆ
2. สมดุลของกรด – เบส ที่ละลายน้ำมีค่าอย่างไร
3. คู่ กรด – เบส (conjugate acid – base pair) หมายถึงอะไร
4. จงยกตัวอย่างตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำมา 2 ชนิด
5. pH และ pOH หมายถึงอะไร
6. กรดแก่ เบสแก่ ต่างจากกรดอ่อน เบสอ่อน อย่างไร
7. สารละลาย 0.01 M HCl มี pH เท่ากับเท่าไร
8. สารละลายกรด HA เข้มข้น 0.05 M $K_a = 1 \times 10^{-5}$ มีค่า pH เท่าไร
9. สารละลายเกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส
10. จงเขียนปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของเกลือ NaCN
11. สารละลายกรดไดโปรติก (H_2A) ที่มี $K_{a_1} >> K_{a_2}$ สามารถพิจารณาได้ว่า $[A^{=}]$ มีค่าเท่ากับเท่าไร
12. เมื่อเศษส่วนของความเข้มข้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ของกรด H_2M มีค่าดังนี้

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HM^{-}]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{=}]}{C_T}$$

แสดงว่า $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2$ มีค่าเท่ากับเท่าไร

13. ถ้าเติมเกลือ NaOAc ลงในสารละลาย HOAc จะมีผลทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นหรือลดลง
14. จงบอกความหมายของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) และบัฟเฟอร์คาพาซิตี (Buffer capacity)

15. สารละลายบัฟเฟอร์ประเภทใดที่มีบัฟเฟอร์คาพาซิตีสูงสุด

16. การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ในช่วง $pK_a \pm 1$ แสดงว่าอัตราส่วนของ $\frac{[acid]}{[salt]}$ มีค่าอยู่ช่วงใด

17. สารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมจาก 0.100 M NH_3 จำนวน 250 ลบ.ซม. ผสมกับ 0.050 M NH_4Cl จำนวน 250 ลบ.ซม. จะได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH เท่ากับเท่าไร ($K_b = 1.86 \times 10^{-5}$)

เฉลยแบบทดสอบ

1. คำนิยามของ กรด – เบส มีอยู่หลายทฤษฎี (ดูรายละเอียดในหน้า 413 – 418) แต่ทฤษฎีที่ใช้กันมากในการเรียน CM 233 คือ ทฤษฎีของเบรินสเตด – เลารี กล่าวคือ

   กรด คือ สารประกอบที่สามารถให้โปรตอนได้

   เบส คือ สารประกอบที่สามารถรับโปรตอนได้

2. <u>กรด</u> มีสมดุลดังนี้

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3^+O]\,[A^-]}{[HA]}$$

   <u>เบส</u> มีสมดุลดังนี้

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

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

3. หมายถึง กรด – เบส ที่มีอนุมูลเหมือนกันต่างกันที่จำนวนโปรตอน เช่น

   CN^- เป็นคู่เบสของกรด HCN

4. CH_3COOH, C_2H_5OH

5. $pH = -\log[H_3^+O]$

   $pOH = -\log[OH^-]$

6. ดูรายละเอียดในหน้า 414

7. pH = 2

8. pH = 3.15

9. เบส

10. $NaCN \longrightarrow Na^{+} + CN^{-}$

$$CN^{-} + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^{-} \qquad K_b' = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN]\,[OH^{-}]}{[CN^{-}]}$$

11. $[A^{=}] = K_{a_2}$

12. $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$ ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในหน้า 474

13. pH เพิ่มขึ้น ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในหน้า 488

14. ดูรายละเอียดในหน้า 493

15. คือสารละลายที่มี [acid] : [salt] = 1 : 1

16. $\frac{[acid]}{[salt]}$ อยู่ในช่วง $\frac{1}{10} - \frac{10}{1}$

17. pH = 9.57

แบบฝึกหัด

1. จงอธิบายความหมายของกรด – เบส ตามทฤษฎีของเบรินสเตด
2. คู่กรดและคู่เบสคืออะไร
3. pH ของสารละลายควรมีค่าเท่าไร จึงจะทำให้สารละลายนั้นมีบัฟเฟอร์คาพาซิตีมากที่สุด
4. จงเขียนคู่กรดของเบสต่อไปนี้

   a) $H_2AsO_4^-$

   b) $CO_3^=$

   c) $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$

   d) $C_6H_5NH_2$ (aniline)

   e) $C_6H_5O^-$ (phenolate)

   f) $HC_6H_5O_7^{2-}$ (hydrogen citrate)

