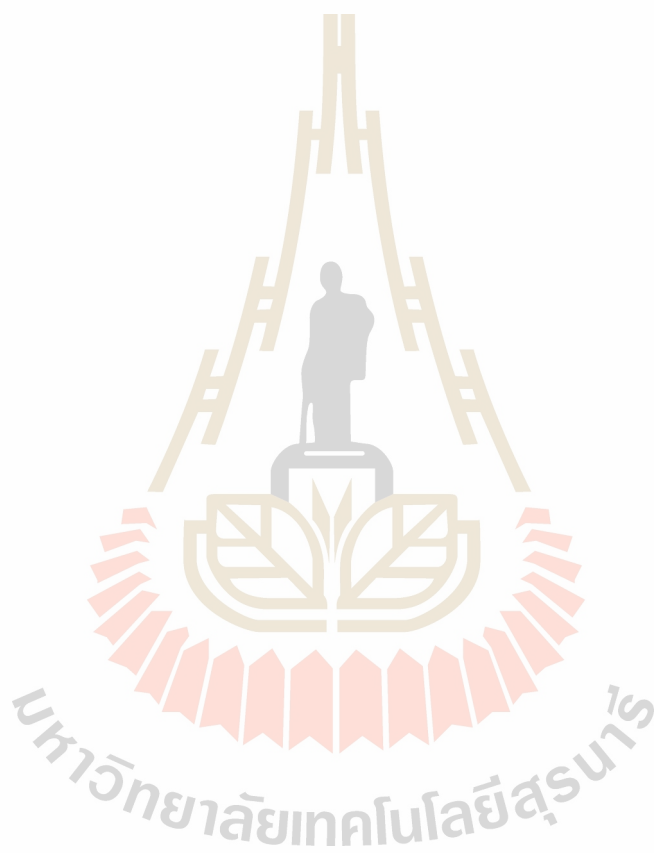


โครงการหนึ่งอาจารย์ หนึ่งผลงาน

ประจำปี 2546



โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนพร แม่นยำ
สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สมบัติทั่วไปของกรดและเบส



โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนพร แม่นยำ

ตอนที่ 10.1

นิยามของกรดและเบส

เคมีของกรด-เบสมีบทบาทที่สำคัญอย่างยิ่งต่อการดำรงชีวิตประจำวันของมนุษย์ ในร่างกายของคนเราจะมีระบบต่างๆ ที่ทำหน้าที่คอยควบคุมความเป็นกรดของเลือดให้อยู่ในระดับคงที่ เพราะความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยอาจมีผลทำให้ร่างกายเกิดอาการเจ็บป่วยอย่างรุนแรง และอาจเป็นสาเหตุให้เสียชีวิตได้ นอกจากนี้มนุษย์เรายังมีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับกรดและเบสตลอดเวลาในรูปแบบอาหารยา ของใช้ในชีวิตประจำวัน การเกษตรและอุตสาหกรรม ดังแสดงในตารางที่ 10.1

ตารางที่ 10.1 กรดและเบสที่พบทั่วไป

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	แหล่งที่พบ
กรดอินทรีย์		
Boric acid	H_3BO_3	น้ำยาล้างตา
Carbonic acid	H_2CO_3	น้ำอัดลม
Hydrochloric acid	HCl	น้ำย่อยในกระเพาะอาหาร
Nitric acid	HNO_3	สารที่ใช้ทดสอบโปรตีน
Phosphoric acid	H_3PO_4	สารเติมแต่งในน้ำอัดลม
Sulfuric acid	H_2SO_4	อุตสาหกรรมผลิตปุ๋ย
กรดอินทรีย์, $RCOOH^1$		
Acetic acid	CH_3COOH	น้ำส้มสายชู
Acetylsalicylic acid	$C_6H_4(OOCCH_3)COOH$	ยาแอสไพริน
Benzoic acid	C_6H_5COOH	สารกันบูดในอาหาร
Lactic acid	$CH_3CH(OH)COOH$	สารที่กล้ามเนื้อสร้างขึ้น
Formic acid	HCOOH	สารที่มดปล่อยเมื่อกัด

¹ กรดอินทรีย์ประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ส่วนคือ $-COOH$ และ $-R$

ตารางที่ 10.1 กรดและเบสที่พบทั่วไป (ต่อ)

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	แหล่งที่พบ
เบสไฮดรอกไซด์ของโลหะ		
Aluminum hydroxide	Al(OH) ₃	สารลดการจับแข็ง
Calcium hydroxide	Ca(OH) ₂	ซีเมนต์
Magnesium hydroxide	Mg(OH) ₂	ยาถ่ายน้ำขาว
Sodium hydroxide	NaOH	น้ำด่าง
เบสที่มี N ในโครงสร้าง		
Ammonia	NH ₃	ยากระตุ้นการหายใจ
Methylamine	CH ₃ NH ₂	สารฟอกหนัง

สมบัติที่สำคัญของกรด คือ

1. เปลี่ยนสีของกระดาษลิตมัสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง
2. มีรสเปรี้ยว
3. ทำปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) กับเบส ให้เกลือกับน้ำเป็นผลิตภัณฑ์เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

สมบัติที่สำคัญของเบส คือ

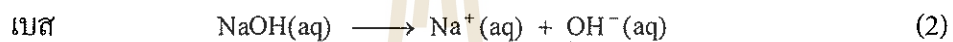
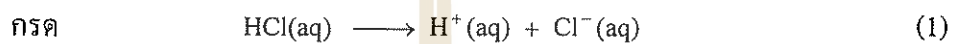
1. เปลี่ยนสีของกระดาษลิตมัสจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน
2. มีรสขม
3. ให้ความรู้สึกลื่นคล้ายสบู่เมื่อสัมผัส
4. ทำปฏิกิริยาสะเทินกับกรด ให้เกลือกับน้ำเป็นผลิตภัณฑ์เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

หลักเกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาความเป็นกรด-เบสของสารนั้น ถึงแม้ว่าจะมีหลายรูปแบบ แต่การให้คำจำกัดความในแต่ละแบบนั้นมีความเหมาะสม ถูกต้องในระดับหนึ่ง และไม่ขัดแย้งซึ่งกันและกัน เมื่อนิยามเก่าไม่สามารถนำมาใช้อธิบายความเป็นกรด-เบสของสารได้ นิยามใหม่ที่ใช้อธิบายได้กว้างขวางกว่าจึงเกิดขึ้น โดยทั่วไปนิยามที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้แก่ นิยามของอาร์เรเนียส นิยามของเบรินสเตด-ลาวรี และนิยามของลิวอิส ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. นิยามของอาร์เรเนียส (Arrhenius definition)

สวันเต อากุสต์ อาร์เรเนียส (Svante August Arrhenius) ได้ให้นิยามของกรดและเบสโดยอาศัยความรู้เกี่ยวกับอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่มีอยู่ว่า กรด คือสารที่เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ (hydrogen ion หรือ proton) ในขณะที่เบส คือสารที่เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- (hydroxide ion) ดังนั้นกรดและเบสที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ (แตกตัวได้หมด) จัดเป็นกรดแก่และเบสแก่ ส่วนกรดและเบสที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน (แตกตัวได้น้อย) จัดเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อนตามลำดับ

ตัวอย่างของกรดและเบสอาร์เรเนียส (Arrhenius acid and base) ได้แก่

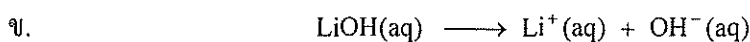
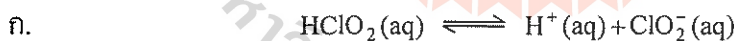


นิยามของอาร์เรเนียสมีข้อจำกัดที่สำคัญคือ สารที่นำมาพิจารณาจะต้องละลายในน้ำเท่านั้น และสารที่จะเป็นกรดหรือเบสได้ ต้องมี H หรือ OH ในโมเลกุลตามลำดับ นิยามนี้จึงไม่สามารถใช้อธิบายความเป็นกรดของ NH_4Cl (ammonium chloride) และความเป็นเบสของ NH_3 (ammonia) ได้

ตัวอย่างที่ 10.1 จงเขียนสมการแสดงการแตกตัวของกรดและเบสอาร์เรเนียสต่อไปนี้

(ก) HClO_2 (chlorous acid) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน

(ข) LiOH (lithium hydroxide) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่

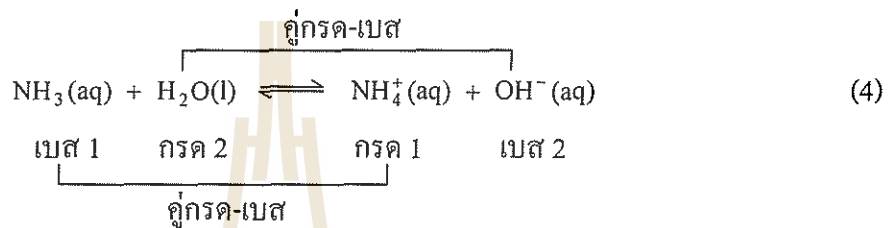
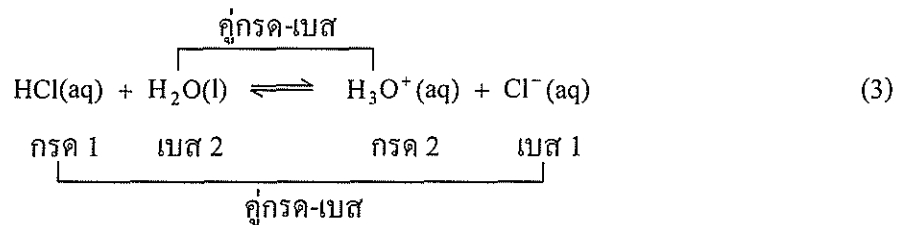


2. นิยามของเบรินสเตด-ลาวรี (Brønsted-Lowry definition)

โจฮันเนส นีโคเลาส์ เบรินสเตด (Johannes Nicolaus Brønsted) และ ทอมัส มาร์ติน ลาวรี (Thomas Martin Lowry) ให้นิยามของกรดและเบสตรงกันว่า กรด คือสารที่ให้ H^+ (proton donor) และ เบส คือสารที่รับ H^+ (proton acceptor) ซึ่งไม่จำกัดแต่เฉพาะกับสารละลายที่มีน้ำเป็น

ตัวทำละลายเท่านั้น แต่การที่สารใดจะประพฤติตัวเป็นกรดได้ จะต้องมีเบสมาหรับ H^+ เสมอ และในทางกลับกัน การที่สารจะประพฤติตัวเป็นเบสได้ จะต้องมีกรดเป็นแหล่งให้ H^+ เสมอ

ตัวอย่างของกรดและเบสเบรินสเตด-ลาวรี (Brønsted-Lowry acid and base) ได้แก่

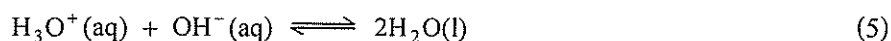


จากสมการ (3) เมื่อ HCl ทำปฏิกิริยากับ H_2O จะให้ H^+ แก่ H_2O กลายเป็น Cl^- ส่วน H_2O รับ H^+ จาก HCl กลายเป็น H_3O^+ (hydronium ion) ตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี HCl จึงเป็นกรด และ H_2O เป็นเบส เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาย้อนกลับ (ปฏิกิริยาที่มีทิศทางไปทางซ้าย) จะเห็นว่า H_3O^+ ให้ H^+ แก่ Cl^- กลายเป็น H_2O ส่วน Cl^- รับ H^+ จาก H_3O^+ กลายเป็น HCl ดังนั้น H_3O^+ จึงเป็นกรด และ Cl^- เป็นเบส เราเรียก HCl และ Cl^- ว่าเป็นคู่กรด-เบส (conjugate acid-base pair) โดย Cl^- เป็นคู่เบส (conjugate base) ของกรด HCl ในทำนองเดียวกัน H_3O^+ และ H_2O ก็เป็นคู่กรด-เบสอีกคู่หนึ่งซึ่งมี H_3O^+ เป็นคู่กรด (conjugate acid) ของเบส H_2O ในการแสดงความสัมพันธ์ของคู่กรด-เบส เรานิยมเขียนตัวเลข 1 และ 2 กำกับไว้ เมื่อกรด 1 สูญเสีย H^+ ไปจะกลายเป็นเบส 1 และเมื่อเบส 2 รับ H^+ จะกลายเป็นกรด 2 ดังนี้ เป็นต้น

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียและน้ำดังแสดงในสมการ (4) จะเห็นว่าคราวนี้ H_2O ให้ H^+ แก่ NH_3 กลายเป็น OH^- ส่วน NH_3 รับ H^+ จาก H_2O กลายเป็น NH_4^+ (ammonium ion) H_2O จึงเป็นกรด และ NH_3 เป็นเบส ในปฏิกิริยาย้อนกลับ NH_4^+ ทำหน้าที่เป็นกรดโดยให้ H^+ แก่ OH^- ส่วน OH^- จะทำหน้าที่เป็นเบสโดยรับ H^+ จาก NH_4^+ ปฏิกิริยาดังกล่าวจึงประกอบด้วยคู่กรด-เบส 2 คู่ คือ NH_4^+ กับ NH_3 และ H_2O กับ OH^- เราเรียก NH_4^+ ว่าเป็นคู่กรดของเบส NH_3 และ OH^- เป็นคู่เบสของกรด H_2O เนื่องจาก H_2O เป็นได้ทั้งกรดและเบสดังแสดงในสมการ (3) และ (4) เราจึงเรียก H_2O ว่ามีสมบัติแอมโฟเทอริก (amphoteric) หรือแอมฟิโปรติก (amphiprotic)

ในกรณีของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ เราจะไม่ถือว่าเป็นเบสตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี เนื่องจากไฮเดียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถรับ H^+ ได้โดยตรง แต่การที่ไฮเดียมไฮดรอกไซด์มีสมบัติเป็น

เบสก็เนื่องจากสามารถแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ เมื่ออยู่ในรูปของสารละลายให้ OH^- ที่สามารถรับ H^+ ได้ ดังแสดงในสมการ (5) ดังนั้นการที่เราบอกว่าไฮเดียมไฮดรอกไซด์และไฮดรอกไซด์ของโลหะอื่นๆ เป็นเบส แท้ที่จริงแล้วเรากำลังพูดถึง OH^- ที่ได้จากการแตกตัวของเบสไฮดรอกไซด์นั่นเอง

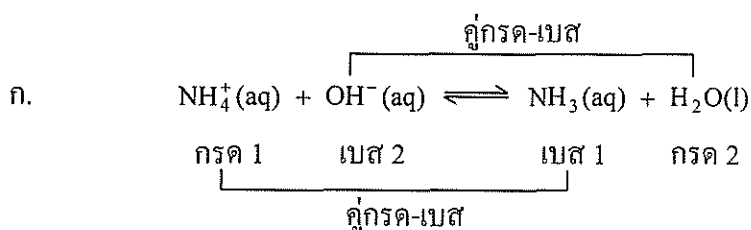
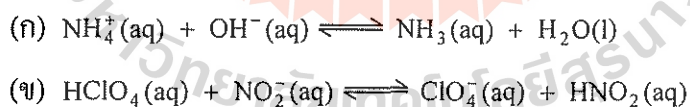


ตัวอย่างที่ 10.2 สารคูใดในแต่ละข้อต่อไปนี้เป็นคู่กรด-เบส

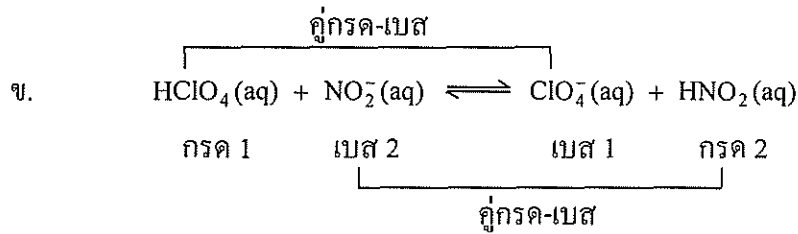
- (ก) HN_3 และ N_3^-
- (ข) HCO_3^- และ HSO_4^-
- (ค) H_3PO_4 และ PO_4^{3-}

สารที่จะเป็นคู่กรด-เบส จะต้องมีส่วนโครงสร้างต่างกันเฉพาะจำนวน H^+ เท่านั้น ซึ่งสารที่เป็นกรดจะมีจำนวน H^+ มากกว่าสารที่เป็นเบสอยู่ 1 ตัว ดังนั้น สารในข้อ ก. เท่านั้นที่เป็นคู่กรด-เบส โดย HN_3 เป็นคู่กรด และ N_3^- เป็นคู่เบส ในขณะที่ข้อ ข. ทั้ง HCO_3^- และ HSO_4^- เป็นสารแอมโฟเทอริก โดย HCO_3^- เกิดคู่กรด-เบสได้ 2 คู่คือ H_2CO_3 กับ HCO_3^- และ HCO_3^- กับ CO_3^{2-} HSO_4^- ก็เช่นเดียวกัน เกิดคู่กรด-เบสได้ 2 คู่คือ H_2SO_4 กับ HSO_4^- และ HSO_4^- กับ SO_4^{2-} สำหรับข้อ ค. H_3PO_4 เป็นคู่กรดของ H_2PO_4^- ในขณะที่ PO_4^{3-} เป็นคู่เบสของ HPO_4^{2-}

ตัวอย่างที่ 10.3 ในแต่ละปฏิกิริยาต่อไปนี้ จงระบุว่าสารใดเป็นกรดหรือเบสเบรินสเตด-ลาวรีและสารใดเป็นคู่กรด-เบส



NH_4^+ และ H_2O เป็นกรดเบรินสเตด-ลาวรี ส่วน OH^- และ NH_3 เป็นเบสเบรินสเตด-ลาวรี โดยมีคู่กรด-เบส 2 คู่คือ NH_4^+ กับ NH_3 และ H_2O กับ OH^-



HClO₄ (perchloric acid) และ HNO₂ (nitrous acid) เป็นกรดเบรินสเตรด-ลาวรี ส่วน NO₂⁻ (nitrite ion) และ ClO₄⁻ (perchlorate ion) เป็นเบสเบรินสเตรด-ลาวรี โดยมีคู่กรด-เบส 2 คู่คือ HClO₄ กับ ClO₄⁻ และ HNO₂ กับ NO₂⁻

ตัวอย่างที่ 10.4 จงเขียนปฏิกิริยากรด-เบสที่เกิดขึ้นระหว่างกรดและเบสเบรินสเตรด-ลาวรีต่อไปนี้

