

**เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีพื้นฐาน 2**  
**หน่วยที่ 1 สมดุลของกรม-เบส**

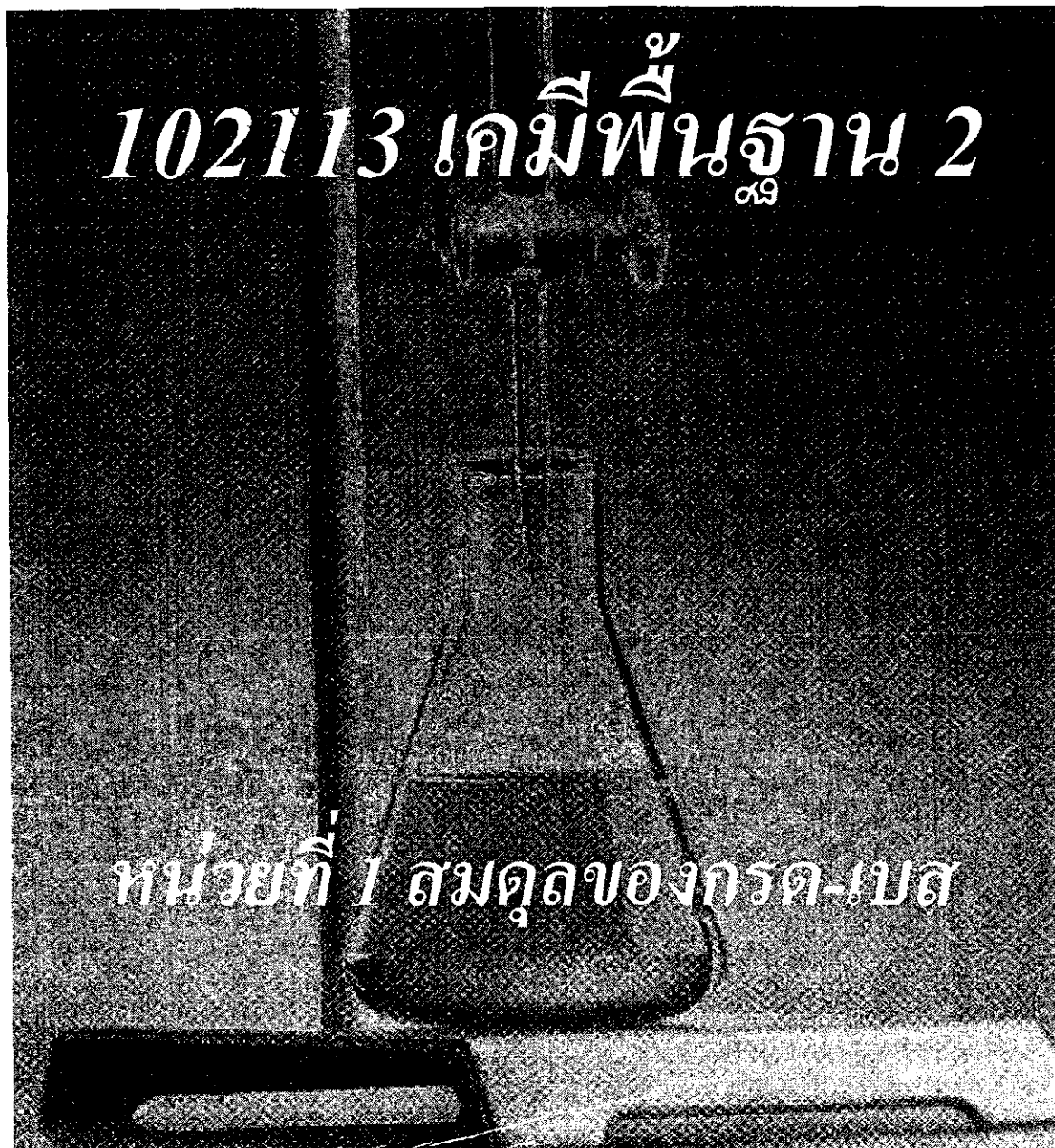
**ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนพร แม่นยำ**

**สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์**  
**มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

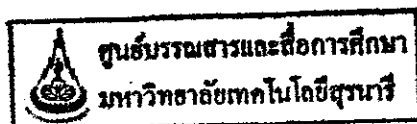
อภิธานการ



สาขาวิชาเคมี  
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนพร แม่นยำ



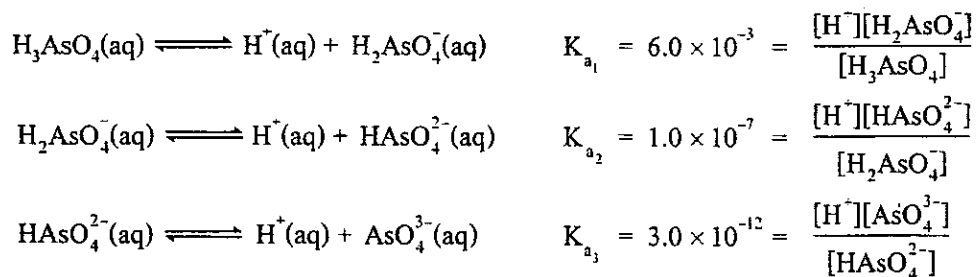
## 1. บทนำ

เรื่องกรด-เบสที่จะได้ศึกษาต่อไปนี้ มีเนื้อหาต่อเนื่องมาจากเรื่องสมบัติทั่วไปของกรดและเบสในวิชา 102111 เคมีพื้นฐาน 1 โดยจะครอบคลุมแนวคิดพื้นฐานของสมดุลเคมีและการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับสารละลายกรดโพลีโปรติก สารละลายเกลือประเภทต่างๆ และสารละลายบัฟเฟอร์ เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและพิจารณาที่อุณหภูมิ 25°C นักศึกษาจึงควรทบทวนหลักเกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาความเป็นกรด-เบสของสาร โดยเฉพาะอย่างยิ่ง กรดและเบสตามนิยามของอาร์เรเนียสและเบรินสเตด-ลาวรี สมบัติความเป็นกรด-เบสของน้ำ ลักษณะของกรดแก่ กรดอ่อน เบสแก่ และเบสอ่อน การคำนวณ pH ของสารละลายกรดและเบส, ค่าคงที่การแตกตัวของกรด ( $K_a$ ), ค่าคงที่การแตกตัวของเบส ( $K_b$ ) และเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดและเบส ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกตัวของคู่กรด-เบส ตลอดจนปฏิกิริยาสะเทินระหว่างกรดและเบสชนิดต่างๆ

เพื่อความสะดวกในการใช้ข้อมูลที่จำเป็นต่างๆ ในการคำนวณและการอ้างอิงถึง จึงได้รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อนชนิดต่างๆ ตารางลอการิทึม และตารางธาตุไว้ในภาคผนวกท้ายหน่วยที่ 1 นี้

## 2. การคำนวณ pH ของสารละลายกรดโพลีโปรติก

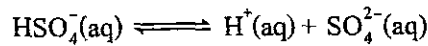
เป็นที่ทราบแล้วว่า กรด โพลีโปรติก (polyprotic acid) เมื่อละลายในน้ำ จะแตกตัวให้  $H^+$  ได้มากกว่า 1 ตัว และการแตกตัวในแต่ละขั้นจะมีค่า  $K_a$  แตกต่างกัน โดยการแตกตัวในขั้นแรก จะมีค่า  $K_a$  มากที่สุด และความสามารถในการแตกตัวจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อกรดมีประจุลบเพิ่มขึ้น จนกระทั่งการแตกตัวในขั้นสุดท้ายจะมีค่า  $K_a$  น้อยที่สุด ยกตัวอย่างเช่น



ถึงแม้ว่าการคำนวณ pH ของสารละลายกรดโพลีโปรติกจะค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากแตกตัวได้หลายขั้น แต่โดยทั่วไปแล้ว การคำนวณจะมีลักษณะตรงไปตรงมา ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.1-1.4

**ตัวอย่างที่ 1.1** จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $H_2SO_4$  เข้มข้น 0.010 M

**คำตอบ** เนื่องจาก  $H_2SO_4$  เป็นกรดแก่ และ  $HSO_4^-$  เป็นกรดอ่อน องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่  $H^+$ ,  $HSO_4^-$  และ  $H_2O$  เมื่อ  $H^+$  และ  $HSO_4^-$  ได้จากการแตกตัวอย่างสมบูรณ์ของ  $H_2SO_4$ , ความเข้มข้นของ  $H^+$  จึงมีค่าไม่น้อยกว่า 0.010 M ส่วน  $HSO_4^-$  จะเป็นแหล่งให้  $H^+$  ที่สำคัญหรือไม่นั้น เราจะทราบได้จากการพิจารณาปฏิกิริยาการแตกตัวของ  $HSO_4^-$  ดังนี้



จาก 
$$K_{a_2} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (1)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{HSO}_4^-]_0 = 0.010$	$[\text{HSO}_4^-] = 0.010 - x$
$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0$	$[\text{SO}_4^{2-}] = x$
$[\text{H}^+]_0 = 0.010$	$[\text{H}^+] = 0.010 + x$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (1) จะได้ว่า

$$K_{a_2} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(0.010 + x)(x)}{0.010 - x}$$

ถ้าเราประมาณว่า  $0.010 + x \approx 0.010$  และ  $0.010 - x \approx 0.010$  จะได้ว่า

$$1.3 \times 10^{-2} = \frac{(0.010 + x)(x)}{0.010 - x} \approx \frac{(0.010)x}{0.010}$$

$$x \approx 1.3 \times 10^{-2}$$

จะเห็นว่า  $x$  ที่ได้มีค่ามากกว่า 0.010 ซึ่งเป็นไปไม่ได้ เนื่องจากจะทำให้  $[\text{HSO}_4^-]$  มีค่าลบ ดังนั้นเราจึงไม่สามารถใช้วิธีประมาณในการหาค่า  $x$  ได้ ต้องใช้วิธีแก้สมการกำลังสอง

ดังนี้

$$\frac{(0.010 + x)(x)}{0.010 - x} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$(0.010 + x)(x) = 1.3 \times 10^{-2}(0.010 - x)$$

$$x^2 + (0.010)x = 1.3 \times 10^{-4} - (1.3 \times 10^{-2})x$$

$$x^2 + (2.3 \times 10^{-2})x - 1.3 \times 10^{-4} = 0$$

เราสามารถหาค่า  $x$  ได้โดยแทนค่า  $a = 1$ ,  $b = 2.3 \times 10^{-2}$  และ  $c = -1.3 \times 10^{-4}$  ในสมการ (2)

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

$$x = \frac{-2.3 \times 10^{-2} \pm \sqrt{(2.3 \times 10^{-2})^2 - 4(1)(-1.3 \times 10^{-4})}}{2(1)}$$

จะได้ว่า  $x = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  หรือ  $x = -2.8 \times 10^{-2} \text{ M}$

เนื่องจาก  $x$  เป็นความเข้มข้น จึงต้องมีค่าบวก ดังนั้น

$$x = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ  $[\text{H}^+] = 0.010 + 4.7 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.5 \times 10^{-2}) = 1.82$$

**ตัวอย่างที่ 1.2** จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 1.0 M

**คำตอบ** องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายคือ  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ในทำนองเดียวกันกับตัวอย่างที่ 1.1 ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สถานะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (mol/L)
$[\text{HSO}_4^-]_0 = 1.0$		$[\text{HSO}_4^-] = 1.0 - x$
$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{x \text{ mol/L ของ } \text{HSO}_4^-}$	$[\text{SO}_4^{2-}] = x$
$[\text{H}^+]_0 = 1.0$		$[\text{H}^+] = 1.0 + x$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สถานะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (1) จะได้ว่า

$$K_{a_2} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(1.0 + x)(x)}{1.0 - x} \approx \frac{(1.0)(x)}{1.0}$$

$$x \approx 1.3 \times 10^{-2}$$

ซึ่ง  $1.3 \times 10^{-2}$  นี้มีค่าเป็น 1.3% ของ 1.0 การประมาณข้างต้นจึงเป็นจริงตามกฎ 5%

ดังนั้น  $[\text{H}^+] = 1.0 + x = 1.0 + 1.3 \times 10^{-2} = 1.0 \text{ M}$  (มีเลขนัยสำคัญเท่ากับ 2 ตัว)

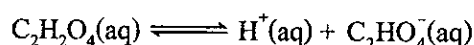
จะเห็นว่าการแตกตัวของ  $\text{HSO}_4^-$  ไม่ได้มีนัยสำคัญที่จะทำให้ความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$  เพิ่มขึ้นแต่อย่างใด

