

## บทที่ 9

### สมดุลเคมีที่เกี่ยวข้องกับไอออนเชิงซ้อน (Equilibria Involving Complex Ions)

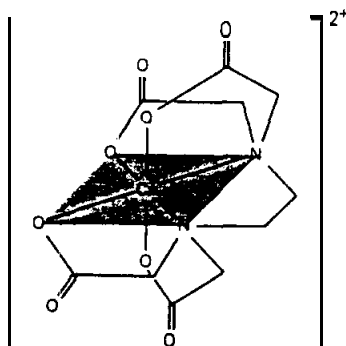
#### 9. สมดุลเคมีที่เกี่ยวข้องกับไอออนเชิงซ้อน

##### 9.1. บทนำ

ไอออนของโลหะส่วนใหญ่ สามารถรับอิเล็กตรอนคู่จากแอนไอออน หรือโมเลกุลเพื่อเกิดพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ ซึ่งหมายถึงอิเล็กตรอนทั้งคู่มาจากแอนไอออน หรือโมเลกุล จากการทำปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อน หรือไอออนของสารเชิงซ้อนที่เสถียร สารที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนคู่ เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand)



เช่น ปฏิกิริยาระหว่างคิวปริกไอออนกับเอทิลีนไดอะมีน



รูปที่ 9.1. โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน Ca-EDTA

ลิแกนด์ คือสารที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ที่ละคู่

ถ้าให้ได้ 1 คู่ เรียกว่า monodentate ligands


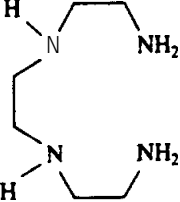
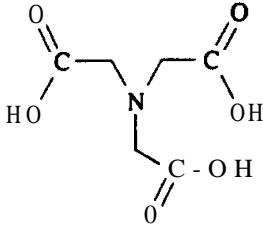
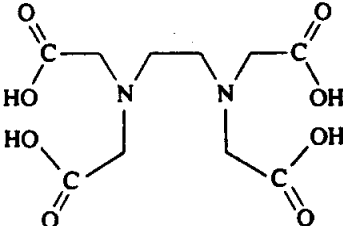
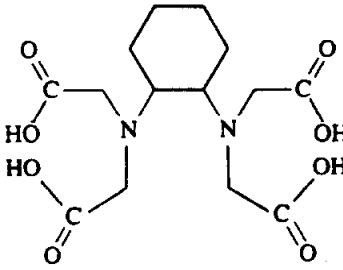
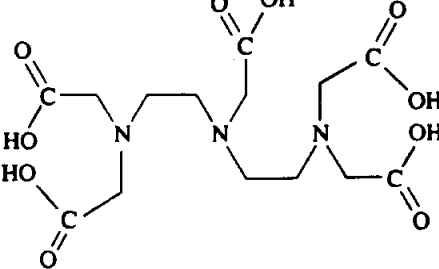
ถ้าให้ได้ 2 คู่ เรียกว่า bidentate ligands

ถ้าให้ได้มากกว่า 1 คู่ เรียกว่า polydentate ligands

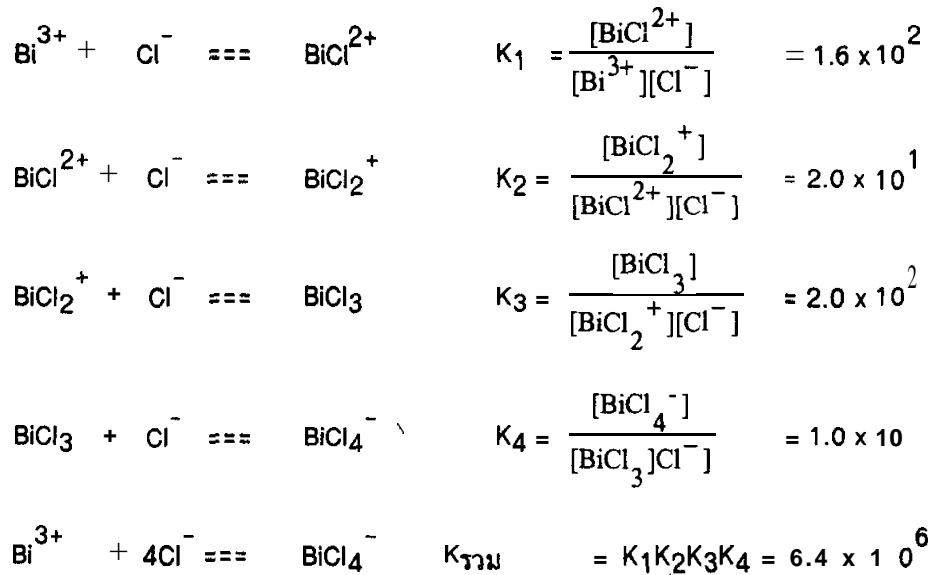
ตารางที่ 9.1 ตัวอย่าง ลิแกนด์ชนิด monodentate

