

สมดุลกรด-เบส (Acid-Base Equilibria)



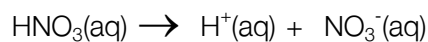
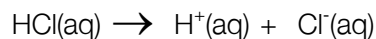
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

นิยามกรด-เบส

1) นิยามของอาร์เรเนียส

ในปี ค.ศ.1887 อาร์เรเนียส (Svante A. Arrhenius) นักเคมีชาวสวีเดนให้นิยามของกรด-เบส ดังนี้
กรด หมายถึง สารที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) เช่น HCl , H_2SO_4 และ HNO_3 ดังปฏิกิริยา



หมายเหตุ H^+ หรือ โปรตอน คือสปีชีส์ที่แสดงความเป็นกรด

เบส หมายถึง สารที่เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เช่น $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$ และ $Ba(OH)_2$ ดังปฏิกิริยา

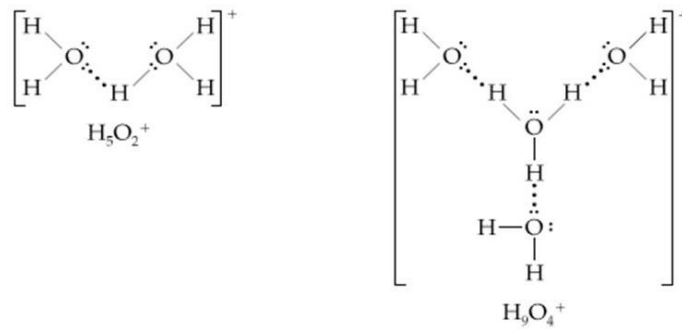


หมายเหตุ OH^- คือสปีชีส์ที่แสดงความเป็นเบส

นิยามของอาร์เรเนียสมีข้อจำกัด คือ

- 1) สารที่มีสมบัติเป็นกรดและเบส จะต้องละลายน้ำได้เท่านั้น ในความเป็นจริงปฏิกิริยาเคมีไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นในตัวทำละลายน้ำ
- 2) สารบางตัวไม่มีหมู่ OH เป็นองค์ประกอบในโมเลกุล แต่มีสมบัติเป็นเบส เช่น NH_3

สปีชีส์ที่แสดงความเป็นกรดของสารคือ H^+ หรือ โปรตอน ซึ่งในความเป็นจริง H^+ ไม่สามารถอยู่เป็นสปีชีส์อิสระในสารละลายน้ำ จึงรวมตัวกับ H_2O เป็น H_3O^+ เรียกว่า ไฮโดรเนียมไอออน ที่มีความเสถียรมากกว่า โดยทั่วไป H^+ จะมี H_2O ห้อมล้อม เรียกว่า ไฮเดรตไอออน (hydrate ion) โดยจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ห้อมล้อมมีประมาณ 4-6 โมเลกุล เช่น $H_5O_2^+$ และ $H_9O_4^+$ ดังภาพที่ 1.1 ดังนั้น ในการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติกรด-เบส สปีชีส์ที่ใช้แสดงความเป็นกรดของสารจะแสดงเป็น H^+ เพื่อให้ง่ายต่อการทำให้สมการสมดุลและการคำนวณค่า แต่มีบางส่วนที่แสดงเป็น H_3O^+ เพื่อแสดงสมการเคมีที่สมบูรณ์



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างไฮโดรเนียมไอออนชนิด H_3O_2^+ และ H_3O_4^+

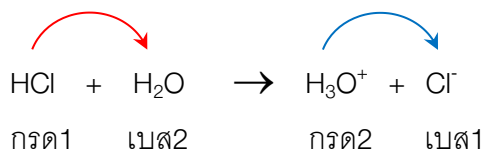
2) นิยามของเบรินสเตดและลาวรี

ในปี ค.ศ.1923 เบรินสเตด (Johannes Nicolaus Bronsted) นักเคมีชาวเดนมาร์ก และลาวรี (Thomas Martin Lowry) นักเคมีชาวอังกฤษ ได้ศึกษาเกี่ยวกับการให้และรับ H^+ ของสาร เพื่ออธิบายและจำแนกสมบัติกรด-เบสได้กว้างขึ้น ได้ให้นิยาม ดังนี้

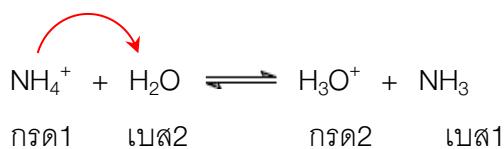
กรด หมายถึง สารที่ให้ H^+ แก่สารอื่น

เบส หมายถึง สารที่รับ H^+ จากสารอื่น

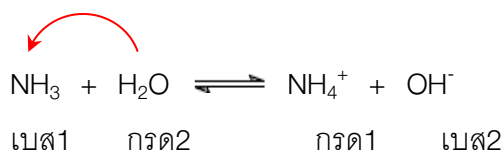
ในการพิจารณาสมบัติกรด-เบสตามนิยามเบรินสเตดและลาวรี จะต้องพิจารณาสองส่วนควบคู่กัน คือ สารที่เป็นกรดหรือเบส และสปีชีส์ที่มีการเปลี่ยนแปลงว่ามี H^+ เพิ่มขึ้น หรือลดลง เช่น



HCl เป็นกรด (ดูได้จากสปีชีส์ที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งจะเหลือเพียง Cl^- แสดงว่า HCl สูญเสีย H^+ ไป) ในขณะที่ H_2O จะเป็นเบส เนื่องจากรับ H^+ มาจาก HCl (ดูได้จากสปีชีส์ที่เปลี่ยนแปลงไปเป็น H_3O^+) และเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาย้อนกลับ H_3O^+ จะเป็นกรด และ Cl^- เป็นเบส



NH_4^+ เป็นสารที่ให้ H^+ ดังนั้น NH_4^+ จึงเป็นกรด ส่วน H_2O เป็นสารที่รับ H^+ ดังนั้น H_2O จึงเป็นเบส เมื่อเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ H_3O^+ เป็นกรด ส่วน NH_3 เป็นเบสซึ่งอธิบายได้เช่นเดียวกัน

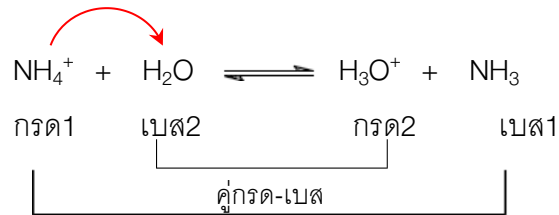


NH_3 เป็นเบสจะรับ H^+ จาก H_2O ซึ่งเป็นกรด แล้ว NH_3 กลายเป็น NH_4^+ ซึ่งเป็นกรดสำหรับปฏิกิริยาย้อนกลับ และ OH^- เป็นเบสสำหรับปฏิกิริยาย้อนกลับ

จากนิยามของเบรินสเตดและลาวรี จะเห็นว่าในปฏิกิริยาหนึ่งๆ จะมีตัวให้และตัวรับ H^+ เสมอ สารที่เป็นกรดเมื่อแตกตัวให้ H^+ แก่สารอื่นไป สปีชีส์ที่เหลือจะเป็นเบส (จะสามารถรับ H^+ ได้ในปฏิกิริยา

ย้อนกลับ) ส่วนสารที่เป็นเบสเมื่อรับ H^+ แล้วจะเปลี่ยนไปเป็นกรด (จะสามารถให้ H^+ ได้ในปฏิกิริยาย้อนกลับ) จึงเรียกกรดและเบสคู่ดังกล่าวว่า คู่กรด-เบส (conjugated acid-base)

จากปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเบสจะเห็นว่าในปฏิกิริยาหนึ่งๆ อาจจะมีคู่กรด-เบสได้ 2 คู่ด้วยกัน กล่าวคือ กรดเมื่อให้ H^+ แล้วจะได้สารที่เป็นคู่เบส (conjugated base) เช่น HCl เป็นกรดเมื่อให้ H^+ เหลือสปีชีส์เป็น Cl^- (เรียก Cl^- เป็นคู่เบสของกรด HCl)