ดังนั้น  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0) = 0.00$

ข้อสังเกตที่ได้จากตัวอย่างที่ 1.1 และ 1.2 คือ การแตกตัวในขั้นที่ 2 ของ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  จะมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$  เมื่อสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  มีความเข้มข้นต่ำ ในขณะที่สารละลายมีความเข้มข้นสูง  $\text{H}^+$  ที่ได้จากการแตกตัวในขั้นแรกจะมีจำนวนมาก ส่งผลให้การแตกตัวในขั้นที่ 2 ลดลง ทั้งนี้เป็นไปตามหลักของเลอ ชาเตอลิเ (Le Chatelier)

**ตัวอย่างที่ 1.3** จงคำนวณความเข้มข้นที่สถานะสมดุลขององค์ประกอบต่างๆ ในสารละลายกรดออกซาลิก ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) เข้มข้น 0.10 M

**คำตอบ** เนื่องจากกรดออกซาลิก ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) เป็นกรดอ่อน องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่ง  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  จะเป็นแหล่งให้  $\text{H}^+$  ที่สำคัญ (มี  $K_a$  มากกว่า  $K_w$ ) โดยมีการแตกตัวขั้นแรกดังนี้



จาก 
$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{HO}_4^-]}{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]} \quad (3)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[C_2H_2O_4]_0 = 0.10$	$[C_2H_2O_4] = 0.10 - x$
$[C_2HO_4^-]_0 = 0$	$[C_2HO_4^-] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$	$[H^+] = x$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (3) จะได้ว่า

$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2} = \frac{[H^+][C_2HO_4^-]}{[C_2H_2O_4]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

ในที่นี้เราไม่สามารถใช้วิธีประมาณในการหาค่า  $x$  ได้ เนื่องจาก  $K_{a_1}$  มีค่าค่อนข้างสูง

$\left( \frac{[C_2H_2O_4]_0}{K_{a_1}} = 1.5 \ll 1000 \right)$  จึงต้องแก้สมการหาค่า  $x$  โดยวิธีสมการกำลังสอง

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{x^2}{0.10 - x} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$x^2 + (6.5 \times 10^{-2})x - 6.5 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{-6.5 \times 10^{-2} \pm \sqrt{(6.5 \times 10^{-2})^2 - 4(1)(-6.5 \times 10^{-3})}}{2(1)}$$

$$= 5.4 \times 10^{-2} \text{ (เฉพาะค่าบวก)}$$

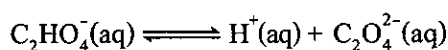
ดังนั้น เมื่อการแตกตัวในขั้นแรกเข้าสู่สภาวะสมดุล องค์ประกอบต่างๆ จะมีความเข้มข้นดังนี้

$$[H^+] = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C_2HO_4^-] = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C_2H_2O_4] = 0.10 - 5.4 \times 10^{-2} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

สำหรับการแตกตัวในขั้นที่ 2



$$\text{มี} \quad K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[C_2HO_4^-]} \quad (4)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $y$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[C_2HO_4^-]_0 = 5.4 \times 10^{-2}$	$[C_2HO_4^-] = 5.4 \times 10^{-2} - y$
$[C_2O_4^{2-}]_0 = 0$	$[C_2O_4^{2-}] = y$
$[H^+]_0 = 5.4 \times 10^{-2}$	$[H^+] = 5.4 \times 10^{-2} + y$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (4) จะได้ว่า

$$K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[C_2HO_4^-]} = \frac{(5.4 \times 10^{-2} + y)(y)}{5.4 \times 10^{-2} - y}$$

เนื่องจาก  $K_{a_2}$  มีค่าน้อย เราสามารถประมาณว่า

$$5.4 \times 10^{-2} + y \approx 5.4 \times 10^{-2} \text{ และ } 5.4 \times 10^{-2} - y \approx 5.4 \times 10^{-2}$$

ดังนั้น  $y \approx 6.1 \times 10^{-5} \text{ M}$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้นองค์ประกอบต่างๆ ในสารละลายจะมีความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

$$[C_2H_2O_4] = 4.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C_2HO_4^-] = 5.4 \times 10^{-2} - 6.1 \times 10^{-5} = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H^+] = 5.4 \times 10^{-2} + 6.1 \times 10^{-5} = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-2}} = 1.9 \times 10^{-13} \text{ M}$$

จากตัวอย่างข้างต้น จะเห็นว่าในกรณีของกรดไดโพรติกที่มี  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$  ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $H^+$  จะถือได้ว่ามาจากการแตกตัวในขั้นแรกเท่านั้น และความเข้มข้นของคู่เบสสำหรับการแตกตัวในขั้นที่ 2 จะมีค่าเท่ากับ  $K_{a_2}$

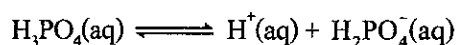
**ตัวอย่างที่ 1.4** จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $H_3PO_4$  เข้มข้น 5.0 M และความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  และ  $PO_4^{3-}$

**คำตอบ** เมื่อพิจารณาค่า  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$  และ  $K_{a_3}$  ของ  $H_3PO_4$  จะเห็นว่ามีค่าแตกต่างกันมากโดยมีอัตราส่วนของค่า  $K_a$  ดังนี้

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{7.5 \times 10^{-3}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.2 \times 10^5$$

$$\frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{4.8 \times 10^{-13}} = 1.3 \times 10^5$$

เมื่อละลาย  $H_3PO_4$  ในน้ำ เฉพาะการแตกตัวในขั้นแรกเท่านั้นที่จะมีผลต่อความเข้มข้นของ  $H^+$  การแตกตัวในขั้นอื่นๆ จะเกิดน้อยมาก องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่  $H_3PO_4$  และ  $H_2O$  ซึ่ง  $H_3PO_4$  มีการแตกตัวในขั้นแรกดังนี้



จาก 
$$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (5)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 5.0$	$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5.0 - x$
$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = 0$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$	$[\text{H}^+] = x$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (5) จะได้ว่า

$$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{(x)(x)}{5.0 - x} \approx \frac{x^2}{5.0}$$

$$x \approx 0.19$$

เนื่องจาก 0.19 มีค่าน้อยกว่า 5% ของ 5.0 การประมาณดังกล่าวจึงเป็นจริงตามกฎ 5%

ดังนั้น  $[\text{H}^+] = x = 0.19 \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.19) = 0.72$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x = 0.19 \text{ M}$$

และ  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5.0 - x = 5.0 - 0.19 = 4.8 \text{ M}$

ความเข้มข้นของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  จะหาได้จาก  $K_{a_2}$  ดังนี้

จาก  $K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{(0.19)[\text{HPO}_4^{2-}]}{0.19}$

ดังนั้น  $[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$

ส่วนความเข้มข้นของ  $\text{PO}_4^{3-}$  สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันจาก  $K_{a_3}$  ดังนี้

$$K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{(0.19)[\text{PO}_4^{3-}]}{6.2 \times 10^{-8}}$$

ดังนั้น  $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{(4.8 \times 10^{-13})(6.2 \times 10^{-8})}{0.19} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ M}$

ผลที่ได้จากการคำนวณข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการแตกตัวในขั้นที่ 2 และ 3 ของ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  นั้นไม่ได้มีนัยสำคัญต่อความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$  แต่อย่างใด เพราะ  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  มีค่าเท่ากับ  $6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$  หมายความว่า  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  เพียง  $6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$  เท่านั้นที่แตกตัวไป ส่วน  $[\text{PO}_4^{3-}]$  ยิ่งมีค่าน้อย แสดงว่า  $\text{HPO}_4^{2-}$  แตกตัวน้อยมาก อย่างไรก็ตาม เราจำเป็นต้องอาศัยการแตกตัวในขั้นที่ 2 และ 3 ในการคำนวณ  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  และ  $[\text{PO}_4^{3-}]$  ตามลำดับ เนื่องจากการแตกตัวใน 2 ขั้นสุดท้ายนี้ เป็นเพียงแหล่งเดียวที่ให้ไอออนทั้งสอง



### 3. สมบัติความเป็นกรด-เบสของเกลือ

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า เกลือเป็นสารประกอบไอออนิกที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส สำหรับเกลือที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ จะสามารถแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ ให้ไอออนที่ในบางกรณีสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วได้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าว มีชื่อเรียกว่า ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

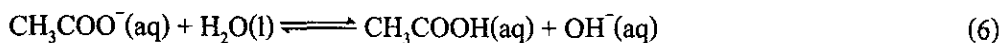
เราสามารถแบ่งเกลือออกเป็นประเภทต่างๆ ตามชนิดของไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้นดังนี้

#### 3.1 เกลือซึ่งให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกลาง

เมื่อเกลือที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่และเบสแก่ เช่น KCl (ได้จาก HCl ทำปฏิกิริยากับ KOH) NaCl (ได้จาก HCl ทำปฏิกิริยากับ NaOH)  $\text{NaNO}_3$  (ได้จาก  $\text{HNO}_3$  ทำปฏิกิริยากับ NaOH) และ  $\text{KNO}_3$  (ได้จาก  $\text{HNO}_3$  ทำปฏิกิริยากับ KOH) ละลายในน้ำได้อย่างสมบูรณ์ สารละลายที่ได้จะมีสมบัติเป็นกลาง ทั้งนี้เป็นเพราะแคตไอออนที่ได้จากเบสแก่ เช่น  $\text{K}^+$  และ  $\text{Na}^+$  ไม่มีความสามารถในการดึง  $\text{H}^+$  จาก  $\text{H}_2\text{O}$  หรือให้  $\text{H}^+$  กับ  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย ส่วนแอนไอออนที่ได้จากกรดแก่ เช่น  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{NO}_3^-$  เป็นคู่เบสที่อ่อนมาก ไม่สามารถดึง  $\text{H}^+$  จาก  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ (จะเห็นว่า ถ้า  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  ผลที่ได้คือสารตั้งต้นตัวเดิม) ดังนั้น สารละลายของเกลือที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่และเบสแก่ จึงมีสมบัติเป็นกลาง มี pH เท่ากับ pH ของน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งเท่ากับ 7

#### 3.2 เกลือซึ่งให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นเบส

เมื่อเกลือที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนและเบสแก่ เช่น  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (ได้จาก  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ทำปฏิกิริยากับ NaOH) ละลายในน้ำอย่างสมบูรณ์ สารละลายที่ได้จะมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ  $\text{Na}^+$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า  $\text{Na}^+$  ไม่เป็นทั้งกรดและเบส ส่วน  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  เป็นคู่เบสของกรดแอซิดิกซึ่งเป็นกรดอ่อน มีความสามารถในการดึง  $\text{H}^+$  จาก  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ จึงมีสมบัติเป็นเบส ส่วน  $\text{H}_2\text{O}$  มีสมบัติเป็นแอมโฟเทอริกที่อ่อนมาก ดังนั้น  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จึงเป็นตัวกำหนด pH ของสารละลาย เนื่องจาก  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  มีสมบัติเป็นเบส จะทำปฏิกิริยากับสารที่ให้  $\text{H}^+$  ได้ดีที่สุดเท่าที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งในที่นี้ สารละลายมีแหล่งที่ให้  $\text{H}^+$  เพียงแหล่งเดียวคือ  $\text{H}_2\text{O}$  ดังนั้น  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จึงทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}$  ให้สารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $\text{OH}^-$  เพิ่มขึ้นดังสมการ (6)



ค่าคงที่สมดุล ( $K_b$ ) ของปฏิกิริยาดังกล่าวคือ

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a \text{ ของ } \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

เนื่องจากสารที่เป็นคู่กรด-เบสกัน อย่างในกรณีนี้  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  เป็นคู่กรด-เบสกัน เมื่อนำค่า  $K_a$  ของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $K_b$  ของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  มาคูณกัน จะได้ผลลัพธ์เท่ากับ  $K_w$  ดังนั้น เราจึงสามารถ

ค่าความ  $K_a$  ของแอนไอออนซึ่งไม่ปรากฏในตารางแสดงค่าคงที่การแตกตัวโดยทั่วไปได้จาก  $K_a$  ของคู่กรดของแอนไอออนนั้น

เนื่องจาก 1 โมลของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จะไฮโดรไลซ์ให้ 1 โมลของ  $\text{OH}^-$  ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $\text{OH}^-$  จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ที่ถูกไฮโดรไลซ์ เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส (percent hydrolysis) จึงมีนิยามดังนี้

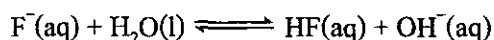
$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{ที่ถูกไฮโดรไลซ์}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0} \times 100 \\ &= \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0} \times 100 \end{aligned}$$

เมื่อ  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $[\text{OH}^-]$  คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $\text{OH}^-$

โซเดียมแอสซิเตดเป็นเพียงตัวอย่างหนึ่งของเกลือซึ่งให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นเบส โดยทั่วไป เกลือใดๆ ที่ประกอบด้วยแคตไอออนที่มีสมบัติเป็นกลาง (แคตไอออนที่ได้จากเบสแก่) เช่น  $\text{Na}^+$  (ได้จาก  $\text{NaOH}$ ) และ  $\text{K}^+$  (ได้จาก  $\text{KOH}$ ) และแอนไอออนที่เป็นคู่เบสของกรดอ่อน เช่น  $\text{HCOO}^-$  (คู่เบสของ  $\text{HCOOH}$ ) และ  $\text{CN}^-$  (คู่เบสของ  $\text{HCN}$ ) จะให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นเบส การคำนวณ pH ของสารละลายของเกลือประเภทนี้จึงคล้ายกับการคำนวณ pH ของสารละลายเบสอ่อนทั่วไป ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.5

