

บทที่ 8

สมดุลเกี่ยวกับกรดเบส

(Equilibrium involving Acid-Base)

8. สมดุลเกี่ยวกับกรดเบส

8.1 บทนำ

ในบทนี้เราจะศึกษาสมดุลเกี่ยวกับกรดและเบส ซึ่งเกี่ยวข้องโดยตรงกับการแตกตัวของกรดอ่อนโมโนโปรติก และโพลีโปรติก และเบสอ่อนแอซิดิกและโพลีแอซิดิก รวมทั้งสมดุลการแตกตัวของน้ำ

8.2. คำจำกัดความของกรดและเบส

ในแง่สมบัติทางเคมีได้มีการนิยามความหมายของกรดและเบสไว้ เช่น

(1) ทฤษฎีของอาร์เรเนียส (Arrhenius Theory), 1880s

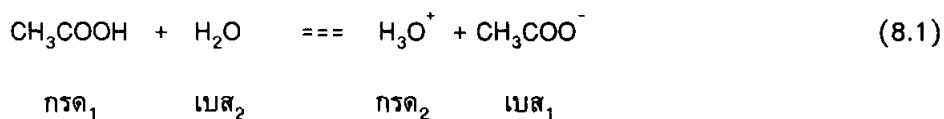
กล่าวว่า กรดหมายถึงสารประกอบที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ ไฮโดรเจนไอออนและแอนไอออน และเบสหมายถึงสารประกอบซึ่งทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือกับน้ำ นั่นคือสารประกอบที่ละลายน้ำแล้วให้ไฮดรอกไซด์ไอออนและแคทไอออน ซึ่งในทฤษฎีนี้ น้ำที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบสเป็นผลมาจากการรวมตัวของไฮโดรเจนไอออนและให้ไฮดรอกไซด์ไอออน อย่างไรก็ตามในทฤษฎีนี้ไม่ได้อธิบายถึงบทบาทของตัวทำละลายที่มีต่อความแรงของกรดหรือเบส และยังไม่ได้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกลือบางชนิดแสดงสมบัติเป็นกรดหรือเบส

(2) ทฤษฎีเบรินสเตด - ลอว์รี (Bronsted-Lowry), 1923

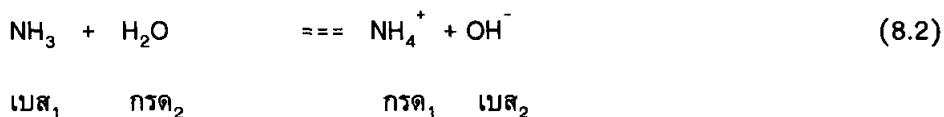
กล่าวว่าการด หมายถึงสารใดๆที่สามารถให้โปรตอนได้ในปฏิกิริยา และเบส หมายถึงสารใดๆที่สามารถรับโปรตอนได้ในปฏิกิริยา ในทฤษฎีนี้สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของกรดและเบสในตัวทำละลายที่เป็นน้ำและชนิดที่ชอบโปรตอนได้

8.3. บทบาทของตัวทำละลาย

ในทฤษฎีเบรินสเตด - ลาวรี ได้ให้แนวคิดที่สำคัญเกี่ยวกับบทบาทที่สำคัญของตัวทำละลายที่มีต่อพฤติกรรมของกรดและเบส โปรตอนหรืออิเล็กตรอนไม่สามารถอยู่เป็นอิสระได้ในสารละลาย ผลก็คือ ความสามารถในการให้โปรตอนของกรด หรือความสามารถในการรับโปรตอนของเบสจะมีขึ้นเมื่อมีสารที่มีความสามารถตรงกันข้าม สารที่ว่าเป็นก็คือตัวทำละลายนั่นเอง ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับและให้โปรตอนในการแตกตัวของกรดและเบส ตัวอย่างเช่น เมื่อกรดอะซิติกละลายในน้ำ มีการแตกตัวเกิดขึ้นเพราะตัวทำละลายทำหน้าที่รับโปรตอน หรือเป็นเบสนั่นเอง



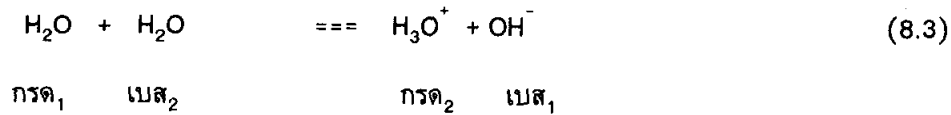
H_3O^+ เรียกว่า ไฮโดรเนียมไอออน แสดงรูปร่างง่ายๆของโปรตอนที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ ถ้าหากว่าเป็นแอมโมเนียละลายในน้ำ น้ำจะทำหน้าที่ให้โปรตอน นั่นคือทำตัวเป็นกรด



ตัวทำละลายอื่นๆนอกจากน้ำที่สามารถแสดงเป็นได้ทั้งกรดและเบส ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวถูกละลาย เรียกว่า ตัวทำละลายชนิดแอมฟิโปรติก ในปฏิกิริยา (8.1) ในขณะที่ CH_3COOH เป็นกรด เมื่อให้โปรตอนไปแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ CH_3COO^- ซึ่งจะมีสมบัติตรงข้ามกับกรด CH_3COOH คือสามารถรับโปรตอนได้ จึงเรียก CH_3COO^- ว่าคู่เบสของกรด CH_3COOH ส่วนน้ำในปฏิกิริยา (8.1) เป็นเบส ดังนั้น H_3O^+ จึงเป็นคู่กรดของน้ำ ในสมการ (8.2) ก็สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน

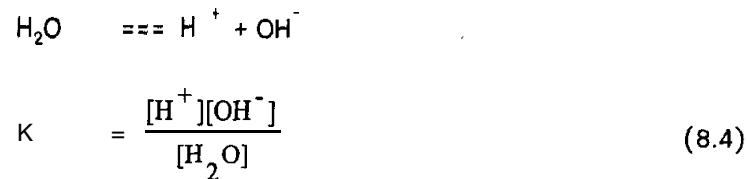
8.4. การแตกตัวของน้ำ (Dissociation of water)

เนื่องจากน้ำเป็นได้ทั้งกรดและเบส จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาทั้งกรดและเบสในตัวเองได้



เรียกปฏิกิริยาเช่นนี้ว่า การแตกตัวเอง (self ionization) หรือปฏิกิริยาอโตโปรโตไลซิส (Autoprotolysis)

โดยการประยุกต์ กฎของสมดุลเคมีกับการแตกตัวของน้ำ เราจะได้ (เพื่อความสะดวกจะใช้ H^+ แทน H_3O^+)



เนื่องจาก $[\text{H}_2\text{O}]$ มีค่ามาก จึงถือว่าคงที่ ดังนั้น $K[\text{H}_2\text{O}]$ จึงนิยามด้วยค่าคงที่ใหม่ว่า K_w ดังนั้น

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (ที่ } 25^\circ\text{C)} \quad (8.5)$$

ค่า K_w เรียกว่า ผลคูณไอออนของน้ำ

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (8.6)$$

$$K_w = [\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (ที่ } 25^\circ\text{C)}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

8.5. ค่าคงที่ของการแตกตัว (The Dissociation constant)

ความแรงของอิเล็กโทรไลต์จะสามารถแสดงออกเป็นปริมาณโดยค่าคงที่ของการแตกตัว หรือโดย องศา หรือขนาดของการแตกตัว (degree of dissociation, α) ค่าองศาของการแตกตัว (α) ซึ่งให้เห็นถึงเศษ ส่วนของโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งแตกตัวเป็นไอออนในน้ำ นั่นก็คือ α มีค่าเท่ากับ อัตราส่วนของโมเลกุล ที่แตกตัวต่อผลรวมของโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้น เทอม K_a และ K_b และ α ควรจะมีความสัมพันธ์กัน ยกตัวอย่างเช่น สำหรับสารละลายกรดอ่อน (HA) ที่มีความเข้มข้นรวม (C) เราจะได้

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{[A^-]}{C} \quad (8.8)$$

$$[H^+] = [A^-] = \alpha C \quad (8.9)$$

(ความสัมพันธ์แท้จริงคือ $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ เนื่องจากหลักประจุสมดุล แต่ $[OH^-]$ มีค่าน้อยมากๆ)

$$[HA] = C - \alpha C = C(1 - \alpha) \quad (8.10)$$

และ

$$K_a = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} \quad (8.11)$$

ความสัมพันธ์ในสมการ (8.11) หรือสอดคล้องกับความสัมพันธ์ $K_a = \alpha^2 / (1 - \alpha) V$ (เมื่อ V เป็น

ปริมาตรของสารละลายที่มีสารอยู่ 1 โมล นั่นคือ $V = 1/C$) เป็นที่รู้จักกันคือ Ostwald dilution law

สำหรับค่า $\alpha < 0.1$ สมการที่ (8.11) จะถูกทำให้ง่ายขึ้นเป็น

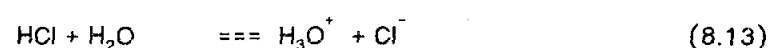
$$K_a \approx \alpha^2 C \quad \text{หรือ} \quad \alpha \approx \sqrt{K_a / C} \quad (8.12)$$

8.6. การแตกตัวของกรดและเบส

เพื่อความชัดเจนนักเคมีจะจำแนกกรดและเบสตามความอ่อนและแก่โดยอาศัยขนาดของการแตกตัว เมื่อเกิดปฏิกิริยากับตัวทำละลาย กรดแก่หรือเบสแก่ ถือว่าแตกตัวได้ 100% ในสารละลายเจือจาง ส่วนกรดอ่อนหรือเบสอ่อนแตกตัวได้น้อยกว่า 10% ในสารละลายเจือจาง

8.6.1. กรดแก่และเบสแก่

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของกรดและเบสจะมีค่ามากๆ จึงไม่มีการกำหนด เช่น กรดแก่ HCl ถือว่าแตกตัวได้ 100% ในน้ำ



ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยานี้แสดงโดย

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}]} \quad (8.14)$$

สมการที่ (8.13) ถือว่าเกิดสมบรูณ์ จะไม่มีโมเลกุลของ HCl เหลืออยู่ในสารละลาย ดังนั้น

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{0} \quad (8.15)$$

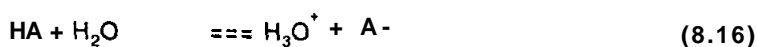
ตารางที่ 8.1 กรดแก่และเบสแก่ที่ใช้กันโดยทั่วไป

	กรด		เบส
HCl	กรดไฮโดรคลอริก	LiOH	ลิเทียมไฮดรอกไซด์
HBr	กรดไฮโดรโบรมิก	NaOH	โซเดียมไฮดรอกไซด์
HI	กรดไฮโดรไอโอดิก	KOH	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
HClO ₄	กรดเปอร์คลอริก	Ba(OH) ₂	แบเรียมไฮดรอกไซด์
HNO ₃	กรดไนตริก		
H ₂ SO ₄	กรดซัลฟูริก		

8.6.2. กรดอ่อนโมโนโปรติกและเบสอ่อนโมโนแอซิดิก

เมื่อกรดอ่อนโมโนโปรติก (HA) มาละลายในน้ำ ปฏิกิริยาของกรดกับน้ำสามารถเขียนแทนด้วย

สมการทั่วไป คือ



การแตกตัวสามารถอธิบายได้ในเทอมของค่าคงที่สมดุล

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.17)$$

ถ้าไม่สนใจการไฮเดรชันของโปรตอน สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้อย่างง่ายๆ คือ

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.18)$$

สมการ (8.17) และ (8.18) ซึ่งแสดงค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน, HA ซึ่งมีค่าสมมูลกัน โดยมากจะใช้

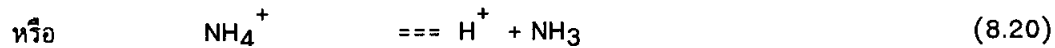
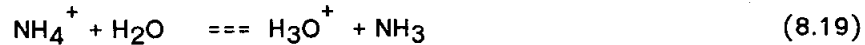
สมการ (8.18) มากกว่า เพราะง่ายกว่า ค่าคงที่สมดุล K_a จะเรียกว่า ค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรด

(Dissociation constant) [สังเกต ถ้าเป็นกรดแก่ เช่น HCl จะเกิดการแตกตัวได้สมบูรณ์ นั่นคือปฏิกิริยา

(8.16) จะดำเนินไปทางขวามือ ค่าคงที่สมดุลจะมีค่ามาก จึงไม่มีการแสดงค่าคงที่สมดุล]

การแตกตัวของกรดอ่อนแคะไอออนิก จะสามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกัน เช่น

การแตกตัวของ NH_4^+

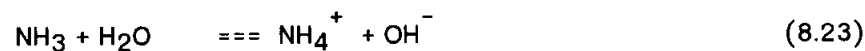


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8.21)$$

หรือ

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8.22)$$

ค่าคงที่ของกรดอ่อนแคะไอออนิก (K_a) จะเขียนแทนเป็น K_h เรียกว่าค่าคงที่ของการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis constant) สมการในทำนองเดียวกัน สำหรับของเบสอ่อนโมโนแอซิดิก ยกตัวอย่างในกรณีของแอมโมเนีย

