

บทที่ 3

แนวคิดพื้นฐานที่สำคัญทางด้านเคมีวิเคราะห์ (Fundamental Concept in Analytical Chemistry)

3. แนวคิดพื้นฐานที่สำคัญทางด้านเคมีวิเคราะห์

3.1. บทนำ

เพื่อเป็นการทบทวนความรู้พื้นฐานก่อนที่จะได้ศึกษาการวิเคราะห์ทางด้านปริมาณในรายละเอียด ซึ่งเป็นหัวข้อหลักของวิชานี้ ความรู้ความเข้าใจด้านเคมีที่เกี่ยวข้องเป็นสิ่งจำเป็น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านเคมีวิเคราะห์ จะนำมากล่าวไว้ในบทนี้เพื่อความมั่นใจว่านักศึกษามีความเข้าใจในหัวข้อที่กำลังศึกษาอยู่เพียงพอ โดยจะกล่าวเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

1. อิเล็กโทรไลต์ และการแตกตัว (Electrolyte and Dissociation)
2. การละลาย (Solubility)
3. ปฏิกิริยาเคมี และสมการเคมี (Chemical reaction and Chemical Equation)
4. แอกติวิตี (Activity)
5. ค่า p-value
6. สมการประจุ (Charge Balance Equation)
7. สมการมวลสมดุล (Mass Balance Equation)
8. สมการโปรตอนสมดุล (Proton Balance)

3.2. อิเล็กโทรไลต์ และการแตกตัว (Electrolyte and Dissociation)

อิเล็กโทรไลต์ ใช้อธิบายสารซึ่งเมื่อละลายในตัวทำละลายแล้ว จะผลิตสารละลายซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ เนื่องจากไอออนเป็นตัวนำกระแสในของเหลว สารที่แตกตัวได้สมบูรณ์จะเรียกว่า อิเล็กโทรไลต์แก่ เช่น สารละลายเกลือแกงในน้ำ แต่ถ้าแตกตัวได้เพียงบางส่วนจะเรียกว่า อิเล็กโทรไลต์อ่อน ในน้ำส่วนใหญ่จะเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 90% หรือน้อยกว่า 10% ทำให้มีประโยชน์ในการแยกเป็น อิเล็กโทรไลต์แก่-อ่อน

3.3. การละลาย (Solubility)

สารละลายประกอบด้วยตัวถูกละลายและตัวทำละลาย สารประกอบบางชนิดละลายน้ำได้ดี บางชนิดละลายได้น้อย ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ละลายที่สมดุลอยู่กับรูปที่ไม่ละลายคือการละลายของสาร สารส่วนใหญ่มีการละลายจำกัดในน้ำ บางค่าจะน้อยมากจนไม่สามารถวัดได้ สารประกอบบางชนิด เช่น เอทานอล ละลายได้อย่างไม่มีขีดจำกัด ในลักษณะเช่นเดียวกับอิเล็กโทรไลต์ สารประกอบอินทรีย์จำนวนมากจะอยู่ในกลุ่มใดกลุ่มหนึ่งดังกล่าว กลุ่มที่มีการละลายสูงกว่า 1 โมลาร์ (เรียกว่า ละลายได้) และอีกกลุ่มหนึ่งมีการละลายน้อยกว่า 0.01 โมลาร์ (เรียกว่าไม่ละลาย หรือละลายได้น้อย) สารประกอบที่มีการละลายอยู่ระหว่าง 2 กลุ่มนี้ จัดว่าละลายได้ปานกลาง

ในสารละลายที่สภาวะสมดุลที่มีตัวถูกละลายอยู่สูงสุด เรียกว่า สารละลายอิ่มตัว และถ้าหากเติมตัวถูกละลายลงไปอีก หรือทำการระเหยเอาตัวทำละลายออกไป สารละลายจะเรียกว่า สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด ในสภาวะเช่นนี้จะไม่เสถียร จะมีตัวถูกละลายแยกออกมาเพื่อให้สารละลายอิ่มตัว การแสดงกระบวนการทางเคมีจะนิยมแสดงในรูปสมการไอออนิก ที่จริงแล้วจำเป็นจะต้องรู้ว่าสารที่กำหนดละลายได้หรือไม่ และมีการแตกตัวอย่างไร การละลายของเกลืออนินทรีย์ทั่วไปสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มง่ายแก่การจดจำ ดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 การละลายของเกลืออนินทรีย์สามัญในน้ำ

ไอออน	สารประกอบ	การละลาย
NO_3	ไนเตรท	ทุกตัวละลายได้
NO_2	ไนไตรต์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ag^+
CH_3CO_2^-	อะซีเตต	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+}
Cl^-	คลอไรด์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+}
Br^-	โบรไมด์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
I^-	ไอโอดีน	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}
SO_4^{2-}	ซัลเฟต	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
SO_3^{2-}	ซัลไฟต์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+
S^{2-}	ซัลไฟด์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
PO_4^{3-}	ฟอสเฟต	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+
CO_3^{2-}	คาร์บอเนต	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ออกซาเลต	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+
O^{2-}	ออกไซด์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
OH^-	ไฮดรอกไซด์	ทุกตัวละลายได้ ยกเว้น Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

สารประกอบในตารางนี้เกลือสามัญของโลหะกลุ่มที่ IA, IB, IIA และ IIB และ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Sn.