**ตัวอย่างที่ 1.5** จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $\text{NaF}$  เข้มข้น 0.30 M และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส

**คำตอบ**  $\text{NaF}$  เป็นเกลือที่สามารถแตกตัวได้หมดในน้ำ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เนื่องจาก  $\text{F}^-$  เป็นคู่เบสของ  $\text{HF}$  (มี  $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$ ) ซึ่งเป็นกรดอ่อน จึงเป็นเบสที่แรงพอที่จะรับ  $\text{H}^+$  จาก  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ ดังนั้นปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นคือ



$$\text{เมื่อ} \quad K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \quad (7)$$

ซึ่งเราสามารถคำนวณค่า  $K_b$  ของ  $\text{F}^-$  ได้จาก

$$K_b = \frac{K_w}{K_a \text{ ของ HF}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-11}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[F^-]_0 = 0.30$	$[F^-] = 0.30 - x$
$[HF]_0 = 0$	$[HF] = x$
$[OH^-]_0 \approx 0$	$[OH^-] = x$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (7) จะได้ว่า

$$K_b = 1.4 \times 10^{-11} = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = \frac{(x)(x)}{0.30 - x} \approx \frac{x^2}{0.30}$$

$$x \approx 2.0 \times 10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[OH^-] = x = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.70$$

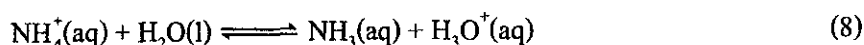
$$\text{pH} = 14.00 - 5.70 = 8.30$$

จะเห็นว่า สารละลายนี้มีสมบัติเป็นเบสคั่งที่คาดไว้

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส} &= \frac{[OH^-]}{[F^-]_0} \times 100 \\ &= \frac{2.0 \times 10^{-6}}{0.30} \times 100 = 0.00067\% \end{aligned}$$

### 3.3 เกลือซึ่งให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรด

เมื่อเกลือที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่และเบสอ่อน เช่น  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ได้จาก  $\text{HCl}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{NH}_3$ ) ละลายในน้ำอย่างสมบูรณ์ สารละลายที่ได้จะมีสมบัติเป็นกรด เนื่องจาก  $\text{NH}_4^+$  ซึ่งเป็นคู่กรดของเบสอ่อน  $\text{NH}_3$  (มี  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) เป็นกรดที่แรงพอที่จะสามารถให้  $\text{H}^+$  กับ  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ จึงให้สารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$  เพิ่มขึ้น ดังสมการ (8)



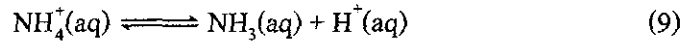
หรือเขียนอย่างง่ายเป็น  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

ในขณะที่  $\text{Cl}^-$  ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดแก่  $\text{HCl}$  เป็นเบสที่อ่อนมากๆ จนไม่สามารถดึง  $\text{H}^+$  จาก  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย

ดังนั้น การคำนวณ pH ของสารละลายเกลือใดๆ ที่ประกอบด้วยแคตไอออนซึ่งเป็นคู่กรดของเบสอ่อน เช่น  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  (คู่กรดของ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) และแอนไอออนที่มีสมบัติเป็นกลาง (แอนไอออนที่ได้จากกรดแก่) เช่น  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{NO}_3^-$  จะคล้ายกับการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนต่างๆ ไป แต่จะต้องคำนวณ  $K_a$  ของแคตไอออนจาก  $K_w$  และ  $K_b$  ของคู่เบสของแคตไอออนนั้น ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.6

**ตัวอย่างที่ 1.6** จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เข้มข้น 0.10 M และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส

**คำตอบ**  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เป็นเกลือที่สามารถแตกตัวได้หมดในน้ำ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลาย จึงได้แก่  $\text{NH}_4^+$   $\text{Cl}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  จะเห็นว่าทั้ง  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  สามารถให้  $\text{H}^+$  ได้ โดย  $\text{NH}_4^+$  มีปฏิกิริยาการแตกตัวดังนี้



ซึ่งมี 
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

เราสามารถคำนวณ  $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  ได้จากความสัมพันธ์

$$K_a = \frac{K_w}{K_b \text{ ของ } \text{NH}_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ถึงแม้ว่า  $\text{NH}_4^+$  จะเป็นกรดที่อ่อนมาก สังเกตได้จากค่า  $K_a$  ที่คำนวณได้ข้างต้น แต่ยังคงเป็นกรดที่แรงกว่า  $\text{H}_2\text{O}$  ดังนั้น  $\text{NH}_4^+$  จึงเป็นแหล่งให้  $\text{H}^+$  ที่สำคัญ จากสมการ (9) ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (mol/L)
$[\text{NH}_4^+]_0 = 0.10$	$[\text{NH}_4^+] = 0.10 - x$
$[\text{NH}_3]_0 = 0$	$[\text{NH}_3] = x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$	$[\text{H}^+] = x$

ดังนั้น 
$$K_a = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x \approx 7.5 \times 10^{-6}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = x = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

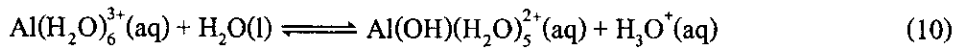
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12$$

และ เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 
$$= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]_0} \times 100$$

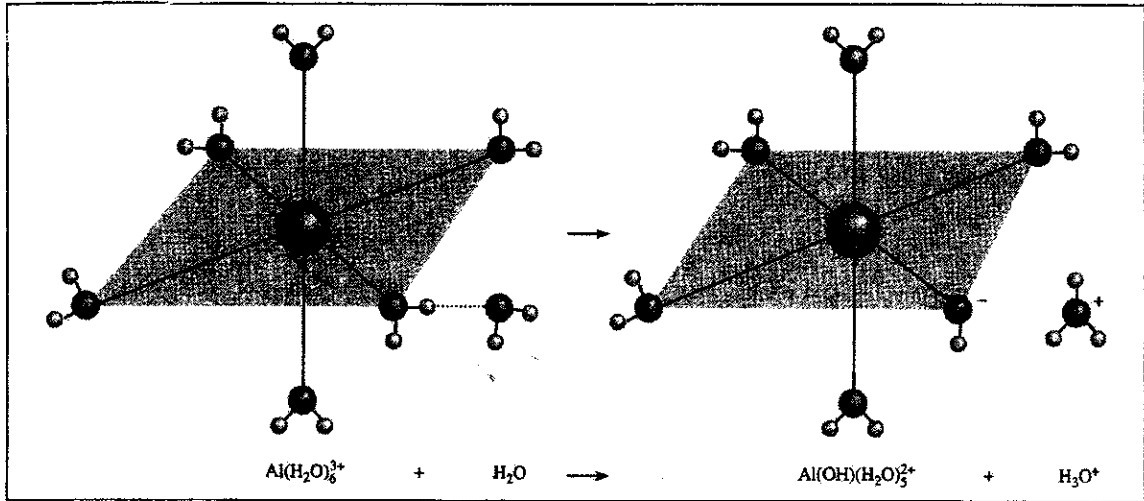
$$= \frac{7.5 \times 10^{-6}}{0.10} \times 100 = 0.0075\%$$

ยังมีเกลืออีกจำพวกหนึ่ง ซึ่งให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรดเมื่อละลายในน้ำ เกลือจำพวกนี้ ประกอบด้วยไอออนโลหะที่มีประจุสูง (เช่น  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{Be}^{2+}$ ) และคู่เบสของกรดแก่ ตัวอย่างเช่น เมื่ออลูมิเนียมคลอไรด์ ( $\text{AlCl}_3$ ) ละลายน้ำ จะให้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรด ถึงแม้ว่า  $\text{Al}^{3+}$  จะไม่

ใช้กรดตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี (เนื่องจากไม่สามารถให้  $H^+$  ได้) แต่  $Al(H_2O)_6^{3+}$  ที่เกิดขึ้นเมื่อ  $Al^{3+}$  ถูก  $H_2O$  ล้อมรอบ จะมีสมบัติเป็นกรดอ่อน ดังสมการ (10) (ดูภาพที่ 1.1)

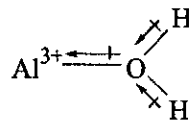


หรือเขียนให้อยู่ในรูปอย่างง่ายเป็น  $Al(H_2O)_6^{3+}(aq) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^+(aq) + H^+(aq)$



ภาพที่ 1.1  $Al^{3+}$  มี  $H_2O$  ล้อมรอบ 6 โมเลกุลแบบ octahedral  $Al^{3+}$  ซึ่งมีขนาดเล็ก สามารถดึงคู่อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวที่อยู่บนอะตอมออกซิเจนได้มากจนกระทั่งทำให้พันธะ O-H ในโมเลกุลของ  $H_2O$  ที่เกาะอยู่กับ  $Al^{3+}$  อ่อนตัวลง ส่งผลให้  $H^+$  ถูกโมเลกุลของ  $H_2O$  ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาดึงออกไป ไฮโดรไลซิสของแคตไอออนจึงทำให้สารละลายมีสมบัติเป็นกรด

เมื่อพิจารณาพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างไอออน  $Al^{3+}$  และอะตอมออกซิเจนของ  $H_2O$  1 โมเลกุล



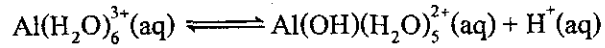
$Al^{3+}$  ซึ่งมีความเป็นบวกอย่างมากจะดึงคู่อิเล็กตรอนที่ใช้สร้างพันธะดังกล่าวเข้าหาตัวเอง ทำให้พันธะ O-H มีขั้วมากขึ้น ผลที่ตามมาคือ โอกาสที่อะตอมไฮโดรเจนจะแตกตัวออกไปจะมีมากกว่าอะตอมไฮโดรเจนอื่นๆ ในโมเลกุลของ  $H_2O$  ที่ไม่ได้ล้อมรอบ  $Al^{3+}$   $Al(H_2O)_6^{3+}$  จึงสามารถให้  $H^+$  ได้ โดยทั่วไป ยิ่งไอออนโลหะมีประจุบวกและมีขนาดเล็กมากเท่าใด เมื่ออยู่ในรูปของไอออนที่ถูกน้ำล้อมรอบ (hydrated ion) จะยิ่งเป็นกรดมากขึ้นเท่านั้น

การคำนวณ pH ของสารละลายเกลือประเภทนี้ จะเหมือนกับการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนอื่นๆ ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.7

ตัวอย่างที่ 1.7 จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $AlCl_3$  เข้มข้น 0.020 M เมื่อ  $K_a$  ของ  $Al(H_2O)_6^{3+}$  มีค่าเท่ากับ  $1.3 \times 10^{-5}$

คำตอบ

เมื่อ  $\text{AlCl}_3$  ละลายในน้ำ จะแตกตัว 100% ให้  $\text{Al}^{3+}$  และ  $\text{Cl}^-$  โดย  $\text{Al}^{3+}$  จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{H}_2\text{O}$  6 โมเลกุล ให้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$   $\text{Cl}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เนื่องจาก  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  เป็นกรดที่แรงกว่า  $\text{H}_2\text{O}$  ( $K_w < K_a$  ของ  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) สมดุลสำคัญที่เกิดขึ้น คือ



$$\text{เมื่อ} \quad K_a = 1.4 \times 10^{-5} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \quad (11)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (mol/L)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0 = 0.020$	$x$ mol/L ของ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] = 0.020 - x$
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]_0 = 0$		$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] = x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$		$[\text{H}^+] = x$

$$\text{ดังนั้น} \quad K_a = 1.4 \times 10^{-5} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = \frac{(x)(x)}{0.020 - x} \approx \frac{x^2}{0.020}$$

$$x \approx 5.3 \times 10^{-4}$$

เนื่องจากการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = x = 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

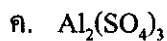
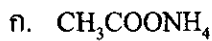
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(5.3 \times 10^{-4}) = 3.28$$

