

บทที่ 7

การวิเคราะห์ด้วยกรดและด่าง (Analysis by Acid and Base)

ปฏิกิริยาระหว่างกรดและด่างจะมีจำนวนสมมูล (equivalent) เท่ากัน เรียกว่าการสะเทิน และถ้าเป็นกรณีของกรดแก่และด่างแก่สารละลายที่ได้จะมีสมบัติเป็นกลาง (pH =7) แต่สารละลายจะไม่เป็นกลางถ้ากรดและด่างที่นำมาสะเทินมีความแก่-อ่อนไม่เท่ากัน อาจมีสมบัติเป็นกรด (pH น้อยกว่า 7 หรือด่าง pH มากกว่า 7)

นิยามของกรดและเบส

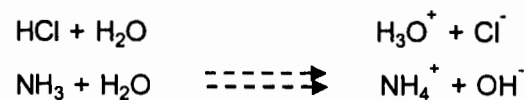
นิยามของ Bronsted-Lawry Theory

กรด คือ สารประกอบที่ให้โปรตอน (proton donor)

เบส คือ สารประกอบที่รับโปรตอน (proton acceptor)

นิยามของ Arrhenius

กรด คือ สารประกอบใดๆที่ละลายน้ำแล้วแตกตัว (ionized) ให้ H_3O^+ เบสคือสารประกอบใดๆที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^-



น้ำจะเกิดการสลายตัวดังสมการ



$$K_w \text{ (Autolysis constant) } = [H^+] [OH^-]$$

$$K_w \text{ at } 25^\circ C = 10^{-14}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

ตัวอย่างที่ 7.1 จงคำนวณ ค่า pH ของสารละลาย 0.1 M HCl

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\log [0.1] \\ &= 1.0\end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.2 จงคำนวณ ค่า pH ของสารละลาย 0.064 N H_2SO_4

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [0.064] = 1.19$$

ตัวอย่างที่ 7.3 จงคำนวณค่า pOH และค่า pH ของสารละลายที่ทำให้เจือจางจากการเติมน้ำ 600 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย 100 มิลลิลิตร ของ KOH 0.10 M

1. ความเข้มข้นของสารละลาย KOH จะลดลงเมื่อปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้น

$$\begin{aligned}\text{m.mol KOH} &= M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \\ &= 0.10 \times 100 = 10.0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}M_{\text{KOH}} &= \frac{\text{m. mol KOH}}{V_{\text{KOH}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{10.0 \text{ m. mol}}{700 \text{ มิลลิลิตร}} \\ &= 1.43 \times 10^{-2} \text{ M}\end{aligned}$$

KOH เป็นเบสแก่แตกตัวได้หมด

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= [\text{KOH}] = 1.43 \times 10^{-2} \text{ M} \\ \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log (1.43 \times 10^{-2}) \\ &= 1.85 \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pH} &= 14 - 1.85 \\ &= 12.15\end{aligned}$$

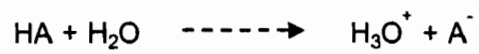
กรดแก่และด่างแก่ (Strong acid and bases)

จะแตกตัวได้หมด 100% เช่น HCl NaOH

กรดอ่อนและด่างอ่อน (Weak acid and bases)

จะแตกตัวไม่หมด เช่น acetic acid

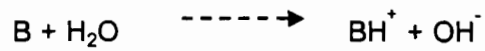
Weak acids (HA)



$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_A จะมีค่าน้อยมากถ้า HA แตกตัวเพียงบางส่วน