5. จงเขียนคู่เบสของกรดต่อไปนี้

   a) HNO_3

   b) H_2MoO_4

   c) $H_2C_6H_5O_7^-$

   d) NH_4^+

   e) $Ni(H_2O)_4^{2+}$

   f) $HCrO_4^-$

6. จงเขียนสมการออโตโปรโตไลซีสของตัวทำลายต่อไปนี้

   a) H_2O

   b) C_2H_5OH

   c) H_2SO_4

   d) CH_3OH

   e) HCOOH

   f) $NH_2C_2H_4NH_2$

7. จงคำนวณหา pH ของสารละลายในโจทย์ข้อ 6 เมื่อ pH $= -\log[H_3^+O]$,

   $-\log[C_2H_5OH_2^+]$.....เป็นต้น

8. ตัวทำละลายแอมฟิโพรติกและอะโพรติกคืออะไร
9. จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

   a) 0.025 M HNO_3

   b) 0.0093 N H_2SO_4

c) 0.0153 M HCl

d) 0.00050 M H_2SO_4

e) $10^{-4.15}$ N $HClO_4$

10. จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.036 N NaOH

b) 0.250 N $Ba(OH)_2$

c) 1.00 N KOH

d) 0.0048 M $Ba(OH)_2$

e) 0.0000077 M $Ca(OH)_2$

ตอบ b) 13.40

11. จงคำนวณหาค่า pH, pOH และ $[OH^-]$ ของสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนดังต่อไปนี้

a) 5.0×10^{-3}

b) 8.0×10^{-10}

c) 4.5×10^{-5}

d) 2.0×10^{-12}

e) 2.50×10^{-3}

f) 8.5×10^{-6}

g) 1.2×10^{-10}

h) 5.0×10^{-7}

i) 4.0×10^{-13}

j) 2.4×10^{-8}

k) 0.80

l) 2.0

ตอบ a) 2.30, 11.70, 2.0×10^{-12}

b) 9.10, 4.90, 1.25×10^{-5}

12. จงคำนวณหา $[H_3^+O]$, $[OH^-]$ และ pOH ของสารละลายที่มี pH ดังต่อไปนี้

a) 3.25

b) 10.90

c) 0.70

d) −0.48

e) 4.07

f) 5.42

g) 7.04

h) 9.36

i) 10.92

j) 11.12

k) 12.50

l) 13.26

ตอบ a) 5.6×10^{-4}, 1.8×10^{-11}, 10.75

b) 1.3×10^{-11}, 7.7×10^{-4}, 3.10

13. จงคำนวณหา pH, $[H_3^+O]$ และ $[OH^-]$ ของสารละลายที่มี pOH ดังต่อไปนี้

a) 4.07	d) 11.57	g) 5.26	j) 11.90
b) 10.92	e) 0.00	h) 7.70	k) 12.24
c) 7.12	f) 3.80	i) 10.49	l) 14.70

14. ต้องใช้ HCl กี่มิลลิโมลเติมลงไปในน้ำ 250 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้

a) 2.43	d) 5.09
b) 0.64	e) 1.12
c) 4.33	

ตอบ b) 57.3

15. ต้องใช้ NaOH กี่มิลลิโมลเติมลงในน้ำ 333 ลบ.ซม. แล้วทำให้สารละลายมี pH ดังต่อไปนี้

a) 9.45	d) 8.90
b) 12.67	e) 10.40
c) 13.75	

ตอบ b) 15.6

16. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (สำหรับกรด) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (สำหรับเบส) และ pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.10 M	acetic acid
b) 0.25 M	ammonium hydroxide
c) 0.70 M	hydrofluoric acid
d) 0.030 M	boric acid
e) 0.15 M	benzoic acid
f) 0.20 M	formic acid
g) 0.040 M	hypochlorous acid
h) 0.020 M	ammonia
i) 0.50 M	ethylenediamine
j) 0.40 M	pyridine