ชนิดที่เป็นกลาง	ชนิดที่เป็นแอนไอออน
H <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
N <sup>+</sup> %	SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>
RNH <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup> , RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>

ตารางที่ 9.2 ตัวอย่างลิแกนด์ชนิด polydentate

Type	Structure	Name
Bidentate		Ethylenediamine (en)
Tetradentate		Triethylenetetraamine (Trien)
		Nitriiotriacetic acid (NTA)
Hexadentate		Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)
		Cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA)
Octadentate		Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)

ไอออนของโลหะส่วนใหญ่ จะมี เลขโคออดิเนชัน 4-6 หมายความว่า ต้องใช้ลิแกนด์ชนิด monodentate หลายตัว โดยลิแกนด์จะเข้าไปที่ละตัวในแต่ละขั้นตอน ซึ่งสามารถแสดงได้โดยค่าคงที่สมดุลแยกจากกัน เช่น



ในกรณีนี้ จากค่าคงที่สมดุล (K) ในแต่ละขั้นตอนมีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้การไทเทรตแต่ละขั้นตอน เกิดไม่สมบูรณ์ จึงไม่ใช่  $\text{Cl}^-$  ในการไทเทรตหาปริมาณ  $\text{Bi}^{3+}$  ในทางตรงข้าม Polydentate ligands จะมี ประโยชน์มากกว่าเพราะลิแกนด์จะทำปฏิกิริยากับ ไอออนโลหะสมบูรณ์ในหนึ่งขั้นตอนเพื่อหลีกเลี่ยงความยุ่งยากของปฏิกิริยาหลายขั้นตอน และจำเพาะเจาะจงกว่า

## 9.2. ค่าคงที่ของความไม่เสถียรของไอออนเชิงซ้อน

ไอออนเชิงซ้อน จะแตกตัวออกเป็นชั้นๆ เช่นเดียวกับกรดอ่อนโพลีโปรติก ในแต่ละขั้นตอนจะแสดงได้โดยค่าคงที่สมดุล เรียกว่า ค่าคงที่ความไม่เสถียร (instability constant,  $K_{inst}$ ) เพราะเป็นการวัดความไม่เสถียรของสารเชิงซ้อน ค่าที่ตรงข้ามของค่าคงที่ความไม่เสถียร เรียกว่า ค่าคงที่ของการรวมตัว หรือ ค่าคงที่ของความเสถียร (Formation หรือ Stability Constant,  $K_f$ ) และแสดงแทนด้วยสมดุลที่ผกผัน นั่นคือการรวมตัวเกิดเป็นสารเชิงซ้อน ทั้งค่าคงที่ของการรวมตัวและค่าคงที่ของความไม่เสถียร จะถูกนำมาใช้ในบทนี้ แต่ค่าแรกจะแสดงไว้ในตารางในภาคผนวก 4B ผลคูณของค่าคงที่ความไม่เสถียรในขั้นตอนที่ต่อเนื่องกัน มีค่าเท่ากับค่าคงที่ความไม่เสถียรรวมของไอออนเชิงซ้อน

ตารางที่ 9.3 แสดงค่าคงที่ความไม่เสถียรรวมระหว่างโลหะและลิแกนด์ต่างๆ

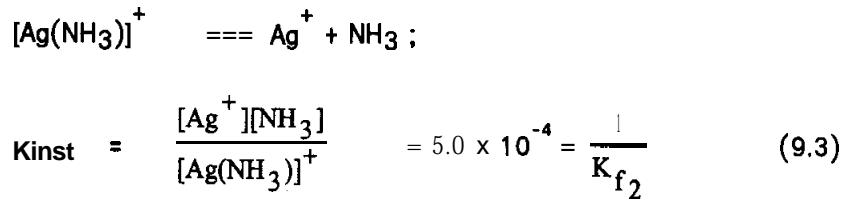
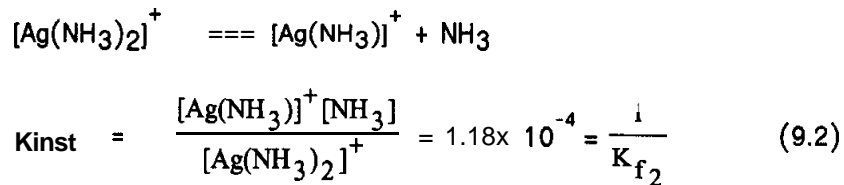
ปฏิกิริยาการแตกตัว	ค่าคงที่ความไม่เสถียรรวม, $K_{inst}$
$[AlF_6]^{3-} = Al^{3+} + 6F^-$	$2 \times 10^{-21}$
$[FeF_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6F^-$	$1 \times 10^{-16}$
$[Al(OH)_4]^- = Al^{3+} + 4OH^-$	$1.2 \times 10^{-34}$
$[Zn(OH)_4]^{2-} = Zn^{2+} + 4OH^-$	$2.5 \times 10^{-15}$
$[CdI_4]^{2-} = Cd^{2+} + 4I^-$	$7 \times 10^{-7}$
$[HgI_4]^{2-} = Hg^{2+} + 4I^-$	$5.3 \times 10^{-31}$
$[Al(C_2O_4)_3]^{3-} = Al^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$5 \times 10^{-17}$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} = Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$6 \times 10^{-21}$
$[HgS_2]^{2-} = Hg^{2+} + 2S^{2-}$	$2.0 \times 10^{-55}$
$[Ag(SO_3)_2]^{3-} = Ag^+ + 2SO_3^{2-}$	$3 \times 10^{-9}$