Weak bases

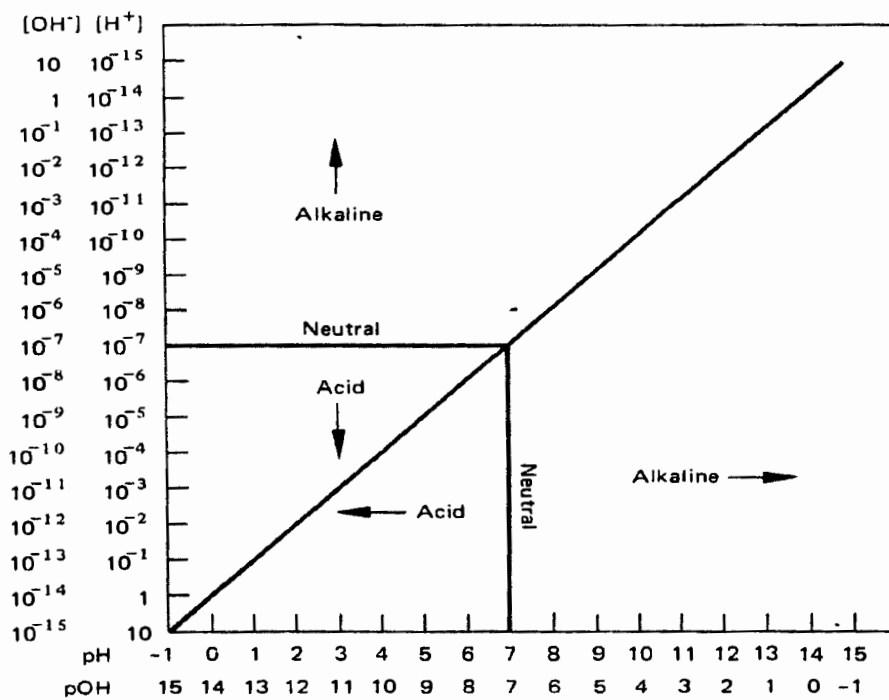


K_B = Base dissociation constant

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

$$K_W = K_A K_B$$

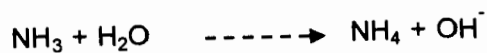


ภาพที่ 7.1 ค่า pH และ pOH scales

ตัวอย่างที่ 7.4 จงคำนวณค่า hydrogen ion ของสารละลาย เมื่อ pH ของสารละลายเท่ากับ 9.67

$$\begin{aligned}
 -\log [H^+] &= 9.67 \\
 [H^+] &= 10^{-9.67} = 10^{-10} \times 10^{0.33} \\
 [H^+] &= 2.1 \times 10^{-10} \text{ M}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.5 จงคำนวณ ค่า pH ของสารละลาย 0.05 N NH_4OH



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_B = \frac{[X][X]}{[0.05 - X]}$$

$$X = 9.27 \times 10^{-4}$$

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

$$pOH = -\log [9.27 \times 10^{-4}]$$

$$= 3.03$$

$$pH = pK_w - pOH$$

$$= 14 - 3.03$$

$$= 10.97$$

สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solutions)

เป็นสารละลายที่ประกอบด้วยสารละลายผสมของกรดอ่อนและคู่เบส (conjugate base) หรือด่างอ่อนและคู่กรดของเบส (conjugate acid) คุณสมบัติของสารละลาย buffer จะเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไป สารละลายบัฟเฟอร์ใช้เป็นสารละลายที่ต้องการให้ค่าความเป็นกรดต่างคงที่

สารละลายบัฟเฟอร์จำแนกได้ออกเป็น 2 ประเภท คือ

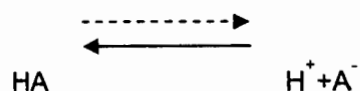
1. บัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นกรด (acidic buffer)

สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน เช่น HOAc กับ NaOAc สารละลายบัฟเฟอร์นี้จะมีสภาพเป็นกรดโดยมี $pH < 7$ เช่นสารละลายผสมของ ethanoic acid และ sodium ethanoate จะมีค่า pH คงที่ 4.76

2. บัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นเบส (basic buffer)

สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน เช่น NH_3 กับเกลือ NH_4Cl สารละลายบัฟเฟอร์นี้จะมีสภาพเป็นเบส โดยมี $pH > 7$ เช่น สารละลายของ ammonia และ ammonium chloride จะมี $pH = 9.25$

Henderson-Hasselbalch Equation



$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$\begin{aligned} \log K_A &= \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \\ &= \log [A^-] + \log [H^+] \\ &\quad [HA] \end{aligned}$$

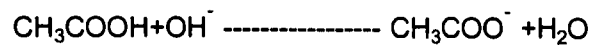
$$-\log [H^+] = -\log K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Bases

$$\text{pH} = \text{p}K_{B^+} + \log \frac{[B^-]}{[BH^+]}$$

ตัวอย่าง 7.6 เตรียม 1 ลิตรของ สารละลาย 50 mM acetic acid buffer, pH 5.5 โดยใช้ acetic acid และ sodium hydroxide



$$0.050 - X \quad X \quad X$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A^+} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$5.5 = 4.76 + \log \frac{X}{0.05 - X}$$

$$\log \frac{X}{0.05 - X} = 0.74$$

$$\begin{aligned} \frac{x}{0.05-x} &= 5.495 \\ x &= 0.275 - 5.495(x) \\ 6.495(x) &= 0.275 \\ x &= 0.0423 \text{ M NaOH} \\ \text{NaOH} &= 1.69 \text{ กรัม} \\ \text{ml acetic} &= 2.86 \text{ ml (density = 1.0490 g/ml)} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 7.7 จงคำนวณปริมาณของกรดน้ำส้ม (acetic acid) ซึ่งมีค่า $pK_A = 4.75$

$K_a = 1.6 \times 10^{-5}$ และ sodium acetate ซึ่งใช้เตรียมสารละลาย Buffer ซึ่งมีความเข้มข้น 0.2 M ปริมาณ 1 ลิตร pH 4.5