Pb, Sb และ Bi และ NH_4^+ รวมอยู่ด้วย

3.4. ปฏิกริยาเคมีและสมการเคมี (Chemical Reaction and Chemical Equation)

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายเอควิวสแมกจะเกี่ยวข้องกับโมเลกุลหรือไอออน ในปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลโดยเฉพาะ มักจะพบในเคมีอินทรีย์ส่วนใหญ่และโดยทั่วไปมักจะดำเนินไปอย่างช้า ๆ ในขณะที่ปฏิกริยาของไอออนมักพบในเคมีอนินทรีย์และดำเนินไปค่อนข้างเร็ว

โดยทั่วไปจะแทนปฏิกริยาเคมีด้วยสมการเคมี อาจอยู่ในรูปของโมเลกุลหรือไอออน ในสมการเคมีของไอออนจะแสดงถึงเฉพาะไอออนที่เป็นสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ในปฏิกริยา สมการเคมีจะไม่ได้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นในปฏิกริยาเคมีเท่านั้น ยังแสดงให้เห็นถึงอัตราส่วนมวลสารสัมพันธ์ระหว่างจำนวนของโมเลกุลหรือไอออนของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะทราบถึงสัดส่วนโดยน้ำหนักหรือโดยปริมาตรของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกริยา โดยเหตุนี้ สมการเคมีจึงสามารถใช้เป็นฐานสำหรับการคำนวณมวลสารสัมพันธ์ต่างๆ

ในการเขียนสมการไอออนิก สารอิเล็กโตรไลต์แก่โดยปกติจะเขียนในรูปไอออน เพราะสามารถแตกตัวได้สมบูรณ์ แต่ของแข็ง, แก๊สและสารอิเล็กโตรไลต์อ่อนที่ละลายได้จะเขียนอยู่ในรูปโมเลกุล โดยใช้ลูกศรหัวเดียว(\rightarrow) แสดงทิศทางของการเกิดปฏิกริยาในทิศทางเดียว และลูกศรสองหัว (\rightleftharpoons) แสดงในปฏิกริยาที่ผันกลับได้ สภาวะของสมดุลอาจจะเปลี่ยนแปลงได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (หลักของเลอเตเดอริเยร์) ในสมการเคมีที่ถูกต้อง จะต้องสอดคล้องกับกฎอนุรักษ์ของมวล และกฎของการอนุรักษ์ประจุทางไฟฟ้า

3.4.1. ประเภทของปฏิกริยาเคมี (Classes of Chemical Reactions)

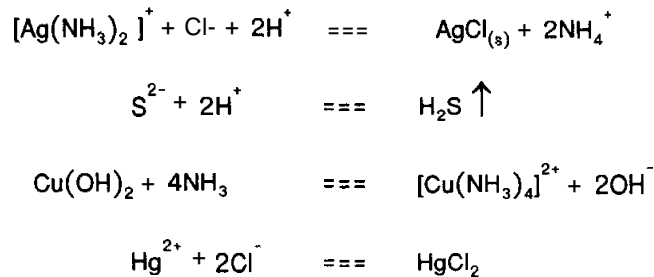
ปฏิกริยาเคมีสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่คือ

3.4.1.1. ปฏิกริยาการแทนที่ (Displacement Reaction) ในปฏิกริยาประเภทนี้จะไม่มี การเปลี่ยนแปลงค่าเลขออกซิเดชันเข้ามาเกี่ยวข้อง

3.4.1.2. ปฏิกริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ในปฏิกริยานี้จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าเลขออกซิเดชันเกิดขึ้น

3.4.1.1. ปฏิกิริยาการแทนที่(Displacement Reaction)

ในปฏิกิริยาแบบนี้ การแทนที่เกิดขึ้นจากมีการนำเอาผลิตภัณฑ์ออกไปจากปฏิกิริยา ทำให้สมดุลเปลี่ยนทิศไปทางขวา การนำเอาออกไปจะเกี่ยวข้องในการรวมตัวของตะกอน หรือแก๊ส หรือสารที่แตกตัวได้น้อย ตัวอย่างเช่น



3.4.1.2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

เพื่อความชัดเจนและง่ายในการอธิบายเกี่ยวกับการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอน ค่าเลขออกซิเดชัน (สภาวะออกซิเดชัน) จะนำมาใช้โดยกำหนดว่า คือประจุที่อะตอมจะครอบครอง เมื่ออิเล็กตรอนเข้ามาเกี่ยวข้อง มีกฎโดยทั่วไปดังนี้

- (1) เลขออกซิเดชันของธาตุอิสระมีค่าเป็นศูนย์
- (2) ไอออนที่มี 1 อะตอม เลขออกซิเดชันจะเท่ากับประจุของอะตอม
- (3) เลขออกซิเดชันของออกซิเจน คือ -2 ยกเว้นในเปอร์ออกไซด์และสารประกอบ F_2O จะมีค่า -1 และ +2 ตามลำดับ

(4) เลขออกซิเดชันของไฮโดรเจนคือ +1 ยกเว้นในไฮไดรด์ (เช่น NaH หรือ CaH_2) จะมีค่าเท่ากับ -1

(5) ผลรวมทางพีชคณิตของเลขออกซิเดชันของอะตอมในโมเลกุลที่เป็นกลางมีค่าเท่ากับศูนย์,

ในไอออนเชิงซ้อนจะมีค่าเท่ากับประจุของไอออนนั้น

โดยปกติ เลขออกซิเดชันของอะตอมจะมีค่าเป็น บวก (+) ถ้าอะตอมนั้นรวมกับธาตุที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่า และจะมีค่าเป็นลบ (-) เมื่ออะตอมนั้นรวมกับธาตุที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบน้อยกว่า และจะมีค่าเป็นศูนย์ (0) ถ้ารวมอยู่กับอะตอมที่เหมือนกัน

3.4.2 สมการเคมีของปฏิกิริยารีดอกซ์

หลักพื้นฐานของการดุลสมการรีดอกซ์ คือ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันในเวลาเดียวกัน และตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์จะทำปฏิกิริยาในปริมาณที่สมดุลกัน (นั่นคือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงทั้งหมดของแต่ละตัวต้องเท่ากับแต่มีเครื่องหมายตรงข้ามกัน) การดุลสมการคือการคำนวณหาตัวเลขที่เป็นสัมประสิทธิ์ของแต่ละตัว ปกติสามารถทำได้โดยวิธีของครึ่งปฏิกิริยาหรือวิธีเลขออกซิเดชัน ในทั้งสองวิธีจะต้องทราบผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา

3.4.2.1. วิธีครึ่งปฏิกิริยา (Half-Reaction Method)

ในวิธีนี้จะสมมุติว่าในปฏิกิริยารวมจะประกอบด้วย 2 ครึ่งปฏิกิริยา และเขียนสมการเคมีของครึ่งปฏิกิริยาแยกจากกัน โดยครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งเกิดรีดักชันและอีกครึ่งปฏิกิริยาหนึ่งเกิดออกซิเดชัน วิธีครึ่งปฏิกิริยานี้โดยมากจะใช้สมการไอออนิกและเกี่ยวข้องกับขั้นตอนทั้ง 6 ต่อไปนี้

1. เขียนสมการของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง(ยังไม่ได้ดุล) ซึ่งจะรวมองค์ประกอบที่ถูกออกซิไดส์หรือรีดิวส์ กับองค์ประกอบอื่นที่ทราบในปฏิกิริยา ไฮโดรเจนหรือออกซิเจนจะถูกดุลในขั้นตอนต่อไปด้วย H^+ หรือ OH^- หรือ H_2O
2. แต่ละครึ่งปฏิกิริยา(สมการ) จะทำการดุลมวล ซึ่งจะประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้
 - (ก) การดุลออกซิเจนในครึ่งปฏิกิริยาโดยเติมจำนวนโมเลกุลที่ถูกต้องของ H_2O ในด้านที่เหมาะสมของครึ่งปฏิกิริยา
 - (ข) การดุลไฮโดรเจนในครึ่งปฏิกิริยาโดยเติมจำนวนอะตอมที่ถูกต้องด้วยโปรตอน (H^+) ในด้านที่เหมาะสมของครึ่งปฏิกิริยา ถ้าในสารละลายที่เป็นด่าง ให้เติมจำนวนไฮดรอกไซด์ (OH^-) ที่เหมาะสมลงในแต่ละด้านของครึ่งปฏิกิริยาเพื่อสะเทินโปรตอนที่เติมลงไปก่อนหน้านี้ (H^+ แต่ละตัวจะถูกเปลี่ยนเป็นโมเลกุลน้ำ (H_2O) รวมหรือหักออกจากโมเลกุลของ H_2O ในที่เป็นไปได้)
3. ในแต่ละครึ่งปฏิกิริยาให้ทำการดุลประจุ โดยการเติมอิเล็กตรอนเพื่อดุลประจุของไอออน

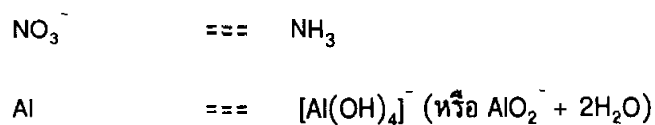
4. ดุลสมการสำหรับครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน โดยคูณด้วยจำนวนอิเล็กตรอนในครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและดุลครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยคูณด้วยจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดักชัน
5. ทำการรวมสมการ ผลลัพธ์ที่ได้ และเทอมที่เหมือนกันแต่อยู่คนละด้านของสมการจะหักล้างกันไป
6. ทำการตรวจสอบสมการสุดท้าย จำนวนอะตอมของแต่ละธาตุ เช่นเดียวกันผลรวมทางพีชคณิตของประจุต้องเหมือนกันทั้งสองด้าน

ตัวอย่างที่ 3.1

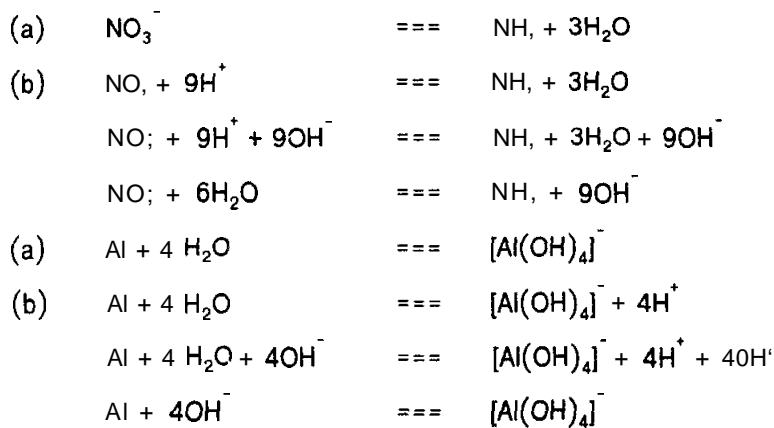
จงเขียนสมการสำหรับการรีดิวส์ไนเตรทไอออน(NO_3^-) เป็นแอมโมเนีย (NH_3) โดยใช้อะลูมิเนียมในสารละลายต่าง

วิธีทำ

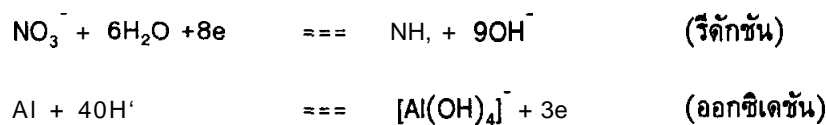
1. เขียนสมการบางส่วน



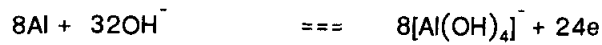
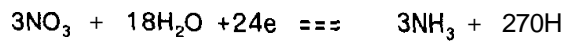
2. มวลสมดุล



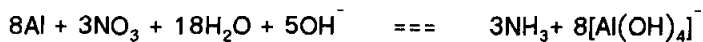
3. การดุลประจุ



4. สำหรับสมการของครึ่งปฏิกิริยารีดักชันคูณด้วย 3 และสมการครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคูณด้วย 8 เพื่อจะได้มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากัน นั่นคือ



5. รวมทั้งสองสมการและหักล้างส่วนที่เหมือนกัน



6. ทำการตรวจสอบในสมการสุดท้าย สมการถูกต้อง(อะตอมและประจุเท่ากันทั้งสองด้าน)

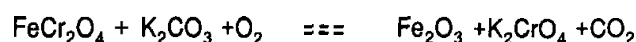
3.4.2.2. วิธีการเลขออกซิเดชัน (Oxidation number Method)

วิธีนี้สามารถใช้ได้ในการดุลสมการของโมเลกุลและไอออน ตัวออกซิไดส์รับอิเล็กตรอนซึ่งถูกรีดิวส์ในขณะที่ตัวรีดิวส์สูญเสียอิเล็กตรอนถูกออกซิไดส์ วิธีการนี้จะประกอบด้วยขั้นตอนทั้ง 5 ดังนี้