### 3.4 เกลือซึ่งทั้งแคตไอออนและแอนไอออนสามารถไฮโดรไลซ์ได้

เท่าที่ผ่านมา เราพิจารณาแต่เฉพาะเกลือซึ่งประกอบด้วยแคตไอออนหรือแอนไอออนตัวใดตัวหนึ่งที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส แต่ยังมีเกลืออีกเป็นจำนวนมาก เช่น แอมโมเนียมแอสซิเตด ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ได้จากกรดอ่อน  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ทำปฏิกิริยากับเบสอ่อน  $\text{NH}_3$ ) ซึ่งทั้งแคตไอออนและแอนไอออนมีผลต่อ pH ของสารละลาย เนื่องจากการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับสมดุลในกรณีนี้จะค่อนข้างซับซ้อน เราจะพิจารณาสมบัติความเป็นกรด-เบสของเกลือเหล่านี้ในเชิงคุณภาพเท่านั้น ซึ่งเราสามารถทำนายว่า สารละลายเป็นกรด เบส หรือกลางได้ โดยการเปรียบเทียบค่า  $K_a$  ของไอออนที่มีสมบัติเป็นกรด (แคตไอออน) และค่า  $K_b$  ของไอออนที่มีสมบัติเป็นเบส (แอนไอออน) ถ้า  $K_a$  ของไอออนที่เป็นกรดมีค่ามากกว่า  $K_b$  ของไอออนที่เป็นเบส (แคตไอออนไฮโดรไลซ์ได้มากกว่าแอนไอออน) สารละลายจะมีสมบัติเป็นกรด เพราะที่สถานะสมดุล  $[\text{H}^+]$  มากกว่า  $[\text{OH}^-]$  แต่ถ้า  $K_b$  มีค่ามากกว่า  $K_a$  สารละลายจะมี  $[\text{OH}^-]$  มากกว่า  $[\text{H}^+]$  จึงมีสมบัติเป็นเบส ส่วนในกรณีที่  $K_a$  และ  $K_b$  มีค่าเท่ากัน  $[\text{OH}^-]$  และ  $[\text{H}^+]$  จะมีค่าเท่ากัน สารละลายจึงมีสมบัติเป็นกลาง

การพิจารณาความเป็นกรด-เบสของเกลือประเภทนี้ในเชิงคุณภาพ แสดงไว้ในตัวอย่างที่ 1.8 ดังนี้

ตัวอย่างที่ 1.8 จงทำนายสมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายในน้ำของเกลือต่อไปนี้



คำตอบ

ก. เมื่อ  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  ละลายน้ำจะได้  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ในสารละลาย  $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  มีค่าเท่ากับ  $5.6 \times 10^{-10}$  และ  $K_b$  ของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  มีค่าเท่ากับ  $5.6 \times 10^{-10}$  ดังนั้น  $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  และ  $K_b$  ของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  มีค่าเท่ากัน สารละลายจะมีสมบัติเป็นกลาง (pH = 7)

ข. เมื่อ  $\text{NH}_4\text{CN}$  ละลายน้ำ จะแตกตัวให้  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{CN}^-$   $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  มีค่าเท่ากับ  $5.6 \times 10^{-10}$  และ  $K_b$  ของ  $\text{CN}^-$  มีค่าเท่ากับ

$$\frac{K_w}{K_a \text{ ของ HCN}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-10}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

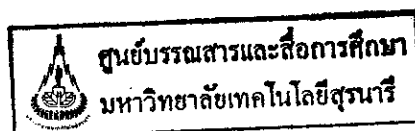
เนื่องจาก  $K_b$  ของ  $\text{CN}^-$  มีค่ามากกว่า  $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  สารละลายจึงมีสมบัติเป็นเบส

ค. เมื่อ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ละลายน้ำ ไอออนที่ได้ คือ  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  และ  $\text{SO}_4^{2-}$   $K_a$  ของ  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  มีค่าเท่ากับ  $1.4 \times 10^{-5}$  และ  $K_b$  ของ  $\text{SO}_4^{2-}$  มีค่าเท่ากับ

$$\frac{K_w}{K_a \text{ ของ HSO}_4^-} = \frac{K_w}{K_{a2} \text{ ของ H}_2\text{SO}_4} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.4 \times 10^{-2}} = 7.7 \times 10^{-13}$$

เนื่องจาก  $K_a$  ของ  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  มีค่ามากกว่า  $K_b$  ของ  $\text{SO}_4^{2-}$  สารละลายจึงมีสมบัติเป็นกรด

สมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายในน้ำของเกลือประเภทต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้น ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 1.1 ดังนี้



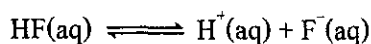
ตารางที่ 1.1 สมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายในน้ำของเกลือประเภทต่างๆ

ชนิดของเกลือ	ตัวอย่าง	ไอออนที่เกิดไฮโดรไลซิส	pH ของสารละลาย
แคตไอออนมาจากเบสแก่และแอนไอออนมาจากกรดแก่	NaCl, KI, KNO <sub>3</sub> , RbBr, BaCl <sub>2</sub>	ไม่มี	7
แคตไอออนมาจากเบสแก่และแอนไอออนมาจากกรดอ่อน	CH <sub>3</sub> COONa, KNO <sub>2</sub> , KCN, NaF	แอนไอออน	> 7
แคตไอออนมาจากเบสอ่อนและแอนไอออนมาจากกรดแก่	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	แคตไอออน	< 7
แคตไอออนมาจากเบสอ่อนและแอนไอออนมาจากกรดอ่อน	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> CN	แอนไอออน และแคตไอออน	< 7 ถ้า $K_b < K_a$ = 7 ถ้า $K_b = K_a$ > 7 ถ้า $K_b > K_a$
แอนไอออนมาจากกรดแก่และแคตไอออนมีประจุบวกและมีขนาดเล็ก	AlCl <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	แคตไอออนที่ถูกน้ำล้อมรอบ	< 7

#### 4. ผลของไอออนร่วมที่มีต่อสมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลาย

ในตอนต้นเราได้ศึกษาการแตกตัวของกรดและเบส และไฮโดรไลซิสของเกลือ ในสารละลายที่มีตัวถูกละลายเพียงชนิดเดียว แต่ในหัวข้อนี้เราจะขยายขอบเขตการพิจารณาออกไป โดยจะศึกษาสมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่มีตัวถูกละลาย 2 ชนิด ซึ่งตัวถูกละลายทั้ง 2 ชนิดนี้มีแคตไอออนหรือแอนไอออนที่เหมือนกัน เรียกว่า ไอออนร่วม (common ion)

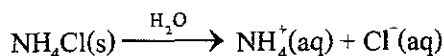
สมมติว่าเรามีสารละลายซึ่งประกอบด้วย HF ( $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$ ) ซึ่งเป็นกรดอ่อน และ NaF เมื่อเกลือ NaF ละลายน้ำจะแตกตัวอย่างสมบูรณ์เพราะเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ให้  $\text{Na}^+$  และ  $\text{F}^-$  ส่วน HF จะแตกตัวเพียงเล็กน้อย องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ HF  $\text{Na}^+$   $\text{F}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เนื่องจาก HF และ NaF แตกตัวให้  $\text{F}^-$  ได้ทั้งคู่  $\text{F}^-$  จึงเป็นไอออนร่วม เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการแตกตัวของ HF ในสารละลาย HF เข้มข้น 1.0 M และในสารละลายที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 1.0 M และ NaF เข้มข้น 1.0 M ตามหลักของเลอ ชาเตอลิเย เราจะคาดได้ว่า สมดุลของ HF ข้างล่างนี้



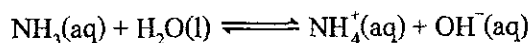
ในสารละลายที่มี NaF อยู่ด้วยจะเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น ดังนั้น HF จึงแตกตัวได้น้อยลงในสารละลายที่มี NaF ละลายอยู่ เราเรียกการเลื่อนตำแหน่งของสมดุลซึ่งมีสาเหตุมาจากการเติมไอออนชนิดเดียวกันกับที่มีอยู่ในสมดุลของปฏิกิริยาว่า ผลของไอออนร่วม (common ion effect) ซึ่งผลดังกล่าวนี้จะทำให้สารละลายของ NaF และ HF มีความเป็นกรดน้อยกว่าสารละลายที่มี HF เพียงอย่างเดียว



จากตัวอย่างข้างต้น จะเห็นว่าแท้ที่จริงแล้ว ผลของไอออนร่วมเป็นเพียงตัวอย่างหนึ่งของการนำเอาหลักของเลอ ชาเตอลิเอมาใช้ เราสามารถนำผลของไอออนร่วมมาใช้พิจารณาสารละลายที่มีสมบัติเป็นเบสได้ในทำนองเดียวกันกับสารละลายที่มีสมบัติเป็นกรด ตัวอย่างเช่น เมื่อเราเติมเกลือ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ซึ่งเป็นของแข็งลงในสารละลายในน้ำของ  $\text{NH}_3$  สารละลายจะมี  $\text{NH}_4^+$  เพิ่มขึ้นดังนี้



ทำให้ตำแหน่งของสมดุลข้างล่างนี้



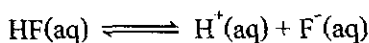
เลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น ผลที่ตามมา คือ สารละลายจะมีความเข้มข้นของ  $\text{OH}^-$  ลดลง สารละลายจึงเป็นเบสน้อยลง

นอกจากนี้ผลของไอออนร่วมยังมีความสำคัญในสารละลายของกรดโพลีโปรติก กล่าวคือ  $\text{H}^+$  ที่ได้จากการแตกตัวในขั้นแรกจะไปหยุดยั้งการแตกตัวให้  $\text{H}^+$  (ซึ่งในที่นี้เป็นไอออนร่วม) ของกรดในขั้นต่อมา

การคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อนหรือเบสอ่อนและไอออนร่วม จะคล้ายกับการคำนวณ pH ของสารละลายที่มีกรดหรือเบสเพียงอย่างเดียว แต่จะมีข้อแตกต่างที่สำคัญ เช่น ในกรณีของกรดอ่อน HA เมื่อสารละลายมีเกลือ NaA ละลายอยู่ด้วย ความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $\text{A}^-$  จะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ แต่จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ NaA ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.9

**ตัวอย่างที่ 1.9** จงคำนวณ  $[\text{H}^+]$  และเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ HF ในสารละลายที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 1.0 M ( $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$ ) และ NaF เข้มข้น 1.0 M

**คำตอบ** ในสารละลายที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 1.0 M และ NaF เข้มข้น 1.0 M จะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ HF  $\text{F}^-$   $\text{Na}^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เราทราบแล้วว่า  $\text{Na}^+$  ไม่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส และ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นกรด (หรือเบส) ที่อ่อนมาก ดังนั้น HF และ  $\text{F}^-$  ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของสมดุลข้างล่างนี้



จะควบคุม  $[\text{H}^+]$  ในสารละลาย สมดุลดังกล่าวมีค่า  $K_a$  ดังสมการ (12)

$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (12)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{HF}]_0 = 1.0$ (จาก HF)	$[\text{HF}] = 1.0 - x$
$[\text{F}^-]_0 = 1.0$ (จาก NaF)	$[\text{F}^-] = 1.0 + x^*$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$	$[\text{H}^+] = x$

\* จะเห็นว่า  $[\text{F}^-] > 1.0 \text{ M}$  เนื่องจาก เมื่อ HF แตกตัว จะให้  $\text{F}^-$  พร้อมๆ กับ  $\text{H}^+$

$$\text{ดังนั้น } K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{(x)(1.0+x)}{1.0-x} \approx \frac{(x)(1.0)}{1.0}$$

$$x \approx \frac{1.0}{1.0} \times (7.1 \times 10^{-4}) = 7.1 \times 10^{-4}$$

จะเห็นว่า  $x$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1.0 M การประมาณดังกล่าวจึงเป็นจริง

$$\text{ดังนั้น } [\text{H}^+] = x = 7.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{และ } \text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HF}]_0} \times 100 = 0.071\%$$

จากตัวอย่างข้างต้น เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลาย HF เข้มข้น 1.0 M ซึ่งพบว่า ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $\text{H}^+$  มีค่าเท่ากับ  $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$  และเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ HF มีค่าเท่ากับ 2.7% จะเห็นว่า  $\text{F}^-$  ที่ได้จากการแตกตัวของ NaF ทำให้การแตกตัวของ HF ลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จาก 2.7% เหลือ 0.071%)

## 5. สารละลายบัฟเฟอร์ (buffer solutions)

ตัวอย่างที่สำคัญที่สุดของการนำเอาความรู้เรื่องสารละลายของกรดและเบสที่มีไอออนร่วมอยู่ด้วยมาใช้ประโยชน์ คือ การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายที่สามารถรักษาค่า pH ของสารละลายไว้ได้เมื่อเติมกรดหรือเบสลงไป ปริมาณเล็กน้อย ตัวอย่างที่สำคัญของสารละลายบัฟเฟอร์ คือ เลือดของมนุษย์เรา ซึ่งสามารถรับเอากรดและเบสที่เกิดจากปฏิกิริยาต่างๆ ในร่างกายโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่า pH เนื่องจากเซลล์ต่างๆ จะสามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ในช่วง pH แคบๆ เท่านั้น เลือดของเราจึงต้องรักษา pH ให้มีค่าคงที่ระดับหนึ่งเพื่อให้สามารถทำงานได้ตามปกติ