สำหรับการใช้โดยทั่วไปของการแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน  $[ML_n]^{a-nb}$  เราจะได้

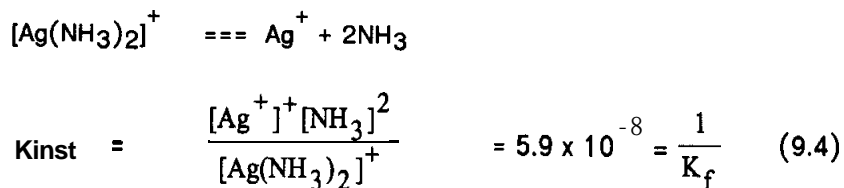
$$[ML_n]^{a-nb} \rightleftharpoons M^{a+} + nL^{b-} : K_{inst} = \frac{[M^{a+}][L^{b-}]^n}{[ML_n^{a-nb}]} = \frac{1}{K_f} \quad (9.1)$$

$M^{a+}$	คือไอออนของโลหะที่มีประจุ $a+$
$L^{b-}$	คือลิแกนด์ที่เป็นแอนไอออนมีประจุ $b-$
$n$	คือเลขโคออดิเนชัน
$[ML_n]^{a-nb}$	คือสูตรของสารประกอบเชิงซ้อน

ตัวอย่างของปฏิกิริยาสำหรับการแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน  $[Ag(NH_3)_2]^+$  เราสามารถเขียนได้ดังนี้



รวมสมการที่ (9.2) และ (9.3) และทำการคูณค่าคงที่สมดุลทั้งสอง จะได้สมการรวม นั่นคือ



จะสังเกตว่า ในสมการ (9.4) ไม่ได้รวมไอออนทั้งหมดที่ปรากฏอยู่ในสารละลาย ไอออนเชิงซ้อน

$[Ag(NH_3)]^+$  ปรากฏอยู่ในสารละลายของ  $[Ag(NH_3)_2]X$  ( $X =$  แอนไอออน) แต่ไม่ปรากฏในสมการ (9.4)

เนื่องจากค่าคงที่การแตกตัวอย่างต่อเนื่อง มักจะมีขนาดใกล้เคียงกัน (กลับกันกับค่าคงที่

การแตกตัวอย่างต่อเนื่องของกรดโพลีโปรติก) จึงไม่มีค่าคงที่ความไม่เสถียรค่าใดที่สามารถจะละทิ้งได้ในการคำนวณ อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติจริงจะใช้รีเอเจนต์เชิงซ้อนปริมาณมากในการเกิดปฏิกิริยาของไอออนเชิงซ้อน (ยกตัวอย่าง ในการรวมเป็นไอออนเชิงซ้อนมีสี หรือ สำหรับการคลุมไอออนของของโลหะด้วยการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนเพื่อป้องกันการรบกวนของมันในการเกิดปฏิกิริยาการวิเคราะห์แยก) เพื่อที่ไอออนของโลหะที่มีอยู่เกือบจะรวมตัวหมดทางด้านปริมาณเป็นสารเชิงซ้อนด้วยลิแกนด์จำนวนมาก ดังนั้น จะทำการคำนวณค่าคงที่ความไม่เสถียรรวมมาใช้ นั่นคือ ในการไทเทรต ปริมาณรีเอเจนต์เชิงซ้อนจะไม่มากเกินไป จนกระทั่งเลยจุดสมมูล

### ตัวอย่างที่ 9.1

สารละลายที่มี  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  เข้มข้น 0.020 M และ  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.20 M ทำการผสมกับ  $\text{NaI}$  เข้มข้น  $2.0 \times 10^{-6}$  M ในปริมาตรที่เท่ากัน จะมี  $\text{AgI}$  ตกตะกอนออกมาหรือไม่

#### วิธีทำ

ในการผสมกันจะมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าทำให้ความเข้มข้นของสารต่างๆลดลงเป็นครึ่งหนึ่ง ดังนั้น ก่อนเกิดปฏิกิริยา จะมี

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.010 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ M}$$

