

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

- นิยามกรด-เบส
- การแตกตัวของกรดและเบส
- การแตกตัวของน้ำ
- มาตรวัด pH
- ค่า pH ของสารละลายกรดและเบส
- สารละลายบัฟเฟอร์
- การไทเทรต กรด-เบส

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถอธิบายความหมายของกรด-เบส ตามนิยามต่างๆ ได้อย่างถูกต้อง
2. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถอธิบายและคำนวณการแตกตัวของกรด-เบส และการแตกตัวของน้ำได้อย่างถูกต้อง
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถคำนวณค่า pH และค่า pOH ของสารละลายกรด-เบส ได้
4. เพื่อให้ผู้เรียนทราบถึงกลไกการควบคุมค่า pH สารละลายบัฟเฟอร์ และสามารถคำนวณหาค่า pH ความจุบัฟเฟอร์ ของสารละลายบัฟเฟอร์ และปริมาณสารต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ได้
5. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถเลือกใช้กรด-เบส อินดิเคเตอร์ได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม
6. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถคำนวณและเขียนเส้นโค้งของการไทเทรตกรด-เบส แบบต่างๆ ได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะ โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หลังการบรรยายทฤษฎี อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียนและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร วารสาร ตำรา และสื่ออื่นๆ

5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

บทที่ 5

การวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตกรด-เบส

ในบทนี้จะกล่าวถึงนิยามกรด-เบส ซึ่งจะเป็นการจำแนกสารต่างๆ ว่าสารใดเป็นกรดหรือเป็นเบส โดยแต่ละนิยามจะใช้หลักในการจำแนกกรด-เบส ที่แตกต่างกันโดยอาศัยสมบัติของสารที่จะจำแนก ซึ่งแต่ละนิยามก็มีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน การใช้นิยามใดในการจำแนกก็ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารและข้อจำกัดของแต่ละนิยาม สารต่างๆ ที่มีสมบัติเป็นกรด หรือเบสนั้นจะมีความแรงของกรด หรือเบสที่แตกต่างกัน ดังนั้นการศึกษาการแตกตัวของกรดและเบส การแตกตัวของน้ำ และค่าคงที่การแตกตัวของกรดและเบส จะช่วยทำให้สามารถระบุความแรงของกรด-เบส ของสารแต่ละชนิดได้ โดยความเป็นกรด-เบสนั้นนิยามระบุในรูปของค่า pH หรือ pOH ของสารละลาย ซึ่งได้จากการคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- ของสารละลาย นอกจากนี้ยังกล่าวถึงสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายที่มีสมบัติในการควบคุมความเป็นกรด-เบสของสารละลาย โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงค่า pH เพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเติมกรดหรือเบสลงในสารละลาย โดยความรู้พื้นฐานที่กล่าวมาข้างต้นนี้มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพิจารณาสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดกับเบส เพื่อที่จะใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณหาปริมาณกรด หรือเบสในสารละลายตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์ปริมาณกรดหรือเบสด้วยวิธีการไทเทรตกรด-เบสนั้น จะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาสมดุลกันระหว่างสารละลายกรดกับสารละลายเบสเบส โดยจะต้องศึกษาความรู้ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตกรด-เบส อาทิเช่น การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการจับจุดสมดุลของปฏิกิริยา หรือการหาจุดยุติของการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของกรดและเบส การคำนวณค่า pH ในแต่ละช่วงของการไทเทรตเพื่อใช้ในการสร้างเส้นโค้งของการไทเทรต และการคำนวณความเข้มข้นของกรด หรือเบสในสารตัวอย่างโดยอาศัยข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากสมดุลของกรด-เบสและเส้นโค้งของการไทเทรตกรด-เบสนั้น

นิยามกรด-เบส

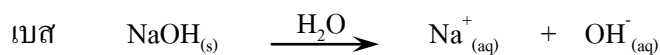
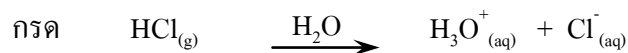
นิยามกรด-เบส เป็นการอธิบายคุณลักษณะของสารต่างๆ ว่ามีสมบัติเป็นกรดหรือเบส โดยมีนิยามกรด-เบสที่สำคัญได้แก่ นิยามของอาร์เรเนียส นิยามของบรอนสเตด-เลารี และนิยามของลิวอิส โดยนิยามกรด-เบสแต่ละนิยามมีรายละเอียดดังนี้

1. นิยามกรด-เบสของอาร์เรเนียส

ในปี พ.ศ. 2427 สเวนเต อาร์เรเนียส (Svante Arrhenius) นักเคมีชาวสวีเดนได้อธิบายถึงความเป็นกรดและเบสของสารประกอบต่างๆ ที่เมื่อละลายในน้ำแล้วจะส่งผลต่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ในสารละลาย โดยให้คำจำกัดความของกรดและเบส ดังนี้

กรด คือ สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนหรือไฮโดรเนียมไอออนเพิ่มขึ้น

เบส คือ สารประกอบ ที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวทำให้ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนเพิ่มขึ้น



ข้อจำกัดของนิยามกรด - เบส อาร์เรเนียส คือการพิจารณาความเป็นกรดเบส เมื่อสารประกอบเกิดการแตกตัว ให้เป็น H^+ หรือ OH^- ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำเท่านั้น โดยไม่รวมถึงตัวทำละลายอื่นๆ และสารประกอบที่เป็นกรดจะต้องมี H^+ และสารประกอบที่จะเป็นเบสก็จะต้องมี OH^- อยู่ในโมเลกุล ทำให้นิยามนี้อธิบายความเป็น กรด- เบสของสารประกอบได้อย่างจำกัด

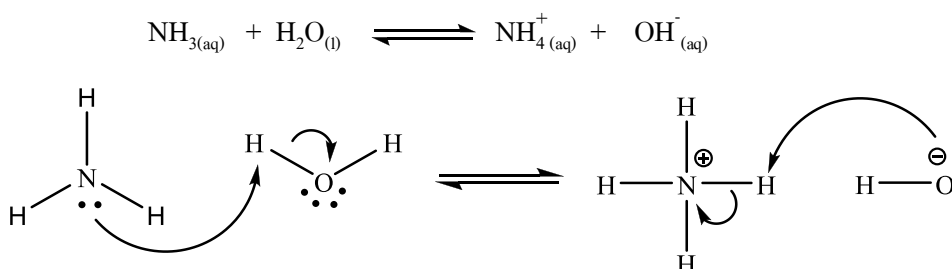
2. นิยามของ เบรินสเตด-ลาวรี

ในปี พ.ศ. 2466 โยฮันเนส นิโคลัส เบรินสเตด (Johannes Nicolaus Brønsted) และ ทอมัส มาร์ติน ลาวรี (Thomas Martin Lowry) ได้นิยามความเป็นกรดและเบส จากสมบัติของสารประกอบที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนโปรตอน (Proton transferring) โดยนิยามไว้ดังนี้

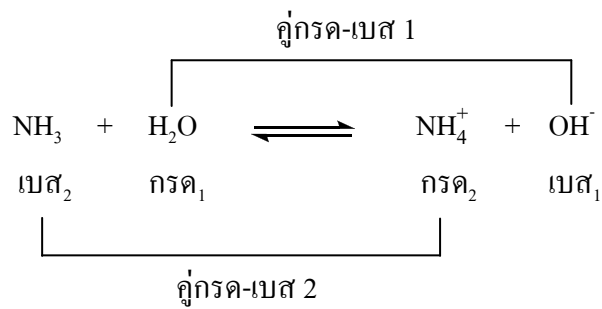
กรด คือ สารที่ให้โปรตอน (Proton donor) คือสารที่ให้ H^+ แก่สารอื่น

เบส คือ สารที่รับโปรตอน (Proton acceptor) คือสารที่สามารถรับ H^+ จากสารอื่น

ในปฏิกิริยาใดๆ จะมีทั้งตัวที่ให้ H^+ และรับ H^+ ตัวที่ให้ H^+ จะทำหน้าที่เป็นกรด ส่วนตัวที่รับ H^+ จะทำหน้าที่เป็นเบส ดังตัวอย่างในปฏิกิริยา



จากปฏิกิริยา H_2O ทำหน้าที่เป็นกรด เนื่องจากให้ H^+ กับ NH_3 ในขณะที่ NH_3 ทำหน้าที่เป็นเบส เนื่องจากรับโปรตอนจาก H_2O ในปฏิกิริยาย้อนกลับ NH_4^+ ทำหน้าที่เป็นกรด เนื่องจากให้โปรตอนกับ OH^- ในขณะที่ OH^- ทำหน้าที่เป็นเบส เนื่องจากรับ H^+ จาก NH_4^+ ทำให้เกิดเป็น คู่กรด-เบส (Conjugate acid-base pair) 2 คู่ โดย NH_3 เป็นตัวรับ H^+ จึงเป็นคู่เบส (Conjugate base) ของ NH_4^+ ในขณะที่ NH_4^+ เป็นตัวให้โปรตอนจึงเป็นคู่กรด (Conjugate acid) ของ NH_3 ในทำนองเดียวกัน H_2O เป็นตัวให้ H^+ จึงเป็นคู่กรดของ OH^- และ OH^- เป็นตัวรับ H^+ จึงเป็นคู่เบสของ H_2O แสดงดังสมการ



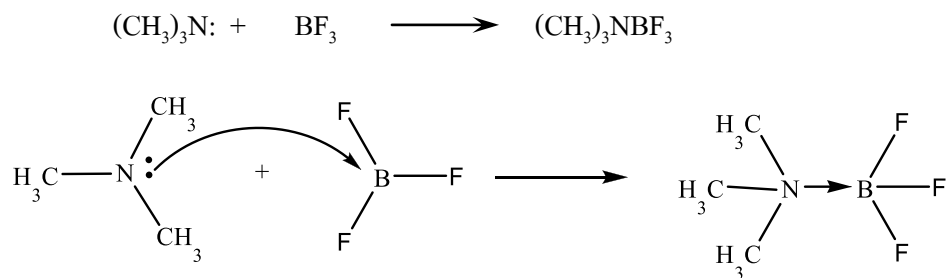
3. นิยามของลิวอิส

ปี พ.ศ. 2466 กิลเบิร์ต นิวตัน ลิวอิส (Gilbert Newton Lewis) นักเคมีชาวอเมริกัน ได้เสนอนิยามของกรด-เบส โดยพิจารณาการใช้อิเล็กตรอนคู่ร่วมกัน โดยมีการให้และการรับคู่อิเล็กตรอน (Electron pair) นิยามของกรด-เบสของลิวอิสเป็นดังนี้