- (ก) กรด HBr และเบส H₂O
- (ข) กรด H₃PO₄ และเบส NH₃

ก. HBr เป็นกรด จะต้องให้ H⁺ ในขณะที่ H₂O เป็นเบส จะต้องรับ H⁺ ดังนั้น ปฏิกิริยาระหว่าง HBr และ H₂O ที่เกิดขึ้นเขียนได้ดังนี้



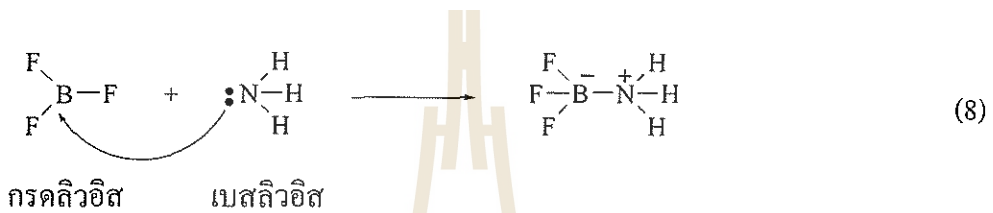
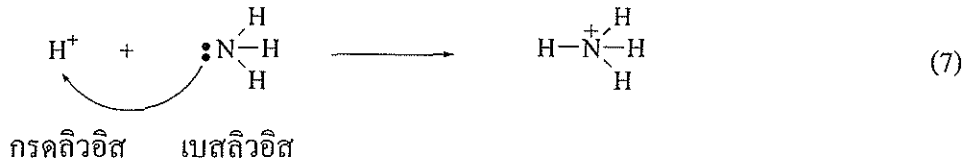
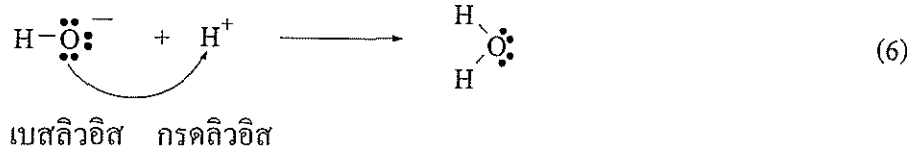
ข. ในทำนองเดียวกันกับข้อ ก. ปฏิกิริยาระหว่าง H₃PO₄ และ NH₃ เขียนได้ดังนี้



3. นิยามของลิวอิส (Lewis definition)

กิลเบิร์ต นิวตัน ลิวอิส (Gilbert Newton Lewis) ให้นิยามของกรดและเบสว่า *กรด คือสารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอน (electron-pair acceptor) และ เบส คือสารที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอน (electron-pair donor)* ดังนั้น เงื่อนไขที่สำคัญตามนิยามนี้คือ กรดลิวอิส (Lewis acid) จะต้องมีการมีออร์บิทัลเชิงอะตอม (atomic orbital) ที่ว่างเพื่อรองรับคู่อิเล็กตรอนจากเบสลิวอิส (Lewis base) ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในครอบครอง พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างกรดและเบสจึงเป็นพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (coordinate covalent)

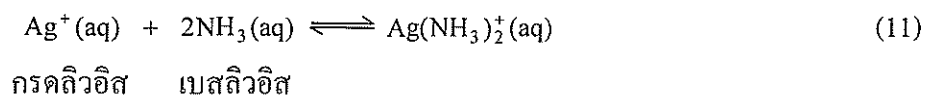
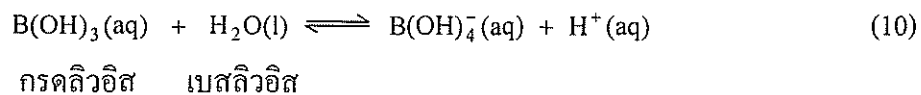
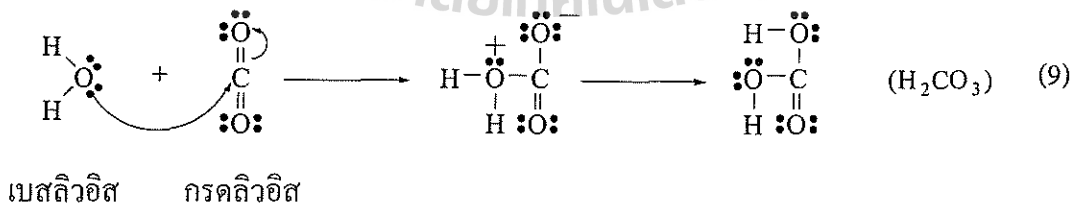
ตัวอย่างของกรดและเบสลิวิสได้แก่

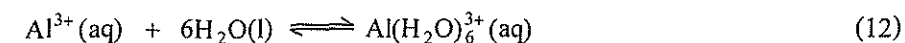


จากสมการ (6) OH^- ให้อิเล็กตรอนแก่ H^+ OH^- จึงเป็นเบส ส่วน H^+ รับคู่อิเล็กตรอนจาก OH^- H^+ จึงเป็นกรด ในทำนองเดียวกัน NH_3 ในสมการ (7) ทำหน้าที่เป็นเบส ให้อิเล็กตรอนแก่ H^+ สำหรับกรณีของ BF_3 (boron trifluoride) ในสมการ (8) เนื่องจากโบรอนใน BF_3 มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียง 6 ตัว ไม่ครบ 8 ประกอบกับมี p ออร์บิทัล ที่ยังว่างอยู่ โบรอนจึงสามารถรับคู่อิเล็กตรอนจากเบส NH_3 ได้ BF_3 จึงเป็นกรดตามนิยามของลิวิส

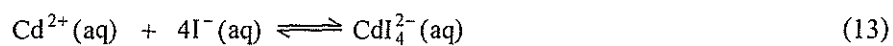
จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นว่า กรดลิวิสไม่ได้จำกัดอยู่แต่เฉพาะโปรตอนเท่านั้น แต่จะเป็นสารใดก็ได้ที่มีออร์บิทัลว่างที่จะรับคู่อิเล็กตรอนจากเบสได้ นิยามของลิวิสจึงใช้ได้กว้างขวางกว่านิยามของอาร์เรเนียสและเบรินสเตด-ลาวรี

ตัวอย่างเพิ่มเติมของกรดและเบสลิวิสได้แก่

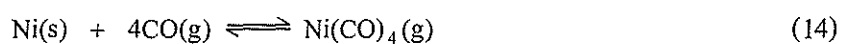




กรดลิทมิส เบสลิทมิส

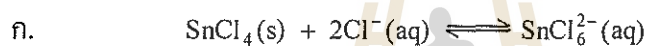
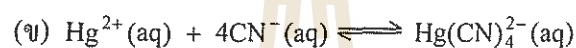
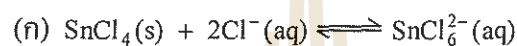


กรดลิทมิส เบสลิทมิส



กรดลิทมิส เบสลิทมิส

ตัวอย่างที่ 10.5 ในแต่ละปฏิกิริยาต่อไปนี้ จงระบุว่าสารใดเป็นกรดหรือเบสลิทมิส



กรดลิทมิส เบสลิทมิส



กรดลิทมิส เบสลิทมิส

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สรุป

หลักเกณฑ์ที่ใช้ในการนิยามกรดและเบสทั้งสามแบบข้างต้น เขียนสรุปได้ดังในตารางที่ 10.2

ตารางที่ 10.2 หลักเกณฑ์ที่ใช้ในการนิยามกรดและเบส

แบบของการนิยาม	นิยามของกรด	นิยามของเบส	ตัวอย่าง
อาร์เรเนียส	สารที่ละลายน้ำแล้ว แตกตัวให้ H^+	สารที่ละลายน้ำแล้ว แตกตัวให้ OH^-	กรด: HCl , HNO_3 , HF , CH_3COOH เบส: $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
เบรินสเตด-ลาวรี	สารที่ให้ H^+	สารที่รับ H^+	กรด: H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O , HNO_3 เบส: NH_3 , OH^- , CH_3COO^- , H_2O
ลิวอิส	สารที่รับคู่อิเล็กตรอน	สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน	กรด: BF_3 , H^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} เบส: OH^- , Cl^- , NH_3 , H_2O

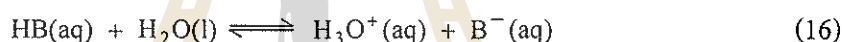
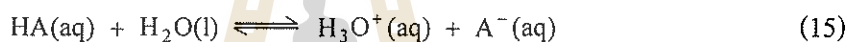
อนึ่ง เมื่อเราพูดถึงกรดและเบสโดยทั่วๆ ไป จะหมายถึงกรดและเบสตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี และเป็นที่ยอมรับกันว่าในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายนั้น เราสามารถเขียนโปรตอนให้อยู่ในรูป H^+ หรือ H_3O^+ ได้ แต่เพื่อความสะดวกในการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของโปรตอน เรานิยมใช้ H^+ ในขณะที่การเขียนโปรตอนในรูป H_3O^+ จะเป็นประโยชน์ในการอธิบายความเป็นกรด-เบสของสารตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี สำหรับกรดตามนิยามของลิวอิส เรานิยมใช้เมื่อสารนั้นสามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้ แต่ไม่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่แตกตัวได้เป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง

ตอนที่ 10.2

การแตกตัวของกรดและเบส

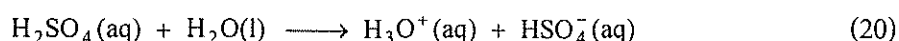
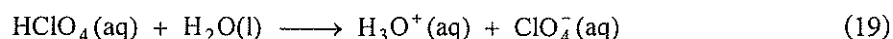
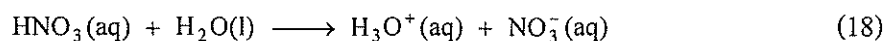
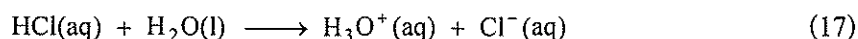
1. ความแรงของกรดและเบส (Strengths of acids and bases)

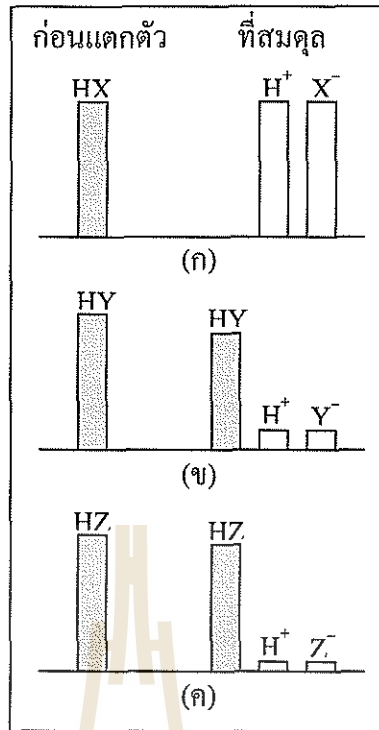
ความแรงของกรดพิจารณาได้จากความสามารถในการแตกตัวของกรดนั้นๆ ตัวอย่างเช่น เปรียบเทียบสารละลายในน้ำของกรดเบรินสเตด HA และ HB (ดูสมการ (15) และ (16) ตามลำดับ) ซึ่งมีความเข้มข้นเท่ากันและอุณหภูมิเดียวกัน ถ้า HA ให้ H^+ ได้ดีกว่า HB แสดงว่า HA แตกตัวได้มากกว่า HB



ผลที่ตามมาก็คือ ที่สภาวะสมดุล สารละลายกรด HA จะมีความเข้มข้นของ H_3O^+ สูงกว่า (pH ต่ำกว่า) สารละลาย HB จึงสรุปได้ว่า HA เป็นกรดที่แรงกว่า HB

ตัวอย่างของกรดแก่ (strong acid) ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไนตริก (HNO_3), กรดเปอร์คลอริก ($HClO_4$) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) สารละลายในน้ำของกรดเหล่านี้เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่แตกตัวให้ H_3O^+ มากจนถือว่าแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ (100%) และสมดุลเกิดไปทางขวามากจนเราอาจใช้ลูกศรที่มีทิศทางเดียวแสดงสมดุลของสารละลายได้ ดังแสดงในสมการ (17) - (20) (ดูภาพที่ 10.1 ประกอบ)





ภาพที่ 10.1 การแตกตัวของ ก. กรดแก่ที่แตกตัวได้ 100%

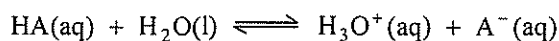
ข. กรดอ่อน

ค. กรดอ่อนมาก

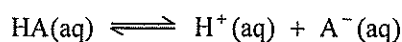
ในกรณีของกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นกรดไดโปรติก (diprotic acid) (มีโปรตอนที่แตกตัวได้ 2 ตัว) โดยทั่วไป โปรตอนตัวแรกจะแตกตัวได้ง่ายกว่าโปรตอนตัวที่สอง H_2SO_4 แตกตัวได้ 100% จึงเป็นกรดแก่ แต่ HSO_4^- แตกตัวได้น้อยกว่า ($\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) จึงเป็นกรดอ่อน

กรดอ่อนซึ่งเป็นกรดส่วนใหญ่จะแตกตัวได้เพียงระดับหนึ่งในน้ำ ที่สภาวะสมดุล สารละลายในน้ำของกรดอ่อนเหล่านี้จึงประกอบด้วย น้ำกับโมเลกุลของกรดที่ไม่แตกตัวเป็นส่วนใหญ่ และ H_3O^+ (หรือเขียนง่ายๆ เป็น H^+) กับคู่เบสเป็นส่วนน้อย (ดูภาพที่ 10.1) ตัวอย่างของกรดอ่อนได้แก่ กรดไฮโดรฟลูออริก (HF), กรดแอสติก (CH_3COOH) และไอออนแอมโมเนียม (NH_4^+) ความแรงของกรดจำพวกนี้จะแตกต่างกันมาก ขึ้นอยู่กับความสามารถในการแตกตัวของกรดแต่ละตัว ซึ่งทราบได้จากค่าคงที่การแตกตัวของกรด (acid ionization constant, K_a) นั้นๆ

สำหรับกรดอ่อนซึ่งมีสมดุลการแตกตัวดังสมการ



หรือเขียนง่ายๆ ในรูป



ค่าคงที่สมดุลสำหรับการแตกตัวของกรดหรือเรียกว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (K_a) มีนิยามดังนี้คือ

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (21)$$

K_a เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ กรดที่มีค่า K_a มาก ($[H^+]$ ที่สภาวะสมดุลมีค่ามาก) จะเป็นกรดที่แรงกว่ากรดที่มีค่า K_a น้อย

เนื่องจาก K_a ของกรดอ่อนมักมีค่าน้อย เป็นเลขยกกำลังติดลบ เพื่อความสะดวกในการใช้ เราสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปลอการิทึม (logarithm) ได้ดังนี้

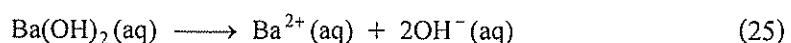
$$pK_a = -\log K_a \quad (22)$$

เครื่องหมายลบหน้าลอการิทึม ทำให้ pK_a มีค่าบวก ดังนั้น กรดที่มีความแรงมากกว่า จะมีค่า pK_a น้อยกว่ากรดที่มีความแรงน้อยกว่า

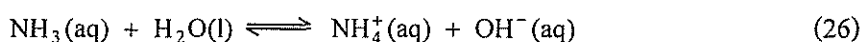
การพิจารณาความแรงของเบสก็ทำได้ในลักษณะเดียวกันกับการพิจารณาความแรงของกรดดังที่กล่าวมาข้างต้น โดยดูที่ความเข้มข้นของ OH^- ไฮดรอกไซด์ของธาตุในหมู่ 1A ได้แก่ LiOH, NaOH, KOH, RbOH และ CsOH เป็นเบสแก่ เนื่องจากสารละลายในน้ำของเบสเหล่านี้เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่แตกตัวให้ OH^- ได้อย่างสมบูรณ์ เช่น



NaOH และ KOH เป็นรีเอเจนต์ที่ใช้กันมากในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากมีราคาถูกกว่าไฮดรอกไซด์ของธาตุอื่นๆ นอกจากนี้ไฮดรอกไซด์ของธาตุในหมู่ 2A (ยกเว้น beryllium) เช่น $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ และ $Ba(OH)_2$ แม้ว่าส่วนใหญ่จะละลายได้น้อยในน้ำ แต่ในส่วนที่ละลายได้จะแตกตัวให้ OH^- อย่างสมบูรณ์ จึงมีสมบัติเป็นเบสแก่เช่นเดียวกัน โดยจะแตกตัวให้ OH^- ในน้ำจำนวน 2 โมล ต่อไฮดรอกไซด์ของโลหะ 1 โมล ตัวอย่างเช่น



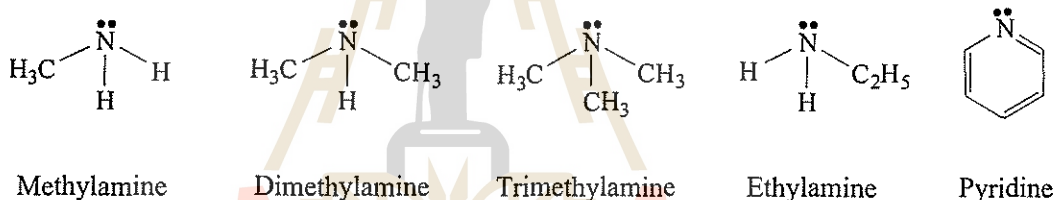
มีเบสอีกเป็นจำนวนมากที่ไม่มีไอออนไฮดรอกไซด์อยู่ในโครงสร้าง แต่เมื่อเบสเหล่านี้ละลายในน้ำจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ทำให้ความเข้มข้นของ OH⁻ ในน้ำเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วได้สารละลายที่มีสมบัติเป็นเบสดังนี้



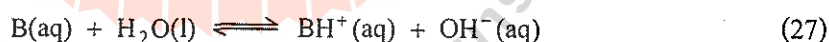
โดยทั่วไป เบสเหล่านี้จะต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอย่างน้อย 1 คู่ เพื่อใช้สร้างพันธะกับโปรตอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างแอมโมเนียและน้ำ แสดงให้เห็นเป็นแผนภาพได้ดังนี้



ซึ่งส่วนใหญ่ เบสจำพวกเดียวกับแอมโมเนียจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่บนอะตอมไนโตรเจน ตัวอย่างเช่น



เราสามารถเขียนปฏิกิริยาระหว่างเบสเหล่านี้และน้ำให้อยู่ในรูปทั่วๆ ไปได้ดังนี้



เมื่อ B คือเบส และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังกล่าวคือ