1. เขียนสมการบางส่วนและเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ถูกออกซิไดส์หรือรีดิวส์
2. หาจำนวนอิเล็กตรอนที่ได้รับโดยแต่ละโมเลกุลหรือไอออนของตัวออกซิไดส์
3. หาสัมประสิทธิ์สำหรับมวลสมมูลของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์ในสมการ ถ้าหากว่าสัมประสิทธิ์มีตัวหารเหมือนกันทั้งคู่จะถูกหารด้วยตัวหารร่วมมาก เพื่อให้สัมประสิทธิ์มีค่าน้อยลง
4. ดุลสมการทั้งในแง่มวลและประจุ การใช้ H^+ และ H_2O ในสารละลายที่เป็นกรด หรือ OH^- และ H_2O ในสารละลายที่เป็นเบส
5. ทำการตรวจสอบสมการสุดท้าย เช่นเดียวกับในวิธีครึ่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างที่ 3.2.

จงดุลสมการต่อไปนี้



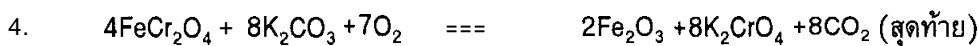
องค์ประกอบที่ถูกออกซิไดส์คือ Fe และ Cr และองค์ประกอบที่ถูกรีดิวส์ คือ O (ใน O_2)

วิธีทำ

จำนวนอิเล็กตรอนที่สูญเสียหรือได้รับโดยโมเลกุลในปฏิกิริยาข้างบน



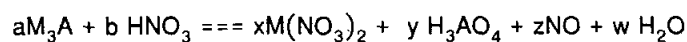
7 โมเลกุลของ O, ทำปฏิกิริยากับ 4 โมเลกุลของ FeCr_2O_4



5. ตรวจสอบสมการสุดท้าย , ถูกต้อง

3.4.2.3. วิธีทางพีชคณิตสำหรับคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของปฏิกิริยารีดอกซ์

ในสมการโมเลกุลของปฏิกิริยารีดอกซ์ สัมประสิทธิ์ยังสามารถหาได้โดยวิธีทางพีชคณิต โดยอาศัยหลักการของมวลสมดุล นั่นคือ จำนวนอะตอมของแต่ละธาตุต้องเท่ากันทั้งสองข้างของสมการ สำหรับสมการไอออนิก นอกจากมวลสมดุลแล้วยังต้องพิจารณาถึงผลรวมทางพีชคณิตของประจุต้องเท่ากันทั้งสองข้างของสมการ ในแต่ละสมการเคมีจะมีทั้งหมด n สมการ ซึ่งมี n+1 ตัวแปร เราสามารถที่จะกำหนดสัมประสิทธิ์ตัวใดตัวหนึ่งเป็นหนึ่ง แล้วทำการแก้สมการหาสัมประสิทธิ์ตัวที่เหลือสัมพันธ์กับตัวที่กำหนด ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้เป็นเศษส่วน เราทำการคูณสัมประสิทธิ์ทั้งหมดโดยใช้ตัวคูณร่วมน้อยที่สุดของตัวหาร จะได้รับสัมประสิทธิ์เป็นจำนวนเต็ม

ตัวอย่างที่ 3.3**วิธีทำ**

จำนวนอะตอมของ M ทั้งสองด้านของสมการต้องเท่ากัน นั่นคือ $3a = x$

จำนวนอะตอมของ A ทั้งสองด้านของสมการต้องเท่ากัน นั่นคือ $a = y$

จำนวนอะตอมของ H ทั้งสองด้านของสมการต้องเท่ากัน นั่นคือ $b = 3y + 2w$

จำนวนอะตอมของ N ทั้งสองด้านของสมการต้องเท่ากัน นั่นคือ $b = 3x + 2$

จำนวนอะตอมของ O ทั้งสองด้านของสมการต้องเท่ากัน นั่นคือ $3b = 9x + 4y + z + w$

มีจำนวน 5 สมการ และมี 6 ตัวแปร

กำหนดให้ $a = 1$ แล้วทำการแก้สมการได้ค่าต่าง ๆ ดังนี้

$$b = 1/3, x = 3, y = 1, z = 14/3, w = 16/3$$

เอา 3 คูณตลอด จะได้ $a = 3, b = 41, x = 9, y = 3, z = 14, w = 16$

3.5. แอกติวิตี (Activity)

สารละลายในอุดมคติส่วนใหญ่จะมีความเข้มข้นของไอออน $[X]$ มีค่าต่ำกว่า $10^{-2} - 10^{-3}$ M ความเข้มข้นเป็นโมลาร์อธิบายถึงจำนวนไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย แต่สำหรับสารละลายจริงในทางปฏิบัติส่วนมากมักจะมีความเข้มข้นสูง ในขณะที่ไอออนต่างๆอยู่ในสารละลาย ซึ่งแต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนอื่นๆ ซึ่งจะถูกลดความเร็วและความไวของปฏิกิริยา ในสถานะเช่นนี้ ความเข้มข้นของสารละลายจะไม่เท่ากับ ความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมไว้ในตอนเริ่มต้น (C) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารละลายที่มีไอออนที่มีความเข้มข้นสูงมากๆ เพื่อลดความผิดพลาดระหว่างผลจากการคำนวณและการทดลองที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของโมเลกุลหรือไอออน เราต้องคูณค่าความเข้มข้น (C) ด้วยปัจจัยแก้ไขความผิดพลาด f ซึ่งเรียกว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity Coefficient, f) จะได้ค่าความเข้มข้นที่ยังผล เรียกว่าแอกติวิตี ค่าแอกติวิตี (Activity) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า effective concentration

ความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่างความเข้มข้นและ ค่า แอกติวิตีคือ

$$a = f [X] \quad (3.1)$$

a = แอกติวิตี

f = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient)

$[X]$ = ความเข้มข้นเป็นโมลต่อลิตร (C)

ในทางทฤษฎีการคำนวณค่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน ทำได้โดยการประยุกต์เอาหลักการของ Debye และ Hückel (Debye- Hückel Limiting law)

$$\log f_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (3.2)$$

Z = ประจุของไอออน เช่น $\text{Na}^+ = 1$, $\text{SO}_4^{2-} = 2$, $\text{Al}^{3+} = 3$