กรด คือ สารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอน (Electron pair acceptor) ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์

เบส คือ สารที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอน (Electron pair donor) ในการเกิดพันธะโคเวเลนต์

เมื่อพิจารณาตามนิยาม สารที่เป็นกรดจะรับอิเล็กตรอนเรียกว่าเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile) และสารที่เป็นเบสจะให้อิเล็กตรอนเรียกว่าเป็นนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) และตามนิยามนี้สารที่เป็นเบสต้องมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair electron) ตัวอย่างเช่น



ไตรเมทิลแอมโมเนีย ((CH₃)₃N) ทำหน้าที่เป็นเบสโดยมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่ และให้อิเล็กตรอนกับสารที่เป็นกรดในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ และ โบรอนไตรฟลูออไรด์ (BF₃) เป็นสารที่รับอิเล็กตรอนจึงมีสมบัติเป็นกรด

การแตกตัวของกรดและเบส

เมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ กรดและเบสสามารถที่จะแตกตัวได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดหรือเบสนั้น ถ้ากรดและเบสเป็นกรดแก่ (Strong acid) หรือเบสแก่ (Strong bases) จะมีความสามารถในการแตกตัวได้ทั้งหมด ส่วนกรดอ่อน (Weak acids) และเบสอ่อน (Weak bases) จะแตกตัวได้เพียงบางส่วน โดยยังสามารถแบ่งออกเป็นกรด-เบสโมโนโปรติก (Monoprotic acids-bases) คือกรดที่แตกตัวแล้วจะให้ H⁺ ตัวเดียว หรือเบสที่แตกตัวแล้วจะสามารถรับ H⁺ ได้เพียงตัวเดียว และ กรด-เบสพอลิโปรติก (Polyprotic acids-bases) คือกรดที่แตกตัวแล้วจะให้ H⁺ หลายตัว หรือเบสที่แตกตัวแล้วจะสามารถรับ H⁺ ได้หลายตัว โดยการแตกตัวจะขึ้นอยู่ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดและเบส ตารางที่ 5.1 และ 5.2 แสดงค่าคงที่การแตกตัวของกรดและเบสโมโนโปรติก

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่การแตกตัว (K_a) ของกรดโมโนโปรติกในน้ำที่ 25°C

ชื่อกรด	สูตรเคมี	K _a
กรดแอสซิติค	CH ₃ COOH	1.75 x 10 ⁻⁵
กรดเบนโซอิก	C ₆ H ₅ COOH	6.46 x 10 ⁻⁵
กรดคลอโรอะซิติก	CH ₂ ClCOOH	1.40 x 10 ⁻³
กรดฟอร์มิก	HCOOH	1.76 x 10 ⁻⁴
กรดไฮโดรไซยานิก	HCN	4.93 x 10 ⁻¹⁰
กรดไฮโดรฟลูออริก	HF	6.4 x 10 ⁻⁴

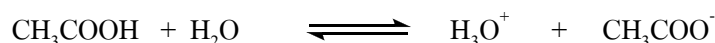
ที่มา : (คัดแปลงจาก Zumdahl, S. S. & Zumdahl, S. A., 2007, p. 628)

ตารางที่ 5.2 ค่าคงที่การแตกตัว (K_b) ของเบสโมโนโปรติกในน้ำที่ 25°C

ชื่อเบส	สูตรเคมี	K_b
แอมโมเนีย	NH_3	1.77×10^{-5}
อนิลีน	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.27×10^{-10}
ไดเมทิลลามีน	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.41×10^{-4}
เอทิลลามีน	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	4.71×10^{-4}
ไพรีดีน	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.78×10^{-9}
ไตรเมทิลลามีน	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.45×10^{-5}

ที่มา : (คัดแปลงจาก Zumdahl, S. S. & Zumdahl, S. A., 2007, p. 635)

เมื่อนำกรดอ่อน เช่น กรดแอสिटิก (CH_3COOH) ละลายในน้ำ กรดแอสिटิกจะแตกตัวได้เพียงบางส่วนแสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



กำหนดให้ K_a เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา สามารถเขียนสมการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาได้ดังนี้

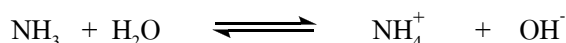
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.1)$$

เรียกค่า K_a ว่าค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด (Acid dissociation constant) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของกรดแต่ละชนิด เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดมีค่าน้อย หรือเป็นสารละลายเจือจาง ความเข้มข้นของ H_2O จะมีค่าคงที่ ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะเขียนได้ดังสมการ

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (5.2)$$

ค่า K_a เป็นค่าที่ใช้ในการเปรียบเทียบความแรงของกรดแต่ละชนิด จากสมการที่ 5.2 ถ้ากรดมีค่า K_a สูง แสดงว่าผลคูณของไอออนที่ได้จากการแตกตัวมีค่ามาก กรดนั้นสามารถแตกตัวได้ดี ในทางกลับกันถ้ากรดมีค่า K_a ต่ำก็แสดงว่ากรดนั้นละลายน้ำแล้วแตกตัวได้น้อย

เมื่อนำเบสอ่อน เช่น แอมโมเนีย (NH_3) มาละลายในน้ำ แอมโมเนียจะแตกตัวได้เพียงบางส่วน แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



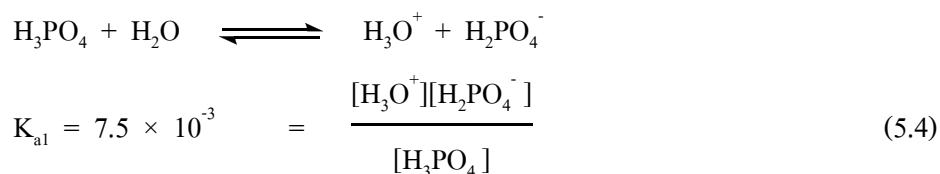
กำหนดให้ K_b เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา เมื่อเป็นสารละลายเบสเจือจาง H_2O จะมีความเข้มข้นคงที่ สามารถเขียนสมการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (5.3)$$

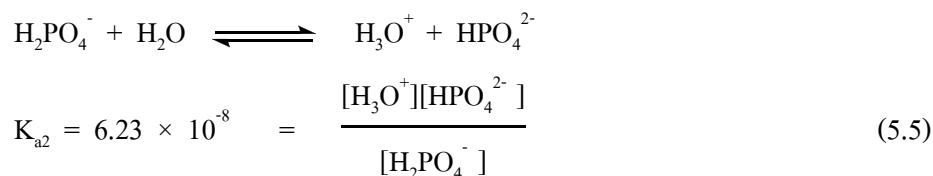
เรียกค่า K_b ว่าค่าคงที่ของการแตกตัวของเบส (Base dissociation constant) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของเบสแต่ละชนิด โดยสามารถใช้ค่า K_b เปรียบเทียบความแรงของเบสแต่ละชนิดพิจารณาเช่นเดียวกันกับค่า K_a ของกรด

กรดพอลิโปรติก (Polyprotic acid) เป็นกรดที่แตกตัวแล้วให้ H^+ มากกว่าหนึ่งตัว เช่น H_2SO_4 , H_2S และ H_2PO_4 เป็นต้น โดยจะแตกตัวเป็นขั้นๆ ตัวอย่างเช่น กรด H_3PO_4 เมื่อละลายน้ำจะแตกตัวได้ 3 ขั้นตอนดังนี้

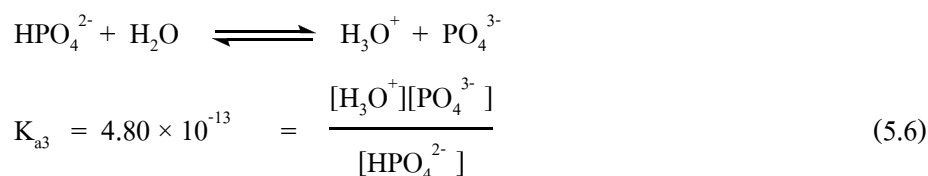
การแตกตัวขั้นที่ 1 (Primary ionization) มีค่าคงที่เป็น K_{a1} (First ionization constant)



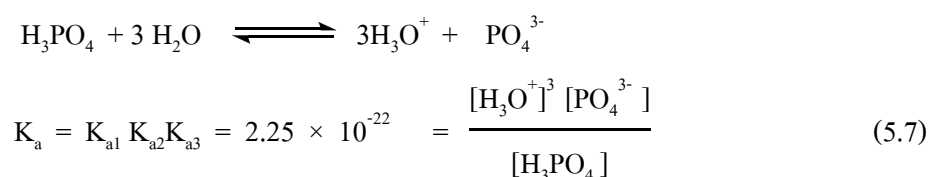
การแตกตัวขั้นที่ 2 (Secondary ionization) มีค่าคงที่เป็น K_{a2} (Second ionization constant)



การแตกตัวขั้นที่ 3 (Third ionization) มีค่าคงที่เป็น K_{a3} (Third ionization constant)



เมื่อรวมการแตกตัวทั้ง 3 ขั้นจะได้ดังนี้



ค่าคงที่การแตกตัวของกรดพอลิโปรติกชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.3

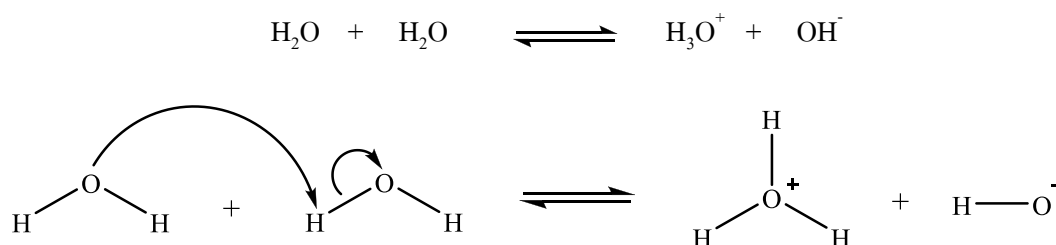
ตารางที่ 5.3 ค่าคงที่การแตกตัวของกรดพอลิโปรติก

ชื่อกรด	สูตรเคมี	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
กรดฟอสฟอริก	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
กรดซิตริก	$H_3C_6H_5O_7$	8.4×10^{-4}	1.8×10^{-5}	4.0×10^{-6}
กรดคาร์บอนิก	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
กรดซัลฟิวริก	H_2SO_4	1.0×10^3	1.2×10^{-2}	
กรดซัลฟิวรัส	H_2SO_3	1.5×10^{-5}	1.0×10^{-7}	
กรดไฮโดรซัลฟิวริก	H_2S	1.0×10^{-7}	1.3×10^{-13}	