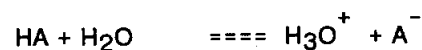


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (8.24)$$

เมื่อ K_b คือค่าคงที่ของการแตกตัวของเบส

8.6.3. ความเข้มข้นของ $[\text{H}^+]$ ในสารละลายของกรดอ่อนโมโนโปรติก

ถ้าสมมุติว่ามีกรดอ่อนโมโนโปรติก HA มีความเข้มข้น C เราจะได้



การละลายสามารถอธิบายได้ในเทอมของค่าคงที่สมดุล

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.25)$$

$$\text{สมการมวลสมดุล} \quad C = [A^-] + [HA] \quad (8.26)$$

$$\text{สมการประจุ} \quad [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (8.27)$$

$$\text{จะได้} \quad [A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad (8.28)$$

รวมสมการที่ (8.26). (8.28) เราจะได้

$$[HA] = C - [A^-] = C - [H^+] + [OH^-] \quad (8.29)$$

จากสมการ (8.7). (8.25). (8.28) และ (8.29) เป็นระบบที่มี 4 สมการ และมีตัวไม่ทราบค่า 4 ตัวคือ

$[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA]$ และ $[A^-]$ แทนค่า $[A^-]$ และ $[HA]$ จากสมการ (8.28) และ (8.29) ลงในสมการ (8.25)

และใช้สมการ (8.7) เราจะได้

$$K_a = \frac{[H^+][H^+] - K_w / [H^+]}{C - [H^+] + K_w / [H^+]} \quad (8.30)$$

$$= \frac{[H^+]^3 - K_w [H^+]}{C[H^+] \cdot [H^+]^2 + K_w}$$

เราจะได้

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (CK_a + K_w) [H^+] + K_w K_a = 0 \quad (8.31)$$

สมการ (8.31) ให้ความเข้มข้น $[H^+]$ ที่แท้จริงในสารละลายกรด HA ในสารละลายกรดอ่อนที่มีความเข้มข้น

ปกติ $[OH^-]$ (ซึ่งมีค่าเท่ากับ $K_w/[H^+]$) สามารถตัดทิ้งได้เมื่อเปรียบกับ C หรือ $[H^+]^2$ เนื่องจากการแตกตัวของ

น้ำให้ $[OH^-]$ ซึ่งจะถูกกลดในขณะที่มีกรด ดังนั้นเราจะได้

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \quad (8.32)$$

$$\text{เราจะได้} \quad [H^+]^2 + K_a [H^+] - CK_a \approx 0 \quad (8.33)$$

ถ้าหากว่า องศาการแตกตัวของกรดมีค่าน้อยมาก ดังนั้น $[H^+] \ll C$ และสมการที่ (8.32) จะถูกทำให้ง่าย

ขึ้นเป็น

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$\text{หรือ} \quad K_a \approx \sqrt{Ck}, \quad (8.34)$$

ในการคำนวณโดยประมาณ ถ้าให้ค่า $[H^+] < C/10$ จะทำให้การประมาณในสมการ (8.34) ถูกต้อง จะใช้การประมาณแบบง่าย ๆ นี้ เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C) มีค่ามากกว่าค่า K_a มาก ๆ

ตัวอย่างที่ 8.1

จงคำนวณความเข้มข้นของไฮออนและโมเลกุลในสารละลายกรด HF เข้มข้น 0.00100 M

วิธีทำ

เรามีความสัมพันธ์ดังนี้



ในเทอมของค่าคงที่สมดุล

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 6.9 \times 10^{-4} \quad \text{ที่ } 25^\circ \text{C}$$

สมมุติฐานที่ 1. ถ้าหาก $[OH^-]$ (และ $[H^+]$) จากการแตกตัวของน้ำมีค่าน้อยมากตัดทิ้งได้ ดังนั้น

$$[H^+] \approx [F^-] \text{ และ } HF = 0.00100 - [F^-] \approx 0.00100 - [H^+]$$

นั่นคือ นำสมการ (8.25) มาประยุกต์ใช้ ดังนั้น

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{0.00100 - [H^+]} = 6.9 \times 10^{-4} \quad (8.35)$$

สมมุติฐานที่ 2. เราสมมุติว่า $[HF] \gg [F^-]$ เมื่อ $HF \approx 0.00100M$ และ สมการ (8.35) ถูกทำให้กลายเป็น

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{0.00100} = 6.9 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = 8.3 \times 10^{-4} M$$

ที่คำตอบนี้ เราทำการตรวจสอบความถูกต้องของสมมุติฐาน

จากความสัมพันธ์ $[H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$

เราจะได้ $[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{8.3 \times 10^{-4}} = 1.2 \times 10^{-11} \text{ M}$

ดังนั้น สมมติฐานที่ 1 ถูกต้องและสามารถนำสมการ (8.34) มาประยุกต์ใช้ได้ ส่วนสมมติฐานที่ 2 ไม่ถูกต้องเพราะว่า $[HF] = 0.00100$ มีค่ามากกว่า $[F^-] = 8.3 \times 10^{-4}$ ไม่มากนัก ความแตกต่างมีค่าประมาณเพียง 20% ดังนั้น เราจะทำการแก้สมการควอดราติก (สมการ 8.35) จะได้ $[H^+] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

ดังนั้นความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆในสารละลายมีดังนี้

$$[H^+] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M} = [F^-]$$

$$[HF] = 0.00100 - 5.6 \times 10^{-4} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 5.6 \times 10^{-4} = 1.8 \times 10^{-11} \text{ M}$$

ความเข้มข้นของ OH^- ในสารละลายเบสอ่อนโมโนแอซิดิก โดยใช้ความสัมพันธ์ในสมการที่คล้ายคลึงกันกับของกรดอ่อนโมโนโปรติก โดยแทน $[H^+]$ ด้วย $[OH^-]$ และ K_a ด้วย K_b ยกตัวอย่างเช่น ในสารละลายของเบส B ที่มีความเข้มข้นรวม = C เราจะได้

$$[OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (CK_b + K_w)[OH^-] - K_wK_b = 0 \quad (8.36)$$

$$K_b \approx \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]} \quad (8.37)$$

หรือ

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - CK_b = 0 \quad (8.38)$$

$$K_b \approx \frac{[OH^-]^2}{C}$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{CK_b} \quad (8.39)$$

8.7. ผลของค่าความแรงของไอออนต่อค่าคงที่ของการแตกตัว (Effect of Ionic strength on the Dissociation Constants)

ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน, K_a (หรือ K_b สำหรับเบสอ่อน) จะเป็นฟังก์ชันของค่าความแรงของไอออน, μ ในสารละลาย ในขณะที่ค่าคงที่การแตกตัวเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic dissociation constant, K_a° หรือ K_b°) ซึ่งคำนวณโดยใช้ค่าแอกติวิตี จะไม่ขึ้นกับค่า μ ค่าคงที่ทั้งสองมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$K_a^\circ = K_a f \quad (8.40)$$

เมื่อ f คือปัจจัยแอกติวิตี ซึ่งคำนวณได้จากสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนและ ส่วนโมเลกุลที่ไม่แตกตัวของกรด ยกตัวอย่างเช่น สำหรับ CH_3COOH เราจะได้

$$K_a^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_a f \quad (8.41)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง K_a และ μ ขึ้นอยู่กับชนิดของกรด

ตัวอย่างที่ 8.2

จงแสดงสมการที่สัมพันธ์กับค่าคงที่การแตกตัว (K_a , K_a°), และค่าความแรงของไอออน (μ),

สำหรับกรดต่อไปนี้ ก) CH_3COOH ข) HPO_4^{2-} ค) NH_4^+

วิธีทำ

ก) ใช้สมการ (3.2) เป็นฐาน เราจะได้

$$\log f_{\text{H}^+} \approx \log f_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -A \sqrt{\mu} \quad (8.42)$$

โมเลกุลไม่แตกตัวไม่มีประจุและดังนั้น เราสามารถสมมุติได้ว่า $\log f_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1$ ใส่ค่าลอการิทึมของ

สมการที่ (8.41) แล้วรวมกับสมการที่ (8.42) เราจะได้ว่า

$$\log K_a^\circ = \log K_a - A \sqrt{\mu} - A \sqrt{\mu}$$

$$\log K_a = \log K_a^\circ + 2A \sqrt{\mu} \quad (8.43)$$

ข) สำหรับ HPO_4^{2-} เราจะได้

$$\begin{aligned} \log K_a^\circ &= \log K_a + \log f_{\text{H}^+} + \log f_{\text{PO}_4^{3-}} - \log f_{\text{HPO}_4^{2-}} \\ &= \log K_a - A \sqrt{\mu} - 9 A \sqrt{\mu} + 4A \sqrt{\mu} \\ \log K_a &= \log K_a^\circ + 6A \sqrt{\mu} \end{aligned} \quad (8.44)$$

ค) สำหรับ NH_4^+ เราจะได้

$$\begin{aligned} \log K_a^\circ &= \log K_a + \log f_{\text{H}^+} + \log f_{\text{NH}_3} - \log f_{\text{NH}_4^+} \\ \text{เนื่องจาก } f_{\text{NH}_3} \approx 1 \text{ และ } \log f_{\text{H}^+} &= \log f_{\text{NH}_4^+} \\ &= \log K_a - A \sqrt{\mu} - 9 A \sqrt{\mu} + 4A \sqrt{\mu} \\ \log K_a &= \log K_a^\circ \end{aligned} \quad (8.45)$$

ข้อสังเกต สำหรับความสัมพันธ์ที่คล้ายคลึงกันของเบสอ่อนสามารถนำไปใช้ได้

8.8. สภาพความเป็นกรด กลาง และเบสในสารละลายเอควิวส

(Acidity, Neutrality and Alkalinity In Aqueous Solutions)

จากค่าผลคูณของไอออนของน้ำ, K_w จะใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของไอออน H^+ และ OH^- ทั้งในน้ำและในสารละลายเอควิวสอื่น ๆ เพราะจากสมการที่ (8.7) จะเป็นจริงเสมอ ยกตัวอย่างเช่น เราพบว่าในน้ำ จะมี $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ ที่ 25°C ในสารละลาย HCl เข้มข้น 0.200 M ซึ่งจะได้ว่ามี $[\text{H}^+] = 0.200 \text{ M}$ ดังนั้น $[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} / 0.200 = 5.00 \times 10^{-14} \text{ M}$

ในทำนองเดียวกัน ในสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.500 M เราจะได้ $[\text{OH}^-] = 0.500 \text{ M}$ ดังนั้น $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-14} / 0.500 = 2.00 \times 10^{-14} \text{ M}$

โดยคำจำกัดความ จะได้ว่า

สารละลายเอควิวส มี $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} M$ ที่ $25^\circ C$ เรียกว่า สารละลายเป็นกลาง

สารละลายเอควิวส มี $[H^+] > 1.00 \times 10^{-7} M$ นั่นคือมี $[H^+] > [OH^-]$ เรียกว่า สารละลายเป็นกรด

สารละลายเอควิวส มี $[H^+] < 1.00 \times 10^{-7} M$ นั่นคือมี $[H^+] < [OH^-]$ เรียกว่า สารละลายเป็นเบส

เพื่อทำให้เกิดความง่ายในการคำนวณเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของไอออน H^+ Sorenson กำหนดให้ใน

เทอม pH โดยสมการ

$$pH = -\log a_{H^+} = \log 1 / a_{H^+} \approx -\log [H^+] \quad (8.46)$$

เนื่องจากโดยทั่วไป มักจะเกี่ยวข้องกับสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า 1 โมลาร์ เครื่องหมายลบในนิยามกำหนดขึ้นเพื่อหลีกเลี่ยงหน่วยเป็นลบหรือกำลังเป็นลบของ 10 ในการแสดงสภาพเป็นกรดของสารละลาย ในทำนองเดียวกันเราจะได้ความสัมพันธ์

$$pOH = -\log a_{OH^-} = \log 1 / a_{OH^-} \approx -\log [OH^-] \quad (8.47)$$

และ

$$pK = -\log K$$

โดยใช้ลอการิทึมของสมการที่ (8.7) และรวมกับสมการ (8.46) ที่ $25^\circ C$ เราจะได้

$$\begin{aligned} (-\log H^+) + (-\log OH^-) &= -\log (1.0 \times 10^{-14}) \\ pH + pOH &= 14.00 \end{aligned} \quad (8.48)$$

โดยการใช้สมการ (8.48) เราสามารถที่จะคำนวณ pH ในน้ำได้เมื่อทราบค่า pOH และในทางกลับกัน โดย

ปกติ เราจะใช้เทอม pH เป็นหลัก

สารละลาย pH = 7.00 คือสารละลายที่เป็นกลาง

สารละลาย pH < 7.00 คือสารละลายที่เป็นกรด

สารละลาย pH > 7.00 คือสารละลายที่เป็นเบส

ตัวอย่างที่ 8.3

จงคำนวณหา $[H^+]$, $[OH^-]$, pH และ pOH สำหรับสารละลาย $Ca(OH)_2$ 0.025 M (สมมติว่าเบสแตกตัวได้สมบูรณ์)

วิธีทำ

เรามี	$[OH^-] = 2 \times 0.025$	$= 0.050M$
	$[H^+] = 1.00 \times 10^{-14} / 0.050$	$= 2.00 \times 10^{-13}M$
	$pH = -\log(2.00 \times 10^{-13})$	$= 13-0.30 = 12.70$
และ	$pOH = 14.00 - 12.70$	$= 1.30$