ตอบ a) 1.3×10^{-3}, 2.88

b) 2.1×10^{-3}, 11.32

17. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการแตกตัวของสารในสารละลายต่อไปนี้

a) 0.050 M benzoic acid
b) 0.025 M formic acid
c) 0.40 M hypochlorous acid
d) 0.050 M acetic acid
e) 0.20 M boric acid
f) 0.40 M hydrocyanic acid
g) 0.50 M nitrous acid
h) 0.080 M ammonia
i) 0.03 M ammonia
j) 0.30 M ammonia

ตอบ a) 3.5

b) 8.2

18. สารละลายต่อไปนี้ควรมีความเข้มข้นเท่าไรถ้ามีเปอร์เซ็นต์การแตกตัว ดังต่อไปนี้

a) Acetic acid, 1.3%
b) Nitrous acid 4.5%
c) Benzoic acid 2.5%
d) Hydrofluoric acid 5.0%
e) Acetic acid 4.0%
f) Hydrazoic acid 1.3%
g) Hydrazonium hydroxide 3.0%
h) Ammonia 2.5%
i) Ammonia 8.0%
j) Ammonia 10.0%

ตอบ a) 0.105, b) 0.243

19. จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหนึ่งโปรตอนต่อไปนี้

a) กรดที่มีการแตกตัว 0.900% ในสารละลายเข้มข้น 0.100 M
b) กรดที่มีการแตกตัว 1.05% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M
c) กรดที่มีการแตกตัว 2.50% ในสารละลายเข้มข้น 1.00 M
d) กรดที่มีการแตกตัว 0.0250% ในสารละลายเข้มข้น 0.0100 M
e) กรดที่มีการแตกตัว 1.23% ในสารละลายเข้มข้น 10.00 M

ตอบ b) 1.11×10^{-6}

20. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.125 M acetic acid ($pK_a = 4.74$)
b) 0.100 M arsenic acid (H_3AsO_4) ($pK_a = 2.22$)

c) 0.250 M hypochlorous acid (pK_a = 7.53)

d) 0.500 M phosphoric acid (pK_1 = 2.12)

e) 1.00 M benzoic acid (pK_a = 4.18)

ตอบ b) 0.0217

21. จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.125 M NH_4NO_3

b) 0.250 M NH_4ClO_2

c) 0.100 M $(NH_4)_2SO_4$

d) 0.0100 M NH_4Cl

ตอบ d) 5.63

22. จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) 0.0250 M $Ca(C_2H_3O_2)_2$

b) 0.1050 M NaClO

c) 0.2134 M $KC_7H_5O_2$ (potassium benzoate)

d) 0.1000 M $LiC_3H_5O_2$ (lithium propionate)

e) 0.1250 M $CsC_4H_4O_5$ (cesium malate)

ตอบ b) 10.28

23. จงคำนวณหา pH ของ 0.250 M $NaHCO_3$ ตอบ 8.34

24. จงคำนวณหา pH ของ 0.600 NaHS

25. จงคำนวณหา pH ของ 0.600 M Na_2S ตอบ 13.74

26. จงคำนวณหา pH ของ 0.500 M Na_3PO_4

27. จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ ซึ่งเข้มข้น = 0.0600 F

a) hydrogen sulfide ตอบ 4.61

b) sulfuric acid ตอบ 1.21

c) ethylene diamine ตอบ 11.35

d) sodium sulfide ตอบ 12.74

28. คำนวณ pH ของสารละลายที่เข้มข้น 0.0400 F ต่อไปนี้

a) sodium hydrogen sulfide ตอบ 9.92

b) sodium hydrogen oxalate ตอบ 2.95

c) sodium hydrogen sulfite ตอบ 4.56

d) ethylene diamine hydrochloride ($NH_2C_2H_4NH_3Cl$) ตอบ 4.56

29. กำหนดให้ค่า pK_a ของ H_3PO_4 มีดังนี้

$pK_{a_1} = 2.12,\ pK_{a_2} = 7.21,\ pK_{a_3} = 12.32$

จงอธิบายว่า pH ต่อไปนี้ในสารละลายจะมีสปีชีส์ใด H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^=$, $PO_4^{\equiv}$ มากที่สุด