และ  $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

ที่สมมูล ให้  $[\text{Ag}^+] = x$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.010 - x \approx 0.010 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.10 + 2x \approx 0.10 \text{ M}$$

แทนความเข้มข้นเหล่านี้ ลงในสมการ (9.4) เราจะได้

$$\begin{aligned} \times (0.10)^2 / 0.010 &= 5.9 \times 10^{-8} \\ \text{หรือ} \quad \times &= [\text{Ag}^+] = 5.9 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น เราจะได้

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{I}^-] &= (5.9 \times 10^{-8})(1.0 \times 10^{-6}) \\ &= 5.9 \times 10^{-14} > 8.5 \times 10^{-17} = K_{sp}(\text{AgI}) \end{aligned}$$

ดังนั้น เพราะค่าผลคูณของไอออนมากกว่าค่า  $K_{sp}$ , AgI จะตกตะกอน

### ตัวอย่างที่ 9.2.

ทำการผสมสารละลาย  $\text{CaCl}_2$  เข้มข้น 0.0100 M จำนวน 25.0 mL กับสารละลาย EDTA (เอทิลีน ไดอะมีนเตตระอะซิติกแอซิด,  $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$  แทนด้วย  $\text{H}_4\text{Y}$  ที่จริงแล้วเกลือ ไดโซเดียมของกรด,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  จะถูกใช้) เข้มข้น 0.0086 M จำนวน 75.0 mL และของผสมถูกบัฟเฟอร์ไว้

ที่ pH 10.00 จงคำนวณ  $[\text{Ca}^{2+}]$  ในของผสม

### วิธีทำ

$$\text{ทำการผสม CaCl}_2 = 25.0 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ mmol/mL} = 0.250 \text{ mmol}$$

$$\text{กับ EDTA} = 75.0 \text{ mL} \times 0.0086 \text{ mmol/L} = 0.645 \text{ mmol}$$

เนื่องจากมี EDTA มากเกินพอ จะสมมติว่าแคลเซียมรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนหมด และ  $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{Y}^{3-}]$

และ  $[\text{H}_4\text{Y}]$  ไม่ต้องคำนึงถึงที่ pH 10.00 หลังจากผสมกัน เราจะได้

$$\text{มวลสมมูล (Ca)} : 0.00250 = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaY}^{2-}] \approx [\text{CaY}^{2-}]$$

$$\text{มวลสมมูล (EDTA)} : 0.00645 = [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] + [\text{CaY}^{2-}]$$

ดังนั้น จากการแตกตัวครั้งที่ 4 สำหรับ EDTA



$$K_4 = 5.5 \times 10^{-11} = \frac{(1.0 \times 10^{-10})[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}$$

$$[HY^{3-}] = 1.82 [Y^{4-}]$$

$$\text{ดังนั้น } 0.00645 = 1.82 [Y^{4-}] + [Y^{4-}] + 0.00250$$

$$\text{และ } [Y^{4-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

แทนค่าของ  $[CaY^{2-}]$  และ  $[Y^{4-}]$  ในสมการการแสดงค่าคงที่ของความไม่เสถียรของไอออนเชิงซ้อน  $[CaY^{2-}]$  เราจะได้

$$2 \times 10^{-11} = \frac{[Ca^{2+}](1.40 \times 10^{-3})}{2.5 \times 10^{-3}}$$

$$\text{ดังนั้น } [Ca^{2+}] = 3.6 \times 10^{-11} \text{ M เนื่องจาก } [Ca^{2+}] = 3.6 \times 10^{-11} \ll 0.00250 = [CaY^{2-}]$$

### 9.3. การกระจายและไดอะแกรมลอการิทึมของไอออนเชิงซ้อน

(Distribution and Logarithmic Diagrams of Complex Ions)

ไดอะแกรมของการกระจายของไอออนเชิงซ้อน ไอออนโลหะอิสระ (H) และไอออนเชิงซ้อน  $ML, ML_2, \dots, ML_n$  (ประจุไม่แสดงเพื่อความสะดวก) ที่มีอยู่ในสารละลายของไอออนเชิงซ้อน  $ML_n$  ความเข้มข้นของสปีชีส์เหล่านี้ สามารถคำนวณได้ในลักษณะแบบฟังก์ชันของความเข้มข้นของลิแกนด์ที่จุดสมดุล, (L) และค่าคงที่การรวมตัวของไอออนเชิงซ้อน โดยใช้สมการ

$$\beta_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (9.5)$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (9.6)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n} \quad (9.7)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{K_1 K_2 \dots K_n [L]^n}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [L]^n} \quad (9.8)$$

เมื่อ  $C_M$  คือความเข้มข้นทั้งหมดของโลหะ นั่นคือผลรวมของความเข้มข้นของทุกสปีชีส์ที่มีโลหะ อยู่  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$  เป็นค่าคงที่การรวมอย่างต่อเนื่อง และเศษส่วน  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  คืออัตราส่วนของความเข้มข้นของแต่ละสปีชีส์  $M, ML, \dots, ML_n$  ต่อความเข้มข้นทั้งหมด ตามลำดับ