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (28)$$

เมื่อ K_b คือค่าคงที่การแตกตัวของเบส (base ionization constant) เนื่องจาก B ต้องแข่งขันกับ OH⁻ ซึ่งเป็นเบสแก่ในการรับโปรตอน K_b จึงมักมีค่าน้อย เบสเหล่านี้จึงเป็นเบสอ่อน เช่นเดียวกับ K_a ของกรดอ่อน เราสามารถเขียนแสดง K_b ในรูปลอการิทึมได้ ดังนี้

$$\text{p}K_b = -\log K_b \quad (29)$$

ค่า K_a ของกรดต่างๆ และ ค่า K_b ของเบสต่างๆ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 10.3 และตารางที่ 10.4 ตามลำดับดังนี้

ตารางที่ 10.3 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 °C

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

² ค่าคงที่การแตกตัวของ HS⁻ (K_{a_2}) มีค่าน้อยมาก ขาดต่อการวัด ค่าที่ปรากฏในตารางจึงเป็นเพียงค่าโดยประมาณ

ตารางที่ 10.3 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 °C (ต่อ)

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

³ H₂SO₃ ปรากฏในสารละลายในน้ำของ SO₂ ในระดับความเข้มข้นที่ต่ำมาก และยังไม่เคยมีใครแยก H₂SO₃ ได้ ค่า K_a ในตารางเป็นค่าที่ได้มาจากปฏิกิริยา $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$

ตารางที่ 10.3 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 °C (ต่อ)

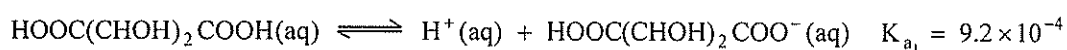
ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25 °C		
		K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Tartaric	HOOC(CHOH) ₂ COOH	9.2×10^{-4}	4.3×10^{-5}	-
Trichloroacetic	Cl ₃ CCOOH	1.3×10^{-1}	-	-

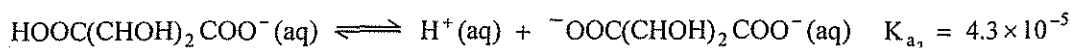
ตารางที่ 10.4 ค่าคงที่การแตกตัวของเบสต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 °C

ชื่อ	สูตรโมเลกุล	ค่าคงที่การแตกตัวที่ 25 °C	
		K_{b_1}	K_{b_2}
Ammonia	NH ₃	1.8×10^{-5}	-
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	3.8×10^{-10}	-
l-Butylamine	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ NH ₂	4.0×10^{-4}	-
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	4.1×10^{-4}	-
Dimethylamine	(CH ₃) ₂ NH	5.9×10^{-4}	-
Ethanolamine	HOC ₂ H ₄ NH ₂	3.2×10^{-5}	-
Ethylamine	CH ₃ CH ₂ NH ₂	5.6×10^{-4}	-
Ethylenediamine	NH ₂ C ₂ H ₄ NH ₂	8.5×10^{-5}	7.1×10^{-8}
Hydrazine	H ₂ NNH ₂	1.3×10^{-6}	-
Hydroxylamine	HONH ₂	1.1×10^{-8}	-
Methylamine	CH ₃ NH ₂	4.4×10^{-4}	-
Piperidine	C ₅ H ₁₁ N	1.3×10^{-3}	-
Pyridine	C ₅ H ₅ N	1.7×10^{-9}	-
Trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	6.2×10^{-5}	-
Urea	H ₂ NC(O)NH ₂	1.5×10^{-14}	-

ตัวอย่างที่ 10.6 จงเขียนสมการแสดงค่า K_a ของกรดทาร์ทาริก โดยใช้ข้อมูลในตารางที่ 10.3

กรดทาร์ทาริก (HOOC(CHOH)₂COOH) มีสมการการแตกตัวดังนี้





ดังนั้น
$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COO}^-]}{[\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}]} = 9.2 \times 10^{-4}$$

และ
$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][^-\text{OOC}(\text{CHOH})_2\text{COO}^-]}{[\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COO}^-]} = 4.3 \times 10^{-5}$$

ตัวอย่างที่ 10.7 จงเขียนสมการแสดงค่า K_b ของไฮดรอกซิลามีน โดยใช้ข้อมูลในตารางที่ 10.4

ไฮดรอกซิลามีน (HONH_2) มีสมดุลการแตกตัวดังนี้



ดังนั้น
$$K_b = \frac{[\text{HONH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{HONH}_2]} = 1.1 \times 10^{-8}$$

ตัวอย่างที่ 10.8 สมการใดต่อไปนี้มีค่าคงที่สมดุลเป็น K_a หรือ K_b หรือไม่ใช่ทั้ง K_a และ K_b



เนื่องจาก K_a คือค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรด สารตั้งต้นจะต้องเป็นกรด (ให้โปรตอนได้) อาจจะมีน้ำอยู่ด้วยหรือไม่ก็ได้ ส่วนผลิตภัณฑ์จะต้องเป็น H^+ หรือ H_3O^+ (ขึ้นอยู่กับว่าสารตั้งต้นมีน้ำอยู่ด้วยหรือไม่) และคู่เบสของกรดที่เป็นสารตั้งต้นนั้น ดังนั้น สมการที่มีค่าคงที่สมดุลเป็น K_a ได้แก่ข้อ ก. และ ข.

K_b คือค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของเบส สารตั้งต้นจะต้องเป็นเบส (รับโปรตอนได้) และน้ำ ส่วนผลิตภัณฑ์จะต้องเป็น OH^- และคู่กรดของเบสที่เป็นสารตั้งต้นนั้น ดังนั้น สมการที่มีค่าคงที่สมดุลเป็น K_b ได้แก่ข้อ ค.

ข้อ ง. แม้ว่า CH_3COOH จะเป็นกรด และ CH_3COO^- จะเป็นคู่เบสของ CH_3COOH แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มี H^+ หรือ H_3O^+ อยู่ด้วย สมการนี้เป็นสมการแสดงปฏิกิริยาสะเทินของกรดและเบส ซึ่งจะได้กล่าวถึงในตอนต่อไป

ข้อ จ. เป็นสมการแสดงสมดุลการแตกตัวของเกลือ CaCO_3 ให้ไอออนบวกซึ่งไม่ใช่ H^+ และไอออนลบซึ่งไม่ใช่ OH^-

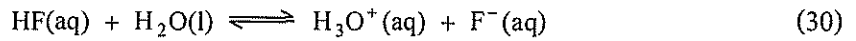
ตารางที่ 10.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความแรงของคู่กรด-เบส

	กรด	เบส	
↑ ความแรงของกรดเพิ่มขึ้น	HClO ₄ (perchloric acid)	ClO ₄ ⁻ (perchlorate ion)	↓ ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น
	HI (hydroiodic acid)	I ⁻ (iodide ion)	
	HBr (hydrobromic acid)	Br ⁻ (bromide ion)	
	HCl (hydrochloric acid)	Cl ⁻ (chloride ion)	
	H ₂ SO ₄ (sulfuric acid)	HSO ₄ ⁻ (hydrogen sulfate ion)	
	HNO ₃ (nitric acid)	NO ₃ ⁻ (nitrate ion)	
	H ₃ O ⁺ (hydronium ion)	H ₂ O (water)	
↑ ความแรงของกรดเพิ่มขึ้น	HSO ₄ ⁻ (hydrogen sulfate ion)	SO ₄ ²⁻ (sulfate ion)	↓ ความแรงของเบสเพิ่มขึ้น
	HF (hydrofluoric acid)	F ⁻ (fluoride ion)	
	HNO ₂ (nitrous acid)	NO ₂ ⁻ (nitrite ion)	
	HCOOH (formic acid)	HCOO ⁻ (formate ion)	
	CH ₃ COOH (acetic acid)	CH ₃ COO ⁻ (acetate ion)	
	NH ₄ ⁺ (ammonium ion)	NH ₃ (ammonia)	
	HCN (hydrocyanic acid)	CN ⁻ (cyanide ion)	
	H ₂ O (water)	OH ⁻ (hydroxide ion)	
	NH ₃ (ammonia)	NH ₂ ⁻ (amide ion)	

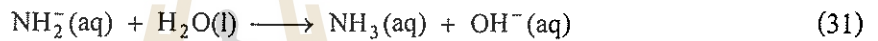
เมื่อเราพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความแรงของคู่กรด-เบส (ดูตารางที่ 10.5) จะพบว่า

1. คู่เบสของกรดแก่จะมีความเป็นเบสน้อยมากจนไม่สามารถวัดความแรงได้
2. สำหรับคู่เบสของกรดอ่อน ยิ่งกรดมีความแรงมากเท่าใด คู่เบสของกรดนั้นจะมีความเป็นเบสน้อยลงเท่านั้น ตัวอย่างเช่น HNO_2 เป็นกรดที่แรงกว่า CH_3COOH NO_2^- จึงเป็นเบสที่อ่อนกว่า CH_3COO^-

3. H_3O^+ เป็นกรดที่แรงที่สุดที่สามารถคงอยู่ได้ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย กรดที่แรงกว่า H_3O^+ จะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็น H_3O^+ และคู่เบสของกรดนั้น ดังนั้น HCl ซึ่งเป็นกรดที่แรงกว่า H_3O^+ จึงทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างสมบูรณ์ได้ H_3O^+ และ Cl^- ในกรณีของกรดที่อ่อนกว่า H_3O^+ กรดจะทำปฏิกิริยากับน้ำเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เกิดเป็น H_3O^+ และคู่เบสของกรดนั้น ตัวอย่างเช่น สมดุลของปฏิกิริยาระหว่าง HF กับ H_2O จะมีทิศทางค่อนข้างไปทางซ้าย

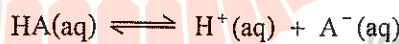


4. OH^- เป็นเบสที่แรงที่สุดที่สามารถคงอยู่ได้ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เบสที่แรงกว่า OH^- จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ OH^- และคู่กรดของเบสนั้น ตัวอย่างเช่น NH_2^- เป็นเบสที่แรงกว่า OH^- จึงทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างสมบูรณ์ดังแสดงในสมการ (31) ด้วยเหตุนี้ NH_2^- จึงไม่สามารถคงอยู่ได้ในสารละลายในน้ำ



กล่าวโดยสรุป เราสามารถพิจารณาความแรงของกรดได้โดยอาศัยหลักเกณฑ์ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 10.6 สำหรับเกณฑ์ในการพิจารณาความแรงของเบส จะมีลักษณะคล้ายๆ กัน โดยเปลี่ยนจาก K_a เป็น K_b , $[H^+]$ เป็น $[OH^-]$, $[HA]$ เป็น $[B]$ และคู่เบสเป็นคู่กรด

ตารางที่ 10.6 หลักเกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาความแรงของกรด



สมบัติที่ใช้ประกอบการพิจารณา	กรดแก่	กรดอ่อน
1. ค่า K_a	K_a มีค่ามาก	K_a มีค่าน้อย
2. ตำแหน่งของสมดุลการแตกตัว	มีทิศทางค่อนข้างไปทางขวามาก	มีทิศทางค่อนข้างไปทางซ้ายมาก
3. ความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ H^+ เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นของ HA	$[H^+] \approx [HA]_0$	$[H^+] \ll [HA]_0$
4. ความแรงของคู่เบสเมื่อเทียบกับน้ำ	A^- เป็นเบสที่อ่อนกว่าน้ำ	A^- เป็นเบสที่แรงกว่าน้ำ

ตัวอย่างที่ 10.9 ระหว่าง HCO_3^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ สารใดเป็นเบสที่แรงกว่ากัน (ใช้ข้อมูลในตารางที่ 10.3)

HCO_3^- เป็นคู่เบสของ H_2CO_3 (carbonic acid) ซึ่งมี $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ ในขณะที่ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เป็นคู่เบสของ HC_2O_4^- (HC_2O_4^- เป็นคู่เบสของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalic acid) อีกทอดหนึ่ง) ซึ่งมี $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$ เนื่องจาก HC_2O_4^- ซึ่งเป็นคู่กรดของ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เป็นกรดที่แรงกว่า H_2CO_3 ซึ่งเป็นคู่กรดของ HCO_3^- (มีค่า K_a มากกว่า) HCO_3^- จึงเป็นเบสที่แรงกว่า $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

ตัวอย่างที่ 10.10 จงทำนายทิศทางของปฏิกิริยา



จากตารางที่ 10.5 จะเห็นว่า HNO_2 เป็นกรดที่แรงกว่า HCN และ CN^- เป็นเบสที่แรงกว่า NO_2^- ปฏิกิริยาจะเกิดในทิศทางจากซ้ายไปขวา เนื่องจาก HNO_2 ให้ H^+ ได้ดีกว่า HCN และ CN^- รับ H^+ ได้ดีกว่า NO_2^-

ตัวอย่างที่ 10.11 จงทำนายค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาต่อไปนี้ว่ามีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่า 1



จากตารางที่ 10.5 จะพบว่า CH_3COOH เป็นกรดที่อ่อนกว่า HCOOH HCOOH จึงให้ H^+ ได้ดีกว่า CH_3COOH ปฏิกิริยาจะเกิดจากขวาไปซ้าย ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังกล่าวจึงมีค่าน้อยกว่า 1 (ตำแหน่งของสมดุลค่อนข้างไปทางซ้าย)

ตัวอย่างที่ 10.12 ข้อใดถูกต้องเกี่ยวกับสารละลายในน้ำของ HCN เข้มข้น 0.1 M

- (ก) $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$
- (ข) $[\text{CN}^-] = [\text{H}^+]$
- (ค) $[\text{HCN}] \gg [\text{CN}^-]$
- (ง) $[\text{CN}^-] \ll 0.1 \text{ M}$

HCN เป็นกรดอ่อน มีค่า $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$ (จากตารางที่ 10.3) แตกตัวให้ H^+ และ CN^- ได้น้อย ที่ภาวะสมดุล สารละลายจึงประกอบด้วย H_2O กับ HCN เป็นส่วนใหญ่ และ H^+ กับ CN^- เป็นส่วนน้อย โดย H^+ และ CN^- มีความเข้มข้นเท่ากัน ดังนั้น ข้อที่ถูกต้องได้แก่ข้อ ข., ค. และ ง.

ตัวอย่างที่ 10.13 ข้อใดถูกต้องเกี่ยวกับสารละลายในน้ำของ KOH เข้มข้น 0.1 M

(ก) $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$

(ข) $[\text{KOH}] = 0.1 \text{ M}$

(ค) $[\text{K}^+] < 0.1 \text{ M}$

(ง) $[\text{KOH}] \gg [\text{OH}^-]$

KOH เป็นเบสแก่ แยกตัวได้หมด ให้ K^+ และ OH^- สารละลายที่สภาวะสมดุลจึงประกอบด้วย H_2O , K^+ และ OH^- โดย $[\text{K}^+] = [\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$ และ $[\text{KOH}] = 0$ ดังนั้นข้อที่ถูกต้องได้แก่ข้อ ก.

2. ปัจจัยทางด้านโครงสร้างที่มีผลต่อความแรงของกรด

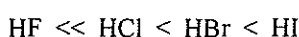
ความแรงของกรดขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เป็นต้นว่า สมบัติของตัวทำละลาย อุณหภูมิ และ โครงสร้างโมเลกุลของกรด เมื่อเราต้องการเปรียบเทียบความแรงของกรด 2 ชนิดอันเนื่องมาจาก โครงสร้างของโมเลกุล เราสามารถกำจัดตัวแปรอื่นๆ ได้ โดยพิจารณากรดทั้งสองในตัวทำละลายชนิด เดียวกันและที่อุณหภูมิเดียวกัน

ถ้ากรดที่เรากำลังพิจารณานั้นอยู่ในรูป HX ปัจจัยที่มีผลต่อความแรงของกรดคือ สภาพมีขั้ว (polarity) และพลังงานสลายพันธะ (bond dissociation energy) ของพันธะ H-X ถ้าพันธะดังกล่าว มีสภาพมีขั้วมาก กรดนั้นจะแตกตัวให้ H^+ และ X^- ได้ง่าย แต่ถ้าพันธะดังกล่าวเป็นพันธะที่แข็งแรง (มีพลังงานสลายพันธะสูง) กรดนั้นจะแตกตัวได้ยาก

ในที่นี้เราจะพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลและความแรงของกรด 2 จำพวก คือ กรดไบนารี (binary acid) ซึ่งประกอบด้วยธาตุที่แตกต่างกัน 2 ชนิด และกรดเทอนารี (ternary acid) ซึ่งประกอบด้วยธาตุที่แตกต่างกัน 3 ชนิด

กรดไบนารี

กรดไบนารีทั้งหมดจะประกอบด้วยธาตุไฮโดรเจนและธาตุอื่นอีก 1 ชนิด ในกรณีที่ธาตุอื่นเป็น ธาตุในหมู่ 7 กลุ่มของกรดไบนารีที่ได้มีชื่อเรียกว่า กรดไฮโดรเฮลิก (hydrohalic acid) ความแรงของ กรดในกลุ่มนี้จะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้



เมื่อพิจารณาความแรงของกรดในแง่ของพลังงานสลายพันธะ จากตารางที่ 10.7 จะพบว่า H-F มี พลังงานสลายพันธะสูงที่สุด HF จึงเป็นกรดอ่อน ส่วน HI มีพลังงานสลายพันธะต่ำที่สุด HI จึงเป็น

กรดที่แรงที่สุด อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาความแรงของกรดในแง่ของสภาพมีขั้วของพันธะ จะพบว่า H-F มีขั้วมากที่สุด เพราะ F มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) สูงที่สุดในบรรดาธาตุหมู่ 7 ด้วยกัน ส่วน H-I จะมีขั้วน้อยที่สุด HF จึงน่าจะเป็นกรดที่แรงที่สุด แต่เนื่องจากความแตกต่างในแง่ของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุในหมู่เดียวกัน มีไม่มากพอที่จะเอาชนะแนวโน้มความแรงของกรดที่ได้จากการพิจารณาพลังงานสลายพันธะ HI จึงเป็นกรดที่แรงกว่า HF

ตารางที่ 10.7 พลังงานสลายพันธะของสารจำพวกไฮโดรเจนเฮไลด์และความแรงของกรดไฮโดรเฮลิก

พันธะ	พลังงานสลายพันธะ (kJ/mol)	ความแรงของกรดในน้ำ
H-F	568.2	กรดอ่อน
H-Cl	431.9	กรดแก่
H-Br	366.1	กรดแก่
H-I	298.3	กรดแก่

สำหรับธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกัน สภาพมีขั้วของพันธะจะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อความแรงของกรดมากกว่าพลังงานสลายพันธะ ตัวอย่างเช่น ความแรงของกรดของสารประกอบไบนารีที่ได้จากธาตุไฮโดรเจนและธาตุในคาบที่ 2 จะมีแนวโน้มดังนี้