ปฏิกิริยานี้เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาไปข้างหน้า NH_4^+ ทำหน้าที่เป็นกรด เพราะให้ H^+ แก่ H_2O แล้วสปีชีส์ที่เปลี่ยนแปลงได้เป็น NH_3 ในขณะที่ H_2O รับ H^+ จึงเป็นเบส (ดูได้จากแล้วสปีชีส์ที่เปลี่ยนแปลงได้เป็น H_3O^+) และเมื่อพิจารณาจากปฏิกิริยาย้อนกลับ สรุปได้ว่า H_3O^+ เป็นกรดเพราะให้ H^+ กับ NH_3 ซึ่งเป็นเบสแล้วได้ H_2O และ NH_4^+ ตามลำดับ

เรียก NH_4^+ ว่า คู่กรดของ NH_3 (เบส)

H_2O ว่า คู่เบสของ H_3O^+ (กรด)

NH_3 ว่า คู่เบสของ NH_4^+

H_3O^+ ว่า คู่กรดของ H_2O

จะเห็นได้ว่า คู่กรด-เบส นั้นจะมีจำนวน H^+ ต่างกัน 1 ตัว หรืออาจกล่าวได้ว่าจำนวน H^+ ของคู่กรดจะมากกว่า H^+ คู่เบสอยู่ 1 ตัวเสมอ

ตัวอย่าง 1.1 เขียนปฏิกิริยากรดแอสติก (CH_3COOH) แตกตัวในน้ำและบอกคู่กรด-เบส



คู่กรดของ H_2O คือ H_3O^+

คู่เบสของ CH_3COOH คือ CH_3COO^-

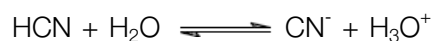
คู่กรดของ CH_3COO^- คือ CH_3COOH

คู่เบสของ H_3O^+ คือ H_2O

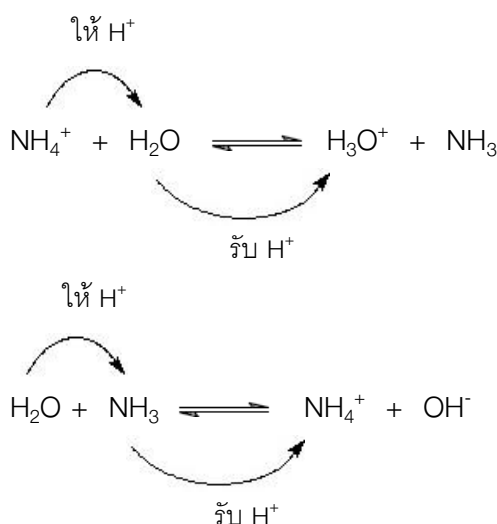
ตัวอย่าง 1.2 เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวของสารต่อไปนี้ให้สมบูรณ์



ตัวอย่าง 5.3 จากปฏิกิริยาต่อไปนี้ บอกคู่กรด-เบส

คู่กรดของ H_2O คือ H_3O^+ คู่เบสของ HCN คือ CN^- คู่กรดของ HCO_3^- คือ H_2CO_3 คู่เบสของ HCO_3^- คือ CO_3^{2-} คู่เบสของ HCOOH คือ HCOO^-

สารบางชนิดสามารถเป็นได้ทั้งกรดและเบส เรียกว่า สารแอมฟิโปรติก (amphiprotic) หรือแอมโฟเทอริก (amphoteric) เช่น H_2O , CH_3COOH และ NH_3 โดยสารแอมฟิโปรติกจะมีสมบัติเป็นกรดหรือเบส ขึ้นกับทำหน้าที่ให้หรือรับ H^+ ในปฏิกิริยานั้นๆ เช่น กรณีของ H_2O



ในปฏิกิริยาข้างต้น H_2O ทำหน้าที่เป็นกรดเมื่อทำปฏิกิริยากับ NH_3 เนื่องจากรับ H^+ ส่วนอีกปฏิกิริยา H_2O ทำหน้าที่เป็นเบสเมื่อทำปฏิกิริยากับ NH_4^+ เนื่องจากให้ H^+

นิยามกรด-เบสของเบรินสเตดและลาวรี จะอธิบายได้กว้างขวางกว่าของนิยามของอาร์รีเนียส แต่มีข้อจำกัดคือ สารที่ทำหน้าที่เป็นกรดได้นั้นจะต้องมี H เป็นองค์ประกอบในสูตรเคมี และต้องแตกตัวให้ H^+ แก่สารอื่นได้ด้วย ดังนั้นถ้าสารใดสารหนึ่งไม่สามารถให้ H^+ ได้จะไม่อาจจัดเป็นกรดตามนิยามของเบรินสเตดและลาวรี ซึ่งในความจริงแล้วยังมีสารบางชนิดที่ไม่มี H เป็นองค์ประกอบในสูตรเคมีหรือไม่แตกตัวให้ H^+ แก่สารอื่น แต่ยังคงมีสมบัติเป็นกรด

ตารางที่ 1.1 คู่กรด-คู่เบสและความแรงของคู่กรด-คู่เบส

คู่กรด		คู่เบส	
กรดเปอร์คลอริก	HClO_4	เปอร์คลอเรตไอออน	ClO_4^-
กรดไฮโดรไอโอดิก	HI	ไอโอไดด์ไอออน	I^-
กรดไฮโดรโบรมิก	HBr	โบรมได์ไอออน	Br^-
กรดไฮโดรคลอริก	HCl	คลอไรด์ไอออน	Cl^-
กรดไนตริก	HNO_3	ไนเตรตไอออน	NO_3^-
กรดซัลฟิวริก	H_2SO_4	ไฮโดรเจนซัลเฟตไอออน	HSO_4^-
ไฮโดรเนียมไอออน	H_3O^+	น้ำ	H_2O
ไฮโดรเจนซัลเฟตไอออน	HSO_4^-	ซัลเฟตไอออน	SO_4^{2-}
กรดไนตรัส	HNO_2	ไนตรัสไอออน	NO_2^-
กรดแอสติก	CH_3COOH	แอสเตตไอออน	CH_3COO^-
กรดคาร์บอนิก	H_2CO_3	ไบคาร์บอเนตไอออน	HCO_3^-
แอมโมเนียมไอออน	NH_4^+	แอมโมเนีย	NH_3
ไบคาร์บอเนตไอออน	HCO_3^-	คาร์บอเนตไอออน	CO_3^{2-}
น้ำ	H_2O	ไฮดรอกไซด์ไอออน	OH^-
เมทานอล	CH_3OH	เมทอกไซด์ไอออน	CH_3O^-
แอมโมเนีย	NH_3	เอไมด์ไอออน	NH_2^-

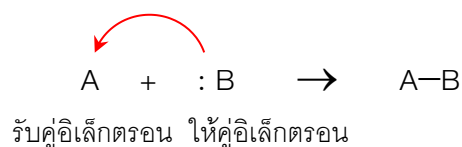
3) นิยามของลิวอิส

ในปี ค.ศ.1938 ลิวอิส (Gilbert Newton Lewis) นักเคมีชาวอเมริกันได้ให้นิยามเกี่ยวกับกรด-เบสที่เกี่ยวข้องกับการให้และรับคู่อิเล็กตรอนระหว่างสารที่เป็นกรดและเบส คือ

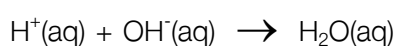
กรด หมายถึง สารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากสารอื่น เรียกว่า กรดลิวอิส (Lewis acid)

เบส หมายถึง สารที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนแก่สารอื่น เรียกว่า เบสลิวอิส (Lewis base)

คู่อิเล็กตรอน หมายถึง เวเลนซ์อิเล็กตรอนสองตัวที่ไม่ได้ใช้ในการสร้างพันธะ หรือที่เรียกว่า อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างกรดลิวอิสและเบสลิวอิส ตามนิยามของลิวอิสเป็นพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent bond) เช่น สาร B มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลืออย่างน้อยหนึ่งคู่ ในขณะที่ A มีออร์บิทัลว่างที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้