### 5.1 การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์ จะต้องประกอบด้วยกรดที่มีความเข้มข้นมากพอที่จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{OH}^-$  ใดๆ ที่เติมลงไป และจะต้องประกอบด้วยเบสที่มีความเข้มข้นพอๆ เพื่อทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}^+$  ใดๆ ที่เติมลงไป นอกจากนี้องค์ประกอบที่เป็นกรดและเบสของบัฟเฟอร์จะต้องไม่ทำปฏิกิริยาสะเทินซึ่งกันและกัน ด้วยเหตุนี้คู่กรด-เบส จึงเป็นองค์ประกอบที่เหมาะสมที่สุด สารละลายบัฟเฟอร์อาจจะประกอบด้วยกรดอ่อนและเกลือของกรดอ่อนนั้น (กรดอ่อนและคู่เบสของกรดอ่อนนั้น) เช่น HF และ NaF หรือ เบสอ่อนและเกลือของเบสอ่อนนั้น (เบสอ่อนและคู่กรดของเบสอ่อนนั้น) เช่น  $\text{NH}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$

สมมติว่าสารละลายบัฟเฟอร์หนึ่งประกอบด้วยกรดอ่อน HA และคู่เบส  $\text{A}^-$  ในปริมาณที่มากพอ เมื่อเติม  $\text{OH}^-$  ลงในสารละลาย กรดอ่อน HA จะเข้าทำปฏิกิริยากับ  $\text{OH}^-$  ดังสมการ (13)



ทั้งนี้เนื่องจากกรดอ่อนเป็นแหล่งให้  $\text{H}^+$  ที่ดีที่สุด ผลที่ได้คือ  $\text{OH}^-$  จะไม่ถูกสะสมในสารละลาย แต่จะถูกเปลี่ยนไปเป็น  $\text{A}^-$  การที่ pH ของสารละลายมีค่าค่อนข้างคงที่หลังจากเติม  $\text{OH}^-$  ลงไปนั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยนิยามของค่าคงที่การแตกตัวของ HA ดังนี้

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

เมื่อจัดรูปใหม่จะได้ว่า

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (14)$$

ซึ่งหมายความว่า ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ  $H^+$  หรืออีกนัยหนึ่ง pH จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $[HA]/[A^-]$  เมื่อเติม  $OH^-$  ลงไป HA จะถูกเปลี่ยนไปเป็น  $A^-$  อัตราส่วนของ  $[HA]/[A^-]$  จะมีค่าลดลง อย่างไรก็ตาม ถ้าปริมาณดั้งเดิมของ HA และ  $A^-$  มีค่ามากเมื่อเทียบกับปริมาณของ  $OH^-$  ที่เติมลงไป อัตราส่วนของ  $[HA]/[A^-]$  จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่ในสารละลายจะต้องมี  $[HA]$  และ  $[A^-]$  มากเมื่อเทียบกับปริมาณของ  $OH^-$  ที่เติมลงไป เพื่อให้สารละลายสามารถรักษาค่า pH ไว้ได้

ในการทำงานเดียวกัน เมื่อ  $H^+$  ถูกเติมลงในสารละลายบัฟเฟอร์ข้างต้น เนื่องจาก  $A^-$  มีสมบัติเป็นเบสอ่อน มีความสามารถในการรับ  $H^+$  ได้  $H^+$  ที่เติมลงไปจึงทำปฏิกิริยากับ  $A^-$  ได้กรดอ่อน HA ดังสมการ (15)



$H^+$  จึงไม่ถูกสะสมในสารละลาย แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงของ  $A^-$  ไปเป็น HA อย่างไรก็ตาม ถ้า  $[A^-]$  และ  $[HA]$  มีค่ามากเมื่อเทียบกับ  $[H^+]$  ที่เติมลงไป ค่าของ pH จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

สมการ (14) จะมีประโยชน์ในการคำนวณ  $[H^+]$  ในสารละลายบัฟเฟอร์ เนื่องจากเราทราบค่า  $[HA]$  และ  $[A^-]$  ตัวอย่างเช่น ในการคำนวณ  $[H^+]$  ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 0.10 M ( $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$ ) และ NaF เข้มข้น 0.30 M เราเพียงแต่แทนค่าความเข้มข้นเหล่านี้ลงในสมการ (14) ดังนี้

$$[H^+] = (7.1 \times 10^{-4}) \frac{(0.10)}{(0.30)} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

อีกรูปแบบหนึ่งของสมการ (14) จะได้จากการใส่ค่า  $\log$  ที่มีเครื่องหมายลบลงในสมการทั้ง 2 ข้าง ดังนี้

$$-\log[H^+] = -\log\left(K_a \frac{[HA]}{[A^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

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

หรือ

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

$$\text{เมื่อ } \text{p}K_a = -\log K_a$$

หรือเขียนให้อยู่ในรูปทั่วๆ ไป จะได้ว่า

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{คู่เบส}]}{[\text{คู่กรด}]} \quad (16)$$

สมการ (16) มีชื่อเรียกว่า สมการของ Henderson-Hasselbalch ซึ่งมีประโยชน์ในการคำนวณ pH ของสารละลายเมื่อทราบค่าอัตราส่วนของ  $[\text{คู่เบส}]/[\text{คู่กรด}]$

สำหรับระบบบัฟเฟอร์หนึ่งๆ (คู่กรด-เบสหนึ่งๆ) ถ้าสารละลายมีอัตราส่วนของ  $[A^-]/[HA]$  เท่ากัน จะมีค่า pH เท่ากัน ตัวอย่างเช่น สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย  $CH_3COOH$  เข้มข้น 5.0 M และ

CH<sub>3</sub>COONa เข้มข้น 3.0 M จะมี pH เท่ากับสารละลายที่ประกอบด้วย CH<sub>3</sub>COOH เข้มข้น 0.050 M และ CH<sub>3</sub>COONa เข้มข้น 0.030 M ทั้งนี้เนื่องจากอัตราส่วนของ [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]/[CH<sub>3</sub>COOH] มีค่าเท่ากับ 0.60 ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log(0.60) = 4.74 - 0.22 = 4.52 \end{aligned}$$

โปรดสังเกตว่าในการใช้สมการ(16) นี้ เราถือว่าความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ A<sup>-</sup> และ HA มีค่าเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้น นั่นคือ เราถือว่าการประมาณต่อไปนี้เป็นจริง

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_0 + x \approx [\text{A}^-]_0 \text{ และ } [\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - x \approx [\text{HA}]_0$$

เมื่อ x คือ ปริมาณของกรดที่แตกตัว เนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นของ HA และ A<sup>-</sup> มีค่ามากในสารละลายบัฟเฟอร์โดยทั่วไป การประมาณดังกล่าวจึงเป็นจริง

**ตัวอย่างที่ 1.10** สารละลายใดต่อไปนี้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์

- ก. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- ข. NaClO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>
- ค. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NHCl (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N คือ pyridine)

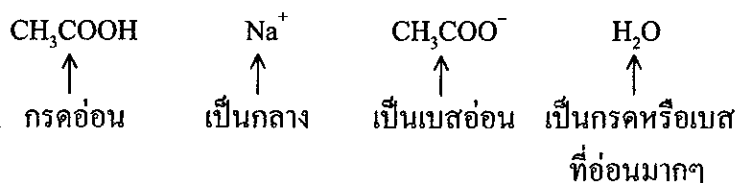
**คำตอบ**

- ก. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> เป็นกรดอ่อน และ H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ซึ่งเป็นคู่เบสของ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> เป็นเบสอ่อน ดังนั้นสารละลายนี้เป็นสารละลายบัฟเฟอร์
- ข. HClO<sub>4</sub> เป็นกรดแก่ และ ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ซึ่งเป็นคู่เบสของ HClO<sub>4</sub> เป็นเบสที่อ่อนมากๆ หมายความว่า ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> จะไม่สามารถรับ H<sup>+</sup> ในสารละลายเพื่อเปลี่ยนไปเป็น HClO<sub>4</sub> ได้ สารละลายนี้จึงไม่ใช่สารละลายบัฟเฟอร์
- ค. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N เป็นเบสอ่อน และ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sup>+</sup> ซึ่งเป็นคู่กรดของ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N เป็นกรดอ่อน สารละลายนี้จึงเป็นสารละลายบัฟเฟอร์

**ตัวอย่างที่ 1.11** จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย CH<sub>3</sub>COOH เข้มข้น 0.50 M (K<sub>a</sub> = 1.8 × 10<sup>-5</sup>) และ CH<sub>3</sub>COONa เข้มข้น 0.50 M

**คำตอบ**

องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่



จะเห็นว่า CH<sub>3</sub>COOH และ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> จะควบคุม pH ของสารละลาย สมดุลที่เกี่ยวข้องจึงได้แก่



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[CH_3COOH]_0 = 0.50$		$[CH_3COOH] = 0.50 - x$
$[CH_3COO^-]_0 = 0.50$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{x \text{ mol/L ของ } CH_3COOH}$	$[CH_3COO^-] = 0.50 + x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

$$\text{ดังนั้น } K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0.50 + x)}{0.50 - x} \approx \frac{(x)(0.50)}{0.50}$$

$$x \approx 1.8 \times 10^{-5}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5%

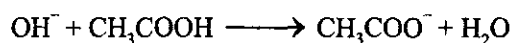
ดังนั้น

$$[H^+] = x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{และ } \text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

**ตัวอย่างที่ 1.12** จงคำนวณการเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติม NaOH ที่เป็นของแข็งจำนวน 0.010 โมลลงในสารละลายบัฟเฟอร์ในตัวอย่างที่ 1.11 ปริมาตร 1.0 ลิตร โดยเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลง pH เมื่อเติม NaOH ที่เป็นของแข็งจำนวน 0.010 โมลลงในน้ำปริมาตร 1.0 ลิตร

**คำตอบ** ก่อนที่จะมีปฏิกิริยาใดๆ เกิดขึ้น องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$  และ  $H_2O$  เนื่องจากในสารละลายมี  $OH^-$  ในปริมาณค่อนข้างมาก  $OH^-$  จะทำปฏิกิริยากับ  $CH_3COOH$  ซึ่งเป็นแหล่งให้  $H^+$  ที่ดีที่สุดในสารละลาย ดังนี้



ถึงแม้ว่า  $CH_3COOH$  จะเป็นกรดอ่อน แต่  $OH^-$  เป็นเบสที่แรงมาก ทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดไปข้างหน้าอย่างสมบูรณ์ จนกระทั่ง  $OH^-$  หหมด เราสามารถคำนวณปริมาณของ  $CH_3COOH$  และ  $CH_3COO^-$  ในสารละลายปริมาตร 1.0 ลิตร ช่วงก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$OH^-$	+	$CH_3COOH$	$\longrightarrow$	$CH_3COO^-$	+	$H_2O$
ก่อนเกิดปฏิกิริยา:						
0.010 โมล		1.0 L $\times$ 0.50 M		1.0 L $\times$ 0.50 M		
		= 0.50 โมล		= 0.50 โมล		
หลังเกิดปฏิกิริยา:						
0.010 - 0.010		0.50 - 0.010		0.50 + 0.010		
= 0 โมล		= 0.49 โมล		= 0.51 โมล		

หลังเกิดปฏิกิริยา องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{Na}^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งสมดุลที่สำคัญคือ สมดุลที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ซึ่งมี

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร  $x$  นำไปสู่ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (mol/L)
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0.49$		$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.49 - x$
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0.51$	$\xrightarrow[\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}]{x \text{ mol/L ของ } \text{CH}_3\text{COOH}}$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.51 + x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$		$[\text{H}^+] = x$

จะเห็นว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ในสถานะสมดุลข้างต้น เป็นความเข้มข้นหลังจากที่  $\text{OH}^-$  ทำปฏิกิริยาหมดแต่ก่อนที่ระบบจะปรับตัวเข้าสู่สถานะสมดุลใหม่ ดังนั้น

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(0.51 + x)}{0.49 - x} \approx \frac{(x)(0.51)}{0.49}$$

$$x \approx 1.7 \times 10^{-5}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5%

ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = x = 1.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{และ } \text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-5}) = 4.77$$

การเปลี่ยนแปลง pH ซึ่งเกิดขึ้นจากการเติม  $\text{OH}^-$  จำนวน 0.010 โมลลงในสารละลายบัฟเฟอร์ดังกล่าว จึงคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta\text{pH} = 4.77 - 4.74 = 0.03$$

จะเห็นว่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น 0.03 หน่วย

สำหรับการเติม  $\text{NaOH}$  ซึ่งเป็นของแข็งจำนวน 0.010 โมลลงในน้ำปริมาตร 1.0 ลิตร จะได้  $\text{NaOH}$  ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.010 M ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $[\text{OH}^-]$

ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-12}) = 12.00$$

การเปลี่ยนแปลง pH จึงคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta\text{pH} = 12.00 - 7.00 \text{ (pH ของน้ำบริสุทธิ์)} = 5.00$$