การใช้สมการ (9.5), (9.6), (9.7) เราจะสร้างไดอะแกรมการกระจาย นั่นคือ  $\beta_i = f_i(pL)$

เมื่อ  $f_i$  แทนเศษส่วน จะมีลักษณะเช่นเดียวกับไดอะแกรมการกระจายสำหรับองค์ประกอบต่างๆ ในสารละลายของกรดที่ทราบค่า pH

### ตัวอย่างที่ 9.3.

ในสารละลายที่ได้จากการผสม  $NH_3$  เข้มข้น 0.804 M จำนวน 20.0 mL และ  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.0080 M จำนวน 20.0 mL จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Ag^+$ ,  $[Ag(NH_3)^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  ไอออน

#### วิธีทำ

หลังจากผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันแล้ว

$$\text{ความเข้มข้นของ } NH_3, : C_{NH_3} = \frac{(0.804) \times (20.0)}{40.0} = 0.402 \text{ M}$$

$$\text{ความเข้มข้นของ } Ag : C_{Ag} = \frac{(0.0080) \times (20.0)}{40.0} = 0.004 \text{ M}$$

เนื่องจากมี  $NH_3$  อยู่ในปริมาณมาก เราจะสมมติว่า ซิลเวอร์ จะปรากฏอยู่ในรูป  $[Ag(NH_3)_2^+]$  ดังนั้นความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระมีค่าเท่ากับ  $0.402 - (2 \times 0.0040) = 0.394 \text{ M}$  ดังนั้น

$$\begin{aligned}\beta_0 &= \frac{[Ag^+] + 1}{C_{Ag}} \\ &= \frac{[Ag^+]}{0.0040} = \frac{1}{1 + (2.0 \times 10^3)(0.394) + (2.0 \times 10^3)(8.5 \times 10^3)(0.394)^2} \\ &= 3.79 \times 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

$$[Ag^+] = 1.52 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} \\ &= \frac{[Ag^+]}{0.0040} = \frac{(2.0 \times 10^3)(0.394)}{1 + (2.0 \times 10^3)(0.394) + (2.0 \times 10^3)(8.5 \times 10^3)(0.394)^2} \\ &= 2.99 \times 10^{-4} \text{ M}\end{aligned}$$

$$[Ag(NH_3)] = 1.20 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\begin{aligned}\beta_2 &= \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} \\ &= \frac{[Ag^+]}{0.0040} = \frac{1}{1 + (2.0 \times 10^3)(0.394) + (2.0 \times 10^3)(8.5 \times 10^3)(0.394)^2} \\ &= 0.9997 \text{ M}\end{aligned}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0.0040 \text{ M}$$

#### 9.4. ไดอะแกรมลอการิทึมของไอออนเชิงซ้อน (Logarithmic diagram of complex ions)

ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้นสำหรับสมดุลที่เกี่ยวข้องกับไอออนเชิงซ้อน สามารถอธิบายได้โดยใช้สมการ  $\log C_i = f_i(pL)$  และจะคล้ายคลึงกับไดอะแกรมลอการิทึมของกรดและเบส (หัวข้อที่

8.12 รูปที่ 8.1)

ไอโอะแกมมลอการิทึมของความเข้มข้น มีข้อดีก็คือ จะช่วยให้ประมาณค่าความเข้มข้นที่น้อยมากๆ ของสปีชีส์ต่างๆ และในกรณี มีความสัมพันธ์เชิงเส้นจะทำให้ง่ายและรวดเร็วในการพล็อตจากไอโอะแกมมลอการิทึมของความเข้มข้น ความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ที่มีอยู่ในสารละลายของไอออนเชิงซ้อน สามารถที่จะประมาณได้ เมื่อทราบความเข้มข้นของลิแกนด์อิสระ, L (ที่ไม่เกิดสารเชิงซ้อน) และความเข้มข้นรวมของโลหะ,  $C_1$

#### ตัวอย่างที่ 9.4.

จงสร้างไอโอะแกมมลอการิทึมของความเข้มข้นสำหรับสารละลายที่ประกอบด้วยซิลเวอร์เข้มข้น 0.0100 M และแอมโมเนียอิสระที่มีความเข้มข้น อยู่ในช่วง  $10^{-8}$  ถึง 1 M ค่าคงที่ของการแตกตัวอย่างต่อเนื่องของไอออนเชิงซ้อนซิลเวอร์แอมโมเนียคือ  $10^{3.30}$  และ  $10^{3.93}$