ที่มา : (คัดแปลงจาก Zumdahl, S. S. & Zumdahl, S. A., 2007, p. 651)

การแตกตัวของน้ำ

เมื่อพิจารณาตามนิยามของเบรินสเตด - ลาวรี น้ำทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส โดยมีการถ่ายเทโปรตอนระหว่างโมเลกุลของน้ำสองโมเลกุล เรียกว่า การแตกตัวได้เอง (Autoprotolysis or Self-ionization) สารประกอบใดๆ ที่สามารถเป็นได้ทั้งกรดและเบส จัดเป็นสารพวกแอมโฟเทอริก (Amphoteric) เมื่อน้ำเกิดการแตกตัวจะให้ทั้ง H_3O^+ หรือ H^+ และ OH^- ดังสมการ



ถ้าให้ K_w เป็นสมมูลของปฏิกิริยา จะได้ว่า

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (5.8)$$

เนื่องจากน้ำแตกตัวได้น้อยมาก ความเข้มข้นของน้ำจึงมีค่าคงที่เท่ากับ 55.6 โมล/ลิตร จากสมการที่ 5.8 สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{หรือ} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.9)$$

เรียกค่า K_w ว่าค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำ (Ion product constant of water) หรือค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ (Dissociation constant of water) ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ โดยปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำเป็นแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ที่อุณหภูมิสูงน้ำจะเกิดการแตกตัวของได้อีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ น้ำบริสุทธิ์เมื่อแตกตัวจะมีความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับ OH^- ที่อุณหภูมิ 25 °C ค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 ค่าคงที่ผลคูณของไอออนของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	K_w (โมล/ลิตร) ²	pK _w
0	0.114×10^{-14}	14.94
10	0.293×10^{-14}	14.53
20	0.681×10^{-14}	14.17
25	1.008×10^{-14}	14.00
30	1.471×10^{-14}	13.83
40	2.916×10^{-14}	13.54
50	5.476×10^{-14}	13.26
60	9.550×10^{-14}	13.02
70	15.85×10^{-14}	12.80
80	25.12×10^{-14}	12.60
90	38.02×10^{-14}	12.42
100	51.30×10^{-14}	12.29

ที่มา : (ดัดแปลงจาก Chembuddy, 2015)

ค่า $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (โมล/ลิตร)² สามารถใช้คำนวณหาความเข้มข้นของ H_3O^+ และ OH^- ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_w} \\ &= \sqrt{1.0 \times 10^{-14} \text{ (โมล/ลิตร)}^2} \\ &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

พบว่า $[H_3O^+]$ และ $[OH^-]$ เท่ากับ 1.0×10^{-7} โมล/ลิตร ใช้เป็นค่าในการเปรียบเทียบความเป็นกรดหรือเบสของสารละลายต่างๆ ได้ดังนี้

สารละลายที่มีค่า $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ โมล/ลิตร = $[OH^-]$ จะมีสภาพเป็นกลาง
 สารละลายที่มีค่า $[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ โมล/ลิตร $> [OH^-]$ จะมีสภาพเป็นกรด
 สารละลายที่มีค่า $[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7}$ โมล/ลิตร $< [OH^-]$ จะมีสภาพเป็นเบส

มาตรวัด pH

สารละลายกรดหรือสารละลายเบสจะมีความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือ OH^- อยู่ในช่วงที่กว้างมาก ดังนั้นความเข้มข้นของกรดหรือเบสที่มีค่าต่างๆ จะเป็นค่าตัวเลขทศนิยมหลายๆ ตำแหน่ง หรือเป็นตัวเลขที่มีกำลังติดลบ จึงนิยมใช้มาตรวัด pH ซึ่งเป็นส่วนกลับของลอการิทึม (Logarithm) ของความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือ H^+ โดยความสัมพันธ์ระหว่างมาตรวัด pH กับความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือ H^+ เป็นดังนี้

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{หรือ} \quad pH = -\log [H^+] \quad (5.10)$$

$$\text{และ} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{หรือ} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

ในการทำงานเดียวกันสารละลายที่เป็นเบส หากพิจารณาค่าความเข้มข้นของ OH^- จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (5.11)$$

$$\text{และ} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

เขียนความสัมพันธ์ของค่าต่างๆ ได้ดังนี้

$$pH + pOH = pK_w \quad (5.12)$$

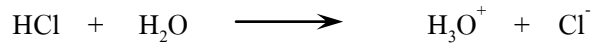
สมการที่ 5.12 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH pOH และ pK_w ซึ่งใช้คำนวณค่าใดค่าหนึ่งถ้าทราบค่าของอีกค่าหนึ่ง เช่น เมื่อทราบค่า pOH ของสารละลายก็สามารถคำนวณค่า pH ของสารละลายได้ หรือเมื่อทราบค่า pH ของสารละลาย สามารถคำนวณค่า pOH ของสารละลายได้เช่นเดียวกัน

ค่า pH ของสารละลายกรดและเบส

ค่า pH ของสารละลายกรดและเบสสามารถคำนวณโดยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามชนิดของกรดและเบส ได้แก่ กรดแก่ หรือ เบสแก่ และ กรดอ่อน หรือ เบสอ่อน โดยจะมีวิธีคำนวณค่า pH แตกต่างกันดังต่อไปนี้

1. ค่า pH ของสารละลายกรดแก่และเบสแก่

สารละลายกรดแก่และเบสแก่ เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสามารถแตกตัวได้ทั้งหมด สามารถนำไฟฟ้าได้ดี จัดเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ (Strong electrolyte) เช่น กรด HCl จัดเป็นกรดแก่ เนื่องจากสามารถแตกตัวได้หมด เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวได้ดังนี้



กรด HCl แตกตัวแล้วจะให้ความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับความเข้มข้นของกรด HCl ที่จุดเริ่มต้น แสดงว่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]$ และหลังการแตกตัวแล้วจะไม่เหลือกรด HCl ในสารละลาย ในทำนองเดียวกัน สารละลายเบสแก่ เช่น NaOH เมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสามารถแตกตัวได้ทั้งหมด เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาการแตกตัวของเบส NaOH พบว่าเมื่อแตกตัวแล้วจะให้ความเข้มข้นของ OH^- เท่ากับความเข้มข้นของ NaOH ที่จุดเริ่มต้น แสดงว่า $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$ และหลังการแตกตัวแล้วจะไม่เหลือเบส NaOH ในสารละลาย

ตัวอย่างที่ 5.1 จงคำนวณ pH และ pOH ของสารละลายที่เตรียมจากการเติมน้ำ 300 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH จะลดลงเมื่อปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงต้องคำนวณความเข้มข้นของ NaOH ใหม่ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้ } n_{\text{NaOH}} &= \text{จำนวนโมลของ NaOH} & C_{\text{NaOH}} &= \text{ความเข้มข้นของ NaOH} \\ V_{\text{NaOH}} &= \text{ปริมาตรของ NaOH} & V_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{ปริมาตรของ NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \\ &= \frac{0.1 \text{ โมล}}{1000 \text{ มิลลิลิตร}} \times 100 \text{ มิลลิลิตร} = 0.01 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของสารละลายหลังเติมน้ำ

$$\begin{aligned} C_{\text{NaOH}} &= \frac{\text{โมล NaOH}}{(V_{\text{NaOH}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) \text{ มิลลิลิตร}} \times \frac{1000 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{ลิตร}} \\ &= \frac{0.01 \text{ โมล}}{400 \text{ มิลลิลิตร}} \times \frac{1000 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{ลิตร}} \\ &= 0.025 \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

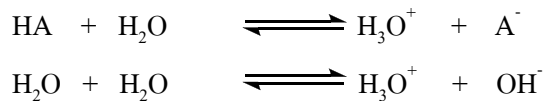
เนื่องจาก NaOH เป็นเบสแก่สามารถแตกตัวได้หมด ดังนั้นจะได้ว่า

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= [\text{NaOH}] \\ &= 1.60 \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pH} &= 14 - 1.6 \\ &= 12.4\end{aligned}$$

2. ค่า pH ของสารละลายกรดอ่อนและเบสอ่อน

กรดอ่อนและเบสอ่อนแตกตัวได้ไม่หมดในตัวทำละลายที่เป็นน้ำจัดเป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อน(Weak electrolyte) ความเข้มข้นของ H_3O^+ และ OH^- ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของกรดอ่อน และเบสอ่อน จึงมีความเข้มข้นน้อยกว่าความเข้มข้นของกรดอ่อนและเบสอ่อนเริ่มต้น

2.1 ค่า pH ของสารละลายกรดอ่อน เมื่อกรดอ่อนชนิดโมโนโปรติก เช่น กรด HA ละลายในน้ำ จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว 2 สมดุล คือสมดุลการแตกตัวของกรด และสมดุลการแตกตัวของน้ำดังนี้



กำหนดให้ C_{HA} เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของกรด HA มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร

$$\begin{aligned}\text{ดุลประจุ} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \\ \text{ดุลมวล} \quad C_{\text{HA}} &= [\text{HA}] + [\text{A}^-]\end{aligned}$$

เมื่อนำกรด HA ไปละลายน้ำ สารละลายที่ได้จะมีสภาพเป็นกรด เนื่องจากการแตกตัวของกรด ทำให้สารละลายมี $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ ดังนั้น

$$\text{จากสมการการดุลประจุจะได้ว่า} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] \quad (5.13)$$

$$\text{จากสมการการดุลมวลจะได้ว่า} \quad [\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned}\text{สมดุลการแตกตัวของกรดคือ} \quad K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \text{จากสมการที่ 5.13 และ 5.14 จะได้ว่า} \quad K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}\end{aligned} \quad (5.15)$$

จัดสมการ 5.15 ให้อยู่ในรูปสมการกำลังสอง (Quadratic equation) $aX^2 + bX + c = 0$ ได้ดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0 \quad (5.16)$$

แก้สมการเพื่อหาความเข้มข้นของ H_3O^+ จากสูตร $X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ ได้ดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 - 4K_a C_{\text{HA}}}}{2} \quad (5.17)$$

กรณีที่เกิดอ่อนมีค่า K_a ต่ำมากๆ ทำให้แตกตัวได้น้อยมาก ดังนั้น $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_{\text{HA}}$ ที่สมดุล $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$ ทั้งนี้กรดควรจะมีค่าความเข้มข้นมากกว่า 1.0×10^{-6} โมล/ลิตรสมการที่ 5.12 เขียนใหม่ และหาความเข้มข้นของ H_3O^+ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

ตัวอย่างที่ 5.2 สารละลายกรด CH_3COOH 0.10 โมล/ลิตรจงคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ และ pH ของสารละลายกรดนี้ (กำหนดให้ K_a ของ $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.75 \times 10^{-5}$)