ตัวอย่างที่ 8.4

จงคำนวณ pH ของสารละลาย HCl เข้มข้น $1.00 \times 10^{-7}M$

$$pH = \log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

ค่านี้ไม่ถูกต้อง เพราะเป็นไปไม่ได้สำหรับสารละลายกรดแก่จะมีฤทธิ์เป็นกลาง การที่ได้ข้อสรุปไม่ถูกต้องเนื่องจากในการคำนวณไม่ได้คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ ค่าที่ถูกต้องของ pH จะทำการคำนวณได้ดังนี้ โดยใช้หลักของประจุสมดุล เราจะได้

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7} + [OH^-]$$

หรือ $[OH^-] = [H^+] - 1.00 \times 10^{-7}$

แทนค่านี้ลงในค่าผลคูณของไอออนของน้ำ เราจะได้

$$[H^+]([H^+] - 1.00 \times 10^{-7}) = 1.00 \times 10^{-14}$$

จากการแก้สมการควอดราติก เราจะได้

$$[H^+] = 1.62 \times 10^{-7}$$

ดังนั้น $pH = -\log (1.62 \times 10^{-7}) = 6.79$

ตัวอย่างที่ 8.5

จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการผสมกรดแก่และเบสแก่ที่มีปริมาตรเท่ากันโดยมี pH 2.00 และ 13.00 ตามลำดับ

วิธีทำ

$$[H^+]_{\text{กรด}} = 0.0100M$$

$$[OH^-]_{\text{เบส}} = 0.100M$$

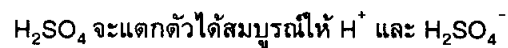
เมื่อนำมาผสมกัน เรามี $[OH^-]$ มากเกินพอ $= (0.100 - 0.0100)/2 = 0.045 M$

$$pH = -\log (1.00 \times 10^{-14} / 0.045) = 12.65$$

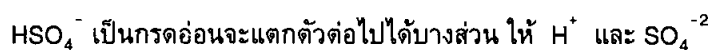
ตัวอย่างที่ 8.6

จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ในสารละลายกรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.0200 M

วิธีทำ



ดังนั้น เราจะได้ $[H^+] = [HSO_4^-] = 0.0200 M$



ให้ $[SO_4^{2-}] = y$ และ $[HSO_4^-] = 0.0200 - y$, และ $[H^+] = 0.0200 + y$

แทนค่าเหล่านี้ ในสมการการแสดงค่าคงที่สมดุล K_2 เราจะได้

$$0.012 = \frac{(0.0200 + y)y}{0.0200 - y}$$

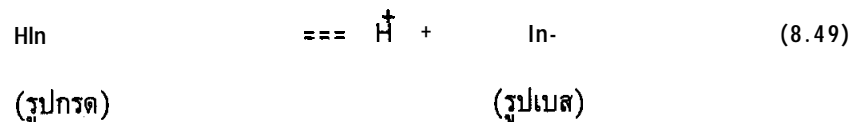
จะได้ $y = 0.0063$ ดังนั้นความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย คือ

$$[SO_4^{2-}] = 0.0063 M$$

$$\begin{aligned}
 [\text{HSO}_4^-] &= 0.0200 - 0.0063 = 0.0137 \text{ M} \\
 [\text{H}^+] &= 0.0200 + 0.0063 = 0.0263 \text{ M} \\
 [\text{OH}^-] &= 1.00 \times 10^{-14} / 0.0263 = 3.80 \times 10^{-13} \text{ M}
 \end{aligned}$$

8.9. กรด-เบสอินดิเคเตอร์ (Acid-Base Indicators)

อินดิเคเตอร์ประเภทนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงสีในช่วง pH ที่แน่นอน ซึ่งจะใช้ในการทดลองหาค่า pH กรด-เบส อินดิเคเตอร์เป็นกรดหรือเบสอินทรีย์อ่อน โดยรูปโมเลกุลไม่แตกตัวจะมีสีแตกต่างไปจากรูปที่แตกตัว สำหรับกรดอ่อน HIn ที่มีค่าคงที่การแตกตัว คือ K_{HIn} ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรด-เบสอินดิเคเตอร์ ความสัมพันธ์ต่อไปนี้จะใช้ได้



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (8.50)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (8.51)$$

สีของอินดิเคเตอร์ในสารละลายจะหาได้จากค่า K_{HIn} และอัตราส่วนของ $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ และค่า pH โดยทั่วไป จะเห็นสีในรูปใดรูปหนึ่งได้ก็ต่อเมื่ออัตราส่วนของทั้งสองรูปเป็น 1:10 หรือ 10:1 ซึ่งจะสอดคล้องกับช่วงของค่า pH ที่อยู่ระหว่าง $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

$$\text{pH สีในกรด} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 10/1 = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1 \quad (8.52)$$

$$\text{pH สีในเบส} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log 1/10 = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1 \quad (8.53)$$

ช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ คือความแตกต่างระหว่างค่าเหล่านี้

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{สีในเบส}} - \text{pH}_{\text{สีในกรด}} = (\text{pK}_{\text{HIn}} + 1) - (\text{pK}_{\text{HIn}} - 1) = 2$$

ไม่ใช่อินดิเคเตอร์ทุกชนิดจะมีช่วงการเปลี่ยนสีเท่ากับ 2 หน่วยของค่า pH ถ้าหากความเข้มข้นของสีของอินดิเคเตอร์ทั้ง 2 รูปแตกต่างกันหรือตาไวต่อสีหนึ่งมากกว่า อัตราส่วนของ 2 รูปที่ต้องการเพื่อที่จะเห็นสีหนึ่งเด่นกว่าอาจไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากับ 10/1 หรือ 1/10 ช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ ส่วนใหญ่จะอยู่ขึ้นอยู่กับการสังเกตด้วยตาคือมีค่าอยู่ระหว่าง 1 และ 2 หน่วยของค่า pH

ตารางที่ 8.2 ตัวอย่าง กรด-เบส อินดิเคเตอร์

ชื่อสามัญ	pK _a	ช่วงการเปลี่ยนสี
methyl Yellow	3.3	2.9-4.0
Methyl Yellow	4.2	3.1-4.4
Methyl Yellow	5.0	4.2-6.2
Chlorophenol Red	6.0	4.8-6.4
Bromothymol blue	7.1	6.0-7.6
Cresol Purple	8.3	7.4-9.0
Phenolphthalein	9.7	8.0-9.8
Thymolphthalein	9.9	9.3- 10.5

ตัวอย่างที่ 8.7

กรด-เบสอินดิเคเตอร์ HIn จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อมันถูกเปลี่ยนไป 1/5 ของรูปกรด จงคำนวณค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์ K_{HIn} กำหนดให้สีเปลี่ยนที่ pH 6.40

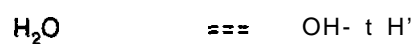
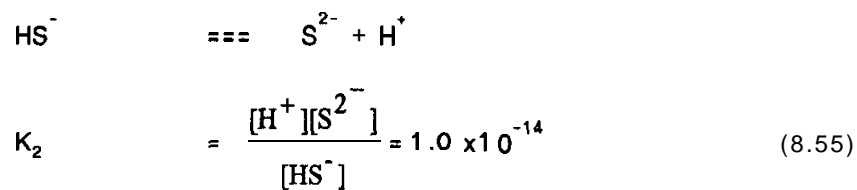
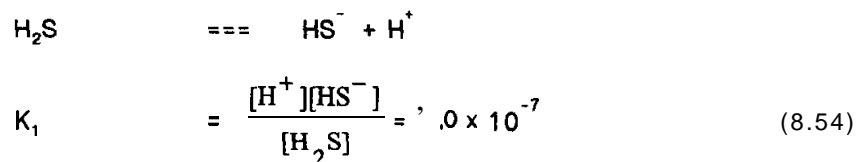
วิธีทำ

เรามี $[\text{H}^+] = 10^{-6.40} \text{ M} = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$

ดังนั้น $K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{(3.98 \times 10^{-7})(1)}{4} = 9.95 \times 10^{-8}$

8.10. การแตกตัวของกรดโพลีโปรติกและสารละลายโพลีเอซิดิกเบส (Dissociation of Polyprotic acids and Polyacidic Bases)

กรดโพลีโปรติกจะแตกตัวได้หลายขั้นตอน ซึ่งจะสามารถแสดงโดยค่าคงที่การแตกตัวอย่างต่อเนื่อง, K_1, K_2, \dots, K_n ($K_1 > K_2 > \dots > K_n$) การคำนวณเกี่ยวกับความเข้มข้นของไอออนและโมเลกุลในสารละลายของกรดอ่อนชนิดโพลีโปรติก จะสามารถทำได้ในลักษณะเดียวกับกรดอ่อนชนิดโมโนโปรติก ยกตัวอย่างเช่น จะหาความเข้มข้นของไอออนและโมเลกุลในสารละลาย H_2S ที่มีความเข้มข้น C เราจะได้ จากความสัมพันธ์ดังนี้



$$\text{จากสมการ (8.7) } K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{สมการมวลสมดุล(สำหรับS) } C : [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (8.56)$$

$$\text{สมการประจุสมดุล} : [H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (8.57)$$

สมการทั้งหมดมี 5 สมการ พร้อมกับ 5 ตัวแปร คือ $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2S]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$

ในการแก้สมการเพื่อหาความเข้มข้น เราสามารถดำเนินการได้เช่นเดียวกับ การอนุพันธ์ของสมการ (8.31)

และ (8.36) เราจะหา $[H^+]$ ได้โดยสมการ

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - CK_1 - K_w)[H^+]^2 + (K_1K_w + 2K_1K_2)[H^+] - K_1K_2K_w = 0 \quad (8.58)$$

ในการหาค่าตอบที่ถูกต้องของสมการ (8.58) และระบบของ 5 สมการจะใช้เวลานานและโดยมากไม่จำเป็นนัก (ยกเว้นในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก) ในสารละลายกรดโดยทั่วไป $[\text{OH}^-]$ จะละทิ้งได้ และโดยมากแล้วค่า $K_2 \ll K_1$ เราจึงสามารถตัดการแตกตัวในครั้งที่ 2 ออกไป เมื่อ $[\text{S}^{2-}]$ ถูกพิจารณาว่ามีค่าน้อยมาก เราจะได้ $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$ ซึ่งจะสมดุลกับกรดโมโนโปรติก ดังนั้นสมการที่ (8.56) และ (8.57) สามารถทำให้ง่ายขึ้นเป็น

$$C = [\text{H}^+] + [\text{HS}^-] \quad (8.59)$$

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] \quad (8.60)$$

โดยการรวมสมการที่ (8.54), (8.59) และ (8.60) เราจะได้

$$K_1 = 1.0 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \quad (8.61)$$

จากนั้นเราสามารถคำนวณหา $[\text{H}^+]$ (ให้เปรียบเทียบสมการนี้กับสมการ(8.35) และ (8.37) สำหรับกรดโมโนโปรติก เพราะไม่คิดการแตกตัวครั้งที่ 2 ของ H_2S เราจะได้ $C = 0.10 \text{ M}$ ที่ 25°C และความดัน 1 บรรยากาศและ $[\text{H}^+] \ll C$ ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-7} \times 0.10}$$

$$= 1.0 \times 10^{-4} \text{ M} \approx [\text{HS}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 - 0.0001 \approx 0.10 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} / 1.0 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$[\text{S}^{2-}]$ จะคำนวณได้โดยสมการ (8.55) นั่นคือ

$$K_2 = 1.0 \times 10^{-14} = \frac{(1.0 \times 10^{-4})([\text{S}^{2-}])}{(1.00 \times 10^{-4})}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

โดยทั่วไป สำหรับกรดโพลีโปรติกใดๆ ถ้า $K_2 \ll K_1$ เราจะได้ $[\text{A}^{2-}] \approx K_2$ ในการแก้ปัญหาสำหรับในสารละลายโพลีเอซิดิกเบส ก็สามารถทำได้ในลักษณะเดียวกัน

8.11. การคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ ต่าง ๆ ในสารละลายของกรดโพลีโปรติกที่ ค่า pH ที่กำหนด

สารละลายของกรดโพลีโปรติก จะประกอบด้วยโมเลกุลไม่แตกตัวของกรดและแอนไอออนที่เป็นผลเนื่องมาจากการแตกตัว ความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ เหล่านี้สามารถคำนวณได้ในลักษณะเป็นฟังก์ชันกับ $[H^+]$ ของสารละลาย, ค่าคงที่ของการแตกตัวอย่างต่อเนื่องและความเข้มข้น C

ตัวอย่างที่ 8.8

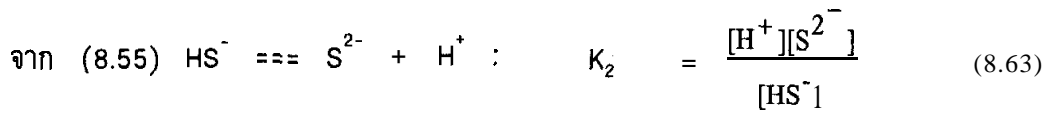
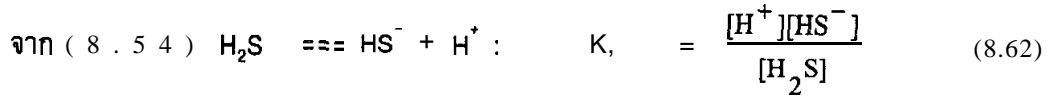
จงแสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ต่อไปนี้ถูกต้องยอมรับได้ สำหรับสารละลาย H_2S ที่มีความเข้มข้นรวม C

$$\begin{aligned}
 [H_2S] &= \frac{[H^+]^2 C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \\
 [HS^-] &= \frac{K_1[H^+]C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \\
 [S^{2-}] &= \frac{[K_1K_2C]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}
 \end{aligned}$$