A = ผลรวมของค่าคงที่ทางกายภาพพื้นฐาน, อุณหภูมิ และค่า dielectric constant ของสารละลาย ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.512

μ = ค่าความแรงของไอออนต่างๆในสารละลาย (ionic strength)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (3.3)$$

C_i = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของแต่ละไอออน

สำหรับสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนเจือจางมากๆ ($\mu \rightarrow 0$) อิทธิพลจากไอออนต่างๆที่อยู่ล้อมรอบจะลดลงไป ซึ่งจะได้ว่า $f \rightarrow 1$ และ $a \rightarrow C$

ตารางที่ 3.1. สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน (ที่เป็นฟังก์ชันกับค่าความแรงของไอออน)

Ion	Activity Coefficient							
	$\mu = 0.001$	$\mu = 0.002$	$\mu = 0.005$	$\mu = 0.01$	$\mu = 0.02$	$\mu = 0.05$	$\mu = 0.1$	$\mu = 0.2$
H^+	0.975	0.967	0.950	0.933	0.914	0.88	0.86	0.83
Li^+	0.975	0.965	0.948	0.929	0.907	0.87	0.835	0.80
$\text{Na}^+, \text{IO}_3^-, \text{HSO}_4^-$	0.975	0.964	0.947	0.928	0.902	0.86	0.82	0.775
$\text{K}^+, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	0.975	0.964	0.945	0.925	0.899	0.85	0.805	0.755
$\text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$	0.975	0.964	0.945	0.924	0.898	0.85	0.80	0.75
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0.906	0.872	0.813	0.755	0.69	0.595	0.52	0.45
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	0.905	0.870	0.809	0.749	0.675	0.57	0.485	0.405
$\text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	0.903	0.868	0.805	0.744	0.67	0.555	0.465	0.38
Pb^{2+}	0.903	0.868	0.805	0.742	0.665	0.55	0.455	0.37
$\text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	0.903	0.867	0.803	0.740	0.660	0.545	0.445	0.355
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	0.802	0.738	0.632	0.54	0.445	0.325	0.245	0.18
PO_4^{3-}	0.796	0.725	0.612	0.505	0.395	0.25	0.16	0.095
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$	0.678	0.588	0.455	0.35	0.255	0.155	0.10	0.065

Source: 1. Kielland, *J Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).

ตัวอย่างที่ 3.4

จงคำนวณค่าแอกติวิตีของแคลเซียมไอออนในสารละลายของ 0.010 M CaCl_2 และ 0.20 MgCl_2

วิธีทำ

ค่าแอกติวิตีสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]$$

ทราบความเข้มข้น ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี, $f_{\text{Ca}^{2+}}$ หาได้จาก

$$\log f_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{-0.512Z_i^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

ค่าความแรงของไอออนคำนวณได้โดยใช้

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2,$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{Mg}^{2+}} Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^{-}} Z_{\text{Cl}^{-}}^2)$$

เนื่องจากทั้ง CaCl_2 และ MgCl_2 เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ ความเข้มข้นแต่ละไอออนคือ

$$[\text{Cl}^{-}] = 2(0.010) + 2(0.20) = 0.42 \text{ M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.20 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$$

ดังนั้น $\mu = 0.5 [(0.01)(+2)^2 + (0.20)(+2)^2 + (0.42)(-1)^2] = 0.63$

$$\log f_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{-0.512(+2)^2\sqrt{0.63}}{1+\sqrt{0.63}} = -0.89$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.13$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.13 (0.010) = 0.0013$$

3.6. ค่า p - Value

นักวิทยาศาสตร์พบว่ามีความสะดวกที่จะแสดงค่าความเข้มข้นในเทอมของค่า p และกำหนดว่าเป็นค่าลบของลอการิทึมฐาน 10 ของค่า นั้น ดังนั้นสำหรับค่าของความเข้มข้นใดๆ ,[X]

$$pX = - \log [X] = \log 1/x \quad (3.4)$$

จากการใช้ฟังก์ชันนี้ ค่าของตัวเลขที่มีช่วงกว้างมากสามารถแสดงในเทอมที่มีค่าน้อย โดยปกติเป็นค่าบวก ในกรณีส่วนใหญ่ ค่า p ถูกกำหนดแทนค่าแอกติวิตีสำหรับตัวถูกละลายที่เจือจางมาก ซึ่งความแตกต่างระหว่างค่าแอกติวิตีและความเข้มข้นไม่ต้องคำนึงถึงในปัญหาทางด้านปริมาณวิเคราะห์

ตัวอย่างที่ 3.5

จงแสดงค่าความเข้มข้นของไอออนต่างๆต่อไปนี้ และค่าคงที่สมดุลในเทอมของค่า p

ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน , $[H^+]$ ที่มีค่าเท่ากับ $7.4 \times 10^{-4} M$ และความเข้มข้นของโซเดียม

ไอออน, $[Na^+]$ ที่มีค่าเท่ากับ $2.5M$ และค่าคงที่สมดุล, K ที่มีค่าเท่ากับ 2.6×10^{-14}

วิธีทำ

$$\begin{aligned} pH &= - \log [H^+] \\ &= - \log (7.4 \times 10^{-4}) \\ &= - \log 7.4 - \log 10^{-5} \\ &= -0.87 - (-5) \\ &= 4.13 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pNa &= - \log [Na^+] \\ &= - \log 2.5 \\ &= -0.40 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 pK_{eq} &= -\log K_{eq} \\
 &= -\log (2.6 \times 10^{-14}) \\
 &= -\log 2.6 - \log 10^{-14} \\
 &= -0.41 - (-14) \\
 &= 13.59
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.6

จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายที่มีค่า pH เท่ากับ

(a) 3.71 (b) 7.00 (c) 12.84

วิธีทำ	pH	= - log [H ⁺]	
		= 3.71	
	log [H ⁺]	= - 3.71	
	[H ⁺]	= 10 ^{-3.71}	
		= 10 ⁻⁴ · 10 ^{0.29}	
		= 1.9 × 10 ⁻⁴ M	
	pH	= - log [H ⁺]	
		= 7.00	
	log [H ⁺]	= - 7.00	
	[H ⁺]	= 10 ⁻⁷	M
	pH	= - log [H ⁺]	
		= 12.84	
	log [H ⁺]	= - 12.84	
	[H ⁺]	= 10 ^{-12.84}	
		= 10 ⁻¹³ · 10 ^{0.16}	
	[H ⁺]	= 1.45 × 10 ⁻¹³	M

3.7. สมการประจุสมดุล (Change Balance Equation)

เนื่องจากหลักการสะเทินของประจุ (principle of electroneutrality) ในสารละลายจะมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นกลางเสมอ นั่นคือ ไม่มีสารละลายที่สามารถจะตรวจพบประจุบวก หรือประจุลบที่มากเกินไป เพราะผลรวมของประจุบวก ต้องมีค่าเท่ากับประจุลบเสมอ การใช้หลักการประจุสมดุลและมวลสมดุลจะมีประโยชน์มากในการใช้แก้ปัญหาเกี่ยวกับความเข้มข้นขององค์ประกอบต่างๆที่สภาวะสมดุล ซึ่งจะตรงข้ามกับความเข้มข้นทั้งหมด ที่เรียกว่า Analytical Concentration ในตัวอย่างต่อไปนี้จะอธิบายเกี่ยวกับการดุลประจุ

ตัวอย่างที่ 3.7

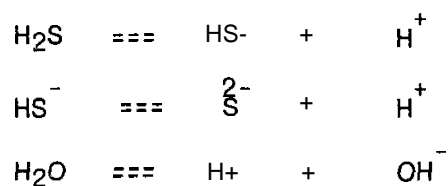
จงพิจารณาว่าข้อใดถูกหรือผิด พร้อมอธิบาย

- 1) ในสารละลายของ H_2S จะมี $[H^+]$ เป็น 2 เท่าของ $[S^{2-}]$
- 2) ในสารละลายอิ่มตัวของ CdS ความสัมพันธ์ต่อไปนี้ถูกต้อง : $[Cd^{2+}] = [S^{2-}]$
- 3) ในสารละลายอิ่มตัวของ Bi_2S_3 ความสัมพันธ์ต่อไปนี้ถูกต้อง : $[Bi^{3+}] = [S^{2-}] + [OH^-]$
- 4) ในสารละลายอิ่มตัวของ $0.1MNa_2S$ ความสัมพันธ์ต่อไปนี้ไม่ถูกต้อง : $[Na^+] = 2[S^{2-}]$

วิธีทำ

- 1) ข้อนี้ ผิด สามารถอธิบายได้ดังนี้

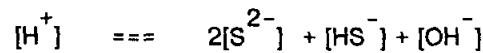
H^+ ในสารละลายจะมาจาก H_2S และ H_2O โดย H_2S ที่สภาวะสมดุลจะแตกตัวเป็นขั้นตอนดังนี้



การแตกตัวของ H_2S จะให้ประจุบวก 1 ชนิด คือ H^+ และให้ประจุลบ 2 ชนิด คือ HS^- และ S^{2-}

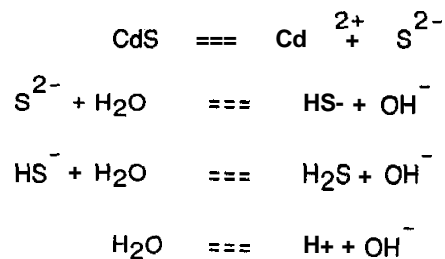
และการแตกตัวของ H_2O จะให้ประจุบวก 1 ชนิด คือ H^+ และให้ประจุลบ 1 ชนิด คือ OH^- ปริมาณ H^+ จากการแตกตัวของ H_2S จะมีค่าเท่ากับ 2 เท่าของ S^{2-} ที่เกิดขึ้น และจากการแตกตัวบางส่วน จะมีค่าเท่ากับ HS^- ที่เกิดขึ้น นั่นคือ สำหรับแต่ละ S^{2-} ที่เกิดขึ้นมี 2H^+ และ สำหรับแต่ละ HS^- ที่เกิดขึ้นมี 1H^+ และ สำหรับแต่ละ OH^- ที่เกิดขึ้นมี 1H^+

สำหรับสปีชีร์ที่มีประจุ 1 หน่วย ความเข้มข้นของประจุมิค่าเท่ากับความเข้มข้นของสปีชีร์นั้น แต่สำหรับสปีชีร์ที่มีประจุ 2 หน่วย ความเข้มข้นของประจุมิค่าเท่ากับสองเท่าของความเข้มข้นของสปีชีร์ เนื่องจากหลักการสะเทินของประจุ (principle of electroneutrality) ความเข้มข้นของประจุบวก ต้องเท่ากับ ความเข้มข้นของประจุลบ



จงสังเกตว่า หากมีแหล่งที่ให้สปีชีร์มากกว่า 1 ประจุมรวมจากทุกแหล่งจะต้องเท่ากับความเข้มข้นสมมูลสุทธิของสปีชีร์นั้นคูณด้วยประจุของมัน

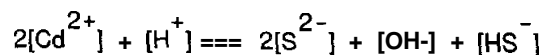
2) ข้อนี้ผิด สามารถอธิบายได้ดังนี้



เช่นเดียวกันความเข้มข้นของประจุของ (H^+ , OH^- , HS^-) มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสปีชีร์นั้น

และ ความเข้มข้นของประจุของ (Cd^{2+} , S^{2-}) มีค่าเท่ากับเป็นสองเท่าของความเข้มข้นของสปีชีร์นั้น

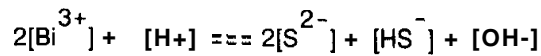
ดังนั้นสมการประจุมดุลคือ



3) ข้อนี้ผิด สามารถอธิบายได้ดังนี้

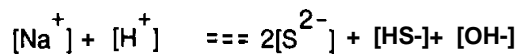
ประจุบวกที่มีอยู่คือ Bi^{3+} และ H^+ และ ประจุลบคือ S^{2-} , HS^- และ OH^-