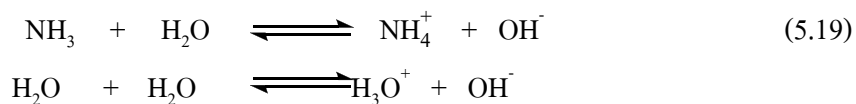
วิธีทำ ใช้สมการที่ 5.18 ในการคำนวณ

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \\ &= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.10} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.32 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1.32 \times 10^{-3}) = 2.88 \end{aligned}$$

เนื่องจาก

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 1.32 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

2.2 ค่า pH ของสารละลายเบสอ่อน เมื่อนำเบสอ่อน เช่น NH_3 ละลายในน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว 2 สมดุลคือสมดุลการแตกตัวของเบส และสมดุลการแตกตัวของน้ำดังนี้



กำหนดให้ C_{NH_3} เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของเบส NH_3 มีหน่วยเป็นโมล/ลิตร

$$\begin{aligned} \text{ดุลประจุ} \quad \text{NH}_4^+ + [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] \\ \text{ดุลมวล} \quad C_{\text{NH}_3} &= [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

เมื่อนำเบส NH_3 ไปละลายน้ำ สารละลายที่ได้จะมีสภาพเป็นเบส เนื่องจากการแตกตัวของเบสทำให้สารละลายนั้นมี $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ดังนั้น

จากสมการการดุลประจุจะได้ว่า $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-]$ (5.20)

จากสมการการดุลมวลจะได้ว่า $[\text{NH}_3] = C_{\text{HA}} - [\text{OH}^-]$ (5.21)

สมการแตกตัวของเบสคือ $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ (5.22)

จากสมการที่ 5.20 และ 5.21 จะได้ว่า $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]}$ (5.23)

จัดสมการที่ 5.23 ให้อยู่ในรูปสมการกำลังสอง (Quadratic equation) $aX^2 + bX + c = 0$ ได้ดังนี้

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_{\text{NH}_3} = 0 \quad (5.24)$$

แก้สมการเพื่อหาความเข้มข้นของ OH^- จากสูตร $X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ ได้ดังนี้

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 - 4K_b C_{\text{NH}_3}}}{2} \quad (5.25)$$

กรณีที่เบสอ่อนมีค่า K_b ต่ำมากๆ ทำให้แตกตัวได้น้อยมาก ดังนั้น $[\text{OH}^-] \ll C_{\text{HA}}$ ที่สมดุล $[\text{NH}_3] \approx C_{\text{NH}_3}$ ทั้งนี้เบสควรมีความเข้มข้นมากกว่า 1.0×10^{-6} โมล/ลิตร สมการที่ 5.23 เขียนใหม่และหาความเข้มข้นของ OH^- ได้ดังนี้

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NH}_3}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{NH}_3}}$$

ตัวอย่างที่ 5.3 จงคำนวณ $[\text{OH}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ และ pH ของสารละลาย NH_3 ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร

กำหนด K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.75 \times 10^{-5}$

วิธีทำ ใช้สูตรตามสมการที่ 5.14 ในการคำนวณ

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{NH}_3}}$$

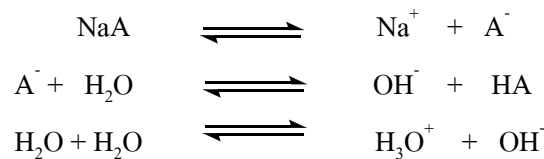
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.79 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-3}} = 7.47 \times 10^{-12} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(7.47 \times 10^{-12}) = 1.10$$

3. ค่า pH ของสารละลายเกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่

เกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ เช่น เกลือ CH_3COONa เกลือ Na_2CO_3 เป็นเกลือที่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis) ได้ ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารกับน้ำ จัดเป็นปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาสะเทินที่เกิดขึ้นจากกรดทำปฏิกิริยากับเบส เมื่อเกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ละลายน้ำจะแตกตัวให้อิออนประจุลบเมื่อไฮโดรลิซิสกับน้ำจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น OH^- และ กรดอ่อนที่อยู่ในรูปที่ไม่แตกตัว จึงเป็นผลให้สารละลายมีสภาพเป็นเบสตัวอย่าง เช่น NaA เป็นเกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสแก่ เมื่อนำไปละลายน้ำ สารละลายจะมีสภาพเป็นเบสดังปฏิกิริยา



กำหนดให้ C_{NaA} เป็นความเข้มข้นของสารละลายเกลือ NaA เริ่มต้นมีหน่วยเป็น โมล/ลิตร

$$\text{ดุลประจุ} \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.26)$$

$$\text{ดุลมวล} \quad C_{\text{NaA}} = [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (5.27)$$

เมื่อนำเกลือ NaA ไปละลายน้ำ สารละลายจะมีสภาพเป็นเบสก็แสดงว่า สารละลายนั้น มี $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ดังนั้น

$$\text{จากสมการการดุลประจุจะได้ว่า} \quad [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5.28)$$

$$\text{จากสมการการดุลมวลจะได้ว่า} \quad [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (5.29)$$

$$C_{\text{NaA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (5.30)$$

จากสมการที่ 5.28 และ 5.29 แสดงให้เห็นว่า

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

$$[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$$

ดังนั้นสมการ 5.30 เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} - [\text{OH}^-] \quad (5.31)$$

กำหนดให้ K_h เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะได้ว่า

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (5.32)$$

เมื่อ K_a คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HA จากสมการ (5.31) และ (5.32) จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaA}} - [\text{OH}^-]} \quad (5.33)$$

ถ้า $C_{\text{NaA}} \gg [\text{OH}^-]$ จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaA}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaA}}} \quad (5.34)$$

ความเข้มข้นของ OH^- จะเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเกลือ NaA เพียงอย่างเดียวการคำนวณความเข้มข้นของ OH^- จะมีความถูกต้องมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของเกลือตั้งไม่เจือจางมากเกินไป และกรด HA ที่เป็นผลผลิต ควรเป็นกรดที่แตกตัวได้น้อยมากๆ ในกรณีที่กรด HA เป็นกรดที่แตกตัวได้ดี จะมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ

ตัวอย่างที่ 5.4 จงคำนวณ $[\text{OH}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ และ pH ของสารละลาย NaOAc ความเข้มข้น 0.100 โมล/ลิตร

$$\text{กำหนด } K_a \text{ ของ HOAc} = 1.76 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{NaOAc}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 0.100}{1.76 \times 10^{-5}}}$$

$$= 7.53 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

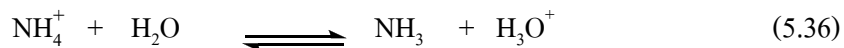
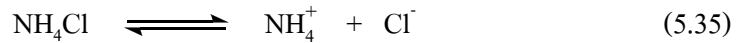
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.53 \times 10^{-6}}$$

$$= 1.33 \times 10^{-9} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.33 \times 10^{-9}) = 8.88$$

4. ค่า pH ของสารละลายเกลือที่เกิดจากกรดแก่และเบสอ่อน

เกลือที่เกิดจากเบสอ่อนและกรดแก่ เช่น NH_4Cl และ NH_4CN เมื่อละลายน้ำ สารละลายจะมีสภาพเป็นกรด เนื่องจากการแตกตัวจะให้ไอออนบวกของเบสอ่อน ที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแล้วให้ H_3O^+ กับเบสอ่อนที่อยู่ในรูปที่ไม่แตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างเช่น นำเกลือ NH_4Cl ไปละลายน้ำ สารละลายจะมีสภาพเป็นกรดดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



กำหนดให้ $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ เป็นความเข้มข้นของของสารละลายเกลือ NH_4Cl เริ่มต้นมีหน่วยเป็น โมล/ลิตร

$$\text{ดุลประจุ} \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{ดุลมวล} \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

เมื่อเกลือ NH_4Cl ละลายน้ำ สารละลายจะมีสภาพเป็นกรดแสดงว่า $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ ดังนั้น

$$\text{จากสมการการดุลประจุจะได้ว่า} \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

(5.37)

$$\text{จากสมการการดุลมวลจะได้ว่า} \quad [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (5.38)$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.39)$$

จากสมการที่ 5.37 และ 5.38 แสดงให้เห็นว่า

$$\text{NH}_4^+ + [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{NH}_4^+ + [\text{NH}_3]$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.40)$$

ดังนั้นสมการ 5.39 เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\text{NH}_4^+ = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.41)$$

กำหนดให้ K_h เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะได้ว่า

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (5.42)$$

เมื่อ K_b คือค่าคงที่ของการแตกตัวของเบส NH_3 จากสมการที่ 5.41 และ 5.42 จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5.43)$$

ถ้า $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.44)$$

ตัวอย่างที่ 5.5 จงคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ และ pH ของสารละลาย NH_4Cl ที่มีความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร
กำหนด K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.79 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

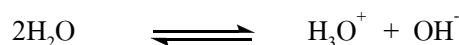
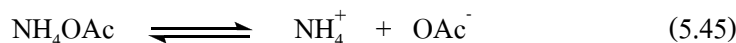
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 0.10}{1.79 \times 10^{-5}}} = 7.48 \times 10^{-6} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(7.48 \times 10^{-6}) = 5.13$$

5. ค่า pH ของสารละลายเกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสอ่อน

เกลือของกรดอ่อนและเบสอ่อน เช่น NH_4OAc ถ้านำเกลือชนิดนี้ไปละลายน้ำ สารละลายอาจจะมีสภาพเป็นกรด หรือเบส หรือเป็นกลางก็ได้ ขึ้นอยู่กับค่า K_a และ K_b ของกรดอ่อนและเบสอ่อนนั้น เมื่อนำเกลือ NH_4OAc ไปละลายน้ำจะเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ขึ้นดังนี้



ความเป็นกรด-เบสของสารละลาย พิจารณาได้ดังนี้ ถ้าปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ OAc^- เกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ NH_4^+ แสดงว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ OAc^- ซึ่งมีค่าเท่ากับ K_w/K_a มีค่าสูงกว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ NH_4^+ ซึ่งมีค่าเท่ากับ K_w/K_b แสดงว่าค่า K_b มีค่าสูงกว่าค่า K_a ทำให้สารละลายจะมีสภาพเป็นเบส ในทางตรงกันข้าม ถ้าปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ NH_4^+ เกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ OAc^- แสดงว่าค่า K_a มีค่ามากกว่าค่า K_b สารละลายจะเป็นกรด แต่ถ้าปฏิกิริยาทั้ง 2 เกิดขึ้นได้ดีพอกัน แสดงว่าค่า K_a มีค่าเท่ากับค่า K_b สารละลายจะมีสภาพเป็นกลาง สำหรับการคำนวณ pH ของสารละลายเกลือชนิดนี้ สามารถคำนวณได้ดังนี้