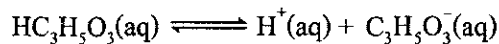
จะเห็นว่า pH ของน้ำเพิ่มขึ้นถึง 5.00 หน่วย

ตัวอย่างนี้จึงแสดงให้เห็นถึงความสามารถของสารละลายบัฟเฟอร์ในการรักษา pH ให้มีค่าค่อนข้างคงที่ เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำบริสุทธิ์

ตัวอย่างที่ 1.13 จะแสดงให้เห็นถึงการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์โดยใช้สมการของ Henderson-Hasselbalch

**ตัวอย่างที่ 1.13** จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วยกรดแลคติก ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) เข้มข้น 0.75 M และ โซเดียมแลคเตตเข้มข้น 0.25 M

**คำตอบ** องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เนื่องจาก  $\text{Na}^+$  ไม่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส และ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นกรดหรือเบสที่อ่อนมาก pH ของสารละลายจึงขึ้นอยู่กับสมดุลการแตกตัวของกรดแลคติกดังนี้



ซึ่งมี 
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = 1.4 \times 10^{-4}$$

เนื่องจาก  $[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]_0$  และ  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_0$  มีค่าค่อนข้างมาก

$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] \approx [\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]_0 = 0.75 \text{ M}$$

และ 
$$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] \approx [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_0 = 0.25 \text{ M}$$

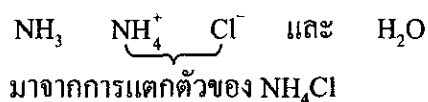
เมื่อใช้สมการของ Henderson-Hasselbalch จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\ &= -\log(1.4 \times 10^{-4}) + \log \left( \frac{0.25}{0.75} \right) = 3.38 \end{aligned}$$

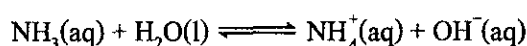
การคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยเบสอ่อนและเกลือของเบสอ่อนนั้น จะคล้ายกับการคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอ่อนและเกลือของกรดอ่อนนั้น ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.14

**ตัวอย่างที่ 1.14** จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย  $\text{NH}_3$  เข้มข้น 0.25 M ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  เข้มข้น 0.40 M

**คำตอบวิธีที่ 1** องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่



เนื่องจาก  $\text{Cl}^-$  เป็นเบสที่อ่อนมากๆ และ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นกรดหรือเบสที่อ่อนมาก สมดุลที่สำคัญจึงได้แก่



เมื่อ 
$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล ดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สถานะสมดุล (mol/L)
$[\text{NH}_3]_0 = 0.25$	$[\text{NH}_3] = 0.25 - x$
$[\text{NH}_4^+]_0 = 0.40$	$[\text{NH}_4^+] = 0.40 + x$
$[\text{OH}^-]_0 \approx 0$	$[\text{OH}^-] = x$

$$\text{ดังนั้น} \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0.40 + x)(x)}{0.25 - x} \approx \frac{(0.40)(x)}{0.25}$$

$$x \approx 1.1 \times 10^{-5}$$

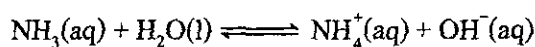
ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% ดังนั้น

$$[\text{OH}^-] = x = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.1 \times 10^{-5}) = 4.96$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.96 = 9.04$$

**คำตอบวิธีที่ 2** เนื่องจากสารละลายมี  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{NH}_3$  ในปริมาณมาก เราสามารถใช้สมดุลข้างล่างนี้



ในการคำนวณ  $[\text{OH}^-]$  แล้วจึงคำนวณ pH ต่อไปดังแสดงไว้ในวิธีที่ 1 หรือเราอาจจะใช้สมดุล



ในการคำนวณ  $[\text{H}^+]$  โดยตรง ซึ่งคำตอบที่ได้จะมีค่าเท่ากันเนื่องจากเราใช้ค่า  $[\text{NH}_3]$  และ  $[\text{NH}_4^+]$  ที่เหมือนกันในการคำนวณ โดยค่า  $K_a$  ของ  $\text{NH}_4^+$  คำนวณได้จากค่า  $K_b$  ของ  $\text{NH}_3$  ดังนี้

$$K_a = \frac{K_w}{K_b \text{ ของ } \text{NH}_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

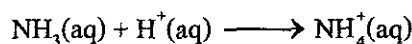
เมื่อใช้สมการของ Henderson-Hasselbalch จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{คู่เบส}]}{[\text{คู่กรด}]} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ &= -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \left( \frac{0.25}{0.40} \right) = 9.04 \end{aligned}$$

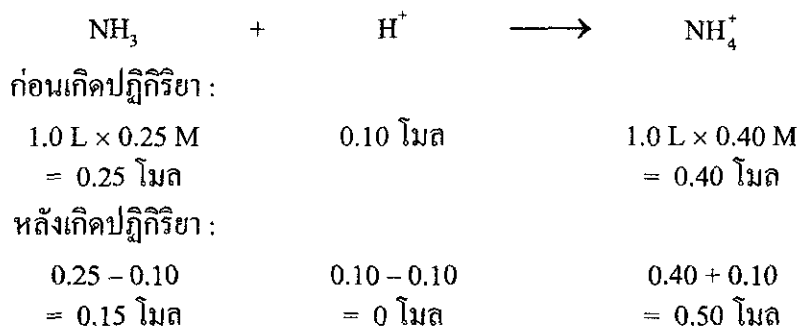
**ตัวอย่างที่ 1.15** จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ได้จากการเติมแก๊ส HCl จำนวน 0.10 โมลลงในสารละลายบัฟเฟอร์จากตัวอย่างที่ 1.14 ปริมาตร 1.0 ลิตร

**คำตอบ** ก่อนที่จะมีปฏิกิริยาใดๆ เกิดขึ้น องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายได้แก่  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  เราทราบว่า  $\text{H}^+$  จะไม่ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  เพื่อเกิดเป็น HCl แต่  $\text{NH}_3$  สามารถรับ  $\text{H}^+$  ได้ จึงทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}^+$  ได้  $\text{NH}_4^+$  ดังนี้





เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดไปข้างหน้าอย่างสมบูรณ์จนกระทั่ง  $\text{H}^+$  หมด เราจึงสามารถคำนวณปริมาณของ  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}^+$  และ  $\text{NH}_4^+$  ในสารละลายปริมาตร 1.0 ลิตร ช่วงก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจะได้แก่  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ดังนี้

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{0.15 \text{ โมล}}{1.0 \text{ L}} = 0.15 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+]_0 = \frac{0.50 \text{ โมล}}{1.0 \text{ L}} = 0.50 \text{ M}$$

เราสามารถใช้ในการของ Henderson-Hasselbalch ในการคำนวณ pH ได้ เมื่อ

$$[\text{คู่เบส}] = [\text{NH}_3] \approx [\text{NH}_3]_0 = 0.15 \text{ M}$$

$$[\text{คู่กรด}] = [\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_4^+]_0 = 0.50 \text{ M}$$

และ

$$K_a \text{ ของ } \text{NH}_4^+ = 5.6 \times 10^{-10}$$

ดังนั้น

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$= -\log(5.6 \times 10^{-10}) + \log \left( \frac{0.15}{0.50} \right) = 8.73$$

จะเห็นได้ว่าการเติม HCl ลงในสารละลายบัฟเฟอร์นี้ ทำให้ pH ของสารละลายลดลงเพียงเล็กน้อย (0.31 หน่วย) ซึ่งเป็นไปตามความคาดหมาย

## 5.2 ความจุของบัฟเฟอร์

ความจุของบัฟเฟอร์ (buffer capacity) บ่งบอกถึงปริมาณของ  $\text{H}^+$  หรือ  $\text{OH}^-$  ที่บัฟเฟอร์สามารถรับได้โดยไม่มี การเปลี่ยนแปลงค่า pH อย่างมีนัยสำคัญ บัฟเฟอร์ที่มีความจุมากจึงประกอบด้วยองค์ประกอบของบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้นสูง เพื่อรองรับ  $\text{H}^+$  หรือ  $\text{OH}^-$  ในปริมาณมากได้ โดยมีผลกระทบต่อค่า pH น้อยมาก ซึ่ง pH ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ [คู่เบส]/[คู่กรด] และความจุของสารละลายบัฟเฟอร์จะขึ้นอยู่กับค่า [คู่กรด] และ [คู่เบส] ดังแสดงในตัวอย่างที่ 1.16

ตัวอย่างที่ 1.16 จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงค่า pH ที่เกิดขึ้นเมื่อเติมแก๊ส HCl จำนวน 0.010 โมลลงใน สารละลายต่อไปนี้ปริมาตร 1.0 ลิตร

ก. สารละลาย A ประกอบด้วย  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เข้มข้น 5.00 M ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) และ  $\text{CH}_3\text{COONa}$  เข้มข้น 5.00 M

ข. สารละลาย B ประกอบด้วย  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เข้มข้น 0.050 M และ  $\text{CH}_3\text{COONa}$  เข้มข้น 0.050 M

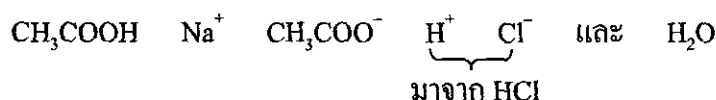
คำตอบ เราสามารถคำนวณ pH เริ่มต้นของสารละลายทั้งสองได้จากสมการของ Henderson-Hasselbalch ดังนี้

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

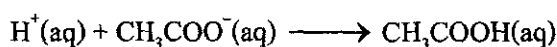
เนื่องจาก  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  ทั้ง 2 กรณี ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย A และ B จึงมีค่าเท่ากันดังนี้

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(1) = \text{p}K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

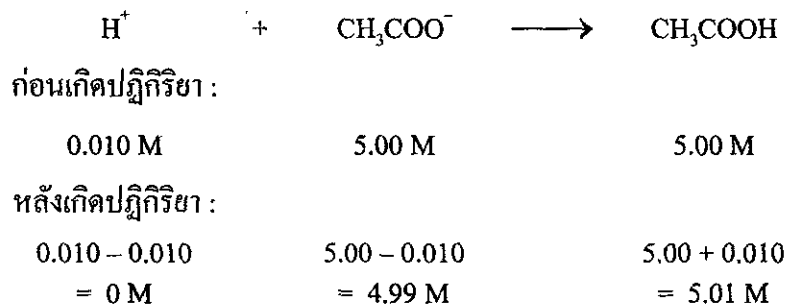
หลังจากเติม HCl ลงไปในแต่ละสารละลาย องค์ประกอบที่สำคัญก่อนที่ปฏิกิริยาใดๆ จะเกิดขึ้น ได้แก่



เนื่องจากในสารละลายมี  $\text{H}^+$  ค่อนข้างมาก  $\text{H}^+$  จึงทำปฏิกิริยากับ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ซึ่งเป็นเบส ที่ดีที่สุดในสารละลาย ให้  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ดังนี้



เนื่องจาก  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เป็นกรดอ่อน แยกตัวได้น้อย ทำให้ปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้นน้อย เราจึงถือได้ว่าปฏิกิริยาข้างต้นเกิดไปข้างหน้าอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นในสารละลาย ปริมาตร 1.0 ลิตร  $\text{H}^+$  จำนวน 0.010 โมลที่เติมลงไปจะทำให้  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จำนวน 0.010 โมลเปลี่ยนไปเป็น  $\text{CH}_3\text{COOH}$  จำนวน 0.010 โมล เราจึงสามารถคำนวณความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  หลังเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

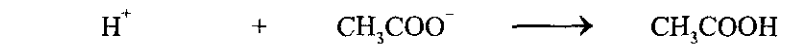


เมื่อแทนค่าความเข้มข้นใหม่ที่ได้อลงในสมการของ Henderson-Hasselbalch เราจะสามารถคำนวณ pH ใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= 4.74 + \log \left( \frac{4.99}{5.01} \right) = 4.74 - 0.0017 = 4.74 \end{aligned}$$

จะเห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่า pH สำหรับสารละลาย A

ในกรณีของสารละลาย B เราจะได้ว่า



ก่อนเกิดปฏิกิริยา :

$$0.010 \text{ M} \qquad 0.050 \text{ M} \qquad 0.050 \text{ M}$$

หลังเกิดปฏิกิริยา :

$$\begin{aligned} 0.010 - 0.010 & \qquad 0.050 - 0.010 & \qquad 0.050 + 0.010 \\ = 0 \text{ M} & \qquad = 0.040 \text{ M} & \qquad = 0.060 \text{ M} \end{aligned}$$

ดังนั้น pH ใหม่มีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= 4.74 + \log \left( \frac{0.040}{0.060} \right) = 4.74 - 0.18 = 4.56 \end{aligned}$$

ถึงแม้ว่า pH ของสารละลายจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย (ลดลง 0.18 หน่วย) แต่ก็ถือว่าการเปลี่ยนแปลง ซึ่งต่างจากในกรณีของสารละลาย A