a) 12.32 b) 15.0 c) 7.21 d) 10.0 e) 4.0

30. จงคำนวณหาเศษส่วน (α_n) ของแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้ โดยการคำนวณในช่วงของ pH ที่กำหนดให้ แล้วนำมาสร้างกราฟ (ในการคำนวณให้ใช้ pH แต่ละจุดห่างกัน 0.5)

a) Oxalate, ในช่วง pH 0 ถึง 7

b) Sulfide, ในช่วง pH 4 ถึง 14

c) Phthalate, ในช่วง pH 0 ถึง 8

d) Phosphate, ในช่วง pH 1 ถึง 13

e) Tartrate, ในช่วง pH 1 ถึง 7

f) Citrate, ในช่วง pH 1 ถึง 8

g) EDTA (H_4Y) ในช่วง pH 0 ถึง 12

31. ที่ pH 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 และ 12.00 จงคำนวณหาค่า α สำหรับแต่ละสปีชีส์ของสารละลายต่อไปนี้

a) phthalic acid b) phosphoric acid c) citric acid e) arsenic acid

32. จงหา pH ของสารละลาย 0.04 M phthalic acid, sodium monohydrogen phthalate และ disodium phthalate โดยการสร้างกราฟและการคำนวณ

33. จงหา pH ของสารละลาย 0.05 M ของ carbonic acid, sodium bicarbonate และ disodium carbonate โดยการสร้างกราฟ

34. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย

a) 0.1 M benzoic acid และ 0.50 M sodium benzoate

b) 0.50 M ammonia และ 0.10 M ammonium chloride

c) 0.30 M nitrous acid และ 0.50 M sodium nitrate

d) 1.0 M ammonia และ 0.25 M ammonium sulfate

e) 0.20 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

f) 0.10 M acetic acid และ 0.20 M sodium acetate

g) 0.050 M acetic acid และ 0.10 M sodium acetate

h) 0.25 M ammonia และ 0.20 M ammonium sulfate

ตอบ a) 4.88 b) 9.94

35. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากการผสม 20.00 ลบ.ซม. ของ 0.1200 F กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) กับสารต่อไปนี้

a) 20.00 ลบ.ซม ของน้ำ

b) 20.00 ลบ.ซม. ของ 0.500 F NaOH

c) 30.00 ลบ.ซม. ของ 0.0800 F NaOH

d) 20.00 ลบ.ซม.ของ 0.2000 F NaOH

e) 19.00 ลบ.ซม. ของ 0.1200 F NaOH

f) 14.00 ลบ.ซม. ของ 0.10000 F Sodium salicylate

g) 20.00 ลบ.ซม. ของ 0.5 F HCl

ตอบ a) 2.13 e) 4.25

b) 2.83 f) 2.74

c) 7.83 g) 0.60

d) 12.60

36. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เตรียมจากสารต่อไปนี้

a) เติม 0.0470 กรัมของ H_2NNH_2 ลงใน 75 ลบ.ซม. ของ 0.3000 F HCl ตอบ 1.98

b) ผสม 400 ลบ.ซม. ของ 0.150 F H_2NNH_2 กับ 300 ลบ.ซม. ของ 0.200 F HCl

ตอบ 4.69

c) เติม 2.75 กรัมของ HCl และ 5.02 กรัม ของ H_2NNH_2 ลงในน้ำแล้วเจือจางให้เป็น 750 ลบ.ซม.

37. จงคำนวณหา pH ของสารละลายต่อไปนี้

a) สารละลายที่ประกอบด้วย 7.5 กรัมของ Na_2CO_3 และ 6.0 กรัมของ $NaHCO_3$ ในสารละลาย 400 ลบ.ซม.

b) สารละลายที่ประกอบด้วย 6.85 มิลลิโมลของ NaOAc และ 3.43 มิลลิโมล HOAc ใน 250 ลบ.ซม.

c) สารละลายที่เตรียมจากการเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.250 M NaOH ลงใน 50.0 ลบ. ซม. ของ 0.150 M H_3PO_4

d) สารละลายที่เตรียมจากการเติม 10.0 ลบ.ซม. ของ 3.00 N HCl ลงใน 90 ลบ.ซม. ของ 1.00 N NH_4OH

e) สารละลายที่ประกอบด้วย 48 มิลลิโมลของกรดทาทาลิกกับ 56 มิลลิโมลของโพแทสเซียมไฮโดรเจนทาเทรต