กำหนดให้ $C_{\text{NH}_4\text{OAc}}$ เป็นความเข้มข้นของเกลือ NH_4OAc เริ่มต้นโดยมีหน่วยเป็น โมล/ลิตร



จากสมการการดุลมวลจะได้ว่า $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{OAc}} - [\text{NH}_3]$ (5.48)

จากสมการที่ 5.45 จะได้ว่า $C_{\text{NH}_4\text{OAc}} = [\text{OAc}^-] + [\text{HOAc}]$
 $[\text{OAc}^-] = C_{\text{NH}_4\text{OAc}} - [\text{HOAc}]$ (5.49)

แทนค่า $[\text{NH}_4^+]$ และ $[\text{OAc}^-]$ ลงในสมการดุลประจุจะได้ดังนี้

$$C_{\text{NH}_4\text{OAc}} - [\text{NH}_3] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{NH}_4\text{OAc}} - [\text{HOAc}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{NH}_3] = [\text{OH}^-] - [\text{HOAc}]$$
 (5.50)

จากสมการที่ 5.46 จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]} \quad \text{หรือ} \quad \text{HOAc} = \frac{K_w[\text{OAc}^-]}{K_a[\text{OH}^-]}$$

จากสมการที่ 5.47 จะได้ว่า

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{หรือ} \quad \text{NH}_3 = \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

แทนค่า $[\text{HOAc}]$ และ $[\text{NH}_3]$ ลงในสมการที่ 5.50

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{OH}^-] - \frac{K_w[\text{OAc}^-]}{K_a[\text{OH}^-]}$$

แทนค่า $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$ จะได้ว่า

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_w[\text{OAc}^-]}{K_a K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{OAc}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$
 (5.51)

นำ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ คูณสมการที่ 5.51

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b} = K_w - \frac{[\text{OAc}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \frac{[\text{OAc}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a} = K_w + \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{OAc}^-]}{K_a} \right) = \frac{K_w K_b + K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{K_a + [\text{OAc}^-]}{K_a} \right) = \frac{K_w K_b + K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w K_a K_b + K_w K_a [\text{NH}_4^+]}{K_a K_b + K_b [\text{OAc}^-]}$$

เกลือ NH_4OAc แยกตัวได้หมดดังนั้น $C_{\text{NH}_4\text{OAc}} = [\text{NH}_4^+] = [\text{OAc}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w K_a K_b + K_w K_a C_{\text{NH}_4\text{OAc}}}{K_a K_b + K_b C_{\text{NH}_4\text{OAc}}}$$

ถ้า $K_w K_a K_b \ll K_w K_a C_{\text{NH}_4\text{OAc}}$ และ $K_a K_b \ll K_b K_a C_{\text{NH}_4\text{OAc}}$ จะได้ว่า

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= \frac{K_w K_a C_{\text{NH}_4\text{OAc}}}{K_b C_{\text{NH}_4\text{OAc}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= \frac{K_w K_a}{K_b} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \end{aligned} \quad (5.52)$$

จากสมการที่ 5.52 พบว่าความเข้มข้นของ H_3O^+ จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเกลือ และค่า K_w เป็นค่าคงที่ ดังนั้นความเข้มข้นของ H_3O^+ จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของค่า K_a/K_b ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ H_3O^+ ในสารละลายเกลือที่เกิดจากกรดอ่อนและเบสอ่อน

ตัวอย่างที่ 5.7 สารละลายของเกลือ NH_4OAc ที่มีเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H_3O^+ และ ค่า pH ของสารละลาย

กำหนดให้ K_a ของ $\text{HOAc} = 1.75 \times 10^{-5}$

K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.75 \times 10^{-5}$

วิธีทำ

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \\ &= \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.75 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5}}} \end{aligned}$$

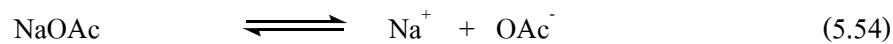
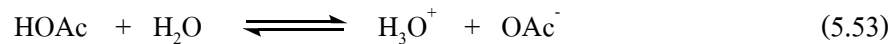
$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = 7$$

สารละลายบัฟเฟอร์

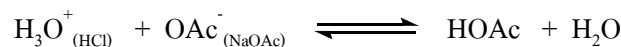
สารละลายบัฟเฟอร์ คือสารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย เมื่อมีการเติมกรดแก่ หรือเบสแก่ จำนวนเล็กน้อย หรือทำให้สารละลายดังกล่าวเจือจางลง โดยจะพบว่าค่า pH ของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย สารละลายบัฟเฟอร์จำแนกได้ออกเป็น 2 ประเภทคือ

1. บัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นกรด

สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อนนั้น เช่น HOAc กับ NaOAc ซึ่งสารละลายจะมีสภาพเป็นกรดโดยมีค่า pH น้อยกว่า 7 การเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์พิจารณาได้จากการแตกตัวของกรด HOAc และเกลือ NaOAc ตามปฏิกิริยาดังนี้



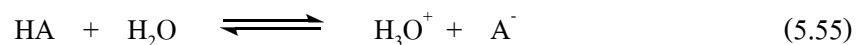
เมื่อเติมกรดแก่ เช่น กรด HCl ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ พบว่าความเข้มข้นของ H_3O^+ ในปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก หรือค่า pH ของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากทั้งนี้เพราะ H_3O^+ ที่มาจากการแตกตัวของกรดแก่ HCl จะเข้าทำปฏิกิริยากับ OAc^- ที่มาจากการแตกตัวของเกลือ NaOAc ตามปฏิกิริยาดังนี้

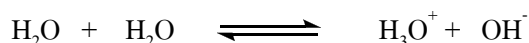
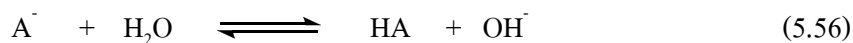


เมื่อเติมเบสแก่ เช่น NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ OH^- ที่เกิดจากการแตกตัวของ NaOH จะเข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกับ H_3O^+ ที่ได้จากการแตกตัวของกรด HOAc ในสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งจะแตกตัวให้ H_3O^+ ตลอดเวลา จึงเป็นผลให้ความเข้มข้นของ H_3O^+ มีการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก HOAc หรือ ค่า pH ของสารละลายแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้กรด HOAc ในสารละลายจะต้องมีปริมาณสูงมากเมื่อเทียบกับปริมาณของ NaOH ที่เติมลงไป

2. ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นกรด

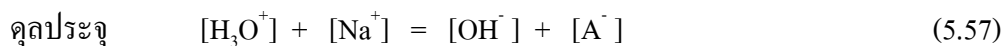
เมื่อให้ HA เป็นกรดอ่อนผสมอยู่กับเกลือของกรดอ่อน เช่น เกลือ NaA ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำจะเกิดการแตกตัวของสารดังปฏิกิริยาต่อไปนี้





กำหนดให้ C_{NaA} เป็นความเข้มข้นของ NaA มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร

กำหนดให้ C_{HA} เป็นความเข้มข้นของ HA มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร



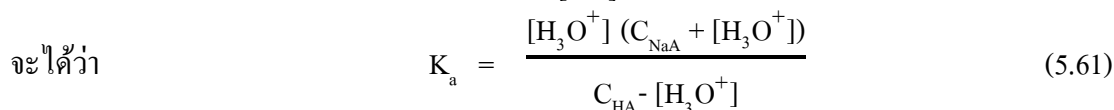
เนื่องจาก $C_{NaA} = [Na^+]$ ดังนั้นสมการดุลประจุจะได้ว่า



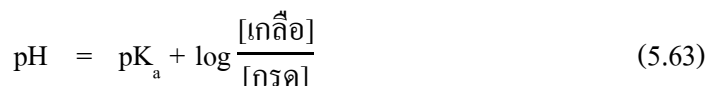
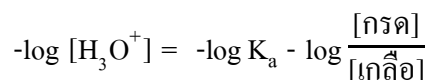
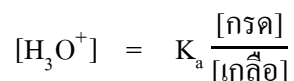
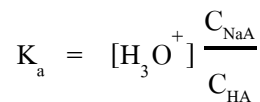
นำสมการ 5.58 - 5.59 จะได้ว่า



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น $[A^-]$ หรือ $[HA] \gg [HO^-]$ ทั้งนี้เนื่องจาก OH^- เกิดจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว สำหรับ OH^- ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ A^- มีน้อยมาก เมื่อในสารละลายมีกรด HA อยู่เป็นจำนวนมาก



ถ้า $[H_3O^+] \ll C_{NaA}$ และ $[H_3O^+] \ll C_{NH}$ จากสมการที่ 5.61 จะได้ว่า



ตัวอย่างที่ 5.9 สารละลายบัฟเฟอร์ประกอบด้วยกรด HOAc 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร และ เกลือ NaOAc 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร (K_a ของ HOAc = 1.76×10^{-5})

ก. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

ข. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติมกรด HCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

ค. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติมเบส NaOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

วิธีทำ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

$$[\text{กรด}] = [\text{HOAc}] = \frac{25 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{50 \text{ มิลลิลิตร}}$$

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NaOAc}] = \frac{25 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{50 \text{ มิลลิลิตร}}$$

$$\text{แทนค่าในสมการ } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{กรด}]}$$

$$1.76 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{2.50/50}{2.50/50}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.76 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log 1.76 \times 10^{-5} = 4.76$$

เมื่อเติมกรดแก่ HCl จะมีผลทำให้ความเข้มข้น HOAc เพิ่มขึ้น และความเข้มข้น OAc^- ลดลง
พิจารณาได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$[\text{HOAc}] = [\text{HOAc}]_{(\text{เริ่มต้น})} + [\text{HOAc}]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})}$$

$$[\text{HOAc}]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})} = [\text{HCl}] = \frac{1.0 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{0.10}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{HOAc}]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{2.50}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{กรด}] = [\text{HOAc}] = \frac{2.50}{51.0} + \frac{0.100}{51.0} = \frac{2.60}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NaOAc}] = [\text{OAc}^-]_{(\text{เริ่มต้น})} - [\text{OAc}^-]_{(\text{ที่ลดลง})}$$

$$[\text{OAc}^-]_{(\text{ที่ลดลง})} = [\text{HCl}] = \frac{0.10}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OAc}^-]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.00 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{2.50}{51.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NaOAc}] = \frac{2.50}{51.0} - \frac{0.10}{51.0} = \frac{2.40}{51.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