ผลจากการคำนวณจึงแสดงให้เห็นว่า สารละลาย A ซึ่งมีองค์ประกอบของบัฟเฟอร์ในปริมาณที่มากกว่าจะมีความจุสูงกว่าสารละลาย B

### 5.3 กราฟของการแจกแจง

การศึกษากราฟของการแจกแจง (distribution curves) ในภาพที่ 1.2 จะทำให้เราเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่าง pH และปริมาณของกรด หรือความสัมพันธ์ระหว่าง pH และปริมาณของกลุ่มเบสของกรด นั้น ซึ่งในกรณีนี้ กราฟของการแจกแจงจะแสดงเศษส่วนของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ที่มีอยู่ในสารละลาย เป็นฟังก์ชันกับ pH ที่ pH ต่ำๆ ความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  จะมีค่ามากกว่าความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  เนื่องจาก  $\text{H}^+$  ทำให้สมดุลข้างล่างนี้



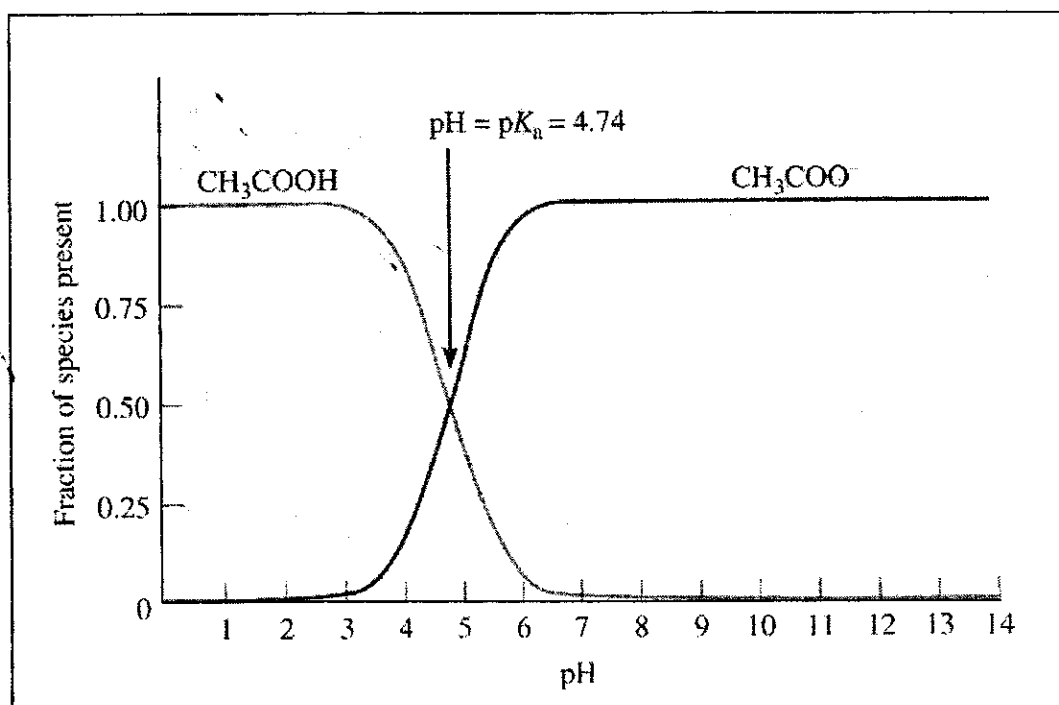
เลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น (ตามหลักของเลอ ชาเตอลิเอ) ดังนั้นองค์ประกอบจึงอยู่ในรูปของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เป็นส่วนใหญ่ ในทางตรงกันข้าม ที่ pH สูงๆ  $\text{OH}^-$  จะทำให้ความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ลดลง ความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จึงเพิ่มขึ้นตามสมการ (17)



ที่ pH สูงๆ ปริมาณของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จึงมีมากกว่า  $\text{CH}_3\text{COOH}$  มากๆ ซึ่งสารละลายบัฟเฟอร์จะทำหน้าที่ได้ดีที่สุด เมื่อบัฟเฟอร์ประกอบด้วยกรดและคู่เบสในปริมาณใกล้เคียงกันเท่านั้น บัฟเฟอร์จึงมีประสิทธิภาพสูงในช่วง pH ที่จำกัด เรียกว่า ช่วงบัฟเฟอร์ (buffer range) ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$\text{ช่วงบัฟเฟอร์} = \text{p}K_a \pm 1.00 \quad (18)$$

เนื่องจาก  $\text{p}K_a$  ของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  มีค่าเท่ากับ 4.74 ช่วงบัฟเฟอร์สำหรับระบบ  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$  จึงอยู่ในช่วง pH 3.74–5.74 อย่างไรก็ตาม ระบบนี้จะทำหน้าที่ของบัฟเฟอร์ได้ดีที่สุดที่  $\text{pH} = 4.74$  นั่นคือ เมื่อ  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$



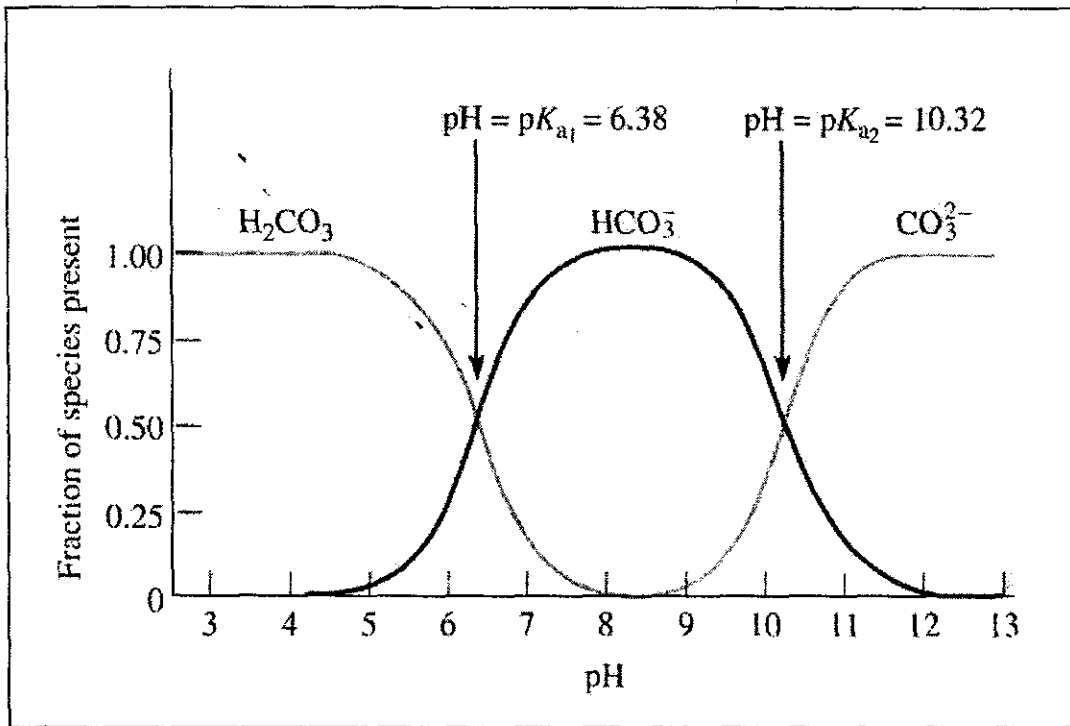
ภาพที่ 1.2 กราฟของการแจกแจงของกรดแอสติกและไอออนแอสเตต เป็นฟังก์ชันกับ pH Fraction of species present (แกน y) คือ อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  หรือ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ตัวใดตัวหนึ่ง ต่อความเข้มข้นรวมของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ดังนั้น ที่ pH ต่างๆ (เป็นกรดมาก) สารละลายจะมี  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เป็นส่วนใหญ่ และความเข้มข้นของ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  จะมีค่าน้อยมาก ซึ่งตรงข้ามกับที่ pH สูงๆ (เป็นเบสมาก) ช่วง pH ที่ระบบบัฟเฟอร์  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$  จะทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพคือ 3.74–5.74 และเมื่อ  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  (Fraction of species present มีค่าเท่ากับ 0.5) pH ของสารละลายจะมีค่าเท่ากับ  $\text{p}K_a$  ของ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (4.74)

ระบบบัฟเฟอร์  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$  ไม่มีความสำคัญต่อการดำรงชีพของสิ่งมีชีวิตแต่อย่างใด แต่ระบบบัฟเฟอร์ไบคาร์บอเนต/กรดคาร์บอนิก ( $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ ) มีบทบาทที่สำคัญอย่างยิ่งต่อระบบของสิ่งมีชีวิต เนื่องจาก  $\text{H}_2\text{CO}_3$  เป็นกรดไดโพรติก ระบบบัฟเฟอร์จึงมีได้ 2 ระบบคือ  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  โดย  $\text{HCO}_3^-$  ทำหน้าที่เป็นคู่เบสของระบบแรกและทำหน้าที่เป็นกรดของระบบที่ 2 จากค่า  $K_{a1}$  และ  $K_{a2}$  ของ  $\text{H}_2\text{CO}_3$  เราสามารถคำนวณช่วงบัฟเฟอร์ได้ดังนี้

สำหรับบัฟเฟอร์ระบบ  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  ช่วงบัฟเฟอร์ =  $\text{pK}_{a_1} \pm 1.00 = 6.38 \pm 1.00$   
 = 5.38–7.38

สำหรับบัฟเฟอร์ระบบ  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  ช่วงบัฟเฟอร์ =  $\text{pK}_{a_2} \pm 1.00 = 10.32 \pm 1.00$   
 = 9.32–11.32

ภาพที่ 1.3 แสดงกราฟของการแจกแจงสำหรับระบบทั้งสองข้างต้น จะเห็นได้ชัดว่าระบบทั้งสองทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ในช่วง pH ที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก



ภาพที่ 1.3 กราฟของการแจกแจงของกรดคาร์บอนิกและไอออนไบคาร์บอเนต เป็นฟังก์ชันกับ pH ที่ pH หนึ่งๆ สารละลายจะมียุคประกอบที่เด่นๆ เพียง 2 ตัวเท่านั้น ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{HCO}_3^-$  หรือ  $\text{HCO}_3^-$  และ  $\text{CO}_3^{2-}$ ) เมื่อ  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$  พบว่า  $\text{pH} = \text{pK}_{a_1} = 6.38$  และเมื่อ  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$  พบว่า  $\text{pH} = \text{pK}_{a_2} = 10.32$

#### 5.4 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH เฉพาะเจาะจง

สมการ (16) แสดงให้เห็นว่า ถ้าความเข้มข้นของคู่กรดและคู่เบสนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน จะได้ว่า

$$\log \frac{[\text{คู่เบส}]}{[\text{คู่กรด}]} \approx 0$$

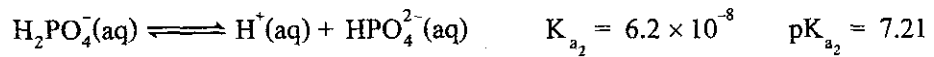
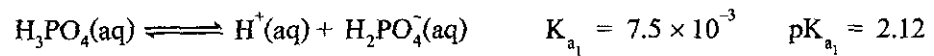
หรือ

$$\text{pH} \approx \text{pK}_a$$

ดังนั้นในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ เราจะต้องเลือกกรดอ่อนที่มีค่า  $\text{pK}_a$  ใกล้เคียงหรือเท่ากับ pH ที่เราต้องการ ซึ่งการเลือกโดยวิธีนี้ไม่เพียงแต่ทำให้ได้บัฟเฟอร์ที่มี pH ที่ถูกต้องเท่านั้น แต่ยังทำให้มั่นใจได้ว่า เรามีกรดและคู่เบสของกรดนั้นในปริมาณใกล้เคียงกัน ซึ่งปัจจัยทั้งสองนี้จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับสารละลายบัฟเฟอร์ที่จะสามารถทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ตัวอย่างที่ 1.17 จงอธิบายวิธีการเตรียมบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตที่มี pH ประมาณ 7.40

คำตอบ กรดฟอสฟอริกมีการแตกตัว 3 ขั้น ดังนี้



ระบบบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมบัฟเฟอร์ที่มี pH ประมาณ 7.40 คือ

ระบบ  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  เนื่องจาก  $\text{p}K_{a_2}$  ของ  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  มีค่าใกล้เคียงกับ pH ที่เราต้องการมากที่สุด

จากสมการของ Henderson-Hasselbalch เราจะได้ว่า

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{คู่เบส}]}{[\text{คู่กรด}]}$$

$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.40 - 7.21 = 0.19$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0.19} = 1.5$$