วิธีทำ

สมมุติให้	α_0	เป็นเศษส่วนของ H_2S ต่อความเข้มข้นทั้งหมด
	α_1	เป็นเศษส่วนของ HS^- ต่อความเข้มข้นทั้งหมด
	α_2	เป็นเศษส่วนของ S^{2-} ต่อความเข้มข้นทั้งหมด

(หมายเหตุ $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ ในกรณีนี้ไม่ใช่ค่าคงที่ของการแตกตัว) เรามีความสัมพันธ์ ดังนี้



และ

$$C : [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (8.64)$$

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{S}]/C \quad (8.65)$$

$$\alpha_1 = [\text{HS}^-]/C \quad (8.66)$$

$$\alpha_2 = [\text{S}^{2-}]/C \quad (8.67)$$

$$\text{และ} \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (8.68)$$

$$\text{จาก (8.54) } [\text{HS}^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} \quad (8.69)$$

$$\text{จาก (8.55) } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (8.70)$$

ทำการรวมสมการที่ (8.64), (8.69) และ (8.70) เข้ากัน เราจะได้

$$C = [\text{H}_2\text{S}] + \frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (8.71)$$

แก้สมการ (8.71) สำหรับ $[\text{H}_2\text{S}]$ เราจะได้

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2 C}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.72)$$

แทนค่าของ $[\text{H}_2\text{S}]$ จากสมการ (8.72) ลงในสมการ (8.65) เราจะได้

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (8.73)$$

ในทำนองเดียวกัน โดยการแทนค่าในสมการที่ (8.66) เพื่อให้ได้สมการที่ประกอบด้วยสปีชีส์ที่สนใจ (คือ HS^- หรือ S^{2-}) ในลักษณะที่เหมือนสมการ (8.71) เราจะได้

$$a_1 = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (8.74)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (8.75)$$

จากสมการที่ (8.66) และ (8.74) เราจะได้

$$[HS^-] = \frac{K_1[H^+]C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

และจากสมการที่ (8.67) และ (8.75) เราจะได้

$$[S^{2-}] = \frac{K_1K_2C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

ข้อสังเกต สูตรทั่วไปนี้เป็นที่ยอมรับ สำหรับกรณีกรดโพลีโปรติก, H_nA

$$a_1 = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n} \quad (8.76)$$

$$a_1 = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n} \quad (8.77)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [H^+]^{n-2}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (8.78)$$

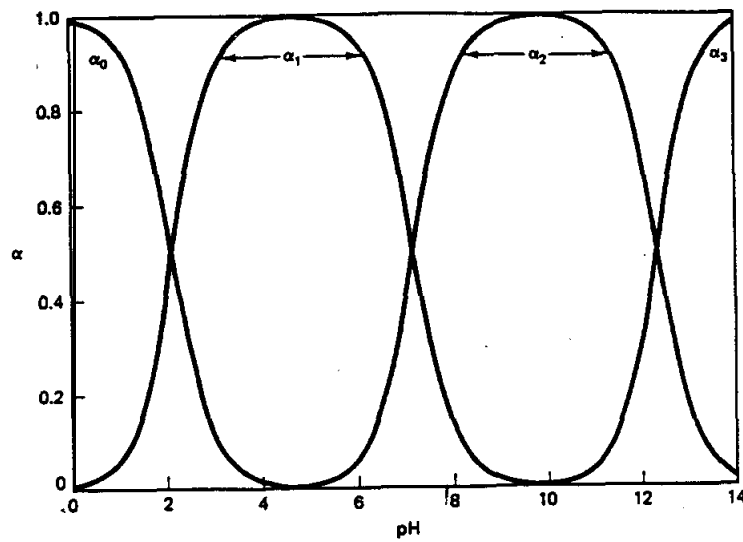
$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]^{n-3}}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (8.79)$$

$$a_s = \frac{K_1 K_2 K_3 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (8.80)$$

สมการที่ (8.76), (8.77) - (8.80) ใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ ที่ pH กำหนด (สมการเหล่านี้ยังสามารถใช้กับกรดโมโนโปรติกได้ด้วย)

จากสมการเหล่านี้ เราสามารถสร้างแบบภาพการกระจาย (Distribution diagram) ซึ่งให้ค่า α_0 สำหรับสปีชีส์ต่างๆ ที่เป็นฟังก์ชัน กับค่า pH (ยกตัวอย่างเช่น ไดอะแกรมที่ 8.1)

ค่า $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ ยังสามารถใช้ในการคำนวณหาปริมาณของเบสแก่ที่ต้องการใช้การทำปฏิกิริยากับกรดอ่อนๆ H_nA เพื่อที่จะเตรียมปริมาตรที่แน่นอนของสารละลายบัฟเฟอร์และโดยการใช้ α -ฟังก์ชัน เราจะสามารถคำนวณการละลายของเกลือที่ละลายได้น้อยเนื่องมาจากกรดอ่อนหรือเบสอ่อนที่ค่า pH ที่กำหนด



รูปที่ 8.1. ไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ของ α สำหรับสปีชีส์ต่างๆ ที่เป็นฟังก์ชัน กับค่า pH

8.12. ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้นของกรดและเบส

(Logarithmic Acid-Base Concentration Diagram)

ความเข้มข้นและอัตราส่วนของสปีชีส์ต่างๆ ในสภาวะสมดุลของกรด-เบส ซึ่งเป็นฟังก์ชันของค่า pH สามารถแสดงโดยใช้ไดอะแกรม ที่เรียกว่า ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้น สมมุติว่าเรามีสารละลายของกรดโมโนโปรติกที่มีความเข้มข้น C และมีค่าคงที่ของการแตกตัว K_a เราจะได้ความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้

$$\alpha_{\text{HA}} = \alpha_0 = \frac{[\text{H}\ddot{\text{A}}]}{C} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{หรือ} \quad [\text{HA}] = \frac{C[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (8.81)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{C} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{หรือ} \quad [\text{A}^-] = \frac{CK_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (8.82)$$

สมการที่ (8.81) และ (8.82) จะใช้ในการหาความเข้มข้น $[HA]$ และ $[A^-]$ ที่ค่า $[H^+]$ ใดๆ การพลอตค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ในสารละลายเป็นฟังก์ชันกับค่า pH เรียกว่า ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้น หรือเรียกง่าย ๆ ว่า ไดอะแกรมลอการิทึม

ตัวอย่างที่ 8.9

จงสร้างไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้น ของสารละลาย HCN เข้มข้น 1.00 M

ในไดอะแกรมลอการิทึมประกอบด้วยเคอร์ฟซึ่งแทนด้วยฟังก์ชัน

$$\log[HCN] = f(\text{pH}) \quad (8.83)$$

$$\log[CN^-] = g(\text{pH}) \quad (8.84)$$

สมมุติว่า y เป็นจุดตัดระหว่างเคอร์ฟทั้งสอง ซึ่งเราจะได้ $[HCN] = [CN^-]$ และ $K_a = [H^+]$

สำหรับจุด y โดยการใช้ลอการิทึมของสมการสำหรับค่าคงที่การแตกตัว

เราจะได้ $\log K_a = \log[H^+]$ หรือ $\text{pH} = \text{p}K_a$ และ $[HCN] = [CN^-] = 0.500M$ ดังนั้น จุด y จะถูก

กำหนดด้วยค่าโคออดิเนตคือ $[\text{p}K_a, \log(C/2)]$ หรือ (9.4-0.3)

สำหรับ $[H^+] \gg 4 \times 10^{-4} M$ นั่นคือ ที่ค่า pH น้อยกว่าค่า $\text{p}K_a$ มากๆ สมการ (8.81) และ (8.82)

จะถูกทำให้ง่ายเป็น ($HCN \equiv HA$)

$$[HCN] = C = 1.00M \quad (8.85)$$

$$[CN^-] = CK_a/[H^+] \quad (8.86)$$

ใส่ลอการิทึม เราจะได้

$$\log [HCN] = \log C = 0 \quad (8.87)$$

($\log[HCN]$ ไม่ขึ้นอยู่กับค่า pH)

$$\log[CN^-] = \log C - \text{p}K_a + \text{pH} = -9.4 + \text{pH} \quad (8.88)$$

(เคอร์ฟเส้นตรงที่มีความชัน = + 1)

สำหรับ $[H^+] \ll 4 \times 10^{-10} \text{ M}$ นั่นคือ ที่ค่า pH $\gg pK_a$ มากๆ สมการที่ (8.81) และ (8.82) สามารถทำให้ง่ายขึ้นเป็น

$$[HCN] = C [H^+] / K_a \quad (8.89)$$

$$[CN^-] = C = 1.00 \text{ M} \quad (8.90)$$

ใส่ลอการิทึม เราจะได้

$$\log [HCN] = \log C + pK_a - pH = 9.4 - pH \quad (8.91)$$

(เคอร์ฟเส้นตรงที่มีความชัน = - 1)

$$\log [CN^-] = \log C = 0$$

$$(\log [CN^-] \text{ ไม่ขึ้นอยู่กัค่า pH}) \quad (8.92)$$

สำหรับสารละลายเอเควียสใดๆ เราจะได้

$$\log [H^+] = -pH \quad (8.93)$$

(เส้นตรงที่มีความชัน = - 1)

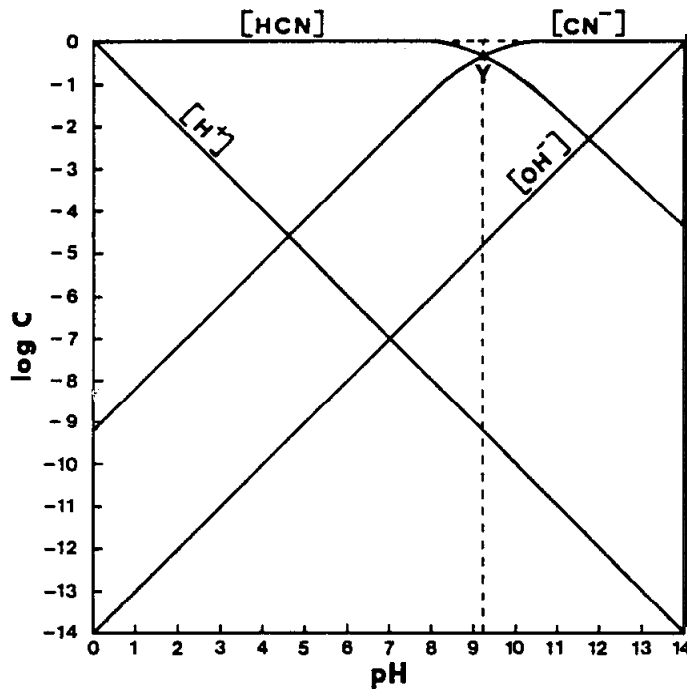
$$\log [OH^-] = \log (K_w / [H^+]) = -14 + pH \quad (8.94)$$

(ที่ 25°C, เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ +1)

โดยฐานของสมการ (8.87) ถึง (8.94) เราสามารถสร้างไดอะแกรมลอการิทึมของรูปที่ 8.2

จากไดอะแกรมนี้ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสปีชีส์ใดๆ สามารถหาได้โดยตรงสำหรับค่า pH ที่กำหนดที่

ค่าความเข้มข้นรวมที่กำหนด โดยวิธีที่คล้ายกัน สามารถสร้างไดอะแกรมสำหรับกรดโพลีโปรติก



รูปที่ 8.2. ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้น ของสารละลาย HCN เข้มข้น 1.00 M

8.13. บัฟเฟอร์ (Buffers)

สารละลายบัฟเฟอร์ คือสารละลายที่ใช้ควบคุม pH ของสารละลายให้มีค่าเกือบจะคงที่เมื่อมีการเติมกรดหรือเบสแก่จำนวนเล็กน้อยลงไปเล็กน้อยหรือเมื่อถูกทำให้เจือจาง สารละลายบัฟเฟอร์ หรือเรียกสั้นๆ ว่า บัฟเฟอร์ประกอบด้วยของผสมระหว่างกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน เช่น $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ หรือระหว่างเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน เช่น $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ พฤติกรรมของบัฟเฟอร์จะสัมพันธ์กับผลของไอออนร่วม นั่นก็คือ ความจริงที่ว่าเมื่อเติมไอออนร่วมในสารละลายของกรดหรือเบสอ่อน ผลจะทำให้สมดุลเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางให้โมเลกุลที่ไม่แตกตัวของกรดหรือเบส เมื่อเติมกรดหรือเบส จะถูกเปลี่ยนแปลงไปในสภาวะสมดุล และค่า pH หาได้โดยอัตราส่วนขององค์ประกอบของบัฟเฟอร์

สำหรับบัฟเฟอร์ของกรดอ่อนโมโนโปรติก, HA และเกลือของมันคือ MA ที่มีความเข้มข้น C_{HA} และ C_{A} ตามลำดับ สมการต่อไปนี้ ยอมรับได้