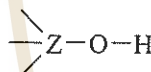
ความแรงของกรดของ CH_4 มีค่าน้อยมากจนไม่สามารถวัดได้ ในขณะที่ HF เป็นกรดที่มีความแรงพอที่จะวัดได้ในน้ำ แนวโน้มดังกล่าวจะขัดกับแนวโน้มความแรงของกรดที่ได้จากการพิจารณาพลังงานสลายพันธะ (ดูตารางที่ 10.8) แต่จะสอดคล้องกับแนวโน้มที่ได้จากการพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุในคาบเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา (จาก C ไปยัง F) สภาพมีขั้วของพันธะจึงเพิ่มขึ้นจาก H-C ไปยัง H-F HF จึงเป็นกรดที่แรงที่สุดในกลุ่มนี้

ตารางที่ 10.8 พลังงานสลายพันธะของสารประกอบไบนารีของธาตุในคาบที่ 2 ของตารางธาตุ

พันธะ	พลังงานสลายพันธะ (kJ/mol)
H-C	414
H-N	393
H-O	460
H-F	568.2

กรดเทอนารี

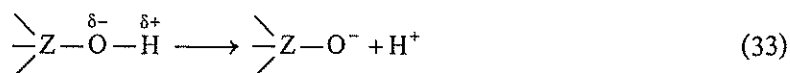
กรดเทอนารีส่วนใหญ่จะเป็นกรดออกโซ (oxoacid) ประกอบด้วยธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน และธาตุอื่นซึ่งทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง มีสัญลักษณ์ Z โครงสร้างโมเลกุลของกรดออกโซอาจเขียนให้อยู่ในรูปต่างๆ ไปได้ดังนี้



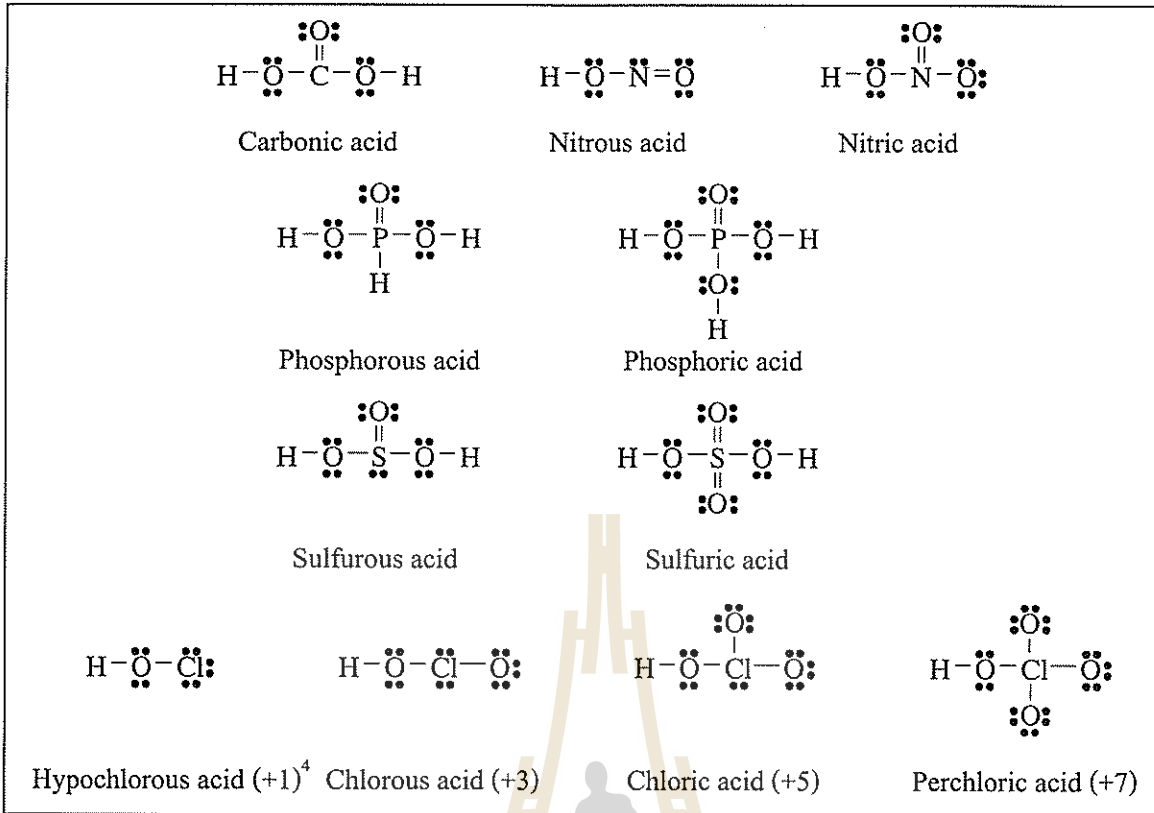
ถ้า Z เป็นธาตุในหมู่ 1A และ 2A พันธะ Z-O จะมีสภาพมีขั้วสูงจนจัดเป็นสารประกอบไอออนิก ไฮดรอกไซด์ของธาตุดังกล่าวจึงมีสมบัติเป็นเบส (ดูสมการ (32))



ถ้า Z เป็นธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง หรือเป็นธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูง Z จะมีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนได้ดี พันธะ Z-O จึงมีความเป็นโคเวเลนต์มากกว่า และพันธะ O-H จะมีขั้วมากกว่า ผลที่ตามมาก็คือ โอกาสที่ธาตุไฮโดรเจนจะแตกตัวออกไปเป็น H⁺ จะมีมากขึ้น ดังแสดงในสมการ (33) สารประกอบดังกล่าวจึงจัดเป็นกรดออกโซ



ภาพที่ 10.2 รวบรวมตัวอย่างของกรดออกโซพร้อมโครงสร้างโมเลกุลแบบลิวอิส โดยในที่นี้ Z ได้แก่ ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และคลอรีน



ภาพที่ 10.2 โครงสร้างโมเลกุลแบบLewisของกรดออกโซที่พบทั่วไป

เพื่อความสะดวกในการศึกษาปัจจัยทางด้านโครงสร้างที่มีผลต่อความแรงของกรดออกโซ เรา จะจำแนกกรดออกโซออกเป็น 2 กลุ่ม เพื่อแยกพิจารณา ดังนี้

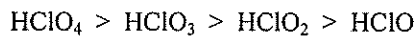
1. กลุ่มของกรดออกโซที่ต่างกันแต่เฉพาะอะตอมกลาง ซึ่งอะตอมกลางเหล่านี้เป็นธาตุที่อยู่ใน หมู่เดียวกันและมีเลขออกซิเดชันเหมือนกัน ความแรงของกรดภายในกลุ่มนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมกลางมีค่าเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น



Cl และ Br มีเลขออกซิเดชันเท่ากันเท่ากับ +7 แต่เนื่องจาก Cl มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า Br Cl จึงมีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนคู่ที่ใช้สร้างพันธะร่วมกับ O ตัวที่มี H เกาะอยู่ได้ดี กว่า Br ผลที่ตามมาคือ พันธะ O-H ใน HClO₄ จะมีขั้วมากกว่าและแตกตัวได้ง่ายกว่า HClO₄ จึง เป็นกรดที่แรงกว่า HBrO₄

⁴ ตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บ คือเลขออกซิเดชันของธาตุคลอรีน

2. กลุ่มของกรดออกโซที่มีอะตอมกลางเหมือนกัน แต่จำนวนของหมู่ที่มากับอะตอมกลางแตกต่างกัน ความแรงของกรดภายในกลุ่มนี้จะเพิ่มขึ้น เมื่ออะตอมกลางมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น กรดออกโซที่มี Cl เป็นอะตอมกลาง (ดูตอนท้ายของภาพที่ 10.2 ประกอบ) ความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนของ Cl จากหมู่ OH จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวน O ที่ต่อกับ Cl เพิ่มขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง เมื่อ Cl มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ดังนั้นความแรงของกรดจึงมีลำดับดังนี้



ตัวอย่างที่ 10.14 จงทำนายความแรงของกรดออกโซในแต่ละกลุ่มต่อไปนี้

(ก) HClO, HBrO และ HIO

(ข) HNO₃ และ HNO₂

ก. กรดในกลุ่มนี้มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกัน และอะตอมกลางมีเลขออกซิเดชันเท่ากันเท่ากับ +1 แต่เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมกลางมีค่าลดลงจาก Cl ไปยัง I สภาพมีขั้วของพันธะ O-H จึงลดลงจาก HClO ไปยัง HIO ดังนั้นความแรงของกรดจึงมีลำดับดังนี้



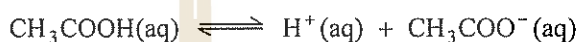
ข. โครงสร้างโมเลกุลของ HNO₃ และ HNO₂ ดูได้จากภาพที่ 10.2 เนื่องจากกรดทั้งสองมีอะตอมกลางเหมือนกันคือ N แต่ N ใน HNO₃ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +5 ส่วน N ใน HNO₂ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +3 HNO₃ จึงเป็นกรดที่แรงกว่า HNO₂

สรุป

กรดแก่ ได้แก่ HClO₄ (perchloric acid), HI (hydroiodic acid), HBr (hydrobromic acid), HCl (hydrochloric acid), H₂SO₄ (sulfuric acid, เฉพาะการแตกตัวขั้นแรก) และ HNO₃ (nitric acid) จะแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ (มีค่า K_a สูงมาก) ให้ H⁺ และคู่เบส โดยคู่เบสของกรดแก่เหล่านี้ ได้แก่ ClO₄⁻ (perchlorate ion), I⁻ (iodide ion), Br⁻ (bromide ion), Cl⁻ (chloride ion) และ NO₃⁻ (nitrate ion) เป็นเบสที่อ่อนมากๆ จนไม่สามารถวัดความแรงได้ ถือได้ว่ามีสมบัติเป็นกลาง ส่วน HSO₄⁻ (hydrogen sulfate ion) ซึ่งเป็นคู่เบสของ H₂SO₄ มีสมบัติเป็นกรดอ่อน (มี K_{a2} = 1.3 × 10⁻²)

เบสแก่ ได้แก่ ไฮดรอกไซด์ของธาตุในหมู่ 1A เช่น LiOH (lithium hydroxide) NaOH (sodium hydroxide), KOH (potassium hydroxide), และ CsOH (cesium hydroxide) และไฮดรอกไซด์ของธาตุในหมู่ 2A (ยกเว้น Be) เช่น Ca(OH)₂ (calcium hydroxide), Sr(OH)₂ (strontium hydroxide) และ Ba(OH)₂ (barium hydroxide) จะแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ (มีค่า K_b สูงมาก) ให้ OH⁻ และไอออนของโลหะ

กรดอ่อน จะแตกตัวได้น้อย (มีค่า K_a น้อยกว่า 1) สารละลายในน้ำของกรดอ่อนที่สภาวะสมดุลจึงประกอบด้วยน้ำและกรดอ่อนที่ยังไม่แตกตัวเป็นส่วนใหญ่ โดยมี H⁺ และคู่เบสของกรดนั้นเป็นส่วนน้อย เช่นการแตกตัวของ CH₃COOH (acetic acid) ดังสมการ



ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล : $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

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

คู่เบสของกรดอ่อนจะมีสมบัติเป็นเบสอ่อน โดยความแรงของเบสจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความแรงของกรดอ่อนนั้น กรดอ่อนที่มีค่า K_a น้อยกว่า จะมีคู่เบสที่มีความแรงมากกว่ากรดอ่อนที่มีค่า K_a มากกว่า

เบสอ่อน จะแตกตัวได้น้อย (มีค่า K_b น้อยกว่า 1) เช่นเดียวกับกรดอ่อน สารละลายในน้ำของเบสอ่อนที่สภาวะสมดุลจึงประกอบด้วยน้ำและเบสอ่อนที่ยังไม่แตกตัวเป็นส่วนใหญ่ โดยมี OH⁻ และคู่กรดของเบสนั้นเป็นส่วนน้อย เช่นการแตกตัวของ C₆H₅NH₂ (aniline) ดังสมการ



ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \gg [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-]$

$$\text{โดย C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \text{ มีค่า } K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 3.8 \times 10^{-10}$$

คู่กรดของเบสอ่อนจะมีสมบัติเป็นกรดอ่อน โดยความแรงของกรดขึ้นอยู่กับความแรงของเบสอ่อนนั้น เบสอ่อนที่มีค่า K_b น้อยกว่า จะมีคู่กรดที่มีความแรงมากกว่าเบสอ่อนที่มีค่า K_b มากกว่า ในการพิจารณาความแรงของกรดจากปัจจัยทางด้านโครงสร้างนั้น พบว่า

1. แนวโน้มความแรงของกรดไบนารีของธาตุในหมู่เดียวกัน จะเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างของตารางธาตุ เนื่องจากพลังงานสลายพันธะระหว่าง H และธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันนั้นมีแนวโน้มลดลงจากบนลงล่าง
2. แนวโน้มความแรงของกรดไบนารีของธาตุในคาบเดียวกัน จะเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาของตารางธาตุ เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกันนั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา
3. แนวโน้มความแรงของกรดออกโซของธาตุในหมู่เดียวกัน จะลดลงจากบนลงล่างของตารางธาตุ เนื่องจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกันนั้นมีแนวโน้มลดลงจากบนลงล่าง
4. แนวโน้มความแรงของกรดออกโซของธาตุเดียวกันแต่มีเลขออกซิเดชันต่างกัน จะเพิ่มขึ้นเมื่อธาตุนั้นมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น

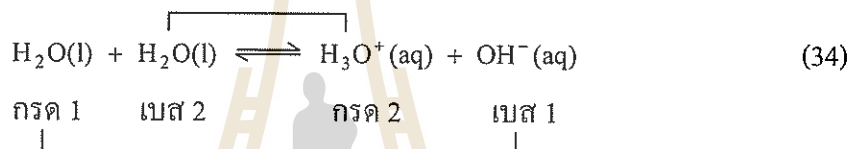


ตอนที่ 10.3

การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายกรดและเบส

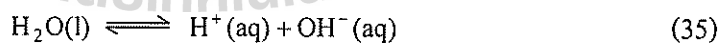
1. สมบัติความเป็นกรด-เบสของน้ำ

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าน้ำเป็นได้ทั้งกรดและเบส เพราะน้ำสามารถให้และรับ H^+ ได้ การแตกตัวของน้ำจึงน่าจะเป็นไปดังสมการ (34)



ปฏิกิริยาดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า การแตกตัวได้เอง (autoionization) ของน้ำ ซึ่งจะเกิดได้น้อยเนื่องจาก H_3O^+ เป็นกรดที่แรงที่สุดในน้ำ และ OH^- เป็นเบสที่แรงที่สุดในน้ำ ไอออนทั้งสองจึงพร้อมที่จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นน้ำ ด้วยเหตุนี้สมดุลจึงมีทิศทางค่อนข้างไปทางซ้ายมาก น้ำจึงเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่อ่อนมาก

เพื่อความสะดวกในการคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการแตกตัวได้เองของน้ำ เราจะใช้สมการ (35) แทนสมการ (34)



จากสมการ (35) เราสามารถเขียนค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

เนื่องจากน้ำแตกตัวได้น้อยมาก ความเข้มข้นของน้ำซึ่งก็คือ $[H_2O]$ จึงถือว่าไม่เปลี่ยนแปลง มีค่าคงที่ ดังนั้น

$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (36)$$

ค่าคงที่สมดุล K_w มีชื่อเรียกว่า ค่าคงที่ผลคูณของไอออน (ion-product constant) ของน้ำ ซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังแสดงในตารางที่ 10.9

ตารางที่ 10.9 ค่าของ K_w ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	K_w
0	0.114×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
50	5.47×10^{-14}
100	49×10^{-14}

สำหรับน้ำบริสุทธิ์ ความเข้มข้นของ H^+ และ OH^- จะมีค่าเท่ากัน

ถ้า

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

จะได้ว่า

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_w$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

ที่อุณหภูมิ 25°C

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

โปรดสังเกตว่า ไม่ว่าจะเป็น้ำที่บริสุทธิ์หรือน้ำที่มีตัวถูกละลายอยู่ ความสัมพันธ์

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

ยังคงเป็นจริงเสมอที่อุณหภูมิ 25°C และในการคำนวณต่างๆ ไป เราจะใช้ค่า K_w ที่อุณหภูมิ 25°C เว้นแต่จะระบุเป็นอุณหภูมิอื่น

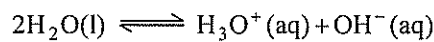
สารละลายในน้ำที่เป็นกลาง จะมี $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ส่วนสารละลายที่เป็นกรด จะมี $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ และในสารละลายที่เป็นเบส จะมี $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ซึ่งในทางปฏิบัติ เราสามารถเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- ตัวใดตัวหนึ่งในสารละลายได้ แต่อย่าลืมว่าเราไม่สามารถเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของทั้ง H^+ และ OH^- โดยอิสระต่อกันได้ ตามหลักของเลอ ชาเตอลิเ (Le Chatelier's principle) (ดูสมการ (36) ประกอบ) เมื่อ $[\text{H}^+]$ เพิ่มขึ้น $[\text{OH}^-]$ จะลดลง และเมื่อ $[\text{OH}^-]$ เพิ่มขึ้น $[\text{H}^+]$ จะลดลง โดยที่ $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ จะยังคงมีค่าคงที่เท่ากับ 1.0×10^{-14} เสมอที่

อุณหภูมิ 25 °C ตัวอย่างเช่น ถ้าเราปรับความเข้มข้นของ $H^+ = 1.0 \times 10^{-6} M$ ความเข้มข้นของ OH^- จะต้องเปลี่ยนไปดังนี้

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} M$$

ตัวอย่างที่ 10.15 ที่อุณหภูมิ 60 °C K_w มีค่าเท่ากับ 1×10^{-13}

1. จงใช้หลักของเลอ ชาเตอลิเอ ทำนายว่าปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเป็นปฏิกิริยาดูดหรือคายความร้อน



2. จงคำนวณ $[H^+]$ และ $[OH^-]$ ในสารละลายที่เป็นกลางที่อุณหภูมิ 60 °C

1. เนื่องจาก K_w มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (ดูตารางที่ 10.9) แสดงว่าการให้ความร้อนแก่ระบบที่สภาวะสมดุล ทำให้สมดุลเกิดไปทางขวามากขึ้น ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

2. ที่อุณหภูมิ 60 °C $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-13}$

ในสารละลายที่เป็นกลาง $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \times 10^{-13}} = 3 \times 10^{-7} M$