#### วิธีทำ

ความเข้มข้นของทุกสปีชีส์ที่มีซิลเวอร์จะคำนวณได้โดยใช้สมการ (9.5), (9.6), (9.7) และที่ถูกต้องในการสร้างไอโอะแกมม 9.1 อย่างไรก็ตาม สมการที่ง่ายกว่าที่สามารถใช้สำหรับการคำนวณ มีดังต่อไปนี้

1. สำหรับ  $10^{-8} < [\text{NH}_3] < 10^{-3.93}$ , จากสมการ (9.5) เราจะได้

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} \approx C_{\text{Ag}}$$

(นั่นคือ เทอมที่สองของตัวหารมีค่า  $\ll 1$ ) และจะได้

$$\log[\text{Ag}^+] = -2.00$$

จากสมการ (9.6)

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{C_{\text{Ag}}K_1[\text{NH}_3]}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} \approx C_{\text{Ag}}K_1[\text{NH}_3]$$

และ

$$\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \log C_{\text{Ag}} + \log K_1 + \log [\text{NH}_3]$$

นั่นคือ เส้นตรงที่มีความชัน +1 สำหรับ  $[\text{NH}_3] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ M}$  เราจะได้

$$\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = -2.00 + 3.30 - 8.00 = -6.70$$

$$\text{จากสมการที่ (9.6) } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{C_{\text{Ag}} K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \approx C_{\text{Ag}} K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2$$

และ

$$\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \log C_{\text{Ag}} + \log K_1 + \log K_2 + 2 \log [\text{NH}_3]$$

นั่นคือเส้นตรงที่มีความชัน +2 สำหรับ  $[\text{NH}_3] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ M}$  เราจะได้

$$\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = -2.00 + 3.30 + 3.93 - 16.00 = -10.77$$

2. สำหรับ  $10^{-3.30} \ll [\text{NH}_3] < 1$  เราจะได้

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \approx \frac{C_{\text{Ag}}}{K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2}$$

และ

$$\log [\text{Ag}^+] = \log C_{\text{Ag}} - \log K_1 - \log K_2 - 2 \log [\text{NH}_3]$$

นั่นคือเส้นตรงที่มีความชัน -2 สำหรับ  $[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M}$  เราจะได้

$$\log [\text{Ag}^+] = -2.00 - 3.30 - 3.93 = -9.23$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{C_{\text{Ag}} K_1 [\text{NH}_3]}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \approx \frac{C_{\text{Ag}}}{K_2 [\text{NH}_3]}$$

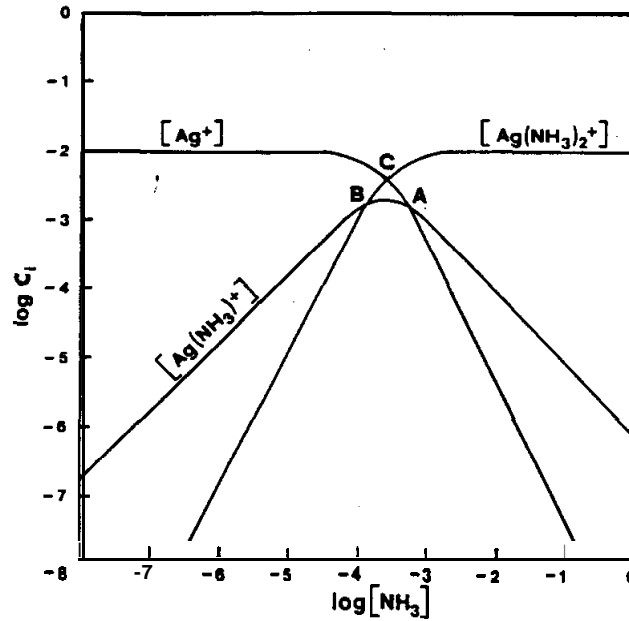
และ  $\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \log C_{\text{Ag}} - \log K_2 - \log [\text{NH}_3]$

นั่นคือ เส้นตรงที่มีความชัน -1 สำหรับ  $[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M}$  เราจะได้

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{C_{\text{Ag}} K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + K[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \approx C_{\text{Ag}}$$

และ  $\log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \log C_{\text{Ag}} = -2.00$

จุดที่มีประโยชน์ในไดอะแกรมลอการิทึมที่มีความเข้มข้นที่สมบูรณ์ ของจุดที่ตรงจุดตัดระหว่างเส้นของไอออนจุดออร์ดิเนตสามารถหาได้ง่ายๆ ดังต่อไปนี้



รูปที่ 9.2 ไดอะแกรมลอการิทึมของความเข้มข้นสำหรับสารละลายที่ประกอบด้วยซิลเวอร์เข้มข้น 0.0100 M และแอมโมเนียอิสระที่มีความเข้มข้น อยู่ในช่วง  $10^{-8}$  ถึง 1 M

**จุด A** (รูป 9.1)

จุดตัดของเส้น  $[Ag^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  (ที่ซึ่ง  $[Ag^+] = [Ag(NH_3)_2^+]$ )