สมมุติ HA คือ acetic acid

A คือ เกลือ acetate ในสารละลาย buffer

$$[HA] + [A^-] = 0.2 \text{ M}$$

$$[A^-] = x$$

$$[HA] = 0.2$$

ตามสมการ Henderson – Hasselbalch
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

แทนค่าในสมการ
$$4.5 = 4.75 + \log \frac{x}{0.2-x}$$

$$0.25 = \log \frac{0.2-x}{x}$$

$$1.78 = \frac{0.2-x}{x}$$

$$x = 0.07$$

ดังนั้นต้องใช้ sodium acetate ความเข้มข้น 0.07 M

acetic acid ความเข้มข้น 0.13 M

เพื่อเตรียมสารละลาย buffer ปริมาณ 1 ลิตร

ตารางที่ 7.1 ค่าความเป็นกรดต่างของอาหาร

อาหาร	ความเป็นกรดต่างของอาหาร (pH)
มะนาว	2.1-2.2
น้ำส้มสายชู	2.4-3.4
แยม	3.3-3.5
ขนมปัง	5.0-6.0
กะหล่ำปลี	5.2-5.4
แป้ง (flour)	6.0-6.5
ปลา	6.0-6.3
น้ำนม	6.4-6.8

ที่มา : ลักษณะและนิเวศวิทยา (2533)

ตารางที่ 7.2 แสดงค่า pK_a ของ buffers ต่างๆ

Buffer	ชื่อทางเคมี	pK_a
Phosphate		$pK_{a1} = 2.12$
Citrate		$pK_{a1} = 3.06$
Formate		3.75
Succinate		$pK_a = 4.19$
Citrate		$pK_{a3} = 4.74$
Acetate		4.75
Succinate		$pK_{a2} = 5.57$
Glycine amide		8.20
Borate		9.24
Phosphate		$pK_{a3} = 12.32$

ตารางที่ 7.3 สูตรเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ซึ่งเมื่อเตรียมเสร็จแล้วต้องเจือจางสารละลาย
ครบ 100 มิลลิลิตร

pH 25°C N	ml 0.2M	ml 0.1 M	ml 0.1 M							ml 0.05 M
	KCl	potassium hydrogen phthalate	potassium dihydrogen phosphate	ml 0.2 M HCl	ml 0.1 M HCl	ml 0.1 N NaOH	ml 0.025 M borax	hydrogen phosphate	ml 0.2 NaOH	
1.0	25			67						
1.5	25			20.7						
2.0	25			6.5						
2.5		50				38.8				
3.0		50				22.3				
3.5		50				8.2				
4.0		50				0.1				
4.5		50					8.7			
5.0		50					22.6			
5.5		50					36.6			
6.0		50					5.6			
6.5		50					13.9			
7.0		50					29.1			
7.5			50				40.9			
8.0			50				46.1			
8.5					15.2			50		
9.0					4.6			50		
9.5						8.8		50		
10.0						8.3		50		
10.5						22.7		50		
11.0						4.1		50		
11.5						11.1		50		
12.0						26.9		50		
12.5	25								20.4	
13.0	25								66.0	

ตารางที่ 7.4 อินดิเคเตอร์บางชนิดสำหรับ กรด-เบส

อินดิเคเตอร์	pH range	ความเข้มข้น	ตัวทำละลาย
การเปลี่ยนสี	(กรด-เบส)	นน. เป็นกรัม ต่อปริมาตร 100 ลบ. ซม.	
Thymol blue	1.2 - 2.8 แดง - เหลือง	0.1	20 % ethanol
Methyl yellow (Butter yellow)	2.9 - 4.0 แดง - เหลือง	0.1	90 % ethanol
Methyl orange	3.1 - 4.4 แดง - เหลือง	0.1	น้ำ
Bromphenol blue	3.0 - 4.6 เหลือง - น้ำเงิน	0.1	20 % ethanol
Bromcresol green	3.8 - 5.4 เหลือง - น้ำเงิน	0.1	20 % ethanol
Methyl red	4.2 - 6.2 แดง - เหลือง	0.1	60 % ethanol
Bromcresol purple	5.2-6.8 เหลือง - ม่วง	0.1	20 % ethanol
Bromthymol blue	6.0 - 7.6 เหลือง - น้ำเงิน	0.05 - 0.1	20 % ethanol
Natural red	6.8 - 8.4 เหลือง - แดง	0.1	60 % ethanol
Phenolphthalein	8.2 - 10.0 ไม่มีสี - แดง	0.1 - 1.0	60 % ethanol
Thymolphthalein	9.3 - 10.5 ไม่มีสี - น้ำเงิน	0.04	50 % ethanol
Alizarin yellow	10.1-12.0 เหลืองเป็นแดง	0.1	90 % ethanol