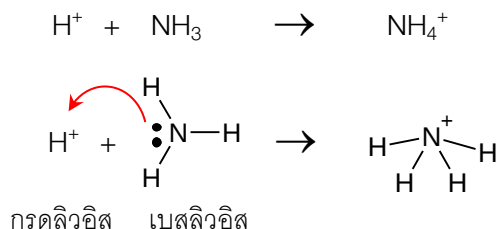


ตัวอย่างปฏิกิริยากรด-เบส ตามนิยามของลิวอิส คือ ปฏิกิริยาระหว่าง H^+ กับ OH^-

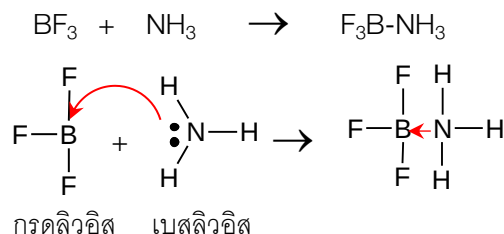


ตามนิยามของลิวอิส OH^- เป็นเบส เรียกว่า เบสลิวอิส เพราะทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอนแก่ H^+ ดังนั้น H^+ จึงเป็นกรด เรียกว่า กรดลิวอิส เพราะเป็นตัวรับคู่อิเล็กตรอน

ตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่าง NH_3 กับ H^+



ตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่าง BF_3 และ NH_3



ในทั้งสองกรณีนี้ NH_3 เป็นเบสลิวอิส เพราะให้คู่อิเล็กตรอนกับ H^+ และ BF_3 ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ ดังนั้น H^+ และ BF_3 จึงเป็นกรดลิวอิส เพราะสามารถรับคู่อิเล็กตรอนจาก NH_3

การแตกตัวของกรด-เบส

การแตกตัวของกรด-เบส คือความสามารถในการแตกตัวให้สปีชีส์ที่แสดงความเป็นกรดหรือเบสในตัวทำละลายหนึ่ง ๆ ในหน่วยเรียนนี้จะอธิบายเฉพาะการแตกตัวของกรด-เบสในตัวทำละลายน้ำ (aqueous solvent) เท่านั้น

การแตกตัวของกรด-เบสขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 ประการ คือ

- 1) ชนิดของกรดหรือเบส
- 2) อิทธิพลของตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ ตัวทำละลายน้ำ (aqueous solvent) และ ตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ (non-aqueous solvent)

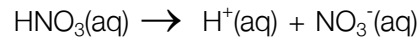
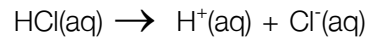
จากนิยามของอาร์เรเนียส กรดแก่จะสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้มากกว่ากรดอ่อน และเบสแก่จะสามารถแตกตัวให้ OH^- ได้มากกว่าเบสอ่อน

ในกรณีที่เป็นกรดแก่หรือเบสแก่ การแตกตัวเป็นไอออน (H^+ หรือ OH^-) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

ในกรณีที่เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน การแตกตัวเป็นไอออน (H^+ หรือ OH^-) เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ ดังนั้น ณ ภาวะสมดุล จะมีทั้งสปีชีส์ H^+ หรือ OH^- ที่แตกตัวไป และยังคงกรดอ่อน หรือเบสอ่อนที่แตกตัวไม่หมด การแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนจึงสามารถแสดงได้ด้วยค่าคงที่สมดุลการแตกตัว

1) การแตกตัวของกรดแก่-เบสแก่

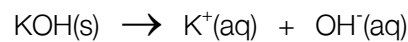
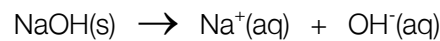
กรดแก่ (strong acid) หมายถึง กรดที่สามารถแตกตัวเป็น H^+ ได้อย่างสมบูรณ์ (100%) ซึ่งกรดแก่จะแตกตัวให้ H^+ ได้ทั้งหมด ดังนั้น ความเข้มข้นของ H^+ ที่เกิดจากการแตกตัวจะเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดแก่ นั้น เช่น



$$\text{ดังนั้น } [H^+]_{\text{แตกตัว}} = [HCl]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$[H^+]_{\text{แตกตัว}} = [HNO_3]_{\text{เริ่มต้น}}$$

เบสแก่ (strong base) หมายถึง เบสที่สามารถแตกตัวเป็น OH^- ได้อย่างสมบูรณ์ (100%) ซึ่งเบสแก่ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- ได้ทั้งหมด ดังนั้น ความเข้มข้นของ OH^- ที่เกิดจากการแตกตัวจะเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นของเบสแก่ นั้น เช่น

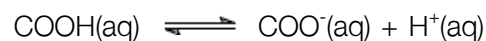
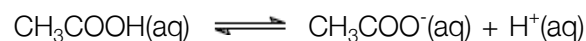


$$\text{ดังนั้น } [OH^-]_{\text{แตกตัว}} = [NaOH]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$[OH^-]_{\text{แตกตัว}} = [KOH]_{\text{เริ่มต้น}}$$

2) การแตกตัวของกรดอ่อน-เบสอ่อน

กรดอ่อน (weak acid) หมายถึง กรดที่แตกตัวเป็น H^+ ได้ไม่สมบูรณ์ ($<100\%$) ซึ่งกรดอ่อนจะแตกตัวให้ H^+ ได้ไม่ทั้งหมด และในระบบยังมีกรดอ่อนนั้นอยู่ด้วย ดังนั้น ความเข้มข้นของ H^+ ที่เกิดจากการแตกตัวของกรดอ่อนจึงน้อยกว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดนั้น เช่น



$$\text{ดังนั้น } [H^+]_{\text{แตกตัว}} < [CH_3COOH]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$[H^+]_{\text{แตกตัว}} < [COOH]_{\text{เริ่มต้น}}$$

เบสอ่อน (weak base) หมายถึง เบสที่แตกตัวเป็น OH^- ได้ไม่สมบูรณ์ ($<100\%$) ซึ่งเบสอ่อนจะแตกตัวให้ OH^- ได้ไม่ทั้งหมด และในระบบยังมีเบสอ่อนนั้นอยู่ด้วย ดังนั้น ความเข้มข้นของ OH^- ที่เกิดจากการแตกตัวของเบสอ่อนจึงน้อยกว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของเบสนั้น เช่น



$$\text{ดังนั้น } [OH^-]_{\text{แตกตัว}} < [NH_3]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$[OH^-]_{\text{แตกตัว}} < [NH_2]_{\text{เริ่มต้น}}$$

การบอกปริมาณ $[H^+]$ และ $[OH^-]$ ที่เกิดจากการแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อนนิยมบอกเป็นร้อยละเรียกว่า ร้อยละการแตกตัว ดังนี้

$$\text{ร้อยละการแตกตัวของกรด} = \frac{\text{ความเข้มข้นของ } H^+ \text{ ที่แตกตัว}}{\text{ความเข้มข้นของกรดทั้งหมด}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการแตกตัวของเบส} = \frac{\text{ความเข้มข้นของ } OH^- \text{ ที่แตกตัว}}{\text{ความเข้มข้นของเบสทั้งหมด}} \times 100$$

การคำนวณร้อยละการแตกตัวของกรดหรือเบสได้นั้นจะต้องรู้ความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- ที่แตกตัว ณ ภาวะสมดุล ในการคำนวณหาความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุล ทำได้โดยเขียนภาวะ 3 ภาวะคือ ภาวะเริ่มต้น ภาวะเปลี่ยนแปลง และภาวะสมดุล

ตัวอย่าง 1.4 กรด HA มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 2.50 mol/L พบว่าที่ภาวะสมดุล มีความเข้มข้นของ H^+ ที่แตกตัวได้เท่ากับ 6.4×10^{-3} mol/L จงคำนวณร้อยละการแตกตัว