2. pH

เนื่องจากโดยทั่วๆ ไปความเข้มข้นของ H^+ และ OH^- ในสารละลายในน้ำจะมีค่าน้อยมาก เป็นเลขยกกำลังติดลบ ไม่สะดวกต่อการนำมาใช้ ซอเรน พี ซอเรนเสน (Soren P. Sorensen) จึงได้เสนอมাত্রาใหม่ขึ้นเพื่อบอกความเป็นกรดของสารละลาย มาตราดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า pH ซึ่งคำนวณได้จาก

$$pH = -\log[H^+] \quad (37)$$

ในการทำงานเดียวกันกับ pK_a และ pK_b เครื่องหมายลบหน้าลอการิทึมทำให้ pH มีค่าบวก อย่างไรก็ตาม เมื่อ $[H^+] > 1.0 M$ pH จะมีค่าลบ การคำนวณ pH ของสารละลาย เราจะไม่คำนึงถึงหน่วยความเข้มข้นของโปรตอน (mol/L) เนื่องจากเราไม่สามารถหาค่าลอการิทึมของหน่วยได้ ด้วยเหตุนี้ pH ของสารละลายจึงเป็นปริมาณที่ไม่มีหน่วย

เนื่องจาก pH เป็นรูปแบบหนึ่งที่ใช้บอกความเข้มข้นของโปรตอน เราจึงบอกความเป็นกรด-เบสของสารละลายได้โดยดูจากค่า pH ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 25 °C สำหรับสารละลายที่เป็นกรด $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7.00$

สำหรับสารละลายที่เป็นเบส $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7.00$

สำหรับสารละลายที่เป็นกลาง $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.00$

จะเห็นว่า pH มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ $[H^+]$ มีค่าลดลง

ในห้องปฏิบัติการ เราสามารถวัด pH ของสารละลายได้โดยใช้ pH มิเตอร์ ซึ่งโดยทั่วไป จะอ่านค่า pH ได้ในช่วง 1-14 แม้ว่าในความเป็นจริงแล้ว pH ของสารละลายอาจมีค่าน้อยกว่า 1 และมากกว่า 14 ได้

ตัวอย่างของเหลวที่พบทั่วไป มี pH ที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 10.10

ตารางที่ 10.10 pH ของของเหลวที่พบทั่วไป

ตัวอย่างของเหลว	ค่า pH
น้ำย่อยในกระเพาะอาหาร	1.0-2.0
น้ำมะนาวคั้น	2.4
น้ำส้มสายชู	3.0
น้ำองุ่นคั้น	3.2
น้ำส้มคั้น	3.5
น้ำปัสสาวะ	4.8-7.5
น้ำที่ตั่งทิ้งไว้ในอากาศ ⁵	5.5
น้ำลาย	6.4-6.9
นํ้านม	6.5
น้ำบริสุทธิ์	7.0
เลือด	7.35-7.45
น้ำตา	7.4
ยาถ่ายน้ำขาว	10.6
แอมโมเนียประจำบ้าน	11.5

นอกจาก pH แล้ว มาตราเดียวกันนี้ยังสามารถใช้บอกความเข้มข้นของ OH^- ได้ในรูปแบบ pOH ดังนี้

⁵ น้ำที่ตั่งทิ้งไว้ให้สัมผัสกับอากาศเป็นเวลานาน จะดูดซึม CO_2 ในบรรยากาศ เกิดเป็นกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ในน้ำ

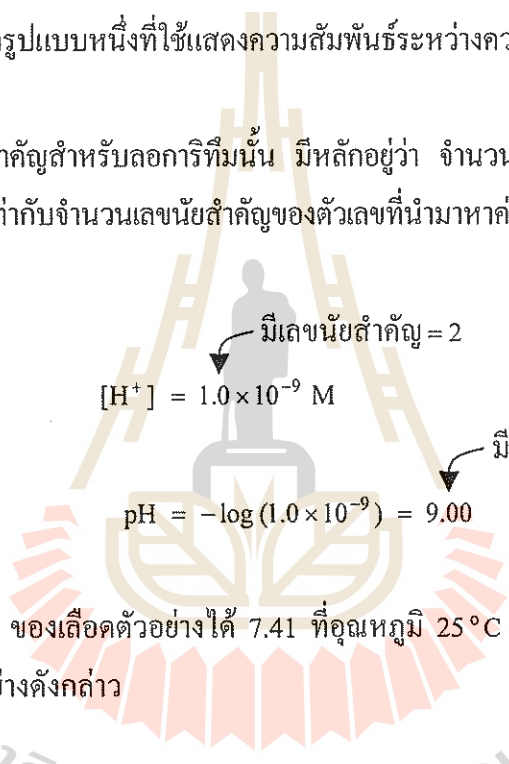
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (38)$$

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C

$$\begin{aligned}
 &[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \\
 \text{จะได้ว่า} \quad &-\log([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14}) \\
 &-\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14.00 \\
 &\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \quad (39)
 \end{aligned}$$

สมการ (39) จึงเป็นอีกรูปแบบหนึ่งที่ใช้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ H^+ และ OH^-

ในการพิจารณาเลขนัยสำคัญสำหรับลอการิทึมนี้ มีหลักอยู่ว่า จำนวนตัวเลขหลังจุดทศนิยมของผลลัพธ์ที่ได้จาก log จะมีค่าเท่ากับจำนวนเลขนัยสำคัญของตัวเลขที่นำมาหาค่า log ตัวอย่างเช่น



มีเลขนัยสำคัญ = 2

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

มีจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-9}) = 9.00$$

ตัวอย่างที่ 10.16 ถ้าวัด pH ของเลือดตัวอย่างได้ 7.41 ที่อุณหภูมิ 25 °C จงคำนวณ pOH, $[\text{H}^+]$ และ $[\text{OH}^-]$ ของเลือดตัวอย่างดังกล่าว

การคำนวณ pOH

$$\begin{aligned}
 \text{จากสมการ (39)} \quad &\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \\
 &\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} \\
 &= 14.00 - 7.41 = 6.59
 \end{aligned}$$

การคำนวณ $[\text{H}^+]$

$$\begin{aligned}
 \text{จากสมการ (37)} \quad &\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \\
 \text{ดังนั้น} \quad &7.41 = -\log[\text{H}^+] \\
 \text{หรือ} \quad &\log[\text{H}^+] = -7.41 \\
 &[\text{H}^+] = \text{antilog}(-7.41) = 10^{-7.41} \\
 &= 3.9 \times 10^{-8} \text{ M}
 \end{aligned}$$

การคำนวณ $[OH^-]$

ในทำนองเดียวกัน จากสมการ (38)

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

$$[OH^-] = \text{antilog}(-pOH)$$

$$= 10^{-pOH} = 10^{-6.59} = 2.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

หรืออาจหา $[OH^-]$ ได้จาก

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.9 \times 10^{-8}} = 2.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

เราสามารถสรุปความสัมพันธ์ระหว่าง pH, pOH, $[H^+]$ และ $[OH^-]$ และสมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายได้ดังแสดงในตารางที่ 10.11

ตารางที่ 10.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง pH, pOH, $[H^+]$ และ $[OH^-]$ และสมบัติของสารละลายที่อุณหภูมิ 25 °C

pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	pOH		
14	10^{-14}	$10^0 (= 1)$	0	↑ ความเป็นเบส เพิ่มขึ้น	
13	10^{-13}	10^{-1}	1		
12	10^{-12}	10^{-2}	2		
11	10^{-11}	10^{-3}	3		
10	10^{-10}	10^{-4}	4		
9	10^{-9}	10^{-5}	5		
8	10^{-8}	10^{-6}	6	↓ ความเป็นกรด เพิ่มขึ้น	
7	10^{-7}	10^{-7}	7		เป็นกลาง
6	10^{-6}	10^{-8}	8		
5	10^{-5}	10^{-9}	9		
4	10^{-4}	10^{-10}	10		
3	10^{-3}	10^{-11}	11		
2	10^{-2}	10^{-12}	12		
1	10^{-1}	10^{-13}	13		
0	$10^0 (= 1)$	10^{-14}	14		

จากตารางข้างต้น จะเห็นว่า เมื่อ pH เปลี่ยนไป 1 หน่วย ความเข้มข้นของ H^+ จะเปลี่ยนไป 10 เท่า

3. การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายกรด

3.1 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่

ในการคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่ เราจะต้องคำนึงถึงองค์ประกอบของสารละลายและเคมีขององค์ประกอบเหล่านั้น ตัวอย่างเช่น HCl เข้มข้น 1.0 M แท้ที่จริงแล้วในสารละลายประกอบด้วย H^+ และ Cl^- แทนที่จะเป็น HCl เพราะ HCl เป็นกรดแก่ แยกตัวได้ 100% ขึ้นต่อไปเป็นการพิจารณาว่า ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายนั้น องค์ประกอบใดบ้างที่มีความสำคัญ (มีเป็นจำนวนมาก) และองค์ประกอบใดบ้างที่เราสามารถตัดทิ้งได้ (มีเป็นจำนวนน้อย) ตัวอย่างเช่น ในสารละลาย HCl เข้มข้น 1.0 M องค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ H^+ , Cl^- และ H_2O ส่วน OH^- ซึ่งได้จากการแตกตัวได้เองของน้ำจะมีปริมาณน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้ ขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นการพิจารณาว่าองค์ประกอบใดบ้างที่เป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญในสารละลาย จะเห็นว่าทั้ง HCl และ H_2O สามารถแตกตัวให้ H^+ ได้ แต่ H_2O ไม่ใช่แหล่งให้ H^+ ที่สำคัญ เพราะน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ $25^\circ C$ มี $[H^+]$ เพียง 10^{-7} M และในสารละลายในน้ำของ HCl เข้มข้น 1.0 M H_2O จะยิ่งแตกตัวให้ H^+ ได้น้อยลง เพราะตามหลักของเลอ ชาเตอลิเอ H^+ จาก HCl จะทำให้สมดุลการแตกตัวได้เองของน้ำ ($H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$) เลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น

ดังนั้นเราจึงสรุปได้ว่า $[H^+]$ ในสารละลายมีค่าเท่ากับ 1.0 M ซึ่งได้จากการแตกตัวของ HCl pH ของสารละลายจึงคำนวณได้ดังนี้

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1.0) = 0$$

ตัวอย่างที่ 10.17 จงคำนวณ pH ของสารละลายต่อไปนี้ที่อุณหภูมิ $25^\circ C$

(ก) HNO_3 เข้มข้น 0.10 M

(ข) HCl เข้มข้น 1.0×10^{-10} M

ก. เนื่องจาก HNO_3 เป็นกรดแก่ แยกตัวได้ 100% องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ H^+ , NO_3^- และ H_2O $[OH^-]$ จะมีค่าน้อยมาก เนื่องจาก H^+ จาก HNO_3 ทำให้สมดุลของปฏิกิริยา $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ เลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น สารละลายจึงเป็นกรด มี $[H^+] \gg [OH^-]$ และ $[OH^-] \ll 10^{-7}$ M โดยแหล่งของ H^+ ในสารละลาย ได้แก่ 1) H^+ จาก HNO_3 (0.10 M) และ 2) H^+ จาก H_2O

H^+ ที่ได้จากการแตกตัวได้เองของน้ำจะมีจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับจำนวน H^+ ที่ได้จาก HNO_3 , HNO_3 จึงเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญเพียงแหล่งเดียว

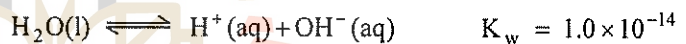
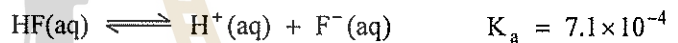
ดังนั้น $[H^+] = 0.10 \text{ M}$
และ $\text{pH} = -\log(0.10) = 1.00$

ข. โดยทั่วไป องค์ประกอบที่สำคัญของสารละลาย HCl คือ H^+ , Cl^- และ H_2O แต่ในกรณีนี้ ปริมาณของ HCl มีน้อยมากจนไม่มีผลต่อค่า pH ของสารละลาย องค์ประกอบที่สำคัญจึงมีเพียง H_2O ดังนั้น pH ของสารละลายดังกล่าวจึงมีค่าเท่ากับ pH ของน้ำบริสุทธิ์ซึ่งก็คือ 7.00

3.2 การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนโมโนโปรติก⁶

ในที่นี้จะใช้สารละลาย HF เข้มข้น 1.00 M เป็นตัวอย่างแสดงให้เห็นถึงการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนที่อุณหภูมิ 25 °C ดังนี้

ขั้นแรก ให้เขียนองค์ประกอบที่สำคัญในสารละลาย จากค่า K_a ของ HF (7.1×10^{-4}) เราทราบว่า HF เป็นกรดอ่อนและจะแตกตัวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในสารละลายจึงมี HF และ H_2O เป็นองค์ประกอบที่สำคัญ ขั้นต่อไปเป็นการพิจารณาว่าองค์ประกอบใดเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญ ซึ่งจะพบว่าทั้ง HF และ H_2O สามารถให้ H^+ ได้ดังนี้



เนื่องจาก K_a ของ HF มีค่ามากกว่า K_w ของ H_2O ถึง 10^{11} เท่า HF จึงเป็นกรดที่แรงกว่า H_2O มาก และเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญเพียงแหล่งเดียวในสารละลาย การแตกตัวของ HF จึงเป็นตัวกำหนดความเข้มข้นของ H^+ ที่สภาวะสมดุลและ pH ของสารละลาย

จาก
$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad (40)$$

ในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับสมดุล เราจะต้องทราบความเข้มข้นเริ่มต้นซึ่งเป็นความเข้มข้นก่อนที่ปฏิกิริยาจะเข้าสู่สภาวะสมดุล จะได้ว่า ก่อนที่ HF จะแตกตัว ความเข้มข้นของสารแต่ละตัวในสมดุลมีค่าดังนี้

⁶ กรดโมโนโปรติก (monoprotic acid) คือกรดที่มีไฮโดรเจนที่แตกตัวได้ 1 ตัว

$$[\text{HF}]_0 = 1.00 \text{ M} \quad [\text{F}^-]_0 = 0 \text{ M} \quad [\text{H}^+]_0 = 10^{-7} \text{ M} \approx 0$$

เราประมาณให้ $[\text{H}^+]_0$ เท่ากับศูนย์ เพราะเราไม่จำเป็นต้องคำนึงถึง H^+ ที่ได้จากการแตกตัวได้เองของน้ำ

ขั้นถัดไปเป็นการพิจารณาถึงความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล เนื่องจากบางส่วนของ HF จะแตกตัวเมื่อเข้าสู่สมดุล แต่เราไม่ทราบจำนวน เราจึงต้องสมมติ x ขึ้นแทนความเข้มข้นของ HF ที่เปลี่ยนแปลงไป หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง เราสมมติให้ HF จำนวน x โมล/ลิตร แตกตัวให้ H^+ จำนวน x โมล/ลิตร และ F^- จำนวน x โมล/ลิตร เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ดังนั้น ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของสารแต่ละตัวจะมีค่าดังนี้

$$[\text{HF}] = [\text{HF}]_0 - x = 1.00 - x$$

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_0 + x = 0 + x = x$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 + x \approx 0 + x = x$$

เมื่อแทนค่า $[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$ และ $[\text{H}^+]$ ลงในสมการ (40) จะได้ว่า

$$K_a = 7.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{(x)(x)}{1.00 - x} = \frac{x^2}{1.00 - x} \quad (41)$$

ซึ่งจัดให้อยู่ในรูปสมการกำลังสองแบบ $ax^2 + bx + c = 0$ ได้ดังนี้

$$\frac{x^2}{1.00 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 7.1 \times 10^{-4}(1.00 - x) = 7.1 \times 10^{-4} - (7.1 \times 10^{-4})x$$

$$x^2 + (7.1 \times 10^{-4})x - (7.1 \times 10^{-4}) = 0$$

เมื่อ $a = 1$, $b = 7.1 \times 10^{-4}$ และ $c = -7.1 \times 10^{-4}$ ซึ่งเราจะคำนวณค่า x ได้จากสูตร

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (42)$$

อย่างไรก็ตาม ถ้าเราพิจารณาค่า K_a ของ HF จะเห็นว่า HF แยกตัวได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงคาดได้ว่า x จะมีค่าน้อย เมื่อพิจารณาในส่วนที่เป็นตัวหารของสมการ (41) ถ้า x มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1.00 เราจะประมาณได้ว่า

$$1.00 - x \approx 1.00$$

ทำให้สมการ (41) อยู่ในรูปที่ง่ายต่อการคำนวณค่า x ดังนี้

$$\begin{aligned} 7.1 \times 10^{-4} &= \frac{x^2}{1.00 - x} \approx \frac{x^2}{1.00} \\ x^2 &\approx (7.1 \times 10^{-4})(1.00) = 7.1 \times 10^{-4} \\ x &\approx \sqrt{7.1 \times 10^{-4}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

หลังจากที่เราแก้สมการหาค่า x โดยวิธีการประมาณดังกล่าวแล้ว ขั้นตอนต่อไปเราจะต้องตรวจสอบว่าการประมาณค่า $[\text{HF}]_0 - x \approx [\text{HF}]_0$ นั้นเป็นจริงหรือไม่ เนื่องจากค่า K_a โดยทั่วไปจะมีค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง $\pm 5\%$ ถ้า x ที่ได้มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 5% ของความเข้มข้นเริ่มต้นของ HF ($[\text{HF}]_0$) เราจะถือว่าการประมาณค่า $[\text{HF}]_0 - x \approx [\text{HF}]_0$ นั้นเป็นจริง (เราเรียกวิธีการตรวจสอบดังกล่าวนี้ว่า กฎ 5%) มิฉะนั้นแล้ว เราจะต้องกลับไปคำนวณค่า x ใหม่โดยใช้สมการ (42)

จากตัวอย่างข้างต้น จะได้ว่า

$$\frac{x}{[\text{HF}]_0} \times 100 = \frac{2.7 \times 10^{-2}}{1.00} \times 100 = 2.7\% < 5\%$$

แสดงว่าการประมาณดังกล่าวเป็นจริง

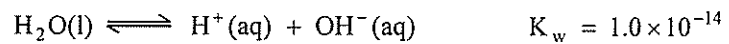
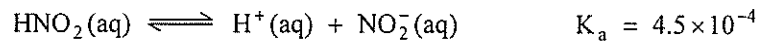
ดังนั้น $x = [\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$

และ $\text{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-2}) = 1.57$

โดยทั่วไป เราสามารถใช้วิธีประมาณในการคำนวณค่า x ได้ เมื่ออัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดต่อ K_a ของกรดนั้นมีค่าไม่น้อยกว่า 400 หากน้อยกว่า 400 แล้วจะทำให้การคำนวณมีความคลาดเคลื่อนมากกว่า 5% จึงต้องใช้วิธีแก้สมการกำลังสองในการคำนวณค่า x ดังแสดงในตัวอย่างที่ 10.18