จะมีค่าแอมโมเนียเท่ากับ  $\log [NH_3] = pK_1$  แทนค่าเหล่านี้ในสมการ (9.5) นั่นคือ

$[NH_3] = 10^{-3.30}$  เราจะได้

$$\log [Ag^+] = -2.80 = \log [2Ag(NH_3)^+]$$

ในทำนองเดียวกัน

**ที่จุด B** นั่นคือ

จุดตัดของเส้น  $[Ag(NH_3)^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  มีค่าแอมชิสซาเท่ากับ  $\log [NH_3] = pK_2$  จากสมการ (9.6) สำหรับ  $[NH_3] = 20^{-3.93}$  เราจะได้

$$\log [Ag(NH_3)^+] = -2.80 = \log [Ag(NH_3)_2^+]$$

**ในจุด c**

จุดตัดของเส้น  $[Ag^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  จะมีออร์ดิเนตเท่ากับ  $\log (NH_3) = (pK_1 + pK_2)/2$  จากสมการที่ (9.7) สำหรับ  $[NH_3]^2 = 10^{-3.30} \times 10^{-3.93}$  นั่นคือ สำหรับ  $[NH_3] = 10^{-3.62}$  เราจะได้  $\log [Ag(NH_3)_2^+] = -2.40 = \log [Ag^+]$

## 9.5. ผลของสภาพความเป็นกรด-ด่างที่มีต่อสมดุลของไอออนเชิงซ้อน

รีเอเจนต์เชิงซ้อนส่วนใหญ่มักเป็นลิวอิสและเบรินสเตดเบส ยกตัวอย่างเช่น  $NH_3$ ,  $CN^-$  และ  $S^{2-}$  มักเป็นตัวให้อิเล็กตรอนคู่และเป็นตัวรับโปรตอน ดังนั้น เศษส่วน ( $\alpha$ ) ของความเข้มข้นทั้งหมดของมันซึ่งเกิดเป็นสารเชิงซ้อน จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ในการคำนวณเศษส่วน ( $\alpha$ ) ของรีเอเจนต์เชิงซ้อนซึ่งจำเป็นในการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับไอออนเชิงซ้อน ซึ่งได้อธิบายมาแล้วในเรื่องการแตกตัวของกรดโพลีโปรติก ค่า pH ยังมีผลต่อค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข (conditional formation constants) ซึ่งใช้ในการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับสารเชิงซ้อน EDTA (รายละเอียดจะกล่าวในบทที่ 15 เรื่องการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสารเชิงซ้อน)

## ตัวอย่างที่ 9.5

จงคำนวณหาปริมาณของ  $[Cu^{2+}]$  ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.0020M  $Cu(NO_3)_2$  และ 0.0030 M  $NH_3$  ที่ pH = 10 ค่าคงที่การรวมตัวของไอออนเชิงซ้อน ทองแดงและแอมโมเนียเรียงตามลำดับ คือ  $10^{4.31}$ ,  $10^{3.67}$ ,  $10^{3.04}$ ,  $10^{2.30}$ ,

## วิธีทำ

จากสมการการแตกตัวของกรดโพลีโปรติกจะได้ว่า

$$\alpha_1 = \frac{[NH_3]}{C} = \frac{K_1}{[H^+] + K_1} = \frac{10^{-9.26}}{10^{-10.00} + 10^{-9.26}} = 0.85$$

เมื่อ C คือความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ นั่นคือส่วนที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนกับทองแดง และ  $K_1$  คือค่าคงที่การแตกตัวของ  $NH_4^+$  ดังนั้นจะมีแอมโมเนียที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนอยู่ 85% ในรูป  $NH_3$  และอีก 15% อยู่ในรูป  $NH_4^+$  ดังนั้น  $[NH_3] = (0.0030)(0.85) = 0.00255$  M

จากสมการที่ 9.5

$$\beta_0 =$$

$$\beta_0 = \frac{1 + 10^{4.31}(0.00255) + 10^{4.31} \times 10^{3.67} (0.00255)^2 + 10^{4.31} \times 10^{3.67} \times 10^{3.04} (0.00255)^3 + 10^{4.31} \times 10^{3.67} \times 10^{3.04} \times 10^{2.30} (0.00255)^4}{1} = 3.04 \times 10^{-4}$$

จากสมการที่ (9.5)

$$[Cu^{2+}] = \beta_0 C_M = 3.04 \times 10^{-4} (0.0020) = 6.1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