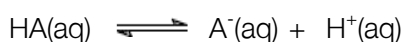
$$\% \text{การแตกตัวของ HA} = \frac{6.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{2.50 \text{ mol/L}} \times 100 = 0.26\%$$

ดังนั้น กรด HA มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 2.50 mol/L แตกตัวให้ H^+ ได้เพียงร้อยละ 0.26

ค่าคงที่การแตกตัวกรด-เบส

ปริมาณการแตกตัวของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนพิจารณาได้โดยใช้ค่าคงที่สมดุลที่เรียกว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อน (weak acid dissociation constant, K_a) และค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อน (weak base dissociation constant, K_b)

กรณีของกรดอ่อน สมมติให้ HA เป็นกรดอ่อน ดังนั้น ปฏิริยาการแตกตัวของกรดอ่อน คือ



$$\text{ค่าคงที่สมดุล} \quad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad \text{.....(1.1)}$$

เมื่อ K_a = ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อน

กรณีของเบสอ่อน สมมติให้ B^- เป็นเบสอ่อน ปฏิริยาการแตกตัวของเบสอ่อน คือ



$$\text{ค่าคงที่สมดุล} \quad K_b = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} \quad \text{.....(1.2)}$$

เมื่อ K_b = ค่าคงที่ของการแตกตัวของเบสอ่อน

ค่า K_a และ K_b บอกให้ทราบว่ากรดอ่อนหรือเบสอ่อนนั้นแตกตัวได้มากน้อยเพียงใด ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ ค่า K_a และ K_b ของกรดอ่อนและเบสอ่อนบางชนิด แสดงดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ค่า K_a และ K_b ของกรด-เบส บางชนิด

กรด	สูตรเคมี	K_a	เบส	สูตรเคมี	K_b
แอสติก	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	แอมโมเนีย	NH_3	1.8×10^{-5}
ไฮโดรไซยานิก	HCN	4.9×10^{-10}	คาร์บอเนตไอออน	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
ไฮโดรฟลูออริก	HF	7.2×10^{-4}	ไซยาไนด์ไอออน	CN^-	2.5×10^{-5}
ฟอร์มิก	COOH	1.8×10^{-4}	ไนไตรต์ไอออน	NO_2^-	2.2×10^{-11}
เบนโซอิก	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.5×10^{-5}	เอไมด์ไอออน	NH_2^-	สูงมาก
เปอร์คลอริก	HClO_4	สูงมาก	ไนเตรตไอออน	NO_3^-	ต่ำมาก ๆ
ไฮโดรคลอริก	HCl	สูงมาก	ซัลไฟด์ไอออน	S^{2-}	1.0×10^{-5}
คาร์บอนิก	H_2CO_3	4.2×10^{-7}	ซัลเฟตไอออน	SO_4^{2-}	8.3×10^{-13}
ไนตริก	HNO_2	4.5×10^{-4}	ฟลูออไรด์ไอออน	F^-	1.4×10^{-11}
ซัลฟิวริก	H_2SO_4	สูงมาก	ยูเรีย	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$	1.5×10^{-14}

หลักในการพิจารณาความแรงของกรด-เบส จากค่า K_a และ K_b

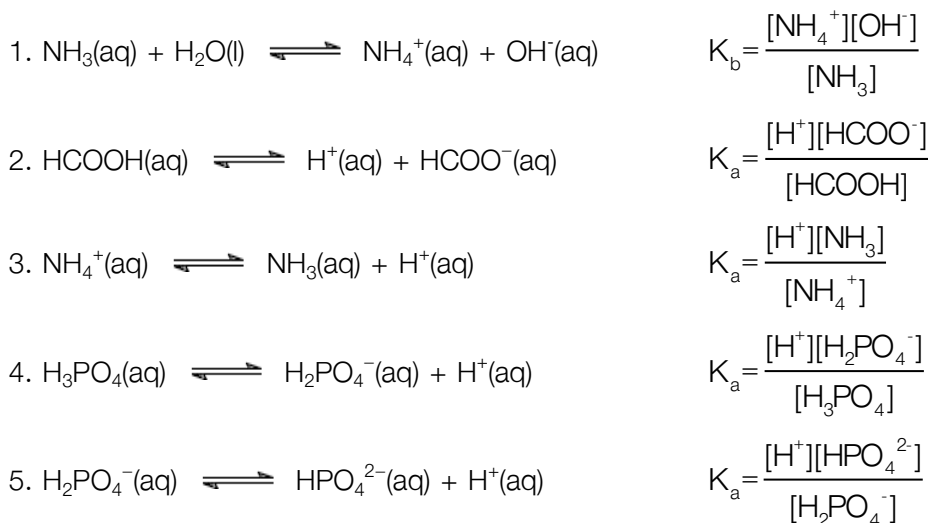
1) กรดอ่อนที่มีค่า K_a สูงกว่าจะแตกตัวได้มากกว่า และจะมีความแรงมากกว่ากรดอ่อนที่มีค่า K_a ต่ำกว่า เช่น CH_3COOH มีค่า $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ จะมีความแรงมากกว่า H_2CO_3 ที่มีค่า $K_a = 4.2 \times 10^{-7}$ หมายความว่า CH_3COOH จะแตกตัวได้มากกว่า H_2CO_3 ณ สภาวะเดียวกัน

2) เบสอ่อนที่มีค่า K_b สูงกว่าจะแตกตัวได้มากกว่า และจะมีความแรงมากกว่าเบสอ่อนที่มีค่า K_b ต่ำกว่า เช่น NH_3 มีค่า $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ จะมีความแรงมากกว่ายูเรีย $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$ ที่มีค่า $K_b = 1.5 \times 10^{-14}$

3) กรดอ่อนต่างชนิดกันที่มีความเข้มข้นเท่ากัน กรดอ่อนที่มีร้อยละการแตกตัวสูงกว่าจะมีความแรงมากกว่า ส่วนกรณีเบสอ่อนเป็นทำนองเดียวกัน

4) กรดอ่อนต่างชนิดกันที่มีความเข้มข้นต่างกัน และมีร้อยละการแตกตัวเท่ากัน กรดอ่อนที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจะมีความแรงมากกว่า ส่วนกรณีเบสอ่อนเป็นทำนองเดียวกัน

ตัวอย่าง 1.5 เขียนสมการค่าคงที่สมดุลของกรด-เบส



การคำนวณจำนวนโมลของ H^+ หรือ OH^- ที่แตกตัวจากค่า K_a หรือ K_b ทำได้โดยการเขียนภาวะ 3 ภาวะคือ ภาวะเริ่มต้น ภาวะเปลี่ยนแปลง และภาวะสมดุล ดังนี้

1) การคำนวณจำนวนโมลของ H^+ ของกรดอ่อน ในกรณีนี้จะยกตัวอย่างการหาความเข้มข้นของ H^+ จากการแตกตัวของ CH_3COOH โดยสมมติความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_a mol/L

	$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$		
[] เริ่มต้น	C_a	0	0
[] เปลี่ยนแปลง	$-x$	$+x$	$+x$
[] สมดุล	$C_a - x$	x	x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x}$$

วิธีการประมาณค่า โดยสมมติให้ $x < C_a$ มากๆ (เทอม x ที่เป็นตัวส่วน สามารถตัดทิ้งได้) จะได้

$$K_a = \frac{x^2}{C_a} \quad \text{.....(1.3)}$$

$$x = \sqrt{K_a C_a} \quad \text{.....(1.4)}$$

ตัวแปร x ในภาวะสมดุล ก็คือ $[H^+]$

$$\text{ดังนั้น } [H^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad \text{.....(1.5)}$$

2) การคำนวณจำนวนโมลของ OH^- ของเบสอ่อน ในกรณีนี้จะยกตัวอย่างการหาความเข้มข้นของ OH^- จากการแตกตัวของ NH_3 โดยสมมติความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ C_b mol/L

	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq)$		
[] เริ่มต้น	C_b	0	0
[] เปลี่ยนแปลง	$-x$	$+x$	$+x$
[] สมดุล	$C_b - x$	x	x