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} \quad (8.95)$$

ซึ่งได้มาจากการแก้สมการหาค่า $[\text{H}^+]$ ในการแสดงค่า K_a และทำการใช้ค่าลบของลอการิทึมทั้งสองข้างของสมการ ในทำนองเดียวกัน สำหรับสารละลายบัฟเฟอร์ของเบสอ่อนโมโนแอซิดิก (B) และเกลือ (BHX) ที่มีความเข้มข้น C_B และ C_A ตามลำดับ เราจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_A}{C_B} \quad (8.96)$$

สมการ (8.95) และ (8.96) รู้จักกันโดยทั่วไปว่า Henderson-Hasselbalch หรือ Henderson equation และใช้ในการคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ สมการเหล่านี้จะไม่ถูกต้องในกรณีที่สารละลายเจือจางมากๆ เมื่อค่าการแตกตัวของน้ำมีค่ามากหรือไม่กี่เมื่อกรดหรือเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ การคำนวณอย่างละเอียดที่สถานะสมดุลของสารละลายบัฟเฟอร์ HA-MA (รวมทั้งสมดุลของน้ำ) จะทำให้สมการสำหรับการหาค่าที่แท้จริงของ $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_A + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (8.97)$$

ได้จากการรวมกับสมการ (8.7) ในทำนองเดียวกัน ค่าที่แท้จริงของ $[\text{OH}^-]$ ในระบบของสารละลายบัฟเฟอร์ B-BHX สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_A + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} \quad (8.98)$$

โดยการรวมกับสมการ (8.7) ในรูปแบบของลอการิทึมของ Henderson-Hasselbalch อัตราส่วนของความเข้มข้นในสมการเหล่านี้จะไปแทนที่ในสมการ (8.95) และ (8.96)

ตัวอย่างที่ 8.10

ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.025M NaHCO_3 - 0.025M Na_2CO_3 สำหรับการใช้ในการปรับค่า pH ของ pH meter คือ 10.00 จงอธิบายการคำนวณหาค่า pH โดยใช้แอกติวิตี

วิธีทำ

ค่าความแรงของไอออน (μ) ในสารละลายมีค่าเท่ากับ

$$\mu = [0.025 \times (1)^2 + (0.075) \times (1)^2 + (0.025) \times (-2)^2] / 2 = 0.100$$

ใช้สมการ (3.2) เราพบว่าค่า $\mu = 0.100$ จะมีค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน HCO_3^- และ CO_3^{2-} คือ 0.754 และ 0.324 ตามลำดับ แทนค่าเหล่านี้ลงในความสัมพันธ์

$$a_{\text{H}^+} = K_2 \frac{[\text{HCO}_3^-] f_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{CO}_3^{2-}] f_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (8.99)$$

เราจะได้

$$a_{\text{H}^+} = 4.8 \times 10^{-11} \frac{(0.025)(0.754)}{(0.025)(0.324)} = 1.12 \times 10^{-10}$$

และ $\text{pH} = -\log(1.12 \times 10^{-10}) = 9.95$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลอง คือ 10.00 ถือว่าใช้ได้

ข้อสังเกต

เพื่อให้ค่าที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น ค่า μ ควรจะคำนวณจากสมการ Davies

$$\log f_z = Z^2 \left(-\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.15\mu \right) \quad (8.100)$$

จากการใช้สมการนี้ จะให้ค่า $\text{pH} = 10.00$

การใช้สมการ (8.95) และ (8.96) เราสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในบัฟเฟอร์ ดังแสดงในตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 8.11

จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงของค่า $[\text{H}^+]$ และ pH ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย

0.500M CH_3COOH -0.500M CH_3COONa เมื่อ

1) เติม NaOH ที่เป็นของแข็งลงในสารละลาย จนได้ความเข้มข้นของ NaOH เป็น 0.010 M

(ก่อนเกิดปฏิกิริยา)

2) เติม HCl ลงในสารละลาย จนได้ความเข้มข้นของ HCl เป็น 0.010 M

(ไม่ต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงของปริมาตร)

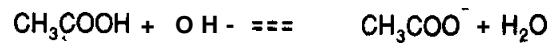
วิธีทำ

1) ในสารละลายเริ่มต้นเราจะมี

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} (0.500/0.500) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.75$$

เมื่อเติม NaOH ลงในบัฟเฟอร์ จะเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ (สมมติว่าบัฟเฟอร์มีปริมาตร 1 L)



$$0.010 \text{ mol} \quad 0.01 \text{ Omol} \qquad \qquad 0.01 \text{ Omol}$$

ให้ $[H^+] = y$ หลังจากเติม NaOH ลงไป

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.490 - y$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.510 + y$$

จากความสัมพันธ์ในสมการ (8.87) และไม่ต้องคำนึงถึง $[\text{OH}^-]$ ในสารละลายกรดนี้

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.490 - y}{0.510 + y}$$

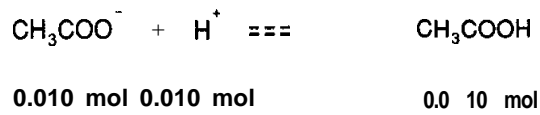
$$\approx 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.490}{0.510} \approx 1.73 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (1.73 \times 10^{-5}) = 4.76$$

ดังนั้น ผลจากการเติม NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะทำให้ $[H^+]$ ลดจาก $1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$

เป็น $1.73 \times 10^{-5} \text{ M}$ นั่นคือ ประมาณ 4% ในขณะที่ pH เพิ่มขึ้นประมาณ $4.76 - 4.74 = 0.017$ หน่วย

2) เมื่อเติมกรด HCl ลงในบัฟเฟอร์ จะเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



ให้ $[\text{H}^+] = z$ หลังจากเติม HCl ลงไป

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.510 - z$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.490 + z$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.510 - z}{0.490 + z}$$

$$\approx 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.510}{0.490} \approx 1.87 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1.87 \times 10^{-5}) = 4.72$$

ดังนั้น ผลจากการเติม HCl ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ จะทำให้ $[\text{H}^+]$ เพิ่มขึ้นจาก 1.8×10^{-5} เป็น 1.87×10^{-5} M

นั่นคือประมาณ 4% ในขณะที่ pH ลดลงจาก 4.74 เป็น 4.72 = 0.017 หน่วย

ข้อสังเกต

การเปลี่ยนแปลงของค่า $[\text{H}^+]$ และ pH เนื่องจากการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารละลายบัฟเฟอร์

$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ จะสามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันโดยใช้สมการ (8.98)

8.13.1 ความจุของบัฟเฟอร์ (Buffer Capacity, β) หรืออาจเรียกว่า ดัชนีของบัฟเฟอร์ หรือ

ความเข้มของบัฟเฟอร์ (Buffer Index or buffer intensity)

เป็นการวัดความสามารถของบัฟเฟอร์ที่จะรักษาค่า pH ของมันให้คงที่ หลังจากที่มีการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป และสามารถกำหนดได้ดังสมการ

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_A}{dpH} \quad (8.101)$$

เมื่อ dC_B และ dC_A แทนจำนวนโมลของเบสแก่หรือกรด ตามลำดับ เติมลงในสารละลายบัฟเฟอร์ 1 ลิตร และ ค่า dpH เป็นผลการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ในทุกกรณี β จะมีค่าเป็นบวก สามารถแสดงได้ว่า β ได้มาจากความสัมพันธ์

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right] \quad (8.102)$$

เมื่อ C คือ ผลรวมของความเข้มข้นที่เตรียมขึ้นมาของกรด (C_{HA}) และเกลือ (C_A) ตามลำดับ

สำหรับสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี $C > 10^{-3} M$ สมการที่ (8.102) จะทำให้ง่ายขึ้น คือ

$$\beta = 2.303 \frac{C_{HA} \cdot C_A}{C_{HA} + C_A} \quad (8.103)$$

ตัวอย่างที่ 8.12

ใช้สมการ (8.103) และ (8.101) จากโจทย์ตัวอย่างที่ 18.11

$$\beta = 2.303 \frac{(0.5000)^2}{0.500 + 0.500} = 0.576$$

$$1) \quad dpH = \frac{dC_B}{\beta} = \frac{0.010}{0.576} = 0.017 = \Delta pH$$

$$2) \quad dpH = - \frac{dC_A}{\beta} = - \frac{0.010}{0.576} = - 0.017 = \Delta pH$$

ตัวอย่างที่ 8.13

จงคำนวณ pH และ Buffer capacity, β ของสารละลายที่ได้จากการผสม H_3PO_4 เข้มข้น 0.1325 M

จำนวน 112 mL กับ Na_2HPO_4 เข้มข้น 0.1450M จำนวน 136 mL

วิธีทำ

เมื่อนำมาผสมกันจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



หลังผสมกันแล้วเราจะได้

$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = \left[\frac{(136 \text{ mL})(0.1450 \text{ mmol / mL}) - (112 \text{ mL})(0.1325 \text{ mmol / mL})}{(136 + 112) \text{ mL}} \right]$$

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \left[\frac{(112 \text{ mL})(0.1325 \text{ mmol / mL}) \times 2}{(136 + 112) \text{ mL}} \right] = 0.197 \text{ M}$$

$$\text{และ } \text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.21 + \log \frac{0.01968}{0.1197} = 6.43$$

$$\beta = 2.303 \left[\frac{(0.1197 \times 0.01968)}{(0.1197 + 0.01968)} \right] = 0.0389$$

8.13.2. การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ (Preparation of buffer solutions)

สารละลายบัฟเฟอร์เตรียมได้ 3 วิธีดังนี้

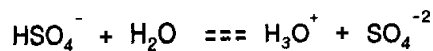
- 1) โดยการผสมกรดอ่อนและคู่เบส หรือเบสอ่อนกับคู่กรด
- 2) โดยการผสมกรดอ่อนจำนวนมากด้วยเบสแก่จำนวนจำกัด
- 3) โดยการผสมเบสอ่อนจำนวนมากด้วยกรดแก่จำนวนจำกัด

การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ค่าหนึ่งๆนั้น ทำได้โดยการเลือกกรดที่มีค่าคงที่การแตกตัวที่

ใกล้เคียงกับ ความเข้มข้นของ H_3O^+ ที่ต้องการแล้ว ปรับอัตราส่วนของของกรดต่อเกลือให้เหมาะสม เช่น

ถ้าต้องการสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับ 3.3×10^{-2} โมลต่อลิตร

กรดที่มีค่า K_a ใกล้เคียงกับความเข้มข้นของ H_3O^+ คือ HSO_4^- ($K_a = 1.2 \times 10^{-2}$)



$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{3.3 \times 10^{-2}}{1.2 \times 10^{-2}} = 2.75 : 1$$

นั่นคือจะต้องผสม NaHSO_4 และ Na_2SO_4 ในอัตราส่วน 2.75 : 1 (โดยจำนวนโมล) จึงจะได้สารละลายบัฟ

เฟอร์ที่มีความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับ 3.3×10^{-2} โมลต่อลิตร

ตัวอย่างที่ 8.14

จงคำนวณอัตราส่วนโดยจำนวนโมลของกรดอะซีติกต่อโซเดียมอะซีเตต เพื่อจะใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 5.7

วิธีทำ

สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH = 5.7 จะมีความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับ $10^{-5.7} = 2 \times 10^{-6}$ โมลต่อลิตร

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

$$\frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{K}_a]} = \frac{[2.6 \times 10^{-6}]}{[18 \times 10^{-6}]} = \frac{1}{9}$$

อัตราส่วนโดยจำนวนโมลของกรดอะซีติกต่อโซเดียมอะซีเตต = 1 : 9

ตัวอย่างที่ 8.15

จงคำนวณ pH และความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ได้รับจากการผสมสารละลาย 0.1325 M H_3PO_4 จำนวน 112 mL กับ 0.1450 M Na_2HPO_4 จำนวน 136 mL

วิธีทำ

ในการผสมกัน จะเกิดปฏิกิริยาการสะเทินดังนี้



หลังจากผสมกันแล้ว เราจะได้

$$\begin{aligned} C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} &= \frac{(136 \text{ mL})(0.1450 \text{ mmol / mL}) - (112 \text{ mL})(0.1325 \text{ mmol / mL})}{(136 + 112) \text{ mL}} \\ &= 0.01968 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= \frac{(112 \text{ mL})(0.1325 \text{ mmol / mL}) + (136 \text{ mL})(0.1450 \text{ mmol / mL})}{(136 + 112) \text{ mL}} \\ &= 0.1197 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{และ } \text{pH} &= \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\
 &= 7.21 + \log \frac{0.01968}{0.1197} \\
 &= 6.43
 \end{aligned}$$

ความจุของบัฟเฟอร์มีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned}
 \beta &= 2.303 \frac{(0.1197 \times 0.01968)}{(0.1197 + 0.01968)} \\
 &= 0.0389
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 8.16

สารละลายบัฟเฟอร์ X และ Z ที่มีค่า pH = 5.00 และ 6.00 ตามลำดับ โดยการเตรียมจากกรด HA และเกลือ NaA สารละลายทั้งสองมีกรด HA เข้มข้น 0.500M ถ้านำสารละลายทั้งสองมาผสมกันด้วยปริมาตรเท่ากัน สารละลายที่ได้จะมีค่า pH = ? ($K_{\text{HA}} = 1.00 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ

ในสารละลายบัฟเฟอร์ X จากค่า K_a เราจะได้

$$[\text{A}^-] = (1.00 \times 10^{-5})(0.500/1.00 \times 10^{-5}) = 0.500\text{M}$$

ในสารละลายบัฟเฟอร์ Z จากค่า K_a เราจะได้

$$[\text{A}^-] = (1.00 \times 10^{-5})(0.500/1.00 \times 10^{-6}) = 5.00\text{ M}$$

ถ้านำสารละลายทั้งสองมาผสมกันด้วยปริมาตรเท่ากัน เราจะได้

$$[\text{HA}] = 0.500\text{M} \text{ และ } [\text{A}^-] = (0.500+5.00)/2 = 2.75\text{ M}$$

ดังนั้น ค่า pH ของสารละลายที่ได้คือ

$$\text{pH} = 5.00 + \log \frac{2.75}{0.500} = 5.74$$

ตัวอย่างที่ 8.17

จงคำนวณหาปริมาตรของ 0.500M NH_4Cl และ 0.500M NH_3 ที่ต้องการใช้ในการเตรียมสารละลาย

บัฟเฟอร์ pH 8.00 จำนวน 200 mL

วิธีทำ

ที่ pH 8.00 เราจะได้ $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ ความสัมพันธ์ต่อไปนี้สามารถนำมาใช้ได้

$$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

สมมติว่าต้องการใช้ NH_4Cl y mL และ NH_3 (200-y) mL

นั่นคือ

$$(y \text{ mL})(0.500 \text{ mmol/mL}) = 0.500y \text{ mmol NH}_4^+$$

และ

$$(200-y)\text{mL}(0.500 \text{ mmol/mL}) = (100-0.500y) \text{ mmol NH}_3$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการหาค่า K_a เราจะได้

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{(1.0 \times 10^{-8})(\text{NH}_3)}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(1.0 \times 10^{-8})(100 - 0.500y)\text{mmol}}{(0.500y \text{ mmol})}$$

จากการแก้สมการ เราจะได้ $y = 189$ ดังนั้นจะใช้ NH_4Cl 189 mL และ $\text{NH}_3 = 200 - 189 = 11 \text{ mL}$

จงสังเกตว่าอัตราส่วนของ $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ ใช้ในหน่วยมิลลิโมลแทนโมลาร์หรือมิลลิโมลต่อมิลลิเมตรอัตรา

ส่วนของโมลาร์เท่ากับอัตราส่วนของมิลลิโมล เนื่องจากปริมาตรหักล้างกันไป

ตัวอย่างที่ 8.18

จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมได้จากการผสม 0.200M NaOH จำนวน 100 mL กับสาร

ละลาย 0.400M CH_3COOH จำนวน 150mL

วิธีทำ

ในตอนเริ่มต้น เรามี

$$(100 \text{ mL})(0.200 \text{ mmol/mL}) = 20.0 \text{ mmol NaOH}$$

และ $(150 \text{ mL})(0.400 \text{ mmol/mL}) = 60.0 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$

ในระหว่างการสะเทิน จะมี CH_3COO^- เกิดขึ้น 20.0 mmol ดังนั้นจะมี CH_3COOH เหลืออยู่ 40.0 mmol เราจะได้

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{20.0 / 250}{40.0 / 250} = 4.44$$

ตัวอย่างที่ 8.19

เมื่อเติม NaOH จำนวน 40.0 มิลลิโมลลงในสารละลายบัฟเฟอร์ 100 มิลลิลิตรซึ่งประกอบด้วย 1.20 M HA - y M NaA และทำให้สารละลายมี pH = 5.30 จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ สมมุติว่าปริมาตรของบัฟเฟอร์ไม่เปลี่ยนแปลง ($K_a = 1.00 \times 10^{-5}$)

วิธีทำ

หลังจากเติม NaOH ลงไป เราจะได้

$$[\text{HA}] = \frac{(100 \times 1.20) - 40.0}{100}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{(100y + 40.0)}{100}$$

แทนค่า [HA] และ [A⁻] ลงในสมการ (8.30) เราจะได้

$$5.30 = 5.00 + \log \frac{(100y + 40.0)}{100} / \frac{(120 - 40.0)}{100}$$

จะได้ $y = 1.20 \text{ M}$ ดังนั้น pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มีค่าเท่ากับ

$$\text{pH} = 5.00 + \log \frac{1.20}{1.20} = 5.00$$

8.1.4. ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การสลายตัวด้วยน้ำ

เกลือที่ได้มาจากกรดอ่อนหรือเบสอ่อน จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้



ซึ่งจะทำตัวเป็นเบสอ่อน หรือกรดอ่อน ตามลำดับ ปฏิกิริยานี้เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

และมีความสำคัญมากในปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบส สมดุลที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับน้ำและผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไฮโดรไลซิส และค่าคงที่จะเรียกว่า ค่าคงที่ไฮโดรไลซิส (K_h) ซึ่งจะแทนค่า K_b หรือ K_a ในลักษณะองศาของการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์อ่อน (ในสมการ 8.12) เราจะต้องหาองศาของการไฮโดรไลซิส, α ซึ่งจะหมายถึงเศษส่วนของไฮโดรไลซ์ไอออนหรือโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์

8.1.4.1 ไฮโดรไลซิสของโมโนวาเลนต์แอนไอออน (Hydrolysis of monovalent anions)

จะสามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับเบสอ่อนอื่น ๆ ในสารละลายเกลือ MA ของกรดอ่อนโมโนโปรติก HA, ที่ความเข้มข้น C เกิดการไฮโดรไลซิสตั้งสมการ



$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \% \quad (8.104)$$

สมการต่อไปนี้จะถูกต้อง

$$[OH^-]^3 + K_h [OH^-]^2 - (CK_h + K_w)[OH^-] - K_w K_h = 0 \quad (8.105)$$

$$K_h \approx \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]} \quad (8.106)$$

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

หรือ $[OH^-] \approx \sqrt{CK_h} \quad (8.107)$

สมการ (8.105) จะให้ค่าที่แท้จริงของ $[\text{OH}^-]$ แต่เพื่อความสะดวกจะใช้ในกรณีที่สารละลายเจือจางมากๆ ในสารละลายธรรมดาโดยทั่วไป สมการ (8.106) หรือ (8.107) (เมื่อค่าองศาของการไฮโดรไลซิสของเกลือมีค่าน้อย) ใช้ได้ ทำการคูณทั้งเศษและส่วนของสมการ (8.104) โดย $[\text{H}^+]$ เราจะได้

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (8.108)$$

รวมสมการที่ (8.107) และ (8.108) เราจะได้

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{CK_h/K_a} \quad (8.109)$$

ถ้าเราแทนค่า K_h ด้วย K_b ในสมการ (8.105), (8.106) และ (8.107) ก็จะเหมือนกับ สมการ (8.36), (8.37), (8.39) ซึ่งจะเป็นที่ยอมรับได้สำหรับสารละลายของเบสอ่อนโมโนแอซิดิก ที่เป็นเช่นนี้เพราะไม่มีความแตกต่างที่แท้จริงระหว่างไฮโดรไลซิสของแอนไอออนและการแตกตัวของเบสอ่อน ดังนั้น ในกรณีนี้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้จะยอมรับได้

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C \quad (8.110)$$

ซึ่งจะเหมือนสมการ (8.11)

ตัวอย่างที่ 8.18

จงคำนวณ pH และองศาของการไฮโดรไลซิสของสารละลาย 0.180 M CH_3COONa

วิธีทำ

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$5 \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

เราจะได้ $[OH^-] \ll C$ ดังนั้น

$$[OH^-] = \sqrt{(5.56 \times 10^{-10})(0.180)}$$

$$= 1.00 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log(1.00 \times 10^{-5}) = 5.00$$

$$pH = 14 - pOH = 9.00$$

$$\text{องศาของการแตกตัว, } \alpha = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{0.180} = 5.56 \times 10^{-5} = 5.56 \times 10^{-3} \%$$

8.14.2. ไฮโดรไลซิสของแอมโมเนียมไอออน (Hydrolysis of ammonium ions)

แอมโมเนียมไอออนและอนุพันธ์ของแอมโมเนียมไอออน เมื่อเกิดการไฮโดรไลซิสแล้วจะให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด และสามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับกรดอ่อน ยกตัวอย่าง สมมุติว่า เรามีสารละลาย NH_4Cl เข้มข้น C เราจะได้



$$K_h = K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad (8.11)$$

$$[H^+]^3 + K_h[H^+]^2 - (Ck_h + K_w)[H^+] - k_hK_w = 0 \quad (8.12)$$

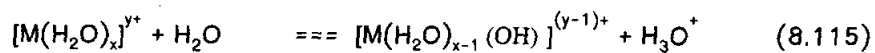
(จะเหมือนกับสมการ (8.31) ถ้าทำการแทนค่า K_h ด้วย K_a)

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \approx \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \quad (8.13)$$

$$[H^+] \approx \sqrt{Ck_h} \approx \sqrt{Ck_w/K_b} \quad (8.14)$$

8.14.3. ไฮโดรไลซิสของไอออนโลหะ (Hydrolysis of metal ions)

ไอออนโลหะที่มีโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ และมีสูตรทั่วไป คือ $[M(H_2O)_x]^{y+}$ จะตั้งตัวเสมือนเป็นกรด (ให้โปรตอน) และเกิดไฮโดรไลซิสเป็นไปตามสมการ



เราจะได้ความสัมพันธ์

$$K_h = \frac{[M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{y-1}[H_3O^+]}{[M(H_2O)_x]^{y+}} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad (8.116)$$

ตัวอย่างที่ 8.19

จงคำนวณค่า pH และองศาการไฮโดรไลซิสของสารละลาย 0.200 M $AlCl_3$

วิธีทำ

เราจะได้

$$K_h = \frac{Al(H_2O)_5(OH)^{2+}[H^+]}{[Al(H_2O)_6]^{3+}} \approx \frac{[H^+]^2}{0.200 - [H^+]} = 1.12 \times 10^{-5}$$

จากการแก้สมการควอดราติก เราจะได้

$$[H^+] = 1.49 \times 10^{-3} \text{ M}$$

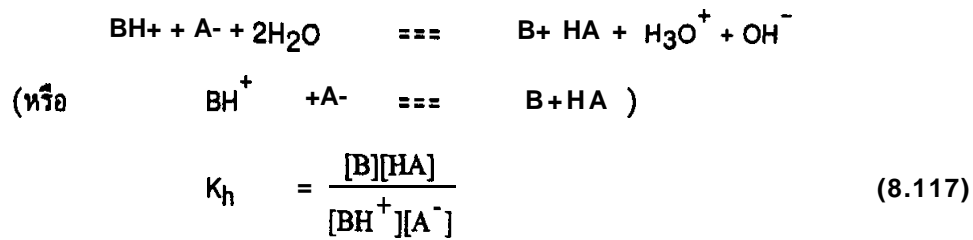
ดังนั้น $pH = -\log(1.49 \times 10^{-3}) = 2.83$

$$\text{องศาของไฮโดรไลซิส, } \alpha = \frac{1.49 \times 10^{-3}}{0.200} = 0.00746 = 0.746\%$$

8.14.4. ไฮโดรไลซิสของเกลือของกรดอ่อนโมโนโปรติกและเบสอ่อนโมโนแอซิดิก

(Hydrolysis of salts of weak monoacidic bases)

สมมุติว่าเรามีสารละลายของเกลือ BHA ของกรดอ่อน HA และเบสอ่อน B ที่มีความเข้มข้น C เราจะได้



สมการต่อไปนี้เป็นที่ยอมรับ ($K_{HA} = K_a$ สำหรับ HA และ $K_{BH} = K_b$ สำหรับ BH^+)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^4 + (\text{C} + K_{HA} + K_{BH}^+)[\text{H}^+]^3 + (K_{HA}K_{BH}^+ - K_w)[\text{H}^+]^2 + (CK_{HA}K_{BH}^+ + K_wK_{HA} + K_wK_{BH}^+) \\ [\text{H}^+] + K_w K_{HA}K_{BH}^+ = 0 \end{aligned} \quad (8.118)$$

$$K_h = \frac{[\text{B}][\text{HA}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+][\text{A}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (8.119)$$

$$K_h = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \quad (8.120)$$

แสดงได้ว่า

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \quad (8.121)$$

ค่าที่แท้จริงของ $[\text{H}^+]$ สำหรับสารละลายใดๆ ของเกลือ BHA สามารถหาได้จากสมการ (8.118) สมการนี้
โดยปกติจะหาคำตอบโดยวิธีของการประมาณ

ถ้าหากทราบค่า $[\text{H}^+]$ ค่าองศาของการไฮโดรไลซิสของ BH^+ และ A^- ไอออน สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\alpha_{\text{BH}^+} = \frac{K_{\text{BH}^+}}{K_{\text{BH}^+} + [\text{H}^+]} \quad (8.122)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]} \quad (8.123)$$

ตัวอย่างที่ 8.20

จงคำนวณค่า pH ของสารละลาย NH_4CN เข้มข้น $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ และองค์ประกอบของการไฮโดรไลซิสของ NH_4^+ ไอออนและ CN^- ไอออน