แทนค่า $[\text{HOAc}]$ และ $[\text{NaOAc}]$ ในสมการ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{กรด}]}$

$$1.76 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{2.40/51.00}{2.60/51.00}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.90 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.90 \times 10^{-5}) = 4.72$$

เมื่อเติมเบสแก่ NaOH จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของ HOAc ลดลง และมีความเข้มข้นของ OAc⁻ เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NaOH กับ HOAc เกิดเป็น OAc⁻ ดังปฏิกิริยา



$$[\text{HOAc}] = [\text{HOAc}]_{(\text{เริ่มต้น})} - [\text{HOAc}]_{(\text{ที่ลดลง})}$$

$$[\text{HOAc}]_{(\text{ที่ลดลง})} = [\text{NaOH}] = \frac{1.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{0.10}{51.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{HOAc}]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{2.50}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{กรด}] = [\text{HOAc}] = \frac{2.50}{51.0} - \frac{0.100}{51.0} = \frac{2.40}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NaOAc}] = [\text{OAc}^-]_{(\text{เริ่มต้น})} + [\text{OAc}^-]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})}$$

$$[\text{OAc}^-]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})} = [\text{NaOH}] = \frac{0.10}{51.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OAc}^-]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{50.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{2.50}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NaOAc}] = \frac{2.50}{51.0} + \frac{0.100}{51.0} = \frac{2.60}{51.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

แทนค่า $[\text{HOAc}]$ และ $[\text{NaOAc}]$ ในสมการ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{กรด}]}$

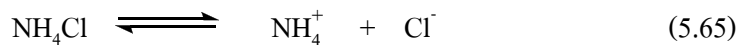
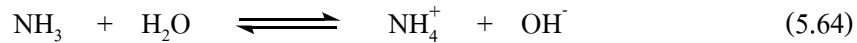
$$1.76 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{2.60/51.00}{2.40/51.00} = 1.08 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.63 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.63 \times 10^{-5}) = 4.78$$

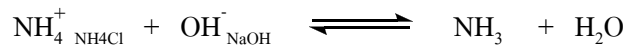
3. บัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นเบส

สารละลายบัฟเฟอร์ชนิดนี้ ประกอบด้วยเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อนนั้น เช่น $\text{NH}_3(\text{aq})$ กับเกลือ NH_4Cl สารละลายบัฟเฟอร์จะมีสภาพเป็นเบสมีค่า pH มากกว่า 7 การเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์พิจารณาได้จากการแตกตัวของ NH_3 และเกลือ NH_4Cl ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



เมื่อเติมกรดแก่ เช่น กรด HCl ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ H_3O^+ ที่เกิดจากการแตกตัวของกรด HCl จะเข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกับ OH^- ที่มาจากการแตกตัวของ NH_3 ซึ่งในสารละลายบัฟเฟอร์จะมีปริมาณของ NH_3 อยู่เป็นจำนวนมาก และแตกตัวได้ตลอดจึงทำให้ความเข้มข้นของ OH^- หรือ pH ของสารละลายจะมีการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก

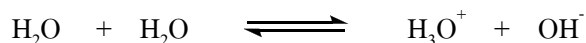
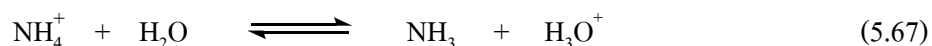
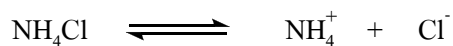
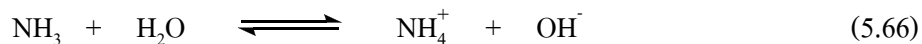
เมื่อเติมเบสแก่ เช่น NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ OH^- ที่เกิดจากการแตกตัวของ NaOH จะเข้าทำปฏิกิริยากับ NH_4^+ ที่มาจากการแตกตัวของ NH_4Cl ดังปฏิกิริยา



ถ้าในสารละลายบัฟเฟอร์มีปริมาณของเกลือ NH_4Cl สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับ NaOH ที่เติมเข้าไป ความเข้มข้นของ OH^- หรือ pH ของสารละลาย จึงมีการเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก

4. ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีสภาพเป็นเบส

NH_3 เป็นเบสอ่อนเมื่อผสมกับเกลือของเบสอ่อน เช่น NH_4Cl ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำจะเกิดการแตกตัวของสารตามปฏิกิริยาต่อไปนี้



ให้ $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ เป็นความเข้มข้นของ NH_4Cl โดยมีหน่วยเป็นโมล/ลิตร

ให้ C_{NH_3} เป็นความเข้มข้นของ NH_3 โดยมีหน่วยเป็นโมล/ลิตร



เนื่องจาก $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{Cl}^-]$ ดังนั้นจากสมการดุลประจุจะได้ว่า



สมการที่ 5.69 - 5.70 จะได้ว่า $[\text{NH}_3] - [\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$ (5.71)

จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น $[\text{NH}_4^+]$ หรือ $[\text{NH}_3] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ทั้งนี้เนื่องจาก H_3O^+ เกิดจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว สำหรับ H_3O^+ ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ NH_4^+ จะถูกบังคับไม่ให้เกิด เมื่อสารละลายมีเบส NH_3 อยู่เป็นจำนวนมาก

จากสมการ (5.70) จะได้ว่า $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-]$

จากสมการ (5.71) จะได้ว่า $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$

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

$$= \frac{[\text{OH}^-](C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-])}{C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]} \quad (5.72)$$

ถ้า $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \gg [\text{OH}^-]$ และ $C_{\text{NH}_3} \gg [\text{OH}^-]$ จากสมการ (5.72) จะได้ว่า

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

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{เกลือ}]}{[\text{เบส}]} \quad (5.73)$$

จากสมการ 5.73 สามารถหาค่า pH ของสารละลายได้ดังนี้

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{เบส}]}{[\text{เกลือ}]}$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{เบส}]}{[\text{เกลือ}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{เบส}]} \quad (5.74)$$

ตัวอย่างที่ 5.11 เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์โดยผสมสารละลาย NH_3 ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร กับสารละลาย NH_4Cl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร (K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.79 \times 10^{-5}$)

ก. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

ข. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติมกรด HCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

ค. จงคำนวณค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติมเบส NaOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

วิธีทำ คำนวณหาค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{10.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20 \text{ มิลลิลิตร}} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เบส}] = [\text{NH}_3] = \frac{10.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20 \text{ มิลลิลิตร}} \text{ โมล/ลิตร}$$

แทนค่าในสมการ $K_b = \text{OH}^- \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{เบส}]}$

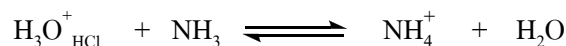
$$1.79 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-] \frac{0.10/20}{0.10/20}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.79 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.79 \times 10^{-5}} = 5.58 \times 10^{-10} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log (5.58 \times 10^{-10}) = 9.25$$

เมื่อเติมกรดแก่ HCl ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ พบว่าความเข้มข้นของ NH_3 ลดลง และความเข้มข้นของ NH_4Cl เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาระหว่าง H_3O^+ กับ NH_3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น NH_4^+ พิจารณาได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{(\text{เริ่มต้น})} - [\text{NH}_3]_{(\text{ที่ลดลง})}$$

$$[\text{NH}_3]_{(\text{ที่ลดลง})} = [\text{HCl}] = \frac{1.0 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{0.100}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NH}_3]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{10.0 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{1.00}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เบส}] = [\text{NH}_3] = \frac{1.00}{21.0} - \frac{0.10}{21.0} = \frac{0.90}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \text{NH}_4^+_{(\text{เริ่มต้น})} + \text{NH}_4^+_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})}$$

$$\text{NH}_4^+_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})} = [\text{HCl}] = \frac{0.10}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{NH}_4^+_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{10.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.100 \text{ โมล/ลิตร}}{20.0 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{1.00}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1.00}{21.0} + \frac{0.10}{21.0} = \frac{1.10}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{แทนค่าในสมการ} \quad K_b = \text{OH}^- \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{เบส}]}$$

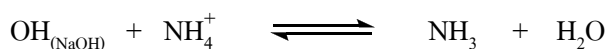
$$1.79 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-] \frac{1.10/21}{0.90/21} = 1.22 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{1.22} = 1.47 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.47 \times 10^{-5}} = 6.81 \times 10^{-10} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log 6.8 \times 10^{-10} = 9.16$$

เมื่อเติมเบสแก่ NaOH ลงในสารละลายบัฟเฟอร์พบว่าความเข้มข้นของ NH_3 เพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของ NH_4Cl ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NH_4^+ กับ OH^- ที่มาจาก NaOH ได้ผลิตภัณฑ์ พิจารณาได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{(\text{เริ่มต้น})} + [\text{NH}_3]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})}$$

$$[\text{NH}_3]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{10.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20.00 + 1.00 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{1.00}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NH}_3]_{(\text{ที่เพิ่มขึ้น})} = [\text{NaOH}] = \frac{1.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20.00 + 1.00 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{0.100}{21.0} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เบส}] = [\text{NH}_3] = \frac{1.00}{21.00} + \frac{0.100}{21.00} = \frac{1.10}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_{(\text{เริ่มต้น})} - [\text{NH}_4\text{Cl}]_{(\text{ที่ลดลง})}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{(\text{เริ่มต้น})} = \frac{10.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20.00 + 1.00 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{1.00}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{(\text{ที่ลดลง})} = [\text{NaOH}] = \frac{1.0 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{20 + 1.0 \text{ มิลลิลิตร}} = \frac{0.10}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{เกลือ}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1.00}{21.00} - \frac{0.100}{21.00} = \frac{0.90}{21.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{แทนค่าในสมการ} \quad K_b = \text{OH}^- \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{เบส}]}$$

$$1.79 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-] \frac{0.90/21}{1.10/21} = 0.81 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.81} = 2.20 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.20 \times 10^{-5}} = 4.52 \times 10^{-10} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log 4.52 \times 10^{-10} = 9.34$$

5. ความจุบัฟเฟอร์

ความจุบัฟเฟอร์ คือ จำนวนโมลของกรดแก่หรือเบสแก่ ที่สามารถทำให้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มีปริมาตร 1 ลิตร แล้วทำให้ค่า pH เพิ่มขึ้นหรือลดลง 1 หน่วย สารละลายบัฟเฟอร์ใดที่สามารถรับปริมาณกรดแก่หรือเบสแก่ได้มาก จัดเป็นสารละลายที่มีค่าความจุบัฟเฟอร์สูง ส่วนสารละลายบัฟเฟอร์ใดที่รับปริมาณ กรดแก่หรือเบสแก่ได้น้อย จัดเป็นสารละลายที่มีค่าความจุบัฟเฟอร์ต่ำ การที่สารละลายบัฟเฟอร์จะมีค่าความจุบัฟเฟอร์สูงหรือต่ำนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดอ่อนหรือเบสอ่อน และความเข้มข้นของเกลือที่เป็นองค์ประกอบของสารละลายบัฟเฟอร์ สามารถคำนวณหาค่าของความจุบัฟเฟอร์ได้จากสูตร

$$\text{ความจุบัฟเฟอร์} = \frac{\text{จำนวน โมลของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เดิม (โมล)}}{\text{pH ที่เปลี่ยนไป} \times \text{ปริมาตรของสารละลายบัฟเฟอร์ (ลิตร)}} \quad (5.75)$$