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}$$

วิธีการประมาณค่า โดยสมมติให้ $x < C_b$ มากๆ (เทอม x ที่เป็นตัวส่วนสามารถตัดทิ้งได้) สมการจะได้

$$K_b = \frac{x^2}{C_b} \quad \text{.....(1.6)}$$

$$x = \sqrt{K_b C_b} \quad \text{.....(1.7)}$$

ตัวแปร x ในภาวะสมดุล ก็คือ $[\text{OH}^-]$

$$\text{ดังนั้น} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad \text{.....(1.8)}$$

หมายเหตุ การคำนวณโดยสมมติให้ความเข้มข้นของกรดหรือเบสที่แตกตัวน้อยกว่าความเข้มข้นเริ่มต้นมากๆ เรียกว่า วิธีการประมาณค่า ดังนั้น การคำนวณ $[\text{H}^+]$ และ $[\text{OH}^-]$ ที่ของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนสามารถใช้สูตรในสมการ (1.5) และ (1.8) โดยวิธีการประมาณค่าจะลดขั้นตอนการคำนวณลงและยังคงให้ผลลัพธ์ที่แตกต่างจากค่าที่แท้จริงเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ถ้า C_a/K_a หรือ C_b/K_b น้อยกว่า 1000 เท่า วิธีการประมาณค่าไม่สามารถใช้ได้ในการคำนวณ เพราะจะทำให้คำตอบที่ได้แตกต่างผลลัพธ์ที่แท้จริงมาก ดังนั้นจะต้องใช้วิธีคำนวณกำลัง

ตัวอย่าง 1.6 จงหาค่าความเข้มข้นของ H^+ จาก HCN เข้มข้น 2.5 mol/L ($K_a = 6.4 \times 10^{-10}$)

วิธีคิด ปฏิกริยา $\text{HCN(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$

$$\text{จากสมการ (1.5)} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(6.4 \times 10^{-10})(2.50)} = 4.0 \times 10^{-5}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของ H_3O^+ ที่แตกตัวเท่ากับ 4.0×10^{-5} mol/L

ตัวอย่าง 1.7 จงหาค่าความเข้มข้นของ OH^- จาก NH_3 เข้มข้น 2.5 mol/L ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

วิธีคิด ปฏิกริยา $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$\text{จากสมการ (1.8)} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(2.50)} = 6.7 \times 10^{-3}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของ OH^- ที่แตกตัวเท่ากับ 6.7×10^{-3} mol/L

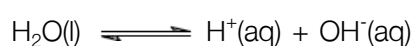
การแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ

น้ำบริสุทธิ์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้เอง เป็นได้ทั้งกรดและเบส ซึ่งปรากฏการณ์ที่น้ำแตกตัวได้เองเรียกว่า autoprotolysis หรือ self-ionization และค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ (autoionization of water) เขียนด้วย K_w

ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ คือ



หรือ





ค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ เขียนได้เป็น

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{.....(1.9)}$$

ที่อุณหภูมิ 25°C

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{.....(1.10)}$$

ดังนั้น $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{.....(1.11)}$

เนื่องจากน้ำบริสุทธิ์เป็นกลาง ($[H^+] = [OH^-]$) สมการ (1.11) เมื่อสมมติให้ $[OH^-] = [H^+]$ เขียนได้เป็น

$$[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{.....(1.12)}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \quad \text{.....(1.13)}$$

จากสมการ (1.13) สรุปได้ว่า

สารละลายกรด $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

สารละลายที่เป็นกลาง $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

สารละลายเบส $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

จากความสัมพันธ์ของค่า K_w สามารถคำนวณ $[H^+]$ หรือ $[OH^-]$ ได้ ถ้ารู้ค่าใดค่าหนึ่ง ดังนี้

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{.....(1.14)}$$

และ $[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} \quad \text{.....(1.15)}$

การแตกตัวของกรดโพลีโปรติก

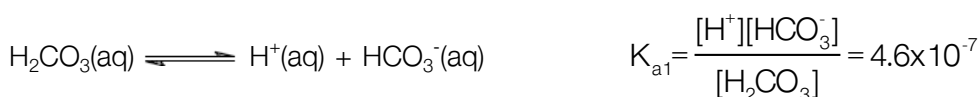
กรดโพลีโปรติก (polyprotic acid) หรือกรดหลายโปรตอน คือกรดบางชนิดที่ในหนึ่งโมเลกุลสามารถแตกตัวให้ H^+ ได้มากกว่าหนึ่งตัว กรดโพลีโปรติกที่พบบ่อย ประกอบด้วย

1) กรดสองโปรตอน (diprotic acid) คือกรดที่แตกตัวให้ H^+ ได้สองครั้ง เช่น H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 และ H_2S

2) กรดสามโปรตอน (triprotic acid) คือกรดที่แตกตัวให้ H^+ ได้สามครั้ง เช่น H_3PO_4

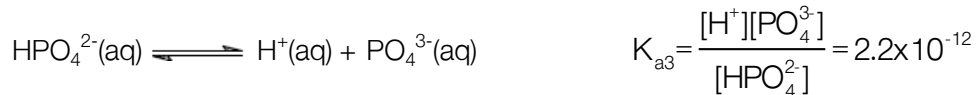
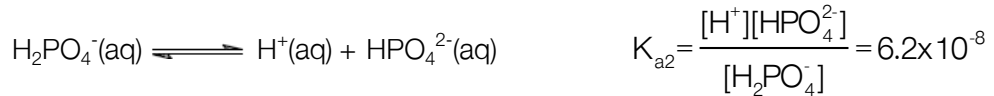
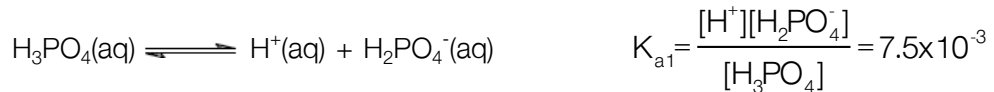
การแตกตัวของกรดโพลีโปรติกเกิดขึ้นทีละขั้น แต่ละขั้นจะแตกตัวให้ H^+ ขึ้นละหนึ่งตัว ดังนั้น กรดโพลีโปรติกจึงมีค่า K_a ได้มากกว่าหนึ่งค่า มักแทนด้วย K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} สำหรับการแตกตัวขั้นที่หนึ่ง ขั้นที่สองและขั้นที่สาม ตามลำดับ

เช่น H_2CO_3 มีการแตกตัว 2 ขั้น คือ





เช่น H_3PO_4 มีการแตกตัว 3 ขั้น คือ



ข้อสังเกต ในการแตกตัวของกรดโพลีโปรติกในขั้นที่สองจะมีค่าคงที่การแตกตัว (K_{a2}) น้อยกว่าการแตกตัวในขั้นแรกเสมอ ทั้งนี้เพราะในขั้นที่สอง H^+ จะต้องแยกจากไอออนที่มีประจุลบย่อมต้องมีแรงดึงดูดระหว่างไอออนทั้งสอง ถ้าคิดโดยประมาณอาจกล่าวได้ว่า H^+ ทั้งหมดในสารละลายมาจากการแตกตัวในขั้นแรก ค่าคงที่ของการแตกตัวแต่ละขั้นของกรดโพลีโปรติก แสดงดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 การแตกตัวของกรดโพลีโปรติกบางชนิดที่ 25°C

กรด	สูตรเคมี	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
แอสคอร์บิก	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
คาร์บอนิก	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
ซิตริก	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
ออกซาลิก	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
ฟอสฟอริก	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	
ซัลฟิวรัส	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	4.2×10^{-13}
ซัลฟิวริก	H_2SO_4	มาก	1.2×10^{-2}	
ทาร์ทาริก	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

ตัวอย่าง 1.8 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H^+ ในสารละลาย CH_3COOH เข้มข้น 0.10 mol/L และคำนวณหาร้อยละการแตกตัวของกรด CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