ตัวอย่างที่ 10.18 จงคำนวณ pH ของสารละลาย HNO_2 เข้มข้น 0.050 M ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$) และความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ H^+ , NO_2^- และ HNO_2

เนื่องจาก HNO_2 เป็นกรดอ่อน แตกตัวได้น้อย องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ HNO_2 และ H_2O ซึ่งให้ H^+ ได้ทั้งคู่ ดังนี้



เนื่องจาก HNO_2 เป็นกรดที่แรงกว่า H_2O HNO_2 จึงเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญในสารละลาย

จาก
$$K_a = 4.5 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (43)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{HNO}_2]_0 = 0.050$	$[\text{HNO}_2] = 0.050 - x$
$[\text{NO}_2^-]_0 = 0$	$[\text{NO}_2^-] = x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$	$[\text{H}^+] = x$

x mol/L ของ HNO_2 แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (43) จะได้ว่า

$$K_a = 4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.050 - x} \quad (44)$$

เนื่องจาก
$$\frac{[\text{HNO}_2]_0}{K_a} = \frac{0.050}{4.5 \times 10^{-4}} = 1.1 \times 10^2 < 400$$

เราไม่สามารถใช้วิธีประมาณในการแก้สมการหาค่า x ได้ เราจึงต้องจัดสมการ (44) ใหม่ให้อยู่ในรูปสมการกำลังสอง $ax^2 + bx + c = 0$ ดังนี้

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 4.5 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = (0.050 - x)(4.5 \times 10^{-4}) = 2.25 \times 10^{-5} - (4.5 \times 10^{-4})x$$

$$x^2 + (4.5 \times 10^{-4})x - 2.25 \times 10^{-5} = 0$$

เมื่อแทนค่า $a = 1$, $b = 4.5 \times 10^{-4}$ และ $c = -2.25 \times 10^{-5}$ ในสมการ (42) จะหาค่า x ได้ดังนี้

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-2.25 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$x = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

หรือ

$$x = -5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

จะเห็นว่าคำตอบเป็นได้ทั้งค่าบวกและค่าลบ แต่เนื่องจาก x เป็นความเข้มข้น จึงเป็นไปไม่ได้ที่ x จะมีค่าลบ

ดังนั้น

$$x = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HNO}_2] = 0.050 - 4.5 \times 10^{-3} = 0.046 \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(4.5 \times 10^{-3}) = 2.35$$

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

$$\frac{x}{[\text{HNO}_2]_0} \times 100 = \frac{4.7 \times 10^{-3}}{0.050} \times 100 = 9.4\% > 5\%$$

เราจึงใช้วิธีประมาณกับตัวอย่างนี้ไม่ได้

3.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัว (Percent dissociation) ของสารละลายกรดอ่อน

เราสามารถทราบปริมาณของกรดอ่อนที่แตกตัวเพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลได้จากค่าเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดนั้น ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{\text{ความเข้มข้นของกรดที่แตกตัวที่สภาวะสมดุล}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด}} \times 100 \quad (45)$$

สำหรับกรดโมโนโปรติก เช่น HA ความเข้มข้นของกรดที่แตกตัวจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ H^+ และความเข้มข้นของกลุ่มเบส (A^-) ที่สภาวะสมดุล ดังนั้นเราสามารถเขียนเปอร์เซ็นต์การแตกตัวในอีกรูปแบบหนึ่ง ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100$$

เมื่อ $[H^+]$ เป็นความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล และ $[HA]_0$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้น กรดที่แรงกว่าจะมีเปอร์เซ็นต์การแตกตัวที่สูงกว่า แต่เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดอ่อนหนึ่งๆ จะขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดนั้นๆ ด้วย ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างที่ 10.19 การเปรียบเทียบความแรงของกรดโดยพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์การแตกตัวจึงใช้ได้เฉพาะกับการเปรียบเทียบระหว่างกรดที่มีความเข้มข้นเท่ากันเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 10.19 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลายกรดแอสिटิก (CH_3COOH) ที่มีความเข้มข้นต่อไปนี้

- (ก) 0.60 M
- (ข) 0.00060 M

ก. เนื่องจากกรดแอสिटิกเป็นกรดอ่อนมีค่า $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ CH_3COOH และ H_2O ซึ่ง CH_3COOH เป็นกรดที่แรงกว่า H_2O CH_3COOH จึงเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญในสารละลาย โดยมีปฏิกิริยาการแตกตัวดังนี้



จาก
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (46)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[CH_3COOH]_0 = 0.60$		$[CH_3COOH] = 0.60 - x$
$[CH_3COO^-]_0 = 0$	x mol/L ของ CH_3COOH	$[CH_3COO^-] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$	แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล	$[H^+] = x$

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (46) จะได้ว่า

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.60-x} \approx \frac{x^2}{0.60}$$
$$\left(\frac{0.60}{1.8 \times 10^{-5}} = 3.3 \times 10^4 > 400 \right)$$
$$x^2 \approx (1.8 \times 10^{-5})(0.60) = 1.08 \times 10^{-5}$$
$$x \approx 3.3 \times 10^{-3}$$

ซึ่งการประมาณค่า $0.60-x \approx 0.60$ เป็นจริงตามกฎ 5% $\left(\frac{3.3 \times 10^{-3}}{0.60} \times 100 = 0.55\% < 5\% \right)$

ดังนั้น

$$[H^+] = x = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]_0} \times 100 = \frac{3.3 \times 10^{-3}}{0.60} \times 100 = 0.55\%$$

จะเห็นว่า การทดสอบกฎ 5% แท้ที่จริงแล้วคือการคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวนั่นเอง

ข. ในทำนองเดียวกันกับข้อ ก. จะได้ว่า

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0.00060-x} \quad (47)$$

แต่เนื่องจาก

$$\frac{[CH_3COOH]_0}{K_a} = \frac{0.00060}{1.8 \times 10^{-5}} = 33 < 400$$

เราไม่สามารถใช้วิธีประมาณในการหาค่า x ได้ ต้องจัดสมการ (47) ใหม่ให้อยู่ในรูปสมการกำลังสอง $ax^2 + bx + c = 0$ ดังนี้

$$\frac{x^2}{0.00060-x} = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$x^2 = (0.00060-x)(1.8 \times 10^{-5})$$
$$= 1.08 \times 10^{-8} - (1.8 \times 10^{-5})x$$
$$x^2 + (1.8 \times 10^{-5})x - 1.08 \times 10^{-8} = 0$$

เมื่อแทนค่า $a = 1$, $b = 1.8 \times 10^{-5}$ และ $c = -1.08 \times 10^{-8}$ ในสมการ (42) จะหาค่า x ได้ดังนี้

$$x = \frac{-1.8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-1.08 \times 10^{-8})}}{2(1)}$$

$$x = 9.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

หรือ

$$x = -1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ค่า x ซึ่งแทนความเข้มข้นจะต้องเป็นค่าบวก

ดังนั้น $[H^+] = x = 9.5 \times 10^{-5} \text{ M}$

และ เปอร์เซ็นต์การแตกตัว $= \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]_0} \times 100 = \frac{9.5 \times 10^{-5}}{0.00060} \times 100 = 16\%$

จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นว่า การแตกตัวของกรดอ่อนนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด ยิ่งสารละลายกรดเจือจางมากเท่าใด เปอร์เซ็นต์การแตกตัวจะยิ่งเพิ่มมากขึ้นเท่านั้น ทั้งนี้เป็นไปตามหลักของเลอ ชาเตอลิเอ ถ้าเราปรับความสมดุลโดยการเติมน้ำลงไปเจือจางสารละลายกรด จำนวนอนุภาค (กรดที่ไม่ได้แตกตัวและไอออน) ต่อปริมาตร 1 หน่วย จะลดลง ระบบจึงมีการปรับให้สมดุลเลื่อนไปทางขวามากขึ้น (มีการแตกตัวมากขึ้น) เพื่อเพิ่มจำนวนอนุภาค เพราะแต่ละโมเลกุลของกรดจะแตกตัวให้ 2 ไอออนคือ H^+ และคู่เบส

3.4 การคำนวณ K_a ของสารละลายกรดอ่อนโมโนโปรติก

เมื่อทราบ pH หรือเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลายกรด เราสามารถคำนวณ K_a ของกรดนั้นได้ ดังแสดงในตัวอย่างที่ 10.20 และ 10.21 ดังนี้

ตัวอย่างที่ 10.20 ถ้าสารละลายกรดอ่อน HA เข้มข้น 0.100 M มี pH เท่ากับ 2.85 จงคำนวณ K_a ของกรดดังกล่าว

เราสามารถคำนวณความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ H^+ ได้ จาก pH ดังนี้

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

$$2.85 = -\log[H^+]$$

หรือ

$$\log[H^+] = -2.85$$

$$[H^+] = \text{antilog}(-2.85) = 10^{-2.85} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M} \gg 10^{-7} \text{ M}$$

แสดงว่าแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญในสารละลายนี้คือ HA (ไม่ใช่ H_2O) ซึ่งมีการแตกตัวดังนี้



จาก
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (48)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[HA]_0 = 0.100$	$x \text{ mol/L}$ ของ HA $\xrightarrow{\text{แตกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล}}$	$[HA] = 0.100 - x$
$[A^-]_0 = 0$		$[A^-] = x$
$[H^+]_0 \approx 0$		$[H^+] = x$

ในที่นี้ เราทราบค่า x จากการคำนวณ $[H^+]$ ข้างต้น ซึ่งเราถือว่ามาจากการแตกตัวของ HA ทั้งหมด

ดังนั้น
$$[H^+] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ
$$[A^-] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

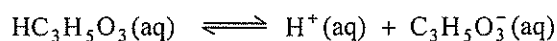
และ
$$[HA] = 0.100 - 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (48) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{(1.4 \times 10^{-3})(1.4 \times 10^{-3})}{0.100 - 1.4 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

ตัวอย่างที่ 10.21 ถ้าสารละลายกรดแลคติก ($HC_3H_5O_3$) ที่มีความเข้มข้น 0.100 M แตกตัวได้ 3.7% จงคำนวณ K_a ของกรดดังกล่าว

เนื่องจากกรดแลคติกมีค่าเปอร์เซ็นต์การแตกตัวน้อย กรดแลคติกจึงเป็นกรดอ่อน องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ $HC_3H_5O_3$ และ H_2O แม้ว่า $HC_3H_5O_3$ จะเป็นกรดอ่อน อย่างไรก็ตาม ยังคงเป็นกรดที่แรงกว่า H_2O (น้ำบริสุทธิ์แตกตัวได้ $= \frac{[H^+]}{[H_2O]_0} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{55.6} \times 100 = 1.8 \times 10^{-7}\%$) $HC_3H_5O_3$ จึงเป็นแหล่งให้ H^+ ที่สำคัญในสารละลาย โดยมีปฏิกิริยาการแตกตัวดังนี้



จาก
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \quad (49)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]_0 = 0.100$	x mol/L ของ $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ แยกตัวแล้วเข้าสู่สมดุล \rightarrow	$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 0.100 - x$
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_0 = 0$		$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = x$
$[\text{H}^+]_0 \approx 0$		$[\text{H}^+] = x$

ซึ่ง x คำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การแตกตัวดังนี้

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} &= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]_0} \times 100 \\ 3.7 &= \frac{x}{0.100} \times 100 \\ x &= \frac{3.7}{100} \times 0.100 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

ดังนั้นเราสามารถคำนวณความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลได้ดังนี้

$$[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 0.100 - 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ

$$[\text{H}^+] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

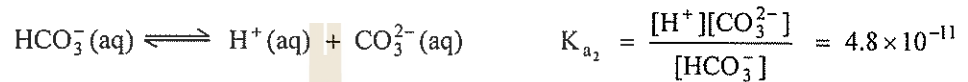
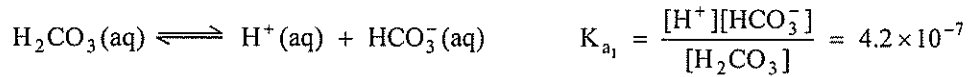
เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (49) จะได้ว่า

$$K_a = \frac{(3.7 \times 10^{-3})(3.7 \times 10^{-3})}{0.100 - 3.7 \times 10^{-3}} = 1.4 \times 10^{-4}$$

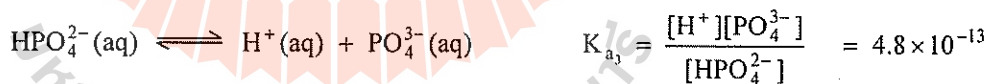
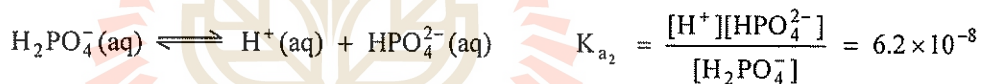
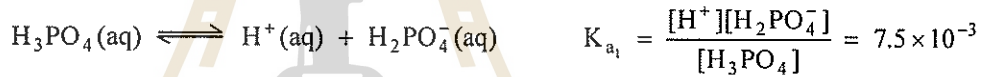
จากทั้งสองตัวอย่างข้างต้น จะเห็นว่า การคำนวณ K_a จะไม่มีการประมาณค่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของกรด ($[\text{HA}]$) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง จะไม่มีการประมาณค่า $[\text{HA}]_0 - x \approx [\text{HA}]_0$

3.5 สารละลายกรดโพลีโปรติก (Polyprotic acid)

กรดที่สำคัญบางตัว เช่นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) สามารถให้ H^+ ได้มากกว่า 1 ตัว เราเรียกกรดเหล่านี้ว่า กรดโพลีโปรติก ซึ่งจะมีการแตกตัวเป็นขั้นๆ ให้ H^+ ขั้นละ 1 ตัว โดยค่าคงที่การแตกตัวในแต่ละขั้นจะมีค่าแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น กรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ซึ่งเป็นกรดไดโปรติก (มีไฮโดรเจนที่แตกตัวได้ 2 ตัว) มีการแตกตัวดังนี้



จะสังเกตว่า HCO_3^- ซึ่งเป็นคู่เบสในการแตกตัวขั้นแรก กลายเป็นกรดในการแตกตัวขั้นที่ 2 สำหรับกรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นกรดไตรโปรติก (triprotic acid, มีไฮโดรเจนที่แตกตัวได้ 3 ตัว) มีการแตกตัวดังนี้



จะเห็นว่า $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$ นั่นคือ กรดจะมีความแรงลดลงตามลำดับเมื่อมีการสูญเสีย H^+ ในแต่ละขั้น ทั้งนี้เป็นเพราะการดึง H^+ ออกจากโมเลกุลที่เป็นกลาง ย่อมทำได้ง่ายกว่าการดึง H^+ ออกจากไอออนที่มีประจุลบ

สำหรับการคำนวณ pH ของกรดโพลีโปรติกนั้น เนื่องจากจะมีความซับซ้อนมากขึ้น จึงจะไม่กล่าวไว้ในที่นี้

4. การคำนวณเกี่ยวกับสารละลายเบส

4.1 การคำนวณ pH ของสารละลายเบสแก่

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า เบสแก่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ ดังนั้นสารละลาย NaOH เข้มข้น 1.0 M จะประกอบด้วย Na^+ 1.0 M และ OH^- 1.0 M โดยไม่มี NaOH เหลืออยู่ในสารละลายเลย

การคำนวณ pH ของสารละลายเบส สามารถทำได้ 2 วิธีคือ วิธีที่ 1 คำนวณความเข้มข้นของ H^+ เมื่อทราบความเข้มข้นของ OH^- จากความสัมพันธ์ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ก่อน แล้วจึงคำนวณ pH หรือวิธีที่ 2 คำนวณ pOH จากความเข้มข้นของ OH^- ก่อน แล้วใช้ความสัมพันธ์ $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ ในการคำนวณ pH ดังแสดงในตัวอย่างที่ 10.22

ตัวอย่างที่ 10.22 จงคำนวณ pH ของสารละลาย $\text{Ba}(\text{OH})_2$ เข้มข้น 0.020 M ที่อุณหภูมิ 25°C

เนื่องจาก $\text{Ba}(\text{OH})_2$ เป็นเบสแก่ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ Ba^{2+} , OH^- และ H_2O ถึงแม้ว่า H_2O จะสามารถให้ OH^- จากการแตกตัวได้เองของ H_2O แต่แหล่งให้ OH^- ที่สำคัญในสารละลายคือ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ซึ่งมีการแตกตัวดังนี้



ดังนั้น

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.020 = 0.040 \text{ M}$$

การคำนวณ pH ทำได้ 2 วิธี ซึ่งจะให้คำตอบที่เหมือนกันดังนี้

วิธีที่ 1 จาก

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

ดังนั้น

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.040} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.5 \times 10^{-13}) = 12.60$$

วิธีที่ 2

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.040) = 1.40$$

จาก

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

ดังนั้น

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 1.40 = 12.60$$

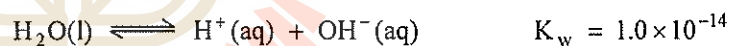
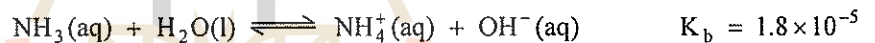
จะเห็นว่าสารละลายดังกล่าวมีสมบัติเป็นเบส เนื่องจาก $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ($[\text{OH}^-] = 0.040 \text{ M}$ ในขณะที่ $[\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-13} \text{ M}$) และ $\text{pH} > 7$ ทั้งนี้เป็นผลจากเมื่อเติม $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ลงในน้ำ OH^- ที่ได้จะทำให้สมดุลการแตกตัวได้เองของน้ำ ($\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$) เปลี่ยนแปลงไป โดยสมดุลจะเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น ทำให้ความเข้มข้นของ H^+ ลดลง เหลือ $2.5 \times 10^{-13} \text{ M}$ เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของ H^+ ในน้ำบริสุทธิ์ซึ่งมีค่าเท่ากับ $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

4.2 การคำนวณ pH ของสารละลายเบสอ่อน

การคำนวณ pH ของสารละลายเบสอ่อนจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับการคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อน ดังแสดงในตัวอย่างที่ 10.23 และ 10.24

ตัวอย่างที่ 10.23 จงคำนวณ pH ของสารละลาย NH_3 เข้มข้น 15.0 M ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

เนื่องจาก NH_3 เป็นเบสอ่อน มีค่า K_b น้อย NH_3 ที่ละลายน้ำส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปที่ยังไม่แตกตัว ดังนั้น องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่ NH_3 และ H_2O ซึ่งสามารถให้ OH^- ได้ทั้งคู่ ตามปฏิกิริยาข้างล่างนี้