ดังนั้นสมการประจุสมดุลคือ



4) ข้อนี้ถูกต้อง สามารถอธิบายได้ดังนี้

สมการประจุสมดุลคือ



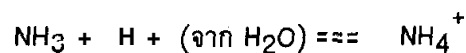
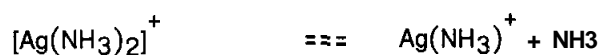
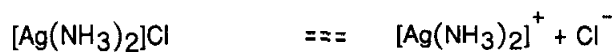
3.8. สมการมวลสมดุล (Mass Balance Equation)

หลักของสมการมวลสมดุล อยู่บนฐานของกฎทรงมวลแห่งสสาร ซึ่งกล่าวว่า จำนวนของอะตอมในธาตุต่าง ๆ จะมีค่าคงที่ในสมการเคมีปกติ (ระหว่างไอโซโทปที่เสถียร) เพราะจะไม่มีอะตอมเกิดขึ้น หรือถูกทำลาย หลักการนี้สามารถแสดงได้ทางคณิตศาสตร์โดยสมการของความเข้มข้น โดยปกติจะใช้หน่วยโมลต่อลิตร

ตัวอย่างที่ 3.8

จงเขียนสมการมวลสมดุลของ สารละลาย $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ เข้มข้น $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$

วิธีทำ



ความเข้มข้นของ Cl^- มีค่าเท่ากับเกลือที่เกิดการแตกตัว

$$[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ผลรวมของความเข้มข้นของสปีชีส์ของ Ag^+ ทั้งหมด = ความเข้มข้นของ Ag^+ ในสารละลายตั้งต้น

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

3.9. สมการโปรตอนสมดุล (Proton Balance Equation)

สมการโปรตอนสมดุล ใช้ประโยชน์ในการหาความสัมพันธ์ของสปีชีส์ต่างๆในสารละลาย เพราะผลรวมของความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสปีชีส์ต่างๆที่เกิดมาจากการปล่อยโปรตอนต้องเท่ากับผลรวมของความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสปีชีส์ต่างๆที่เกิดมาจากการรับโปรตอน ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของแต่ละสปีชีส์ คูณด้วยสัมประสิทธิ์ซึ่งจะเท่ากับจำนวนโปรตอนที่ปล่อยออกมาหรือรับเข้าไปในการเกิดสปีชีส์นั้นๆ

ตัวอย่างที่ 3.9

จงเขียนสมการโปรตอนสมดุลของสารละลายต่อไปนี้

- a) HCl b) NH_4Cl c) Na_2HPO_4

วิธีทำ

- a) สมการโปรตอนสมดุลของสารละลาย HCl

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

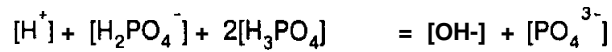
จะเห็นว่า แต่ละ $[\text{OH}^-]$ ที่เกิดขึ้น ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$) จะมี $[\text{H}^+]$ 1 ตัว และ แต่ละ $[\text{Cl}^-]$ ที่เกิดขึ้น ($\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) จะมี $[\text{H}^+]$ 1 ตัว

- b) สมการโปรตอนสมดุลของสารละลาย NH_4Cl

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

จะเห็นว่า แต่ละโมลของ NH_3 ที่เกิดขึ้นจากการปล่อย $[\text{H}^+]$ 1 ตัวจาก NH_4^+ (หรือ มี NH_4OH จากการสลายตัวด้วยน้ำของ NH_4^+ : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$)

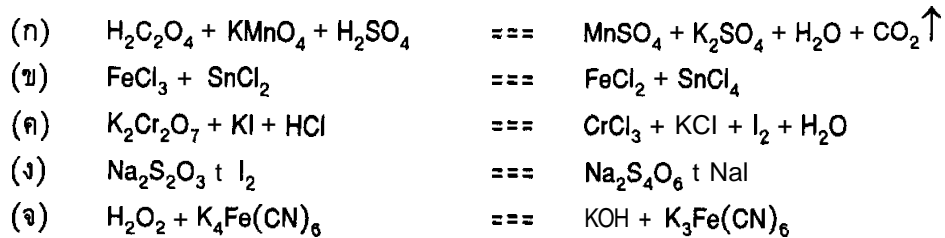
c) สมการโปรตอนสมดุลของสารละลาย Na_2HPO_4



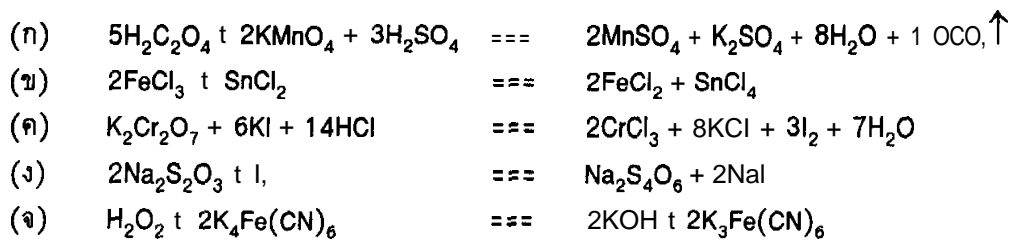
จะเห็นว่า แต่ละโมลของ PO_4^{3-} ที่เกิดขึ้นจากการปล่อย $[\text{H}^+]$ 1 ตัวจาก HPO_4^{2-} ในขณะที่โปรตอนตัวหนึ่งถูกนำไปใช้ในการรวมตัวของ H_2PO_4^- และอีก 2 ตัวถูกใช้ไปในการรวมตัวของ H_3PO_4 (ในระหว่างการสลายตัวด้วยน้ำของ HPO_4^{2-})

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

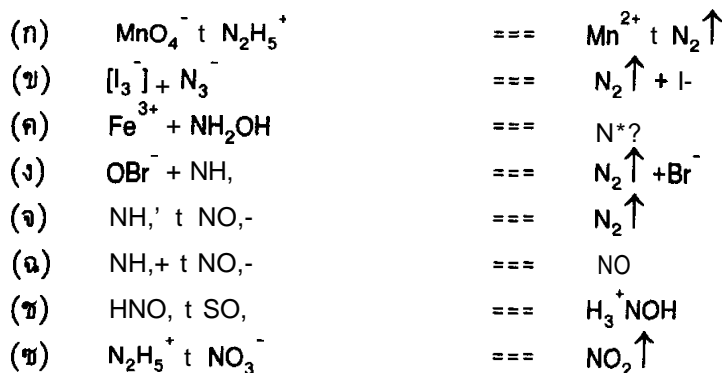
3.1. จงดุลปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อไปนี้