วิธีคิด คำนวณหา $[\text{H}^+]$ โดยพิจารณาจากค่าคงที่สมดุลของกรดอ่อน

CH_3COOH 0.10 mol/L สมมติให้แตกตัวเป็น H^+ เท่ากับ x mol/L



[] เริ่มต้น 0.10 0 0

[] เปลี่ยนแปลง -x +x +x

[] ที่สมดุล 0.10-x x x

ค่าคงที่สมดุลคือ $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

$$\text{แทนค่า} \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.10 - x)}$$

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-5})(0.10 - x)$$

รูปสมการที่ได้จะเป็นสมการกำลังสอง (quadratic equation) เขียนได้เป็น

$$x^2 + (1.8 \times 10^{-5})x - (1.8 \times 10^{-6}) = 0$$

จากการแก้สมการกำลังสอง เพื่อหาตัวแปร x ในสมการกำลังสองต้องใช้สูตร คือ

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{.....(1.16)}$$

$$x = \frac{-(1.8 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 + 4(1.8 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$x = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ตัวแปร x คือ $[H^+]$

$$\text{ดังนั้น} \quad [H^+] = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{ร้อยละการแตกตัวของกรด} = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 = 1.34\%$$

หมายเหตุ การคำนวณโดยการแก้สมการกำลังสองค่อนข้างยุ่งยากมาก เพื่อให้การคำนวณสะดวกและรวดเร็วขึ้น โดยยังคงได้ตัวเลขคำตอบที่ไม่แตกต่างจากคำตอบที่แท้จริงอย่างมีนัยสำคัญ การคำนวณโดยวิธีประมาณค่าโดยถือว่ากรดที่แตกตัวไปได้น้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น ดังนั้น ตัวแปร x มีค่าน้อยมาก ๆ จนทำให้เทอม $0.10 - x$ ที่ภาวะสมดุลมีค่าไม่ต่างจากความเข้มข้นเริ่มต้น (0.10 mol/L) มากนัก ดังนั้นจึงสมมติให้ x น้อยกว่า 0.10 มาก ๆ ซึ่งจะเขียนค่าคงที่สมดุลใหม่ได้เป็น

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.10)}$$

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-5})(0.10)$$

$$x = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ซึ่งจะเห็นว่าค่า x หรือ $[H^+]$ ที่ได้โดยวิธีการประมาณค่า มีค่าใกล้เคียงกันมากกับค่าที่ได้จากการแก้สมการกำลังสอง ที่ได้ $x = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

อย่างไรก็ตาม การคำนวณโดยวิธีประมาณค่าอาจต้องพิจารณาอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด (C_a) หรือเบส (C_b) กับค่า K_a หรือ K_b ตามลำดับ โดยถ้า $C_a/K_a > 1000$ เท่า หรือ $C_b/K_b > 1000$ เท่า จึงสามารถคำนวณโดยวิธีประมาณค่าได้ (คือ x ที่บวกอยู่หรือลบอยู่ตัดทิ้งได้) แต่ถ้า $C_a/K_a < 1000$ เท่า หรือ $C_b/K_b < 1000$ เท่า การคำนวณหา $[H^+]$ หรือ OH^- ไม่อาจใช้วิธีประมาณค่าได้ จำเป็นต้องแก้สมการกำลังสองโดยอาศัยสมการ (1.16)

ตัวอย่าง 1.9 จงหา $[H^+]$ ของ $COOH$ เข้มข้น 0.0010 mol/L ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)

วิธีคิด

	$COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + COO^-(aq)$
[] เริ่มต้น	0.0010 0 0
[] เปลี่ยนแปลง	-x +x +x
[] ที่สมดุล	0.0010-x x x

สมการค่าคงที่สมดุล $K_a = \frac{[H^+][COO^-]}{[COOH]}$

แทนค่า $1.8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{(0.0010 - x)}$

เนื่องจาก $C_a/K_a < 1000$ เท่า จึงคิดค่าโดยวิธีประมาณค่าไม่ได้ ดังนั้นต้องคิดหาค่า x โดยการใช้การแก้สมการกำลังสอง จากสมการกำลังสอง

$$x^2 + (1.8 \times 10^{-4})x - 1.8 \times 10^{-7} = 0$$

จากสมการกำลังสอง

$$x = \frac{- (1.8 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(1.8 \times 10^{-4})^2 + 4(1.8 \times 10^{-7})}}{2}$$

$$x = 3.25 \times 10^{-3}$$

จากตัวแปร x คือ $[H^+]$

ดังนั้น $[H^+] = 3.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

จากตัวอย่าง 1.9 สมมติการคำนวณโดยใช้วิธีประมาณค่า โดยสมมติให้ x น้อยกว่า 0.0010 มากๆ จะได้เป็น

$$1.8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{(0.0010)}$$

$$x = 4.24 \times 10^{-4}$$

จะเห็นได้ว่า $[H^+]$ ที่ได้จากวิธีประมาณค่าและการแก้สมการกำลังสองแตกต่างกันประมาณ 10 เท่า

ตัวอย่าง 1.10 จงคำนวณร้อยละการแตกตัวและค่าคงที่สมดุล (K_b) ของสารละลาย NH_3 0.10 mol/L แตกตัวให้ NH_4^+ และ OH^- อย่างละ $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

วิธีคิด

$$\text{ร้อยละการแตกตัวของเบส} = \frac{[OH^-]_{\text{ที่แตกตัว}}}{[NH_3]} \times 100$$

$$= \frac{1.5 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 = 1.5\%$$

ดังนั้น NH_3 0.10 mol/L สามารถแตกตัวได้เพียงร้อยละ 1.5

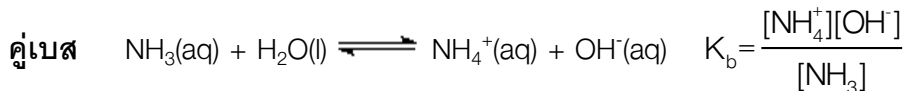
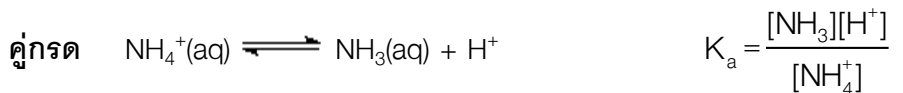
ปฏิกิริยาการแตกตัว	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$		
[] เริ่มต้น	0.10	0	0
[] เปลี่ยนแปลง	-1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
[] ที่สมดุล	$0.10 - (1.5 \times 10^{-3})$	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}

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

$$K_b = \frac{(1.5 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-3})}{0.10 - (1.5 \times 10^{-3})} = 2.28 \times 10^{-5}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า K_a , K_b และ K_w

พิจารณาคู่กรด-เบส $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$



$$K_a K_b = \left(\frac{[\cancel{\text{NH}_3}][\text{H}^+]}{[\cancel{\text{NH}_4^+}]} \right) \left(\frac{[\cancel{\text{NH}_4^+}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{NH}_3}]} \right) \quad \text{.....(1.17)}$$

$$K_a K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{.....(1.18)}$$

จาก $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

ดังนั้น $K_w = K_a K_b \quad \text{.....(1.19)}$

ตัวอย่าง 1.11 ค่า K_a ของ CH_3COOH เท่ากับ 1.8×10^{-5} จงหาค่า K_b ของคู่เบส CH_3COO^-

วิธีคิด จากสมการ (1.19) $K_w = K_a K_b$

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.55 \times 10^{-10}$$

ดังนั้น ค่า K_b ของคู่เบส CH_3COO^- เท่ากับ 5.55×10^{-10}

ค่า pH

ความเข้มข้นของ H^+ และ OH^- ซึ่งเป็นสปีชีส์บอกถึงความเป็นกรดหรือเบสในสารละลายมีระดับความเข้มข้นที่ต่ำจึงนิยมเขียนอยู่รูปของเลขยกกำลังที่ติดเครื่องหมายลบ เช่น 0.000010 mol/L เขียนเป็น $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ เป็นต้น