วิธีทำ

จากการใช้สมการ (8.121) เราจะสามารถประมาณค่า $[\text{H}^+]$ ได้คือ

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(4.0 \times 10^{-10})(1.0 \times 10^{-4}) / (1.8 \times 10^{-5})} = 4.7 \times 10^{-10} \text{ M} \quad (8.122)$$

$$\text{pH} = 9.33$$

จากการแก้สมการ (8.118) โดยวิธีประมาณ เราจะได้ค่าที่แท้จริงของ $[\text{H}^+] = 5.5 \times 10^{-10} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log(5.5 \times 10^{-10}) = 9.26$$

โดยการใช้สมการที่ (8.122) และ (8.123) เราจะได้

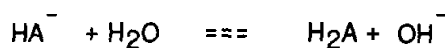
$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{5.6 \times 10^{-10}}{5.6 \times 10^{-10} + 5.5 \times 10^{-10}} = 0.50 \text{ หรือ } 50\%$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{5.5 \times 10^{-10}}{5.6 \times 10^{-10} + 5.5 \times 10^{-10}} = 0.58 \text{ หรือ } 58\%$$

8.14.5 การไฮโดรไลซิสของเกลือกรดของกรดอ่อน (Hydrolysis of acid salts of weak acids)

สมมุติว่าเรามีสารละลายเกลือ NaHA ที่มีความเข้มข้นรวมเป็น C แอนไอออนของเกลือจะเป็น

แอมโฟไลต์ คือประพุดิตัวเป็นทั้งกรดและเบส



$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_1} \quad (8.124)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (8.125)$$

สารละลายจะมีสภาพเป็นเบส ถ้า $K_h > K_2$

สารละลายจะมีสภาพเป็นกรด ถ้า $K_h < K_2$

ในแต่ละสารละลาย ค่า $[H^+]$ จะคำนวณได้โดยความสัมพันธ์

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 C + K_1 K_w}{C + K_1}} \quad (8.126)$$

ถ้า $K_1 \ll C$ และ $K_1 K_w \ll K_1 K_2 C$ สมการ (8.126) จะกลายเป็น

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1 K_2} \quad (8.127)$$

ตัวอย่างที่ 8.2 1

จงคำนวณหาค่า pH และความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ ในสารละลาย $NaHCO_3$ เข้มข้น 0.010 M

วิธีทำ

จากการใช้สมการ (8.126) เราจะได้

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{(4.2 \times 10^{-7})(4.8 \times 10^{-11})(0.010) + (4.2 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-14})}{4.2 \times 10^{-7} + 0.010}}$$

$$\approx 4.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

ดังนั้น $pH = -\log(4.6 \times 10^{-9}) = 8.34$

unufii $[H^+]$ ลงในสมการแสดงค่าการแตกตัว, K_1 เราจะคำนวณหา $[H_2CO_3]$ ได้ นั่นคือ

$$4.8 \times 10^{-7} = \frac{(4.5 \times 10^{-9})(0.010)}{[H_2CO_3]}$$

$$[H_2CO_3] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ในทำนองเดียวกัน $[CO_3^{2-}]$ จะคำนวณได้จาก K_2 นั่นคือ

$$4.8 \times 10^{-11} = \frac{(4.5 \times 10^{-9})(CO_3^{2-})}{0.010}$$

$$[CO_3^{2-}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

จากความสัมพันธ์

$$[\text{HCO}_3^-] = C - [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (8.128)$$

เราจะได้

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.010 - 1.1 \times 10^{-4} \approx 0.0098 \text{ M}$$

และ $[\text{Na}^+] = C = 0.010 \text{ M}$

จากค่าที่ได้จากการคำนวณ สามารถสรุปได้ว่า $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx 0.02 [\text{HCO}_3^-]$

ดังนั้น การใช้สมการ (8.126) ยอมรับได้ อย่างไรก็ดี ถ้าสำหรับค่าความเข้มข้น C ใดๆ เราพบว่า $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] \geq 0.1C$ เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องยิ่งขึ้น เราควรจะคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

คำนวณหาค่า $[\text{HCO}_3^-]$ โดยแทนค่าในสมการ

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 [\text{HCO}_3^-] + K_1 K_w}{[\text{HCO}_3^-] + K_1}} \quad (8.129)$$

เพื่อให้ได้ค่า $[\text{H}^+]$ ที่ถูกต้องยิ่งขึ้น ซึ่งในการรวมค่า K_1 และ K_2 จะให้ค่าที่ถูกต้องยิ่งขึ้น สำหรับความเข้มข้นของ $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ และ $[\text{CO}_3^{2-}]$ แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (8.128) เราจะได้ค่า $[\text{HCO}_3^-]$ ถูกต้องยิ่งขึ้น

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

8.1. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายกรด CH_3COOH ซึ่งแตกตัวได้ 10%

ตอบ $1.62 \times 10^{-3} \text{ M}$

8.2. จงแสดงให้เห็นค่าที่แท้จริงของ $[\text{OH}^-]$ ในสารละลายของเบสอ่อนชนิดโมโนแอซิดิกที่มีความเข้มข้นทั้งหมดคือ C ซึ่งสมการที่กำหนดให้คือ

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b [\text{OH}^-]^2 - (CK_b + K_w [\text{OH}^-] - K_w K_b) = 0$$

8.3. จงแสดงให้เห็นค่าที่แท้จริงของ (H^+) ในสารละลาย NH_4Cl ซึ่งมีความเข้มข้น C ซึ่งแสดงโดยสมการ

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (CK_a + K_w [\text{H}^+] - K_w K_a) = 0$$

8.4. ขนาดของการสลายตัวด้วยน้ำของสารละลาย NaA เข้มข้น 0.100 M คือ $7.5 \times 10^{-3} \%$ ที่ 25°C ถ้าค่าคงที่การแตกตัวของกรด HA คือ 1.80×10^{-5} จงคำนวณผลคูณของไอออนของน้ำที่ 25°C

ตอบ 1.01×10^{-14}

8.5. จงคำนวณค่าผลคูณของไอออนของน้ำที่ 25°C กำหนดให้ขนาดของการสลายตัวด้วยน้ำของสารละลาย NH_4Cl เข้มข้น 0.100 M คือ $7.5 \times 10^{-3} \%$ ที่ 25°C

ตอบ 1.01×10^{-14}

8.6. เมื่อนำไทเทรตตัวอย่างของกรดอ่อน (HA) ด้วยสารละลาย NaOH พบว่าต้องใช้สารละลาย NaOH จำนวน 40.0 mL คือ 5.14 จงคำนวณค่าคงที่การแตกตัว (K_a) ของ HA

ตอบ 1.8×10^{-6}

8.7. ถ้าหากค่า pH ของสารละลายกรดอ่อน (HA) เข้มข้น 0.25 M คือ 3.20 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดมีค่าเท่าไร

ตอบ 1.6×10^{-6}

8.8. ตัวอย่างของกรดอ่อนโมโนโปรติก (HA) เมื่อนำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH หลังจากเติม NaOH ลงไป 10.00 mL ค่า pH คือ 5.70 ถ้าหากว่าปริมาตรของ NaOH ที่ต้องใช้เพื่อใหถึงจุดสมมูลคือ 30.00 mL จงคำนวณหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด

ตอบ 1.00×10^{-6}

8.9. สารละลายกรดอ่อนโมโนโปรติก (HA) เข้มข้น 0.120 M จำนวน 50.0 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.200 M หลังการเติมเบสลงไป 17.5 mL pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 4.80 จงคำนวณหาค่า K_a ของกรด HA

ตอบ 2.22×10^{-5}

8.10. ถ้ากรด HA แยกตัวได้ 4.0 % ในสารละลายเข้มข้น 0.20 M จงหาขนาดของการแตกตัวของสารละลายกรดเข้มข้น 0.50 M

ตอบ 2.55%

8.11. จงคำนวณขนาดของการแตกตัวสูงสุดของสารประกอบต่างๆต่อไปนี้ ในสารละลายเอควิวสที่ 25° C

n) HCN ข) CH_3COOH ค) NH_4^+

ตอบ n) 0.4% ข) 99.45% ค) 0.55%

8.12. ถ้ามารู้จะต้องทำการเจือจางสารละลายกรด HA เข้มข้น 0.100 M จำนวน 200 mL จนมีปริมาตรเป็นเท่าไร เพื่อให้ได้ขนาดของการแตกตัวเพิ่มเป็น 3 เท่า กำหนดให้ค่า K_a ของ HA คือ 1.00×10^{-5}

ตอบ 1.837 L

8.13. ที่ความเข้มข้นเท่าไรที่ทำให้กรดโมโนคลอโรอะซิติก มีขนาดของการแตกตัวเท่ากับการแตกตัวของกรด อะซิติกเข้มข้น 0.0200 M (ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ)

ตอบ 1.56 M

8.14. จำนวนกรัมของสารละลายกรด HCl ที่เป็นแก๊สที่ควรเติมลงไปในการละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 1 ลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นของ H^+ ไอออนเป็น 2 เท่า

ตอบ 0.0733 g

8.15. ปริมาตรของน้ำกลั่นที่ต้องเติมลงไปในการละลายกรด CH_3COOH เพื่อให้ $[\text{H}^+]$ ในการละลายกลายเป็น 0.00100 M

ตอบ 154mL

8.16. จะต้องเจือจางสารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.300 M จำนวน 10.0 mL จนมีปริมาตรเท่าไร เพื่อให้สารละลายมี $[\text{OH}^-] = 4.6 \times 10^{-5}$

ตอบ 17.0 L

6.17. จงคำนวณ $[\text{H}^+]$ และค่า pH ของสารละลายต่อไปนี้ ,

(ก) HCl ที่มีความหนาแน่น 1.095 g/mL และมีเนื้อ HCl 20.0 % โดยน้ำหนักจำนวน 5.00 mL และสารละลาย NH_3 เข้มข้น 1.00 M จำนวน 40.0 mL ที่เจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 200 mL

(ข) สารละลายแอมโมเนียที่มีความหนาแน่น 0.898 g/mL ที่มีเนื้อ NH_3 28% โดยน้ำหนัก ถูกเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตร 1 ลิตร

ตอบ ก) 1.7×10^{-9} M ข) 3.9×10^{-12} M

8.18. จงคำนวณ

ก) $[\text{H}^+]$ ของสารละลายกรด HCl ที่มี pH = 1.40

ข) $[\text{OH}^-]$ ของสารละลาย NaOH ที่มีค่า pH = 12.60

ตอบ ก) 4.0×10^{-2} M ข) 4.0×10^{-2} M

8.19. จำนวนกรัมของ NH_4Cl ที่ควรเติมลงไปในการละลาย NH_3 เข้มข้น 0.100 M จำนวน 250 mL เพื่อเพิ่ม $[\text{H}^+]$ เป็น 100 เท่า

ตอบ 1.79 g

8.20. จงหาความเข้มข้นของสารละลาย Ba (OH), 0.050 M ในเทอม $[H^+]$, $[OH^-]$ pH และ pOH

ตอบ $[H^+] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ M}$, $[OH^-] = 0.100 \text{ M}$, pH = 13 และ pOH = 1

8.21. จำนวนกรัมของ NH_4Cl ที่ต้องการเพื่อเตรียมสารละลายที่มี pH 4.45 จำนวน 250 mL

ตอบ 30.3 g

8.22. จงคำนวณจำนวนกรัมของ $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ที่ต้องเติมลงไปนสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น

0.1000 M จำนวน 200 mL เพื่อนำให้ค่า pH เพิ่มขึ้นอีก 2 หน่วย

ตอบ 3.66 g

8.23. ถ้าหากว่าในสารละลายเรามี $[H^+] = 10[OH^-]$ ค่า pH ของสารละลายจะมีค่าเท่าไร

ตอบ 6.50

8.24. ค่า $[H^+]$ ในสารละลายจะเปลี่ยนไปอย่างไร เมื่อมีค่า pH เพิ่มขึ้นจากเดิม 1.60 หน่วย

ตอบ 2.51%

8.25. จงคำนวณหาค่า pH ของสารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$

ตอบ 2.08

8.26. จงคำนวณหาค่า pH และความเข้มข้นของไอออนและโมเลกุลต่าง ๆ ในสารละลายต่อไปนี้

(n) 0.225 M Na_2SO_3

(ข) 0.0500 M $(NH_4)_2CO_3$

ตอบ n) pH = 10.30 , $[Na^+] = 7.7 \times 10^{-13} \text{ M}$, $[SO_3^{2-}] = 0.225 \text{ M}$

ข) pH = 4.42 , $[NH_4^+] = 0.0556 \text{ M}$, $[CO_3^{2-}] = 0.0056 \text{ M}$

8.27. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการผสมสารละลายต่อไปนี้ด้วยปริมาตรที่เท่า ๆ กัน

(n) 0.200 M NaOH ,

(ข) 0.160 M HCl

(ค) 0.120 M Na_2HPO_4 และ

(จ) 0.120 M NaH_2PO_4

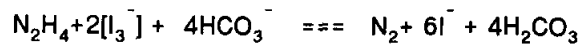
ตอบ 7.51

8.28. บัญชีในข้อต่อไปนี้มีผลต่อการเพิ่มค่า pH มากที่สุดของสารละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 50 mL

- ก) เติมน้ำจืดด้วยน้ำจืดมีปริมาตร 1 ลิตร
- ข) เติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.050 M จำนวน 20.00 mL
- ค) เติม CH_3COONa จำนวน 0.082 g

ตอบ ข้อ ข)

8.29. ในสารละลายเอเควียสซึ่งประกอบด้วยไฮดราซีน (N_2H_4) 2.00 mmol และ NaHCO_3 จำนวน 16.00 mmol นำมาทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานไอโอดีน



ถ้าสารละลายที่จุดยุติมีปริมาตรเท่ากับ 50.00 mL จงหาค่า pH ของสารละลายที่จุดยุตินี้

ตอบ 6.38

8.30. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการผสมสารละลายของ HCl ที่มี pH = 2.00 และ 3.00 โดยใช้ปริมาตรเท่ากัน

ตอบ 2.26

8.31. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายต่อไปนี้

- n) 1.00×10^{-7} M NaOH
- ข) 1.00×10^{-8} M NaOH

ตอบ n) 7.21 ข) 7.02

8.32. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการนำสารละลาย HCl เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 50.0 mL มาผสมกับ

- n) H_2O จำนวน 50.0 mL
- ข) NaOH เข้มข้น 0.0400 M จำนวน 50.0 mL

ค) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ เข้มข้น 0.0250 M จำนวน 50.0 mL

ง) AgNO_3 เข้มข้น 0.0100 M จำนวน 50.0 mL

จ) NH_3 เข้มข้น 0.0500 M จำนวน 50.0 mL

ตอบ น) 1.60 ข) 2.30 ค) 7.00 ง) 1.60 จ) 5.43

8.33. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการนำสารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.0840 M จำนวน 25.0 mL มาผสมกับ

น) H_2O จำนวน 20.0 mL

ข) HBr เข้มข้น 0.0600 M จำนวน 20.0 mL

ค) NH_4Cl เข้มข้น 0.0600 M จำนวน 20.0 mL

ง) CH_3COOH เข้มข้น 0.1050 M จำนวน 20.0 mL

ตอบ น) 10.96 ข) 9.13 ค) 9.50 ง) 0.0467

8.34. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายที่ได้จากการนำสารละลายต่อไปนี้ จำนวน 75.0 mL มาผสมกัน

น) 0.500 M NH_3

ข) 0.0500 M HCl

ค) 0.100 M NH_4Cl

ตอบ 9.73

8.35. ค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์ Hin คือ 4.00×10^{-8} จงคำนวณหาร้อยละของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปกรด (acid form) ที่มี pH

น) 7.16 ข) 8.16 ค) 9.60

ตอบ น) 63% ข) 14.7% ค) 0.62%

8.36. จำนวนมิลลิลิตรและ NaOH เข้มข้น 1.00 M ที่ควรเติมลงไปนสารละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 200 mL ที่มี bromo cresol green เข้มข้น 1.00×10^{-4} เป็นอินดิเคเตอร์ ($\text{pK}_{\text{Hin}} = 4.9$) เพื่อให้ได้สารละลายที่มี

$$n) (\text{HIn}) / (\text{In}^-) = 10/1$$

$$ข) (\text{HIn}) (\text{In}^-) = 1 / 10$$

ตอบ ก) 2.50 mL ข) 18.7 mL

8.37. เมื่อเติมอินดิเคเตอร์, HIn จำนวนเล็กน้อยลงไปในการละลาย CH_3COONa เข้มข้น 0.050M จงหาร้อยละของอินดิเคเตอร์ที่จะฝังควรรอยู่ในรูปเบสในการละลายนี้ (ค่าทางที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์, $K_{\text{H2M}} = 3.16 \times 10^{-10}$)

ตอบ 14.3 %

8.38. จะสร้าง logarithmic concentration diagram ของสารละลาย H_2A เข้มข้น 1.00 M ($\text{pK}_1 = 2.96$, $\text{pK}_2 = 4.16$)

8.39. สารละลาย CH_3COOH แยกตัวได้ 1.00 % ถามว่า $[\text{H}^+]$ จะมีค่าเท่าไร ถ้าเติม CH_3COONa จำนวน 0.82 g ลงไปในการละลายกรดที่มีปริมาตร 100 mL

ตอบ 3.21×10^{-5} M

8.40. จงคำนวณ $[\text{H}^+]$ ในสารละลายที่ได้จากการเติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.20 M จำนวน 20.0 mL ลงในสารละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.30 M จำนวน 160 mL

ตอบ 2.0×10^{-4} M

8.41. จงคำนวณหาปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก ที่มีความหนาแน่น 1.18 g/mL และมีเนื้อกรด 35.6 % โดยน้ำหนัก ที่ต้องเติมลงไปในการละลาย CH_3COONa เข้มข้น 1.00 M จำนวน 100 mL เพื่อให้ $[\text{H}^+]$ ของสารละลายที่ได้มีค่าเท่ากับ 1.80×10^{-5} M

ตอบ 4.34 mL

8.42. บัฟเฟอร์ $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ มีค่า pH = 4.85 ประกอบด้วยสปีชีส์ที่เป็นกรดอะซิติก 0.500 mol /L จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของอะซิเตทไอออนในการละลาย

ตอบ 0.280 M

8.43. เมื่อเติม HCl จำนวน 40 mmol ลงไปในบัฟเฟอร์ของ 1.20 M $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ที่มีปริมาตร 100 mL และสารละลายที่ได้มีค่า pH = 8.96 จงคำนวณค่า pH ของบัฟเฟอร์

ตอบ 9.26

8.44. จงคำนวณหาค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงของบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.500 M NaHSO_4 - 0.500 M Na_2SO_4 เมื่อ

n) เติม NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 20.0 mL

ข) เติม H_2SO_4 เข้มข้น 0.100 M จำนวน 20.0 mL

ค) จงคำนวณหาค่าความจุของบัฟเฟอร์นี้

ตอบ n) 0.024 หน่วย ข) 0.024 หน่วย ค) 0.576

8.45. จงคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของ $[\text{H}^+]$ และ pH ของบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.100 M CH_3COOH - 0.100 M CH_3COONa เมื่อ

n) เติม NaOH ที่เป็นของแข็งลงไปจนกระทั่งมีความเข้มข้นของ NaOH = 0.010 M

ข) เติม HCl ที่เป็นของแข็งลงไปจนกระทั่งมีความเข้มข้นของ HCl = 0.010 M

(ก่อนเกิดปฏิกิริยาและถือว่าปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง)

ตอบ n) 0.087 หน่วย ข) 0.087 หน่วย

8.46. ต้องการเตรียมบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลิตรของ 0.500 M NH_4Cl - NH_3 , ที่มี pH = 10.00 จะต้องใช้ NH_4Cl จำนวนกี่กรัมและสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น (15.0 M) จำนวนกี่มิลลิลิตร

ตอบ 185mL

8.47. จะเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ จำนวน 1 ลิตรที่มี $(\text{NH}_3) + (\text{NH}_4^+) = 0.200$ M และ pH = 9.00 จากสารละลาย 1.50 M NH_3 , และ 1.50 M HCl และน้ำได้อย่างไร

ตอบ ใช้ 1.50 M NH_3 จำนวน 133 mL และ 1.50 M HCl จำนวน 86 mL และน้ำ 781 mL

8.48. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย 0.500 M CH_3COOH และ 0.500 M CH_3COONa ที่ต้องใช้ในการเตรียมบัฟเฟอร์จำนวน 400 mL ที่มี pH = 4.00

ตอบ ปริมาตรของสารละลาย 0.500 M CH_3COOH 0.500 CH_3COONa 339 และ 61 mL ตามลำดับ

8.49. จงคำนวณหาปริมาณของสารละลายแต่ละชนิดต่อไปนี้ เพื่อใช้ในการเตรียมบัฟเฟอร์จำนวน 1 ลิตรที่มี pH = 7.00 และมีความเข้มข้นของฟอสเฟตทั้งหมด = 0.100 M และมีความแรงของไอออน = 0.500

n) 0.50 M H_3PO_4

ข) 0.50 M NaOH และ 2.00 M NaClO_4

ตอบ 0.50 M H_3PO_4 = 200 mL, 0.50 M NaOH = 276 mL และ 2.00 M NaClO_4 = 162 mL เติมน้ำจนมีปริมาตร 1 L

8.50. จงคำนวณหาปริมาณของสารละลาย NaOH เข้มข้น 1.00 M ที่ต้องใช้ในการผสมกับสารละลาย NaHCO_3 เข้มข้น 0.100 M จำนวน 60.0 mL เพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี จำนวนโมลของ HCO_3^- ต่อ CO_3^{2-} = 2:1 และ pH ของบัฟเฟอร์ที่ได้มีค่าเท่าไร

ตอบ 10.02

8.51. จงคำนวณหาปริมาณของสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 M ที่ต้องเติมลงไปในการผสมกับสารละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 25.0 mL เพื่อเตรียมบัฟเฟอร์ที่มี pH = 5.00

ตอบ 16.1 mL

8.52. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายซึ่งเตรียมได้จากการเติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 M จำนวน 5.00 mL ลงใน KH_2PO_4 204 mg แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 200 mL

ตอบ 6.91

8.53. สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดหนึ่งประกอบด้วย CH_3COOH และ CH_3COONa ชนิดละ 1 โมลต่อลิตร จงคำนวณหาปริมาณของ NaOH ที่เติมลงไปในการผสมกับบัฟเฟอร์ชนิดนี้ 500 mL แล้วทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไป 1 หน่วย

ตอบ 16.36 g

- 8.54. ความเข้มข้นของ H^+ ไอออนในสารละลายบัฟเฟอร์ $CH_3COOH - CH_3COONa$ มีค่าเท่ากับ $9.0 \times 10^{-6} M$ จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของ CH_3COOH และ CH_3COONa ที่ทำให้ $[H^+]$ กลายเป็น 1.00×10^{-5} เมื่อเติม HCl 10.0 mmol ลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์จำนวน 1 L
- ตอบ** 0.280 M
- 8.55. จงคำนวณหา pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมได้โดยละลาย CH_3COONa จำนวน 4.92 g ในสารละลาย HCl เข้มข้น 0.200 M จำนวน 200 mL โดยปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลง
- ตอบ** 4.44
- 8.56. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย HCl เข้มข้น 2.00 M ที่เติมลงไปในสารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.100 M จำนวน 1 ลิตร เพื่อเตรียมบัฟเฟอร์ที่มี $pH = 9.00$
- ตอบ** 4.44
- 8.57. จงหาอัตราส่วนของเบสอ่อน (B) เข้มข้น 0.100 M และกรดแก่ (HCl) เข้มข้น 0.0500 M ที่ต้องใช้ในการเตรียมบัฟเฟอร์ที่มีค่า $pH = 9.00$ จำนวน 1 ลิตร (ค่าคงที่การแตกตัวของเบส, $K_b = 5.0 \times 10^{-5}$)
- ตอบ** B : HCl = 375 : 625
- 8.58. จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย $NaOH$ เข้มข้น 1.00 M ที่ต้องเติมลงไปในกรดออกซาลิกจำนวน 0.9004 g เพื่อเตรียมบัฟเฟอร์ที่มี $pH = 4.43$ เมื่อเจือจางจนมีปริมาตร 100 mL
- ตอบ** 15.7 mL
- 8.59. สารละลายบัฟเฟอร์ ($CH_3COOH - CH_3COONa$) 2 ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดมี (CH_3COOH) + (CH_3COO^-) = 0.100 M ซึ่งมี $pH = 4.00$ และ 5.00 ถ้านำบัฟเฟอร์ 2 ชนิด มาผสมด้วยปริมาตรที่เท่ากัน ค่า pH ของสารละลายที่ได้มีค่าเท่าไร
- ตอบ** 4.56
- 8.60. จงหาอัตราส่วนระหว่างสารละลายกรดอ่อน HA เข้มข้น 0.100 M และสารละลาย $NaOH$ เข้มข้น 0.0500 M ที่จะต้องนำมาผสมกันเพื่อเตรียมบัฟเฟอร์ที่มี $pH = 5.00$

(ค่าคงที่การแตกตัวของกรด $K_{HA} = 5.0 \times 10^{-5}$)

ตอบ 37.5 : 62.5

8.61. (1) จำนวนกรัมของ NaHCO_3 ที่ต้องเติมลงไป ใน Na_2CO_3 3.16 g เพื่อเตรียมบัฟเฟอร์ด้วยน้ำ กลั่นปริมาตร 500 mL มีค่า $\text{pH} = 10.68$?

(2) pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ของ (1) จะเป็นอย่างไร ถ้าเติมสารละลาย HCl เข้มข้น 1.00 M จำนวน 1.00 mL ลงไป

ตอบ n) 1.100 g ข) 10.63

8.62. จงเปรียบเทียบความจุของบัฟเฟอร์ของสารละลายบัฟเฟอร์ 3 ชนิดต่อไปนี้

n) 0.010 M CH_3COOH - 0.10 M CH_3COONa

ข) 0.010 M CH_3COOH - 0.0040 M CH_3COONa

ค) 0.010 M CH_3COOH - 0.0010 M CH_3COONa

ตอบ n) 0.021 ข) 0.0066 ค) 0.0021

8.63. จงคำนวณค่า pH และขนาดของการแตกตัวของสารละลาย AlCl_3 เข้มข้น 0.100 M

ตอบ 2.98, 1.05%

8.64. จงคำนวณค่า pH ของสารละลาย NH_4CN เข้มข้น 1.00×10^{-5} M และขนาดของการสลายตัวของน้ำของ NH_4^+ และ CN^- ไอออน

ตอบ 8.92, 32% และ 75% ตามลำดับ