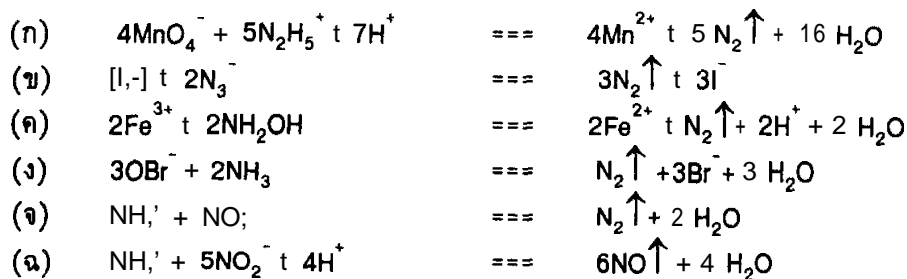
ตอบ



3.2. จงดุลและทำปฏิกิริยาของสารประกอบไนโตรเจนต่อไปนี้ให้สมบูรณ์

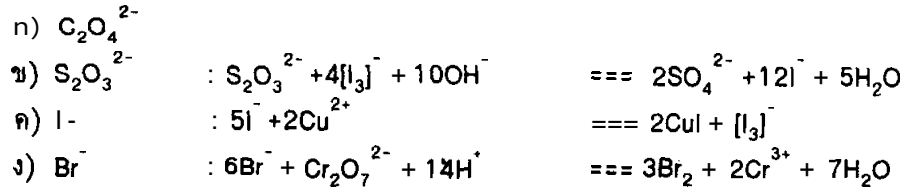


ตอบ

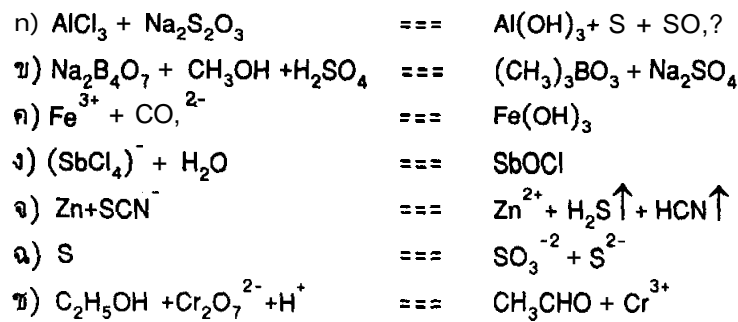




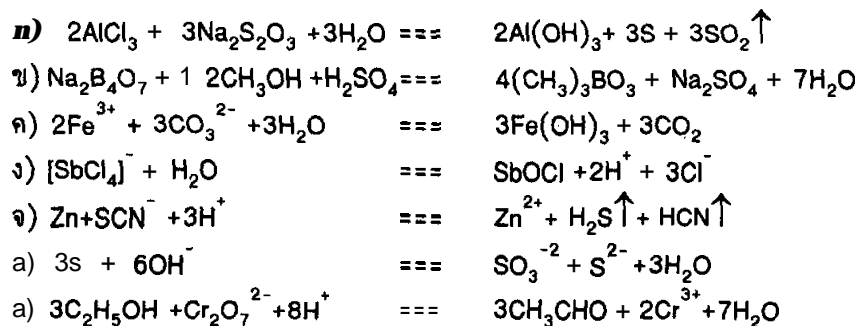
และมีปฏิกิริยาต่าง ๆ ต่อไปนี้เป็นตัวรีดิวซ์



3.5. จงดุลและทำสมการต่อไปนี้ให้สมบูรณ์

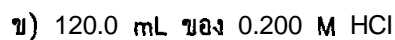
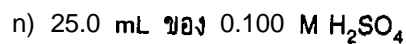


ตอบ



3.6. ถ้าทำการผสมสารละลายทั้ง 3 ชนิดต่อไปนี้ในขวดใบเดียวกัน ถ้ามวลของผสมที่ได้มีสมบัติเป็น

กรด กลาง หรือด่าง



ค) 45.0 mL ของ 0.120 N KOH

ตอบ เป็นกรด

3.7. จงคำนวณหาความเข้มข้นและสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละไอออนในของผสมที่ได้รับจากการผสมสารละลาย CaCl_2 เข้มข้น 0.100 M จำนวน 20.0 mL กับสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.200 M จำนวน 30.0 mL

ตอบ $\text{Ca}^{2+} = 0.0400 \text{ M}$, $\text{Na}^+ = 0.120 \text{ M}$, $\text{Cl}^- = 0.200 \text{ M}$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.213, f_{\text{Na}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0.680$$

3.8. จำนวนมิลลิลิตรของสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.200 M ที่ต้องการในการทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ เข้มข้น 0.2500 N จำนวน 10.00 mL ในตัวกลางที่เป็นกรดแก่

ตอบ 2.50 mL

3.9. จงเขียนสมการมวลสมดุลและประจุสมดุลของสารละลาย $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ เข้มข้น 0.100 M

ตอบ สมการมวลสมดุล :

$$0.100 = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

ประจุสมดุล :

$$2[\text{Cd}^{2+}] + [\text{H}^+] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \\ = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

3.10. จงเขียนสมการมวลสมดุลสำหรับสารละลายเอเควียของ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

ตอบ $2[\text{Ba}^+] = 3([\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4])$

3.11. จงคำนวณค่าความแรงของไอออนของสารละลายแต่ละชนิดต่อไปนี้

น) 0.10 M NaCl

ข) 0.10 M $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$

ค) 0.15 M HCl + 0.15 M NiCl_2

ตอบ น) 0.10 M ข) 1.5 M ค) 0.60 M

3.12. จะแสดงสมการโปรตอนสมดุลสำหรับสารละลายต่าง ๆ ต่อไปนี้