38. จากโจทย์ข้อ 37. จงคำนวณหาบัฟเฟอร์คาพาซิตี (β) ของสารละลายแต่ละชนิดในการเติมกรดแก่ <u>ตอบ</u> b) 0.0118

39. จงคำนวณหา pH ของสารละลายผสมต่อไปนี้

a) 0.50 M propionic acid กับ 0.50 M propionate ($NaC_3H_5O_2$)

b) 0.010 M sodium benzoate กับ 0.0150 M benzoic acid

c) 0.15 M disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4) กับ 0.25 M sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4)

d) 0.22 M Na_2HPO_4 กับ 0.18 M Na_3PO_4

e) 0.25 M NH_4OH กับ 0.050 M NH_4Cl

40. จากโจทย์ข้อ 39 จงคำนวณหาค่าบัฟเฟอร์คาพาซิตี (β) ของสารละลายแต่ละชนิดในการเติมเบสแก่

41. จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ต่อไปนี้

a) 0.0405 F NH_3 และ 0.0216 F $(NH_4)_2SO_4$ <u>ตอบ</u> 9.22

b) 0.0176 F phenol และ 0.0254 F sodium phenolate <u>ตอบ</u> 10.16

c) 1.00 F trichloroacetic acid และ 0.500 F sodium trichloroacetate <u>ตอบ</u> 0.79

d) 0164 F ethylamine และ 0.272 F ethylamine hydrochloride ตอบ 10.41

42. จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของ pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติม 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.200 F NaOH ลงใน 50.00 ลบ.ซม. ของสารต่อไปนี้

a) 0.0400 F HNO_2 ตอบ 0.95

b) 0.0400 F $NaNO_2$ และ 0.0400 F HNO_2 ตอบ 0.480

c) 0.400 F $NaNO_2$ และ 0.400 F HNO_2 ตอบ 0.04

43. จงอธิบายการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 50.00 ลบ.ซม. ให้มี pH = 9.75 โดยการผสม 0.331 F ethanolamine กับ 0.222 F HCl ตอบ HCl 17.52

44. จะต้องใช้ NH_4Cl กี่กรัม เพื่อเติมลงในสารละลาย 0.173 F NH_3 จำนวน 500 ลบ.ซม. แล้วทำให้เกิดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 10.30 (สมมุติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร)
ตอบ 0.318 กรัม

45. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่เกิดจากการเติม 12.0 ลบ.ซม. ของ 0.25 M H_2SO_4 ลงใน 6.0 ลบ.ซม. ของ 10 M NH_3

46. ต้องใช้ H_3PO_4 85% (wt/wt) (sp.gr. 1.69) จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร และ KH_2PO_4 จำนวนกี่กรัมในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 200 ลบ.ซม. ให้มี pH 3.00

47. จงคำนวณหา pH และสารละลายผสมต่อไปนี้

a) 0.0500 F H_3AsO_4 และ 0.0200 F $H_2AsO_4^-$ ตอบ 2.06

b) 0.0300 F NaH_2AsO_4 และ 0.0500 F Na_2HAsO_4 ตอบ 7.20

c) 0.0600 F Na_2CO_3 และ 0.0300 F $NaHCO_3$ ตอบ 10.63

d) 0.0400 F H_3PO_4 และ 0.0200 F NaH_2PO_4 ตอบ 2.09

e) 0.0500 F $NaHSO_4$ และ 0.0400 F Na_2SO_4 ตอบ 2.01

48. จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เกิดจากการผสม 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 F NaH_2PO_4 กับสารละลายต่อไปนี้

a) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.120 F HCl ตอบ 2.11

b) 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0120 F HCl ตอบ 3.08

49. จงอธิบายวิธีการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร ให้มี pH 9.60 จาก 0.300 F Na_2CO_3 กับ 0.200 F HCl

<u>ตอบ</u> ผสม HCl 558 ลบ.ซม. กับ Na_2CO_3 442 ลบ.ซม.

50. ต้องใช้ $Na_2HPO_4.2H_2O$ กี่กรัม เพื่อเติมลงใน 400 ลบ.ซม. ของ 0.200 F H_3PO_4 แล้วทำให้ได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 7.30 <u>ตอบ</u> 36.75 กรัม