แต่เนื่องจาก $K_b \gg K_w$ NH_3 จึงเป็นแหล่งให้ OH^- ที่สำคัญกว่า H_2O

$$\text{จาก} \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (50)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{NH}_3]_0 = 15.0$	$[\text{NH}_3] = 15.0 - x$
$[\text{NH}_4^+]_0 = 0$	$[\text{NH}_4^+] = x$
$[\text{OH}^-]_0 \approx 0$	$[\text{OH}^-] = x$

$x \text{ mol/L}$ ของ NH_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล

เราประมาณให้ $[\text{OH}^-]_0$ เท่ากับศูนย์ เพราะเราไม่จำเป็นต้องคำนึงถึง OH^- ที่ได้จากการแตกตัว
ได้เองของน้ำ

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (50) จะได้ว่า

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)(x)}{15.0-x} \approx \frac{x^2}{15.0}$$

ดังนั้น

$$x^2 \approx (1.8 \times 10^{-5})(15.0) = 2.7 \times 10^{-4}$$

$$x \approx 1.6 \times 10^{-2}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% $\left(\frac{1.6 \times 10^{-2}}{15.0} \times 100 = 0.11\% < 5\% \right)$

ดังนั้น

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.80$$

จาก

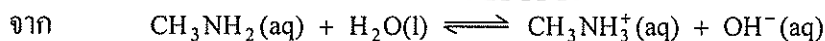
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

ดังนั้น

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 1.80 = 12.20$$

ตัวอย่างที่ 10.24 จงคำนวณ pH ของสารละลาย CH_3NH_2 (methylamine, $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$) เข้ม
ข้น 1.0 M

เนื่องจาก CH_3NH_2 เป็นเบสอ่อน แตกตัวได้น้อย องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึงได้แก่
 CH_3NH_2 และ H_2O ซึ่ง CH_3NH_2 เป็นเบสที่แรงกว่า H_2O CH_3NH_2 จึงเป็นแหล่งให้ OH^- ที่
สำคัญในสารละลาย



$$\text{และ} \quad K_b = 4.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \quad (51)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{CH}_3\text{NH}_2]_0 = 1.0$	$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 1.0 - x$
$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_0 = 0$	$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x$
$[\text{OH}^-]_0 \approx 0$	$[\text{OH}^-] = x$

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (51) จะได้ว่า

$$K_b = 4.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{(x)(x)}{1.0 - x} \approx \frac{x^2}{1.0}$$

$$x \approx 2.1 \times 10^{-2}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5% $\left(\frac{2.1 \times 10^{-2}}{1.0} \times 100 = 2.1\% < 5\% \right)$

ดังนั้น

$$[\text{OH}^-] = 2.1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.68$$

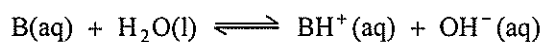
$$\text{pH} = 14.00 - 1.68 = 12.32$$

4.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลายเบสอ่อน

เช่นเดียวกับสารละลายกรดอ่อน เราสามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลายเบสอ่อนได้ ตามสมการ (52)

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{\text{ความเข้มข้นของเบสที่ทำปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุล}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของเบส}} \times 100 \quad (52)$$

สำหรับเบส B ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำดังสมการ



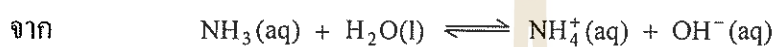
ที่สภาวะสมดุล ความเข้มข้นของเบสที่ทำปฏิกิริยากับน้ำจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของ OH^- และความเข้มข้นของคู่กรด (BH^+) ดังนั้นเราสามารถเขียนเปอร์เซ็นต์การแตกตัวในอีกรูปแบบหนึ่งดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]_0} \times 100$$

ตั้งการคำนวณในตัวอย่างที่ 10.25

ตัวอย่างที่ 10.25 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลาย NH_3 เข้มข้น 0.080 M

เนื่องจาก NH_3 เป็นเบสอ่อน มีค่า $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ องค์ประกอบที่สำคัญในสารละลายจึง ได้แก่ NH_3 และ H_2O ซึ่ง NH_3 เป็นเบสที่แรงกว่า H_2O NH_3 จึงเป็นแหล่งให้ OH^- ที่สำคัญในสารละลาย



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

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{NH}_3]_0 = 0.080$	$[\text{NH}_3] = 0.080 - x$
$[\text{NH}_4^+]_0 = 0$	$[\text{NH}_4^+] = x$
$[\text{OH}^-]_0 \approx 0$	$[\text{OH}^-] = x$

x mol/L ของ NH_3 ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลเหล่านี้ในสมการข้างต้น จะได้ว่า

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)(x)}{0.080 - x} \approx \frac{x^2}{0.080}$$

ดังนั้น
$$x^2 \approx (1.8 \times 10^{-5})(0.080) = 1.4 \times 10^{-6}$$

$$x \approx 1.2 \times 10^{-3}$$

ซึ่งการประมาณดังกล่าวเป็นจริงตามกฎ 5%

ดังนั้น
$$[\text{OH}^-] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ
$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัว} = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.080} \times 100 = 1.5\%$$

4.4 การคำนวณ K_b ของสารละลายเบสอ่อน

ในทำนองเดียวกันกับสารละลายกรด เมื่อทราบ pH หรือเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของสารละลายเบส จะสามารถคำนวณ K_b ของเบสได้ ดังแสดงในตัวอย่างที่ 10.26

ตัวอย่างที่ 10.26 เบสอ่อนชนิดหนึ่งซึ่งมีความเข้มข้น 0.30 M วัด pH ได้ 10.66 จงคำนวณ K_b ของเบสนี้

เราสามารถคำนวณความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ OH^- จาก pH ได้ 2 วิธีดังนี้

วิธีที่ 1 จาก $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$
 ดังนั้น $\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 10.66 = 3.34$
 และจาก $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$
 ดังนั้น $[\text{OH}^-] = \text{antilog}(-\text{pOH}) = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3.34} = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

วิธีที่ 2 จาก $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$
 ดังนั้น $[\text{H}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10.66} = 2.19 \times 10^{-11} \text{ M}$
 และจาก $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
 ดังนั้น $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.19 \times 10^{-11}} = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

เนื่องจาก $[\text{OH}^-] \gg 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ แสดงว่าแหล่งให้ OH^- ที่สำคัญในสารละลายคือเบสอ่อนดังกล่าว (ไม่ใช่ H_2O) ถ้าให้ B เป็นเบส จะเขียนสมการการแตกตัวได้ดังนี้



จาก
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (53)$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นและการสมมติตัวแปร x นำไปสู่ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลดังนี้

ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (mol/L)
$[\text{B}]_0 = 0.30$	$[\text{B}] = 0.30 - x$
$[\text{BH}^+]_0 = 0$	$[\text{BH}^+] = x$
$[\text{OH}^-]_0 \approx 0$	$[\text{OH}^-] = x$

x mol/L ของ B ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเข้าสู่สมดุล

ในที่นี้ เราทราบค่า x จากการคำนวณ $[\text{OH}^-]$ ข้างต้น ซึ่งเราถือว่ามาจาก B ทั้งหมด

ดังนั้น $[\text{OH}^-] = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{BH}^+] = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

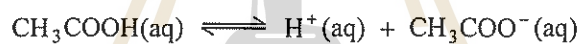
และ $[\text{B}] = 0.30 - 4.6 \times 10^{-4} \text{ M}$

เมื่อแทนความเข้มข้นที่สถานะสมดุลเหล่านี้ในสมการ (53) จะได้ว่า

$$K_b = \frac{(4.6 \times 10^{-4})(4.6 \times 10^{-4})}{0.30 - 4.6 \times 10^{-4}} = 7.1 \times 10^{-7}$$

5. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกตัวของคู่กรด-เบส

ความสัมพันธ์ที่สำคัญระหว่างค่าคงที่การแตกตัวของกรดและเบสของสารที่เป็นคู่กรด-เบสกัน สามารถแสดงได้โดยใช้กรดแอซีติกเป็นตัวอย่างดังนี้



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

โดยไอออนแอซีเตต (CH_3COO^-) ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดแอซีติก ทำปฏิกิริยากับ H_2O ตามสมการ (54)



เราจึงเขียนค่าคงที่การแตกตัวของเบส CH_3COO^- ได้ดังนี้

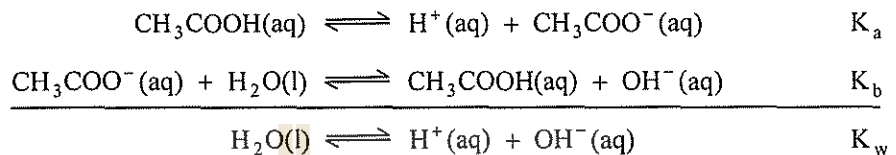
$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

เมื่อนำ K_a ของ CH_3COOH และ K_b ของ CH_3COO^- มาคูณกัน จะได้ผลลัพธ์เป็น K_w ดังนี้

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

$$= [H^+][OH^-] = K_w$$

เราสามารถอธิบายความสัมพันธ์ $K_a K_b = K_w$ ได้โดยนำสมการการแตกตัวของ CH_3COOH และ CH_3COO^- มารวมกันดังนี้



จะเห็นว่า ผลลัพธ์ที่ได้คือสมการการแตกตัวได้เองของ H_2O ซึ่งมีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ K_w ดังนั้น สำหรับคู่กรด-เบสใดๆ ความสัมพันธ์

$$(K_a \text{ ของคู่กรด})(K_b \text{ ของคู่เบส}) = K_w \quad (55)$$

หรือ
$$K_a \text{ ของคู่กรด} = \frac{K_w}{K_b \text{ ของคู่เบส}} \quad (56)$$

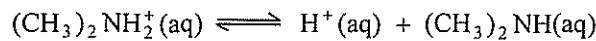
หรือ
$$K_b \text{ ของคู่เบส} = \frac{K_w}{K_a \text{ ของคู่กรด}} \quad (57)$$

จะเป็นจริงเสมอ ทำให้เราสรุปได้ว่า กรดที่แรงกว่า (มีค่า K_a มากกว่า) จะมีคู่เบสที่อ่อนกว่า (มีค่า K_b น้อยกว่า) และกรดที่อ่อนกว่า (มีค่า K_a น้อยกว่า) จะมีคู่เบสที่แรงกว่า (มีค่า K_b มากกว่า)

เราสามารถใช้สมการ (57) ในการคำนวณ K_b ของ CH_3COO^- ซึ่งไม่ปรากฏในตารางที่ 10.4 ได้ จาก K_a ของ CH_3COOH ในตารางที่ 10.3 ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จาก } K_b \text{ ของ } CH_3COO^- &= \frac{K_w}{K_a \text{ ของ } CH_3COOH} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 10.27 จงคำนวณ K_a ของ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ซึ่งมีการแตกตัวดังนี้



เนื่องจาก $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ เป็นคู่กรดของ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (dimethylamine) เราจึงสามารถคำนวณ K_a ของ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ได้จาก K_b ของ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ในตารางที่ 10.4 ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จาก } K_a \text{ ของ } (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ &= \frac{K_w}{K_b \text{ ของ } (\text{CH}_3)_2\text{NH}} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-4}} = 1.7 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

สรุป

น้ำมีสมบัติแอมโฟเทอริก สามารถทำปฏิกิริยากันเองแล้วให้ H^+ (หรือ H_3O^+) และ OH^- ปริมาณเล็กน้อยเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ



หรือเขียนง่ายๆ ในรูป



โดยการแตกตัวได้เองของน้ำข้างต้น มีค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำดังนี้

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

เราจึงสามารถใช้สมการข้างต้นคำนวณความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ H^+ ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อทราบความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ OH^- หรือคำนวณความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ OH^- ที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อทราบความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ H^+ ได้ และเนื่องจากน้ำบริสุทธิ์จะมี $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ดังนั้น ที่ 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

pH ของสารละลาย ใช้บอกและเปรียบเทียบความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ H^+ ซึ่งมีค่าน้อยในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เราสามารถคำนวณ pH ได้จากสมการ

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

และ $[H^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}}$

ดังนั้น pH ยิ่งต่ำ ความเข้มข้นของ H^+ ในสารละลายจะยิ่งมาก

pOH ของสารละลาย ใช้บอกและเปรียบเทียบความเข้มข้นที่สถานะสมดุลของ OH^- ซึ่งมีค่าน้อย ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เราสามารถคำนวณ pOH ได้จากสมการ

$$\text{pOH} = -\log[OH^-]$$

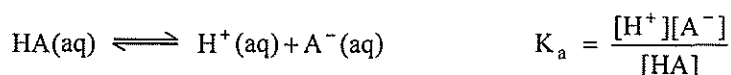
และ $[OH^-] = \text{antilog}(-\text{pOH}) = 10^{-\text{pOH}}$

ดังนั้น pOH ยิ่งต่ำ ความเข้มข้นของ OH^- ในสารละลายจะยิ่งมาก

ที่อุณหภูมิ 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ สารละลายที่มีสมบัติเป็นกลาง จะมี $\text{pH} = 7.00$ และ $[H^+] = [OH^-]$ สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรด จะมี $\text{pH} < 7.00$ และ $[H^+] > [OH^-]$ ในขณะที่ สารละลายที่มีสมบัติเป็นเบส จะมี $\text{pH} > 7.00$ และ $[H^+] < [OH^-]$

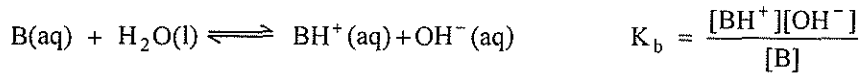
การคำนวณ pH ของสารละลายกรดแก่และเบสแก่ จะต้องระลึกไว้เสมอว่ากรดแก่และเบสแก่แตกตัวได้ 100% เราจึงไม่เขียนแสดงสถานะสมดุลการแตกตัวของกรดแก่และเบสแก่ นั่นคือ เราจะไม่ใช่ค่าคงที่สมดุลการแตกตัวในการคำนวณ $[H^+]$ หรือ $[OH^-]$ แต่จะคำนวณจากความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดแก่และเบสแก่โดยตรง เช่น สารละลายในน้ำของ HBr เข้มข้น 0.010 M ที่สถานะสมดุลจะประกอบด้วย $[H^+] = [Br^-] = 0.010\text{ M}$, $[HBr] = 0\text{ M}$ และ H_2O ดังนั้น สารละลายจะมี $\text{pH} = -\log(0.010) = 2.00$

การคำนวณ pH ของสารละลายกรดอ่อนและเบสอ่อน จะต้องอาศัยค่าคงที่สมดุลการแตกตัว K_a และ K_b ตามลำดับ เนื่องจากแตกตัวไม่หมด เช่น สารละลายในน้ำของ CH_3COOH เข้มข้น 0.010 M ที่สถานะสมดุลจะประกอบด้วย $[H^+] = [CH_3COO^-] < 0.010\text{ M}$, $[CH_3COOH] < 0.010\text{ M}$ และ H_2O ถ้าเราไม่ทราบค่า K_a ของ CH_3COOH จะไม่สามารถคำนวณ $[H^+]$ และความเข้มข้นที่สถานะสมดุลขององค์ประกอบอื่นๆ ได้ ซึ่งโดยทั่วไป กรดอ่อนจะมีการแตกตัวดังนี้



เมื่อทราบค่า K_a และความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด ($[HA]_0$) จะสามารถคำนวณ $[H^+]$ ในสารละลายได้โดยวิธีแก้สมการกำลังสองเพื่อหาค่า x เมื่อสมมติให้ $[H^+] = [A^-] = x$ และถ้า $\frac{[HA]_0}{K_a} \geq 400$ จะสามารถใช้วิธีประมาณในการหาค่า x ได้ซึ่งทำให้การคำนวณง่ายขึ้น จากนั้นจึงคำนวณ pH จาก $[H^+]$ ที่คำนวณได้

สำหรับเบสอ่อน จะมีการแตกตัวโดยทั่วๆ ไปดังนี้



ในทำนองเดียวกันกับกรดอ่อน เมื่อทราบค่า K_b และความเข้มข้นเริ่มต้นของเบส ($[\text{B}]_0$) จะสามารถคำนวณ $[\text{OH}^-]$ ในสารละลายได้โดยวิธีแก้สมการกำลังสองเพื่อหาค่า x เมื่อสมมติให้ $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = x$ และถ้า $\frac{[\text{B}]_0}{K_b} \geq 400$ จะสามารถใช้วิธีประมาณในการหาค่า x ได้ซึ่งทำให้การคำนวณง่ายขึ้น จากนั้นจึงคำนวณ pOH จาก $[\text{OH}^-]$ แล้วใช้สมการ $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ เพื่อคำนวณ pH ที่อุณหภูมิ 25°C หรือคำนวณ $[\text{H}^+]$ จาก $[\text{OH}^-]$ โดยใช้สมการ $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ แล้วคำนวณ pH จาก $[\text{H}^+]$ ที่ได้

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดอ่อนและเบสอ่อน จะต้องทราบความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน และจะมีการคำนวณค่า x เพื่อหา $[\text{H}^+]$ หรือ $[\text{OH}^-]$ เหมือนกับการคำนวณ pH แต่แทนค่า $[\text{H}^+]$ หรือ $[\text{OH}^-]$ ที่ได้ในสมการต่อไปนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกรดอ่อน} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของเบสอ่อน} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]_0} \times 100$$

การคำนวณ K_a จะต้องทราบความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของกรดอ่อน ของ H^+ และของ A^- ซึ่งโดยทั่วๆ ไป $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ แล้วแทนค่าความเข้มข้นเหล่านี้ในสมการ $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ โดย $[\text{HA}]$ คำนวณได้จาก $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}^+]$ และ $[\text{H}^+]$ อาจคำนวณได้จาก pH หรือจากเปอร์เซ็นต์การแตกตัว (เมื่อทราบความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดอ่อน) อย่างไม่อย่างหนึ่ง ในทำนองเดียวกัน เราสามารถคำนวณ K_b ได้เมื่อทราบความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของเบสอ่อน ของ OH^- และของ BH^+ ซึ่งโดยทั่วๆ ไป $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$ จากสมการ $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ โดย $[\text{B}]$ คำนวณได้จาก $[\text{B}] = [\text{B}]_0 - [\text{OH}^-]$ และ $[\text{OH}^-]$ อาจคำนวณได้จาก pH หรือจากเปอร์เซ็นต์การแตกตัว (เมื่อทราบความเข้มข้นเริ่มต้นของเบสอ่อน) อย่างไม่อย่างหนึ่ง