ตัวอย่างสารละลาย 0.10 mol/L HCl จะมีความเข้มข้นของ H^+ เท่ากับ $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ และความเข้มข้นของ OH^- อยู่เท่ากับ $1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ หรือในสารละลาย 0.10 mol/L NaOH จะมี $[\text{H}^+]$ เท่ากับ $1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ เพื่อความสะดวกจึงใช้ค่า pH แทนตัวเลขความเข้มข้นของ H^+ โดยให้คำจำกัดความ

ของ pH ว่าเป็นฟังก์ชันลอการิทึม (logarithmic function) ของ $[H^+]$ และเพื่อให้ค่าที่ได้เป็นค่าบวกตลอด มาตราวัด จึงกำหนดให้ pH เป็นค่า $-\log$

ในปี ค.ศ.1909 ซอเรนเซน (Soren Peter Lauritz Sorensen) ได้เสนอวิธีการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ H^+ และ OH^- โดยวิธี p-function เป็น pH และ pOH ตามลำดับ ดังนี้

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{.....(1.20)}$$

และ $pOH = -\log[OH^-] \quad \text{.....(1.21)}$

สารละลายกรด $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ จะมีค่า pH < 7

สารละลายที่เป็นกลาง $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ จะมีค่า pH = 7

สารละลายเบส $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ จะมีค่า pH > 7

ในทำนองเดียวกับ pH สามารถทำ p-function กับค่า K_a และ K_b ก็ได้

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{.....(1.22)}$$

$$pK_b = -\log K_b \quad \text{.....(1.23)}$$

และเมื่อทำ p-function กับค่า K_w จะเขียนได้เป็น

$$pK_w = -\log K_w = 14 \quad \text{.....(1.24)}$$

จาก $K_w = [H^+][OH^-]$

เมื่อทำ $-\log$ ทั้งสองข้าง จะได้

$$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-] \quad \text{.....(1.25)}$$

$$pK_w = pH + pOH \quad \text{.....(1.26)}$$

ดังนั้น

$$pH + pOH = 14 \quad \text{.....(1.27)}$$

จากสมการ (1.20) และ (1.21) สามารถคำนวณ $[H^+]$ และ $[OH^-]$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{.....(1.28)}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \text{.....(1.29)}$$

ตัวอย่าง 1.12 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.0020 mol/L

วิธีคิด HCl เป็นกรดแก่ ดังนั้น $[H^+] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ &= -\log 2.0 \times 10^{-3} \\ &= 3 - \log 2.0 = 2.7 \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 1.13 จงคำนวณหา pH ของสารละลาย NaOH เข้มข้น $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

วิธีคิด เนื่องจาก NaOH เป็นเบสแก่ ดังนั้น $[OH^-] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ NaOH

$$\begin{aligned} pOH &= -\log 5.0 \times 10^{-4} = 3.30 \\ pH &= 14 - pOH = 10.7 \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 1.14 จงคำนวณหาเข้มข้นของ H^+ และ OH^- ในสารละลายที่มี $pH=4.4$

วิธีคิด

$$pH = -\log[H^+] = 4.4$$

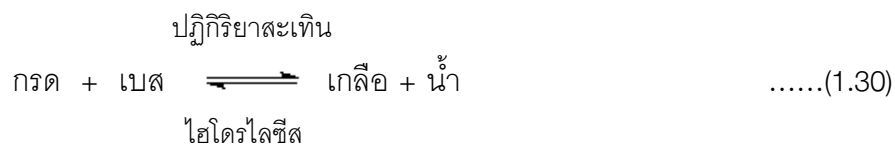
$$[H^+] = 10^{-4.4} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{จาก } K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-5}} \\ &= 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

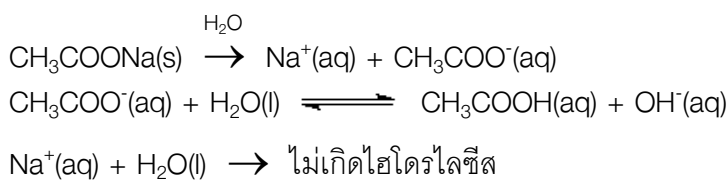
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) คือปฏิกิริยาระหว่างเกลือกับน้ำ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจัดเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาสะเทิน

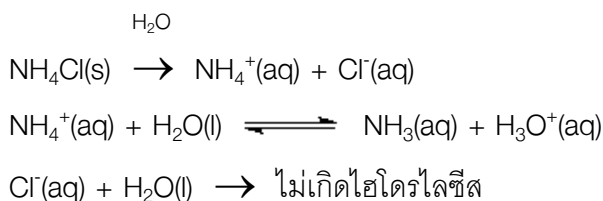


ไฮโดรไลซิสของเกลือ ทำให้สารละลายของเกลือนั้นมีสมบัติเป็นกรดอ่อนหรือเป็นเบสอ่อน เพราะไอออนบวกหรือไอออนลบที่แตกตัวออกจากเกลือ เมื่อเป็นสารละลายไปทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วสามารถให้ H^+ หรือ OH^- ได้ สมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายเกลือ จึงขึ้นอยู่กับไอออนบวกและไอออนลบในสารละลายทำปฏิกิริยาน้ำ ดังนั้น ค่า pH ของเกลือนั้นขึ้นอยู่กับ การแตกตัวให้ H^+ หรือ OH^-

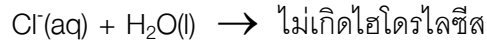
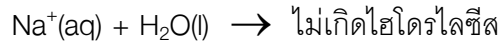
เมื่อนำเกลือ CH_3COONa (เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนกับเบสแก่) ไปละลายน้ำ เกลือ CH_3COONa จะแตกตัวให้ Na^+ และ CH_3COO^- จากนั้น CH_3COO^- สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำต่อ เกิดเป็น OH^- ขึ้น ทำให้สารละลายที่ได้มีสมบัติเป็นเบส ส่วน Na^+ ไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



เมื่อนำเกลือ NH_4Cl (เกลือที่เกิดจากกรดแก่กับเบสอ่อน) มาละลายน้ำ เกลือ NH_4Cl จะแตกตัวเป็น NH_4^+ และ Cl^- พบว่า NH_4^+ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเกิด H_3O^+ ขึ้น ทำให้สารละลายที่ได้มีสภาพเป็นกรด ส่วน Cl^- ไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



เมื่อนำเกลือ NaCl (เกลือที่เกิดจากการดักกับเบสแก่) มาละลายน้ำ เกลือ NaCl จะแตกตัวได้ Na^+ และ Cl^- เกิดขึ้น ทั้ง Na^+ และ Cl^- ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส สารละลายที่ได้มีสภาพเป็นกลาง เนื่องจากการแตกตัวเป็นไอออนของน้ำเท่านั้น

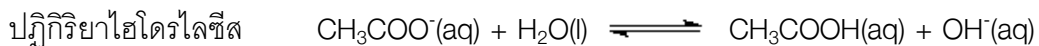


จากตัวอย่างของเกลือ CH_3COONa , NH_4Cl และ NaCl สามารถสรุปค่า pH ที่จุดสมมูลได้ว่า

- 1) เกลือที่ได้จากการดัก-เบสแก่ นำไปละลายน้ำจะได้สารละลายที่เป็นกลาง (ไม่เกิดไฮโดรไลซิส)
- 2) เกลือที่ได้จากการดัก-เบสอ่อน นำไปละลายน้ำจะได้สารละลายที่เป็นกรด
- 3) เกลือที่ได้จากการดัก-เบสแก่ นำไปละลายน้ำจะได้สารละลายที่เป็นเบส
- 4) เกลือที่ได้จากการดัก-เบสอ่อน สารละลายที่ได้อาจเป็นได้ทั้งกรด เบส หรือกลาง

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เกลือที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ ณ ภาวะสมดุล สามารถเขียนค่าคงที่สมดุลของการเกิดไฮโดรไลซิส เช่น การเกิดไฮโดรไลซิสเกลือที่เกิดจากการดัก-เบสแก่ เช่น CH_3COONa