-----



## คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

- 9.1. จงหาจำนวนกรัมของ KCl ที่ต้องเติมลงไปในการละลาย  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  เข้มข้น 0.10 M จำนวน 250 mL เพื่อที่จะให้ AgCl เริ่มตกตะกอน
- ตอบ 0.053 g
- 9.2. สารละลายชนิดหนึ่งประกอบด้วย  $\text{Cl}^-$  ไอออน 0.0005 mol/L และ  $\text{NH}_3$  10 mol/L จะมี AgCl ตกตะกอนออกมาหรือไม่ ถ้าหากว่าเติม  $\text{AgNO}_3$  ที่เป็นของแข็งลงไป 0.0010 mol ใน 1 L ของสารละลายนี้
- ตอบ ไม่ตกตะกอน
- 9.3. ความเข้มข้นของ  $\text{S}^{2-}$  ไอออนที่สภาวะเกินดุลที่ต้องการใช้ในการตกตะกอนแคดเมียมในรูป CdS จากสารละลาย  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  เข้มข้น 0.600 M
- ตอบ  $4.4 \times 10^{-25}$  M
- 9.4. จงสร้าง
- ไดอะแกรมที่แสดงถึงเศษส่วนของแคดเมียมที่อยู่ในรูปสารเชิงซ้อนต่าง ๆ ที่เป็นฟังก์ชันกับค่า pI
  - ไดอะแกรมแสดงการกระจายของสารเชิงซ้อนของแคดเมียมไอโอไดน์ ค่าคงที่การรวมตัวอย่างต่อเนื่องของสารเชิงซ้อนของแคดเมียมไอโอไดน์ คือ  $10^{2.28}$ ,  $10^{1.64}$ ,  $10^{1.08}$  และ  $10^{1.10}$
- 9.5. จงสร้าง logarithmic concentration diagram สำหรับสารละลายที่มีแคดเมียมเข้มข้น 0.0100 M และแอมโมเนีย (ที่ไม่ได้เกิดเป็นสารเชิงซ้อน ในช่วง  $10^{-5}$  M ถึง 1M ค่าคงที่การรวมตัวอย่างต่อเนื่องของสารเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมกับแอมโมเนีย คือ  $10^{2.51}$ ,  $10^{1.96}$ ,  $10^{1.30}$  และ  $10^{0.79}$ )

9.6. จงสร้าง logarithmic concentration diagram สำหรับสารละลายที่มีทองแดงเข้มข้น 0.0100 M และเอทิลีนไดอะมีนอิสระ (en) ที่อยู่ในช่วง  $10^{-14}$  M ถึง  $10^{-7}$  M ค่าคงที่การรวมตัวอย่างต่อเนื่องของสารเชิงซ้อนของทองแดงและเอทิลีนไดอะมีน คือ  $10^{10.7}$  และ  $10^{8.9}$

9.7. จงคำนวณหาปริมาตรเป็นมิลลิลิตรของสารละลายแอมโมเนีย ซึ่งมีความหนาแน่น 0.898 g / mL และมีแอมโมเนีย 28.0 % ( W/W ) ที่ต้องการใช้ในการละลาย AgCl จำนวน 14.33 g สมมติว่าสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีเพียง  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

**ตอบ** 135 mL

9.8. จงคำนวณค่าสารละลาย ( ในหน่วยโมลาร์, S ) ของ AgSCN ในสารละลายที่มีไซโอไซยาเนต ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ คือ  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  และ  $10^{-1}$  M พล็อต logS กับ log  $[\text{SCN}^-]$  และจงหาความเข้มข้น  $[\text{SCN}^-]$  ที่การละลายมีค่าต่ำสุด ค่าคงที่การรวมตัวอย่างต่อเนื่องของสารเชิงซ้อนระหว่างเงินและไซโอไซยาเนต คือ  $10^{4.75}$ ,  $10^{3.48}$ ,  $10^{1.22}$  และ  $10^{0.22}$

**ตอบ**  $7.66 \times 10^{-5}$  M

9.9. จงคำนวณหาปริมาตร ( มิลลิลิตร ) ของสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  เข้มข้น 0.100 M ที่ต้องการในการละลาย AgBr 0.0939 g ในฟิล์มถ่ายรูป

**ตอบ** 12.2 mL

9.10. ถ้า AgCl 4.94 mmol ละลายในสารละลายแอมโมเนีย 1 ลิตร ความเข้มข้นสุดท้ายของแอมโมเนียอิสระคือ 0.089 M จงคำนวณความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  ที่ไม่ได้เกิดเป็นสารเชิงซ้อนในสารละลาย

**ตอบ**  $3.7 \times 10^{-8}$  M

9.11. จงคำนวณ Molar solubility ของ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ในสารละลาย  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 1.00 M

**ตอบ**  $5.6 \times 10^{-12}$  mol/L

9.12. จงคำนวณ Molar solubility ของ

n) AgBr ในสารละลาย NH<sub>3</sub> เข้มข้น 0.100 M

ข) AgI ในสารละลาย NH<sub>3</sub> เข้มข้น 0.100 M

ตอบ n )  $2.75 \times 10^{-3}$  mol/L ข)  $3.80 \times 10^{-6}$  mol/L