สำหรับสารที่เป็นคู่กรด-เบสกัน ค่า K_a ของคู่กรด และค่า K_b ของคู่เบส จะมีความสัมพันธ์กันตามสมการ

$$(K_a \text{ ของคู่กรด})(K_b \text{ ของคู่เบส}) = K_w$$

เราสามารถใช้อนุกรมดังกล่าวคำนวณค่า K_a ของสารที่มีสมบัติเป็นกรดได้เมื่อทราบค่า K_b ของคู่เบสของสารนั้น หรือคำนวณค่า K_b ของสารที่มีสมบัติเป็นเบสได้เมื่อทราบค่า K_a ของคู่กรดของสารนั้น



ตอนที่ 10.4

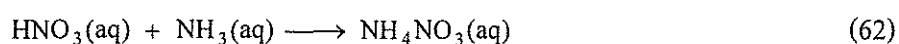
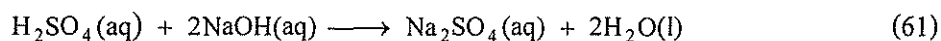
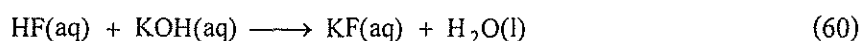
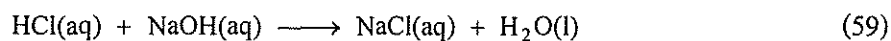
ปฏิกิริยาสะเทิน

ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization) หมายถึงปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส โดยในที่นี้จะเน้นเฉพาะกรดและเบสตามนิยามของอาร์เรเนียสและเบรินสแตด-ลาวรี โดยทั่วไป ปฏิกิริยาสะเทินเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ไม่ว่าจะกรดและเบสที่เข้าทำปฏิกิริยานั้นจะเป็นกรดแก่หรือกรดอ่อนเบสแก่หรือเบสอ่อน เมื่อกรดและเบสทำปฏิกิริยากันพอดี กรดจะถูกทำให้เป็นกลางโดยเบส และเบสจะถูกทำให้เป็นกลางโดยกรด ทำให้ความเป็นกรด-เบสของสารตั้งต้นทั้งสองหายไป (ถูกทำให้เป็นกลาง) ทั้งนี้มิได้หมายความว่า สารละลายที่ได้จะต้องเป็นกลางเสมอไป สมบัติความเป็นกรด-เบสของสารละลายเมื่อกรดและเบสถูกสะเทินพอดี (ไม่มีกรดและเบสที่เป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ในสารละลาย) จะขึ้นอยู่กับความเป็นกรด-เบสของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งปฏิกิริยาสะเทินที่เกิดขึ้นในน้ำจะให้เกลือและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในสมการ (58)

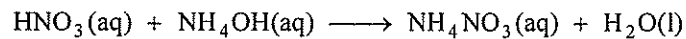


เกลือที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบไอออนิก ประกอบด้วยแคตไอออนที่ไม่ใช่ H^+ (หากมี H^+ อยู่จะจัดเป็นกรด) และแอนไอออนที่ไม่ใช่ OH^- หรือ O^{2-} (หากมี OH^- หรือ O^{2-} อยู่จะจัดเป็นเบส) อาจมีสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ แยกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ หรือเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน แยกตัวได้น้อย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือที่เกิดขึ้น

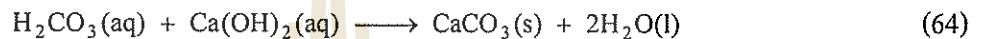
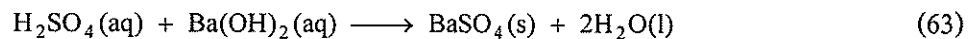
ตัวอย่างของปฏิกิริยาสะเทินที่ให้เกลือที่เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ ได้แก่



สำหรับสมการ (62) จะไม่มี H_2O เป็นผลิตภัณฑ์ เนื่องจาก NH_3 ไม่มี OH^- อยู่ในโมเลกุล แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ จะให้ NH_4^+ และ OH^- ดังนั้น เราอาจเขียนปฏิกิริยาสะเทินระหว่าง HNO_3 และ NH_3 ในอีกรูปแบบหนึ่ง เพื่อแสดงการเกิดน้ำได้ดังนี้



ตัวอย่างของปฏิกิริยาสะเทินที่ให้เกลือที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน ได้แก่

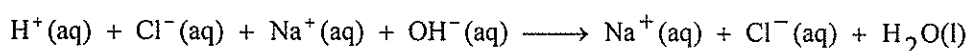


จากตัวอย่างทั้งหลายข้างต้น จะเห็นว่า H^+ จากกรดจะรวมตัวกับ OH^- จากเบส ทำให้ผลิตภัณฑ์เป็น H_2O ซึ่งแตกตัวได้น้อยมาก เป็นแรงขับ (driving force) ที่ทำให้ปฏิกิริยาสะเทินเกิดขึ้นไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์ ไม่ว่าจะกรดหรือเบสนั้นจะเป็นกรดอ่อนหรือกรดแก่ เบสอ่อนหรือเบสแก่ ส่วนการรวมตัวของแคตไอออนจากเบสและแอนไอออนจากกรด จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นเกลือ ซึ่งเป็นตัวกำหนด pH ของสารละลาย โดยในที่นี้ เราจะพิจารณาความเป็นกรด-เบสของเกลือที่เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนเท่านั้น

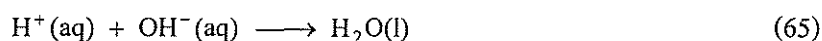
เราสามารถแบ่งปฏิกิริยาสะเทินตามความแรงของกรดและเบสที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ได้ดังนี้

1. ปฏิกิริยาสะเทินของกรดแก่และเบสแก่

เนื่องจากกรดแก่และเบสแก่แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ในสารละลาย ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่และเบสแก่ ดังเช่นสมการ (59) ซึ่งเป็นสมการแบบโมเลกุล (molecular equation) สามารถแทนด้วยสมการแบบไอออน (ionic equation) โดยกรดแก่ HCl , เบสแก่ NaOH และเกลือ NaCl (sodium chloride) เมื่ออยู่ในน้ำ จะแตกตัวหมด ให้ไอออนต่อไปนี้



จะเห็นว่า Na^+ และ Cl^- ปรากฏอยู่ทั้งทางด้านซ้ายมือและขวามือของสมการ แสดงว่าไม่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา เราเรียก Na^+ และ Cl^- ซึ่งเป็นไอออนที่ไม่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยานี้ว่า ไอออนสเปกเตเตอร์ (spectator ion) เราจึงเขียนสมการแบบไอออนได้ดังนี้



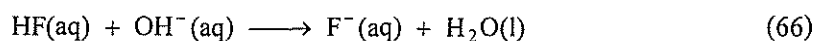
สำหรับความเป็นกรด-เบสของเกลือ NaCl ที่ได้ เนื่องจาก Na^+ มีประจุบวกและไม่มี H อยู่ในโครงสร้าง จึงไม่สามารถให้หรือรับ H^+ ได้ และ Cl^- (ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดแก่ HCl) เป็นเบสที่อ่อนมาก ไม่สามารถรับ H^+ จาก H_2O ได้ NaCl จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย ดังนั้น สารละลายที่ได้จากการผสมกรดแก่โมโนโปรติกและเบสแก่ไฮดรอกไซด์ของธาตุหมู่ 1A ในจำนวนโมลที่เท่ากัน จะมี pH เท่ากับ pH ของน้ำบริสุทธิ์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 7

2. ปฏิกิริยาสะเทินของกรดอ่อนและเบสแก่

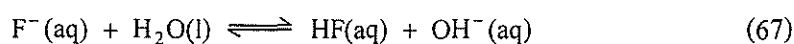
เนื่องจากกรดอ่อนแตกตัวได้น้อยในสารละลาย ส่วนใหญ่อยู่ในรูปโมเลกุลที่ยังไม่แตกตัว แต่เบสแก่แตกตัวให้ไอออนได้อย่างสมบูรณ์ สมการแบบไอออนของปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนและเบสแก่จึงมีลักษณะต่างจากปฏิกิริยาระหว่างกรดแก่และเบสแก่ข้างต้น ตัวอย่างเช่น สมการ (60) ซึ่งเป็นสมการแบบโมเลกุล สามารถเขียนแสดงการแตกตัวของเบสแก่ KOH และเกลือ KF (potassium fluoride) ได้ดังนี้



จะเห็นว่า K^+ เป็นไอออนสเปกเตเตอร์ จึงเขียนสมการแบบไอออนดังนี้



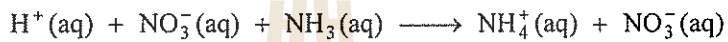
สำหรับความเป็นกรด-เบสของเกลือ KF ที่ได้ เนื่องจาก K^+ ไม่สามารถให้หรือรับ H^+ ได้ เช่นเดียวกับ Na^+ K^+ จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย แต่ F^- (ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดอ่อน HF) เป็นเบสที่แรงพอที่จะรับ H^+ จาก H_2O ได้ ดังสมการ (67)



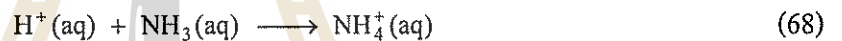
F⁻ จึงทำให้สารละลายเป็นเบส (ทำให้สารละลายมี [OH⁻] > [H⁺]) ดังนั้น เมื่อนำกรดอ่อน โมโนโปรติกและเบสแก่ไฮดรอกไซด์ของธาตุหมู่ 1A มาผสมในจำนวนโมลที่เท่ากัน จะได้สารละลายที่มี pH มากกว่า 7

3. ปฏิกิริยาสะเทินของกรดแก่และเบสอ่อน

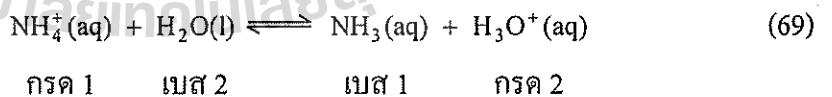
สมการ (62) เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาสะเทินระหว่างกรดแก่และเบสอ่อน เนื่องจากกรดแก่แตกตัวได้ 100% ในขณะที่เบสอ่อนแตกตัวได้น้อย จึงเขียนสมการแสดงการแตกตัวของกรดแก่ HNO₃ และเกลือ NH₄NO₃ (ammonium nitrate) ได้ดังนี้



จะเห็นว่า NO₃⁻ เป็นไอออนสเปกเตเตอร์ ไม่จำเป็นต้องเขียน NO₃⁻ ไว้ในสมการแบบไอออน ดังนั้น สมการแบบไอออนจึงเขียนได้ดังนี้



สำหรับความเป็นกรด-เบสของเกลือ NH₄NO₃ ที่ได้ เนื่องจาก NO₃⁻ (ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดแก่ HNO₃) เป็นเบสที่อ่อนมาก ไม่สามารถรับ H⁺ จาก H₂O ได้ จึงไม่มีผลต่อ pH ของสารละลาย แต่ NH₄⁺ (ซึ่งเป็นคู่กรดของเบสอ่อน NH₃) เป็นกรดที่แรงพอที่จะให้ H⁺ กับ H₂O ได้ ดังสมการ (69)



NH₄⁺ จึงทำให้สารละลายเป็นกรด (ทำให้สารละลายมี [H⁺] > [OH⁻]) ดังนั้นสารละลายที่ได้จากการผสมกรดแก่โมโนโปรติกและเบสอ่อนอย่าง NH₃ ในจำนวนโมลที่เท่ากัน จะทำให้สารละลายมี pH น้อยกว่า 7

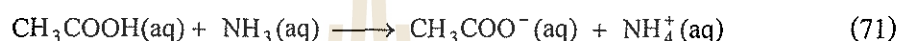
4. ปฏิกิริยาสะเทินของกรดอ่อนและเบสอ่อน

เนื่องจากทั้งกรดอ่อนและเบสอ่อนแตกตัวได้น้อยในสารละลาย สมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนที่ใช้แทนปฏิกิริยาระหว่างกรดอ่อนอย่างเช่น CH_3COOH และเบสอ่อนอย่างเช่น NH_3 จึงเขียนสารตั้งต้นได้เหมือนกัน แต่ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นเกลือที่แตกตัวได้ 100% จะเขียนแตกต่างกัน ดังนี้

สมการแบบโมเลกุล

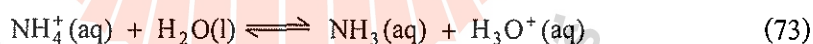


สมการแบบไอออน



จะเห็นว่า เมื่อเขียนแสดงการแตกตัวของเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (ammonium acetate) ในสมการแบบไอออน จะไม่มีไอออนสเปกเทเทอร์ปรากฏอยู่ในกรณีนี้

เมื่อพิจารณาความเป็นกรด-เบสของเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ที่ได้ พบว่า ทั้งแอนไอออน (ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดอ่อน CH_3COOH) และแคตไอออน (ซึ่งเป็นคู่กรดของเบสอ่อน NH_3) ของเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ สามารถทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้ ดังแสดงในสมการ (72) และ (73)



จะเห็นว่า CH_3COO^- เป็นเบสในขณะที่ NH_4^+ เป็นกรด ความเป็นกรด-เบสของเกลือที่ได้จึงขึ้นอยู่กับค่าคงที่การแตกตัวของแต่ละไอออน กล่าวคือ ถ้าแอนไอออนทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้มากกว่า (K_b ของแอนไอออน $>$ K_a ของแคตไอออน) สารละลายจะเป็นเบส ถ้าแคตไอออนทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้มากกว่า (K_a ของแคตไอออน $>$ K_b ของแอนไอออน) สารละลายจะเป็นกรด แต่ถ้าแอนไอออนและแคตไอออนทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้เท่ากัน สารละลายจะเป็นกลาง (K_b ของแอนไอออน = K_a ของแคตไอออน) ดังนั้น ในกรณีของเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ สมการ (72) และ (73) มีค่าคงที่การแตกตัวเท่ากันเท่ากับ 5.6×10^{-10} ดังแสดงข้างล่างนี้ สารละลายจึงมี pH เท่ากับ 7 เมื่อนำ CH_3COOH และ NH_3 มาผสมกันในจำนวนโมลที่เท่ากัน

จากสมการ (72) เราสามารถเขียนค่าคงที่การแตกตัวของ CH_3COO^- ได้ดังนี้

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

และจากสมการ (73) เราสามารถเขียนค่าคงที่การแตกตัวของ NH_4^+ ได้ดังนี้

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$
$$= \frac{K_w}{K_b \text{ ของ } \text{NH}_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ตัวอย่างที่ 10.28 จงเขียนสมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนที่ดุลแล้ว สำหรับปฏิกิริยาสะเทินต่อไปนี้

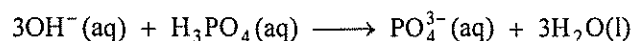
- (ก) $\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- (ข) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (ค) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HClO}_4$
- (ง) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$

ก. เป็นปฏิกิริยาสะเทินของเบสแก่ (แตกตัวได้หมด) ที่มี OH^- 1 หมู่ และกรดอ่อน (แตกตัวได้น้อย) ที่มี H^+ ที่แตกตัวได้ 3 ตัว (กรดไตรโปรติก) จึงเขียนสมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนได้ดังนี้

สมการแบบโมเลกุล



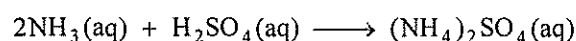
สมการแบบไอออน



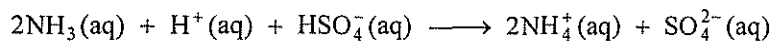
โดยในที่นี้ K^+ เป็นไอออนสเปกเตเตอร์

ข. เป็นปฏิกิริยาสะเทินของเบสอ่อน (แตกตัวได้น้อย) และกรดแก่ไดโปรติก (แตกตัวได้อย่างสมบูรณ์เฉพาะขั้นแรก) จึงเขียนสมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนได้ดังนี้

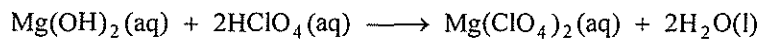
สมการแบบโมเลกุล



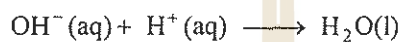
สมการแบบไอออน



- ค. เป็นปฏิกิริยาสะเทินของเบสแก่ (แตกตัวได้หมด) ที่มี OH 2 หมู่ และกรดแก่โมโนโปรติก (แตกตัวได้หมด) จึงเขียนสมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนได้ดังนี้
สมการแบบโมเลกุล



สมการแบบไอออน



โดยในที่นี้ Mg^{2+} และ ClO_4^- เป็นไอออนสเปกเตเตอร์

- ง. เป็นปฏิกิริยาสะเทินของเบสแก่ (แตกตัวได้หมด) ที่มี OH 1 หมู่ และกรดอ่อนไดโปรติก (แตกตัวได้น้อย) จึงเขียนสมการแบบโมเลกุลและสมการแบบไอออนได้ดังนี้

สมการแบบโมเลกุล



สมการแบบไอออน



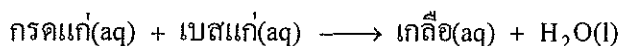
โดยในที่นี้ Na^+ เป็นไอออนสเปกเตเตอร์

สรุป

ปฏิกิริยาสะเทินประเภทต่างๆ สามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปได้ดังนี้

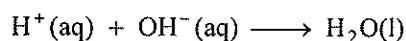
ปฏิกิริยาสะเทินของกรดแก่และเบสแก่

สมการแบบโมเลกุล



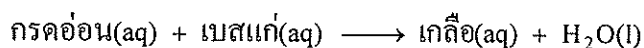
โดยเกลือที่เกิดขึ้น มีสมบัติเป็นกลาง

สมการแบบไอออน



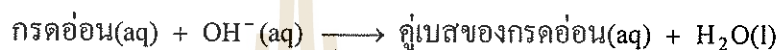
ปฏิกิริยาสะเทินของกรดอ่อนและเบสแก่

สมการแบบโมเลกุล



โดยเกลือที่เกิดขึ้น มีสมบัติเป็นเบส

สมการแบบไอออน



ปฏิกิริยาสะเทินของกรดแก่และเบสอ่อน

สมการแบบโมเลกุล



โดยเกลือที่เกิดขึ้น มีสมบัติเป็นกรด

สมการแบบไอออน



ปฏิกิริยาสะเทินของกรดอ่อนและเบสอ่อน

สมการแบบโมเลกุล



โดยเกลือที่เกิดขึ้น อาจมีสมบัติเป็นกรด กลาง หรือเบสก็ได้ ขึ้นอยู่กับค่า K_a ของคู่กรดของเบสอ่อน และ K_b ของคู่เบสของกรดอ่อนที่เข้าทำปฏิกิริยากัน

สมการแบบไอออน