ค่าคงที่สมดุล

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{.....(1.31)}$$

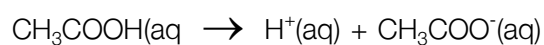
เมื่อ K_h = ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

สมการ (1.31) ถ้านำ $[\text{H}^+]$ คูณทั้งเศษและส่วน จะได้

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad \text{.....(1.32)}$$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad \text{.....(1.33)}$$

จากปฏิกิริยาการแตกตัว CH_3COOH จะได้



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{.....(1.34)}$$

จากสมการ (1.34)

$$\frac{1}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \quad \text{.....(1.35)}$$

แทนสมการ (1.35) ลงในสมการ (1.33) จะได้

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{.....(1.36)}$$

ในทำนองเดียวกัน เกลือของกรดแก่-เบสอ่อน สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ และมีค่าคงที่สมดุลไฮโดรไลซิสเป็น

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{.....(1.37)}$$

ส่วนเกลือของกรดอ่อน-เบสอ่อน เกิดไฮโดรไลซิสแล้วสารละลายอาจเป็นได้ทั้งกรด เบส หรือกลาง ค่าคงที่สมดุลไฮโดรไลซิสเป็น

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad \text{.....(1.38)}$$

ตัวอย่าง 1.25 คำนวณค่าคงที่ไฮโดรไลซิส ของสารต่อไปนี้

1) HC_2O_4^- (K_a ของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=5.9 \times 10^{-2}$)

วิธีคิด HC_2O_4^- เป็นคู่เบสของกรด $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

จากสมการ (1.36)

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-2}} = 1.7 \times 10^{-13}$$

2) NH_4^+ (K_b $\text{NH}_3=1.8 \times 10^{-5}$)

วิธีคิด NH_4^+ เป็นคู่กรดของเบส NH_3

จากสมการ (1.37)

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ตัวอย่าง 1.26 คำนวณค่า pH ของสารละลาย CH_3COONa เข้มข้น 1.0 mol/L (K_a ของ $\text{CH}_3\text{COOH}=1.8 \times 10^{-5}$)

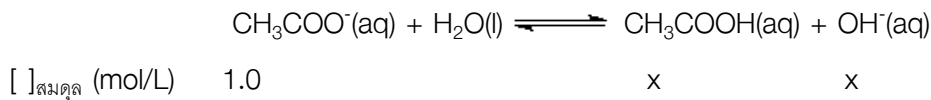
วิธีคิด เกลือ CH_3COONa เป็นเกลือจากปฏิกิริยาระหว่าง CH_3COOH และ NaOH

ปฏิกิริยาการแตกตัว $\text{CH}_3\text{COONa(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \quad (1)$

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad (2)$

$$\text{ค่าคงที่สมดุลไฮโดรไลซิส} \quad K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{จากสมการ (1.36)} \quad K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$



$$\text{ดังนั้น} \quad 5.5 \times 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5.5 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{1.0 - x}$$

สมมติ $x < 1.0$ มาก ๆ

$$\begin{aligned} 5.5 \times 10^{-5} &= \frac{x^2}{1.0} \\ x &= 2.37 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เมื่อตัวแปร x คือ $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = 2.37 \times 10^{-5}$$

จาก $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

$$= -\log 2.37 \times 10^{-5}$$

$$= 3.35$$

$$\text{ดังนั้น } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10.65$$

สารละลายบัฟเฟอร์

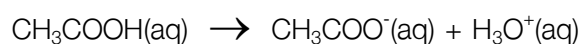
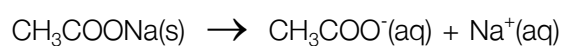
บัฟเฟอร์ (buffer) คือสารละลายที่มีสมบัติในการต้านทานการเปลี่ยน pH เมื่อเติมกรด หรือเบสลงไป ในปริมาณเล็กน้อย

สารละลายบัฟเฟอร์เป็นสารละลายผสมระหว่างกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน สารละลายบัฟเฟอร์แบ่งออกเป็นสองชนิด คือ

1) บัฟเฟอร์กรด (ที่เกิดจากระหว่างกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน) จะมี $\text{pH} < 7$ เช่น

- แอซีเตตบัฟเฟอร์ (เกิดจากระหว่าง CH_3COOH กับ CH_3COONa)
- ซิเตรตบัฟเฟอร์ (เกิดจากระหว่าง HCOOH กับ HCOOK)
- คาร์บอนเนตบัฟเฟอร์ (เกิดจากระหว่าง H_2CO_3 กับ Na_2CO_3)

วิธีการควบคุม pH ของบัฟเฟอร์ (แอซีเตตบัฟเฟอร์) ดังสมการ



ซึ่งหลักการใชหลักการของสมดุลเคมี ในการเติมเกลือลงไปทา ใหกรดแตกตัวได้นอยลง ตามหลัก เลอชาเตอริเอ ดังนั้นสารละลายที่มี CH_3COONa กับ CH_3COOH จึงเป็กรดที่นอยกวามี CH_3COOH เพียงอยางเดียว การรักษา pH คือถาเติมกรดลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์ปฏิกิริยาที่ 2 จะเกิดย้อนกลับ ถาเติมเบสลงไปจะสะเทินกับกรดได้น้ำออกมา

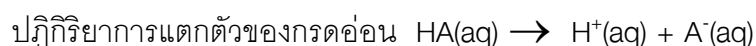
2) บัฟเฟอร์เบส (ที่เกิดจากระหว่างเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน) จะมี $\text{pH} > 7$ เช่น

- แอมโมเนียมบัฟเฟอร์ (เกิดจากระหว่าง NH_3 กับ NH_4Cl)

หลักการทํางานของบัฟเฟอร์ชนิดนี้เหมือนกับทํางานของบัฟเฟอร์ประเภทกรด ซึ่งใชหลักการ วนวนสมดุลของปฏิกิริยา

การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายบัฟเฟอร์

สมมติ สารละลายระบบบัฟเฟอร์กรด ที่ประกอบด้วยกรด HA และเกลือ A^- สามารถเขียนสมการ แสดงการแตกตัวและค่าคงที่สมดุลดังนี้



ค่าคงที่การแตกตัวของกรด HA คือ

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{.....(1.39)}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{.....(1.40)}$$

$$\text{ทำ } -\log \text{ จะได้ } -\log[\text{H}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right) \quad \text{.....(1.41)}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{.....(1.42)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{.....(1.43)}$$

ในกรณีสารละลายบัฟเฟอร์เบส ประกอบด้วยเบส HB และเกลือ B^- สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad \text{.....(1.44)}$$

สมการ (1.43) และ (1.44) เรียกว่า สมการของเฮนเดอร์สัน-ฮาเซลบัลช์ (Henderson-Hasselbalch's equation)

ตัวอย่าง 1.27 อธิบายวิธีการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.0 ปริมาตร 100 mL ระหว่าง 0.50 mol/L CH_3COOH และ 0.50 mol/L CH_3COONa

วิธีคิด สมการ (1.43)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$5.0 = 4.76 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0.24$$

ทำ anti-log $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.73$

ดังนั้น จะต้องผสม $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ กับ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ให้มีอัตราส่วนเป็น 1:1.73

ตัวอย่าง 1.28 จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมโดยการละลายเกลือ CH_3COONa หนัก 25.5 g ในน้ำปริมาตร 500 mL ที่มี CH_3COOH เข้มข้น 0.550 mol/L ละลายผสมอยู่

วิธีคิด



คำนวณความเข้มข้นของเกลือ CH_3COONa หนัก 25.5 g ในน้ำปริมาตร 500 mL

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 25.5 \text{ g} \times \left(\frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COONa}}{82.4 \text{ g CH}_3\text{COONa}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} \right) = 0.622 \text{ mol/L}$$

แสดงว่า $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.622 \text{ mol/L}$

คำนวณค่า pH จากสมการ (1.43)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \left(\frac{0.622}{0.550} \right)$$

$$= 4.70$$