ดังนั้นการเตรียมบัฟเฟอร์ของฟอสเฟตที่มี  $\text{pH} = 7.40$  วิธีหนึ่งคือ ละลาย  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1.5 ต่อ 1.0 ในน้ำ ยกตัวอย่างเช่น ละลาย  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  จำนวน 1.5 โมล และ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  จำนวน 1.0 โมลในน้ำจำนวนเล็กน้อย แล้วเติมน้ำจนสารละลายมีปริมาตรเท่ากับ 1.0 ลิตร

## แบบฝึกหัดเรื่องสมดุลของกรด-เบส

1. จงคำนวณความเข้มข้นของ  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  และ  $\text{H}^+$  ในสารละลายในน้ำของ  $\text{KHSO}_4$  เข้มข้น 0.20 M (คำแนะนำ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นกรดแก่)
2. จงคำนวณ pH ของกรดออกซาลิก ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) เข้มข้น 0.20 M และคำนวณความเข้มข้นของไอออนออกซาเลต ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )
3. จงคำนวณ pH ของสารละลาย KCN เข้มข้น 0.060 M และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส
4. จงคำนวณ pH ของสารละลาย pyridinium chloride ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ ) เข้มข้น 0.88 M และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส
5. ถ้าสารละลาย sodium chlorobenzoate ( $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{ClO}_2$ ) เข้มข้น 0.20 M มี pH เท่ากับ 8.65 จงคำนวณ pH ของสารละลาย chlorobenzoic acid ( $\text{HC}_7\text{H}_4\text{ClO}_2$ ) เข้มข้น 0.20 M
6. อันตรกิริยาของสารละลาย sodium hypochlorite ( $\text{NaOCl}$ ) ซึ่งเป็นสารฟอกขาวที่ใช้กันอย่างแพร่หลายตามบ้านเรือน เป็นผลสืบเนื่องมาจากความเป็นเบสของสารละลายและจากไอออน hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) ซึ่งเป็นส่วนผสมที่สำคัญในสารฟอกขาว จงคำนวณ pH ของสารฟอกขาวซึ่งประกอบด้วย  $\text{NaOCl}$  5.0% โดยมวล (สมมติว่าสารฟอกขาวมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.0 g/mL)
7. ปฏิกริยา  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  มีค่า  $K_a$  เท่ากับ  $6.0 \times 10^{-3}$ 
  - ก. จงคำนวณ pH ของสารละลาย  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  เข้มข้น 0.10 M
  - ข. สารละลาย iron(II) nitrate เข้มข้น 1.0 M จะมี pH สูงกว่าหรือต่ำกว่าสารละลาย iron(III) nitrate เข้มข้น 1.0 M เพราะเหตุใด
8. จะต้องละลาย  $\text{NH}_4\text{Br}$  กี่กรัมในน้ำ 1.00 ลิตร ที่  $25^\circ\text{C}$  จึงจะได้สารละลายที่มี pH เท่ากับ 5.16
9. จงทำนาย pH ( $>7$ ,  $<7$  หรือ  $=7$ ) ของสารละลายในน้ำของเกลือต่อไปนี้
  - ก.  $\text{KBr}$
  - ข.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
  - ค.  $\text{BaCl}_2$
  - ง.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
  - จ.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
  - ฉ.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
  - ช.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
  - ซ.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

10. สารละลายบัฟเฟอร์ต่อไปนี้ มีความจุของบัฟเฟอร์และ pH เหมือนกันหรือแตกต่างกันอย่างไร
- กรดแอสซิติคเข้มข้น 0.01 M/โซเดียมแอสซิเตดเข้มข้น 0.01 M
  - กรดแอสซิติคเข้มข้น 0.1 M/โซเดียมแอสซิเตดเข้มข้น 0.1 M
  - กรดแอสซิติคเข้มข้น 1.0 M/โซเดียมแอสซิเตดเข้มข้น 1.0 M
11. จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย HF เข้มข้น 0.60 M และ KF เข้มข้น 1.00 M และคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ HF
12. จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติม NaOH ที่เป็นของแข็งจำนวน 0.10 โมลลงในสารละลายในข้อ 11 ปริมาตร 2.00 ลิตร (สมมติว่าปริมาตรของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง)
13. จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติมแก๊ส HCl จำนวน 0.20 โมลลงในสารละลายในข้อ 11 ปริมาตร 2.00 ลิตร (สมมติว่าปริมาตรของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง)
14. สารละลายบัฟเฟอร์ประกอบด้วย propanoic acid และ sodium propanoate สารละลายนี้มี pH เท่ากับ 5.30 ถ้าความเข้มข้นของ sodium propanoate ในสารละลายมีค่าเท่ากับ 0.50 M จงคำนวณความเข้มข้นของ propanoic acid
15. จงคำนวณอัตราส่วนระหว่าง  $[C_5H_5N]/[C_5H_5NH^+]$  ในสารละลายที่ประกอบด้วย  $C_5H_5N$  และ  $C_5H_5NHNO_3$  ที่มี pH เท่ากับ 4.50
16. จงคำนวณ pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย  $NH_3$  เข้มข้น 0.20 M และ  $NH_4I$  เข้มข้น 0.20 M และคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ  $NH_3$
17. จงคำนวณ pH ของสารละลายหลังเติม HCl เข้มข้น 0.10 M ปริมาตร 10.0 mL ลงในสารละลายในข้อ 16 ปริมาตร 65.0 mL
18. จงคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของ  $CH_3COOH$  ในสารละลายในน้ำที่ประกอบด้วย  $CH_3COOH$  เข้มข้น 1.0 M และ HCl เข้มข้น 0.50 M
19. จะต้องผสมกรดแอสซิติคเข้มข้น 0.100 M กี่ลิตรกับ NaOH เข้มข้น 0.100 M กี่ลิตร จึงจะได้สารละลายบัฟเฟอร์ปริมาตร 1.00 ลิตร ที่มี pH เท่ากับ 4.50



## คำตอบ

1.  $[\text{HSO}_4^-] = 0.16 \text{ M}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] = 0.045 \text{ M}$
2.  $\text{pH} = 1.07$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5} \text{ M}$
3.  $\text{pH} = 11.04$ , เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส = 1.8%
4.  $\text{pH} = 2.64$ , เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส = 0.26%
5.  $\text{pH} = 2.35$
6.  $\text{pH} = 10.64$
7. ก.  $\text{pH} = 1.66$   
ข. มี  $\text{pH}$  สูงกว่า เพราะ  $\text{Fe}^{2+}$  มีประจุน้อยกว่า  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  จึงเป็นกรดน้อยกว่า  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
8. 8.3 กรัม
9. ก.  $\text{pH} = 7$ , ข.  $\text{pH} < 7$ , ค.  $\text{pH} = 7$ , ง.  $\text{pH} < 7$ , จ.  $\text{pH} > 7$ , ฉ.  $\text{pH} = 7$ , ช.  $\text{pH} < 7$ , ซ.  $\text{pH} > 7$
10. ความจุของบัฟเฟอร์ต่างกัน โดย ก. < ข. < ค.,  $\text{pH}$  เหมือนกัน = 4.74
11.  $\text{pH} = 3.37$ , เปอร์เซ็นต์การแตกตัว = 0.072%
12.  $\text{pH} = 3.43$
13.  $\text{pH} = 3.26$
14.  $[\text{propanoic acid}] = 0.19 \text{ M}$
15.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]/[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] = 0.19$
16.  $\text{pH} = 9.25$ , เปอร์เซ็นต์การแตกตัว = 0.0090%
17.  $\text{pH} = 9.18$
18. เปอร์เซ็นต์การแตกตัว = 0.0036%
19. กรดอะซิติกปริมาตร 0.74 ลิตรผสมกับ  $\text{NaOH}$  ปริมาตร 0.26 ลิตร

# ภาคผนวก

ตารางที่ 1.2 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C		
		$K_{a_1}$	$K_{a_2}$	$K_{a_3}$
Acetic	CH <sub>3</sub> COOH	$1.8 \times 10^{-5}$	–	–
Acetylsalicylic (aspirin)	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	$3.0 \times 10^{-4}$	–	–
Arsenic	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$6.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-12}$
Arsenous	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-10}$	$3.0 \times 10^{-14}$	–
Ascorbic	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$8.0 \times 10^{-5}$	–	–
Benzoic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6.5 \times 10^{-5}$	–	–
Boric	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5.8 \times 10^{-10}$	–	–
Butanoic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1.5 \times 10^{-5}$	–	–
Carbonic	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4.2 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-11}$	–
Chloroacetic	ClCH <sub>2</sub> COOH	$1.4 \times 10^{-3}$	–	–
Chlorous	HClO <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-2}$	–	–
Citric	HOOC(OH)C(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Formic	HCOOH	$1.7 \times 10^{-4}$	–	–
Fumaric	<i>trans</i> -HOOCCH=CHCOOH	$9.6 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-5}$	–
Glycolic	HOCH <sub>2</sub> COOH	$1.5 \times 10^{-4}$	–	–
Hydrated aluminum(III) ion	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	$1.4 \times 10^{-5}$	–	–
Hydrazoic	HN <sub>3</sub>	$1.9 \times 10^{-5}$	–	–
Hydrocyanic	HCN	$4.9 \times 10^{-10}$	–	–
Hydrofluoric	HF	$7.1 \times 10^{-4}$	–	–
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12}$	–	–
Hydrosulfuric <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> S	$9.5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-19}$	–
Hypobromous	HOBr	$2 \times 10^{-9}$	–	–

<sup>1</sup> ค่าคงที่การแตกตัวของ HS<sup>-</sup> ( $K_{a_2}$ ) มีค่าน้อยมาก ขาดต่อการวัด ค่าที่ปรากฏในตารางจึงเป็นเพียงค่าโดยประมาณ

ตารางที่ 1.2 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C (ต่อ)

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C		
		$K_{a_1}$	$K_{a_2}$	$K_{a_3}$
Hypochlorous	HOCl	$3.5 \times 10^{-8}$	—	—
Hypoiodous	HOI	$2 \times 10^{-11}$	—	—
Iodic	HIO <sub>3</sub>	$1.7 \times 10^{-1}$	—	—
Lactic	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	$1.4 \times 10^{-4}$	—	—
Maleic	cis-HOOCCH=CHCOOH	$1.2 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-7}$	—
Malic	HOOCCHOHCH <sub>2</sub> COOH	$4.0 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-6}$	—
Malonic	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-6}$	—
Mandelic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOHCOOH	$3.9 \times 10^{-4}$	—	—
Nitrous	HNO <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-4}$	—	—
Oxalic	HOOC <sub>2</sub> COOH	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-5}$	—
Periodic	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	$2.4 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-9}$	—
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$1.3 \times 10^{-10}$	—	—
Phosphoric	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-13}$
Phosphorous	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-7}$	—
o-Phthalic	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-6}$	—
Picric	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH	$5.1 \times 10^{-1}$	—	—
Propanoic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1.3 \times 10^{-5}$	—	—
Pyruvic	CH <sub>3</sub> COCO <sub>2</sub> H	$3.2 \times 10^{-3}$	—	—
Salicylic	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOH	$1.0 \times 10^{-3}$	—	—
Succinic	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$6.2 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-6}$	—
Sulfamic	H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	$1.0 \times 10^{-1}$	—	—
Sulfuric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	มีค่ามาก	$1.3 \times 10^{-2}$	—
Sulfurous <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1.3 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-8}$	—
Tartaric	HOOC(CHOH) <sub>2</sub> COOH	$9.2 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-5}$	—
Trichloroacetic	Cl <sub>3</sub> CCOOH	$1.3 \times 10^{-1}$	—	—

<sup>2</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ปรากฏในสารละลายในน้ำของ SO<sub>2</sub> ในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก และยังไม่เคยมีใครแยก H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ได้ ค่า K<sub>a</sub> ในตารางเป็นค่าที่ได้มาจากปฏิกิริยา SO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(l)  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup>(aq) + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)

ตารางที่ 1.3 ค่าคงที่การแตกตัวของเบสต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25°C

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25°C	
		$K_{b_1}$	$K_{b_2}$
Ammonia	$\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$	–
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3.8 \times 10^{-10}$	–
l-Butylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$4.0 \times 10^{-4}$	–
Caffeine	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	$4.1 \times 10^{-4}$	–
Dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5.9 \times 10^{-4}$	–
Ethanolamine	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$3.2 \times 10^{-5}$	–
Ethylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$5.6 \times 10^{-4}$	–
Ethylenediamine	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$8.5 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-8}$
Hydrazine	$\text{H}_2\text{NNH}_2$	$1.3 \times 10^{-6}$	–
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2$	$1.1 \times 10^{-8}$	–
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4.4 \times 10^{-4}$	–
Piperidine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	$1.3 \times 10^{-3}$	–
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1.7 \times 10^{-9}$	–
Trimethylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6.2 \times 10^{-5}$	–
Urea	$\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$	$1.5 \times 10^{-14}$	–

ตารางแสดงเลข 4 ตำแหน่งที่อยู่ทางขวาของจุดในลอการิทึม

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