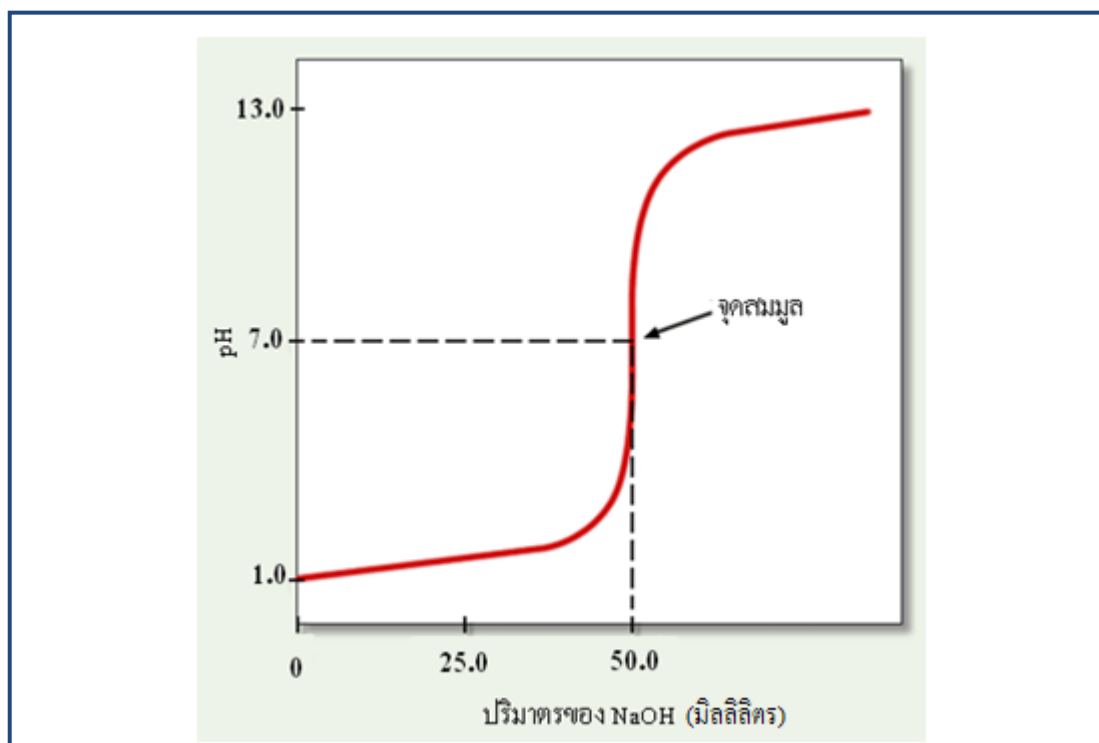
การไทเทรต กรด-เบส

การไทเทรต กรด-เบส เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณสารที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส โดยนำสารละลายตัวอย่างมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานกรดแก่หรือเบสแก่ ในการไทเทรตนั้น จะใช้การเปลี่ยนสีของกรด-เบสอินดิเคเตอร์ หรือการวัดด้วยเครื่องมือในการหาจุดยุติ (End point) เมื่อกรดและเบสเข้าทำปฏิกิริยากันพอดีหรือเรียกว่าจุดสมมูล (Equivalent point) การไทเทรตกรด-เบส มีวิธีการหาจุดยุติได้ 2 วิธี แบ่งตามเทคนิคที่ใช้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การหาจุดยุติด้วยเครื่องมือ

เครื่องมือที่นำมาใช้หาจุดยุติของการไทเทรตกรด-เบส มีอยู่หลายชนิด เช่น เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter) เครื่องมือวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductometer) และเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เป็นต้น ตัวอย่างเช่น การไทเทรตหาปริมาณกรดในตัวอย่าง

ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH โดยใช้เครื่องวัดความเป็นกร-เบส การไทเทรตทำโดยเติมสารละลาย NaOH จากบิวเรตต์ลงในสารละลายตัวอย่าง เมื่อเบสที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับกรดในตัวอย่างจะทำให้ค่า pH เพิ่มขึ้น นำข้อมูลค่า pH ที่แต่ละปริมาตรของ NaOH ที่เติมลงไปเขียนเส้นโค้งของการไทเทรต ดังรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลายกรดด้วยสารละลายมาตรฐานเบส NaOH
ที่มา : (ดัดแปลงจาก North Carolina School of Science and Mathematics, 2015)

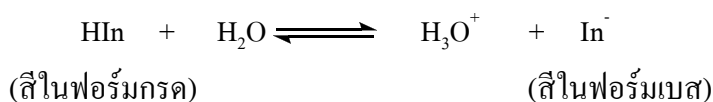
จากเส้นโค้งของการไทเทรต พบว่าปริมาตรค่าหนึ่งของ NaOH จะทำให้ค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่ากรดที่อยู่ในสารละลายถูกทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH ที่เติมลงไป ค่า pH ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นผลโดยตรงจาก NaOH ที่เติมลงไป และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของกรด HCl ได้ เนื่องจากจำนวนโมลของ NaOH ต่อจำนวนโมลของกรด HCl ในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 1:1 ดังนั้น โมลของกรด HCl ในสารละลายตัวอย่างจึงเท่ากับโมลของ NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตจนถึงจุดยุติ

2. การหาจุดยุติด้วยกรด-เบสอินดิเคเตอร์

กรด-เบสอินดิเคเตอร์ เป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน จะมีการเปลี่ยนสีเมื่อ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไป กรด-เบสอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดจะให้

สีต่างกันในสารละลายที่มี pH ต่างกันด้วย เช่น เมทิลเรดจะมีสีแดงในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 4.8 และจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่อสารละลายมี pH สูงกว่า 6.0 หากสารละลายมีค่า pH อยู่ในช่วง 4.8–6.0 สีของอินดิเคเตอร์จะมีสีผสมระหว่างสีแดงและเหลือง ดังนั้นในการไทเทรตกรด-เบสจะต้องเลือกอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนสีทันทีที่กรดและเบสทำปฏิกิริยากันหมดพอดี

2.1 สมดุลเคมีของกรด-เบสอินดิเคเตอร์ กำหนดให้ HIn เป็นสัญลักษณ์แทนอินดิเคเตอร์ชนิดกรดอ่อนโดย HIn อยู่ในฟอร์มกรดที่ไม่แตกตัว เมื่อแตกตัวจะให้ In⁻ อยู่ในฟอร์มเบส ซึ่งทั้ง 2 ฟอร์มจะมีสีต่างกัน ที่สภาวะสมดุลของอินดิเคเตอร์เป็นดังนี้



เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H₃O⁺ ปฏิกิริยานี้จะเกิดจากขวาไปซ้าย จะเห็นสีในฟอร์มกรดของ HIn แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของ OH⁻ จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของ H₃O⁺ ลดลง และปฏิกิริยานี้จะเกิดจากซ้ายไปขวา จึงเห็นสีในฟอร์มเบสของ In⁻ เมื่อ K_{aln} เป็นค่าคงที่การแตกตัวของกรด HIn จะได้ว่า

$$K_{\text{aln}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (5.76)$$

พบว่าจะเห็นสีของฟอร์มใดฟอร์มหนึ่งของอินดิเคเตอร์ก็ต่อเมื่อรูปนั้นจะต้องมีความเข้มข้นมากกว่าอีกฟอร์มหนึ่งประมาณ 10 เท่า เช่น จะเห็นสีของ HIn ได้ต่อเมื่อความเข้มข้นของ [In⁻] / [HIn] จะเท่ากับ 1/10 และถ้าจะเห็นสีของ In⁻ อัตราส่วนความเข้มข้นของ [In⁻] / [HIn] จะเท่ากับ 10 ถ้าแทนค่าอัตราส่วนเหล่านี้ลงในสมการ 5.76 จะได้ว่า

$$\text{เมื่อ } [\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 1/10$$

$$K_{\text{aln}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 1}{10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 K_{\text{aln}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{aln}} - 1$$

$$\text{เมื่อ } [\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 10/1$$

$$K_{\text{aln}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 10}{1} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{aln}}}{10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{aln}} + 1$$

$$\text{สรุปได้ว่า } \text{pH} = \text{p}K_{\text{aln}} \pm 1 \quad (5.77)$$

ในกรณีที่อินดิเคเตอร์เป็นเบสอ่อน เมื่อ K_{bin} เป็นค่าคงที่การแตกตัวของเบสอ่อนจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_{bin} \pm 1 \\ \text{หรือ} \quad \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{bin} \pm 1 \end{aligned} \quad (5.78)$$

อินดิเคเตอร์จะเปลี่ยนสีในช่วง pH เท่ากับ 2 หน่วย โดยจะเปลี่ยนจาก $\text{p}K_{ain} - 1$ ถึง $\text{p}K_{ain} + 1$ เช่น ถ้าอินดิเคเตอร์มีค่า K_{bin} เท่ากับ 1.0×10^{-6} ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีจะอยู่ระหว่าง 5–7 นั่นคือในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 5 อินดิเคเตอร์จะมีสีหนึ่ง และเมื่อในสารละลายที่มี pH สูงกว่า 7 อินดิเคเตอร์จะมีสีเป็นอีกสีหนึ่ง อินดิเคเตอร์แต่ละชนิดจะมีช่วง pH ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 อินดิเคเตอร์ชนิดต่างๆ

ชื่อสาร	ช่วง pH	ฟอร์มกรด	ฟอร์มเบส	วิธีการเตรียม
เมทิลไวโอเลต	0.0–1.6	เหลือง	ม่วง	ร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก ในน้ำ 0.1 กรัม ในโซเดียมไฮดรอกไซด์
ครีซอลเรด	0.2–1.8	แดง	เหลือง	0.01 โมล/ลิตร 26.2 มิลลิลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร
ไทมอลบลู	1.2–2.8	แดง	เหลือง	0.1 กรัม ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 21.5 มิลลิลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร
ครีซอลเพอร์เฟิล	1.2–2.8	แดง	เหลือง	0.1 กรัม ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 26.2 มิลลิลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร
เมทิลออเรนจ์	3.1–4.4	แดง	เหลือง	ร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก ในน้ำ
คองโกเรด	3.0–5.0	ม่วง	แดง	ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ในน้ำ
เอทิลออเรนจ์	3.4–4.8	แดง	เหลือง	ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ในน้ำ 0.1 กรัม ใน 14.3 มิลลิลิตร
โบรโมครีซอลกรีน	3.8–5.4	เหลือง	น้ำเงิน	โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร

ตารางที่ 5.5 อินดิเคเตอร์ชนิดต่างๆ (ต่อ)

ชื่อสาร	ช่วง pH	ฟอร์มกรด	ฟอร์มเบส	วิธีการเตรียม
เมทิลเรด	4.8 – 6.0	แดง	เหลือง	0.02 กรัมในน้ำ 40 มิลลิลิตร + เอทานอล 60 มิลลิลิตร
โบรโมไทมอลบลู	6.0 – 7.6	เหลือง	น้ำเงิน	0.1 กรัม ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 16.0 มิลลิลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร
ฟีนอลเรด	6.8 – 8.0	เหลือง	แดง	0.1 กรัม ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 28.2 มิลลิลิตร + น้ำ 225 มิลลิลิตร
ครีซอลเรด	7.2 – 8.8	เหลือง	แดง	0.1 กรัม ในเอทานอล 50 มิลลิลิตร + น้ำ 50 มิลลิลิตร
ไทมอลบลู	8.0 – 9.6	เหลือง	น้ำเงิน	0.1 กรัม ในเอทานอล 50 มิลลิลิตร + น้ำ 50 มิลลิลิตร
ฟีนอล์ฟทาลีน	8.0 – 9.6	ไม่มีสี	ชมพู	0.05 กรัม ในเอทานอล 50 มิลลิลิตร + น้ำ 50 มิลลิลิตร
อลิซาลีนเยลโลว์	10.1–12.0	เหลือง	ส้ม-แดง	ร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก ในน้ำ
ไนตรามีน	10.8–13.0	ไม่มีสี	ส้ม- น้ำตาล	0.1 กรัมในเอทานอล 70 มิลลิลิตร + น้ำ 30 มิลลิลิตร

ที่มา : (Daniel, C. H., 2007, p. 215)

2.2 การเลือกกรด-เบสอินดิเคเตอร์ มีหลักการเลือก ดังนี้

2.2.1 อินดิเคเตอร์ต้องมีค่า pK_{ain} ใกล้เคียง หรือเท่ากับค่า pH ของสารละลาย ที่จุดสมมูลของการไทเทรต หรืออินดิเคเตอร์ที่ใช้ต้องมีช่วง pH ซ้อนทับกับค่า pH ที่จุดสมมูลของการไทเทรต เช่น การไทเทรตหนึ่งมีค่า pH ที่จุดสมมูลเท่ากับ 8 ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่เลือกจะต้องมีค่า pK_{ain} เท่ากับ 8 หรือใกล้เคียงกับ 8 มากที่สุด หรืออินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ต้องมีช่วง pH อยู่ระหว่าง 7-9 6-8 หรือ 8-10 เป็นต้น

2.2.2 อินดิเคเตอร์ ควรจะมีสีในฟอร์มกรด และสีในฟอร์มเบสที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน กรณีที่สีของทั้งสองฟอร์มใกล้เคียงกันมาก จะสังเกตการเปลี่ยนสีที่จุดยุติได้ยาก

สามารถแก้ไขโดยนำอินดิเคเตอร์อีกชนิดหนึ่งผสมลงไปจะได้เป็นอินดิเคเตอร์ผสม(Mix-indicator) ที่มีสีก่อนถึงจุดยุติและหลังจุดยุติต่างกัน ตัวอย่างเช่น ผสมโบรโมคริสอลกรีนกับเมทิลออเรนจ์ (มีช่วง pH อยู่ระหว่าง 3.5-4.3) ในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 3.5 จะมีสีส้มและในสารละลายที่มี pH สูงกว่า 4.3 จะมีน้ำเงิน-สีเขียว นอกจากนี้ยังมีผลทำให้ช่วงของ pH แคบลงอีกด้วยจึงเหมาะที่จะใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตที่มีค่าการเปลี่ยนแปลง pH ในช่วงแคบๆ

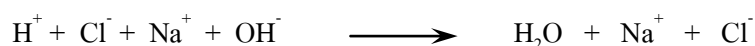
2.2.3 ปริมาณของอินดิเคเตอร์ การไทเทรตโดยทั่วไปนิยมใช้อินดิเคเตอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ซึ่งจะให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องมากกว่าการใช้อินดิเคเตอร์ที่มีความเข้มข้นสูงๆ เนื่องจากอินดิเคเตอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำ จะให้สีที่จุดยุติที่สามารถมองเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ จะส่งผลทำให้การไทเทรตผิดพลาด ตัวอย่างเช่น ถ้าเติมอินดิเคเตอร์ที่เป็นกรดอ่อนความเข้มข้นสูงๆ ลงในสารละลายกรด จะมีผลทำให้ความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น เมื่อนำสารละลายนี้ ไปไทเทรตจะได้ผลการวิเคราะห์สูงกว่าที่เป็นจริง

2.2.4 อุณหภูมิขณะทำการไทเทรต อุณหภูมิจะส่งผลต่อการแตกตัวของอินดิเคเตอร์ จึงเป็นสาเหตุทำให้ช่วง pH ของการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เปลี่ยนแปลงไป ส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ ซึ่งอาจจะเปลี่ยนสีได้เร็วกว่าหรือช้ากว่าปกติ กรณีเช่นนี้จะทำให้มีการใช้สารละลายมาตรฐานในการไทเทรตมากหรือน้อยกว่าปริมาณสมมูล ทำให้ผลการทดลองที่ได้ไม่ถูกต้อง

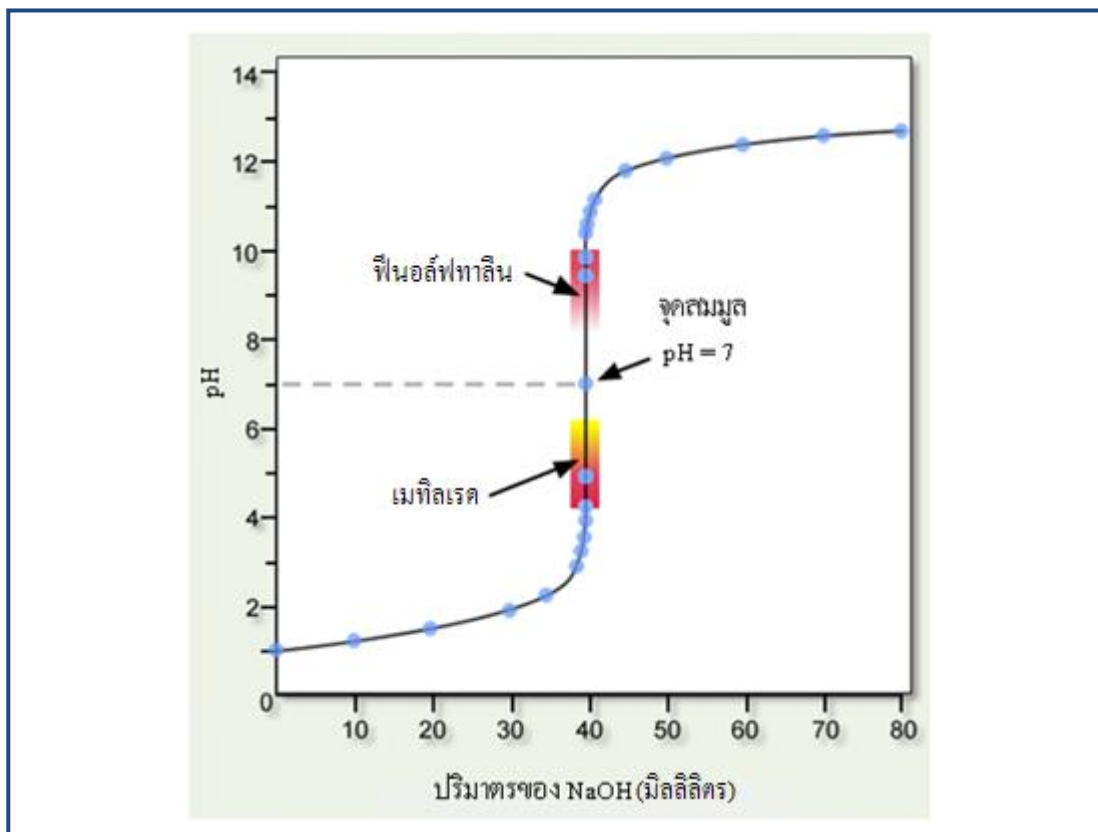
3. การไทเทรตกรด-เบส

เส้นโค้งของการไทเทรต กรด-เบส เป็นการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับปริมาตรของสารมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรต จะได้เส้นโค้งของการไทเทรตที่มีรูปร่างแตกต่างกัน โดยจะขึ้นอยู่กับความแรงของกรดและเบสที่ใช้ในการทำไทเทรต ความเข้มข้นของกรดและเบส สภาวะการเกิดเป็นบัฟเฟอร์ และการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเกลือ จุดประสงค์การสร้างเส้นโค้งของการไทเทรตกรด-เบส เพื่อพิจารณาว่าการไทเทรตกรด-เบส คู่ต่างๆ จะสามารถทำได้หรือไม่ และยังสามารถใช้เป็นข้อมูลในการเลือกอินดิเคเตอร์

3.1 การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ การไทเทรตกรดแก่ด้วยเบสแก่ นั้น ทั้งกรดแก่และเบสแก่ต่างก็แตกตัวได้หมด ตัวอย่างเช่น การไทเทรตสารละลายกรด HCl ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



H^+ ที่มาจาก HCl จะทำปฏิกิริยากับ OH^- ที่มาจาก NaOH แล้วให้ ผลผลิตเป็น H_2O Na^+ และ Cl^- จะเห็นว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาสะเทินขึ้น สารละลายจะเปลี่ยนสภาพจากสารละลายกรด HCl ไปเป็นเกลือ NaCl ที่มีสภาพเป็นกลางในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ รูปที่ 5.2 แสดงเส้นโค้งของการไทเทรตสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วยกับ สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร จากเส้นโค้งของการไทเทรตค่า pH ของสารละลาย จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อถึงจุดสมมูล โดยมีค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูลเท่ากับ 7 จากเส้นโค้งของการไทเทรตสามารถใช้ ฟีนอล์ฟทาลิน หรือ โบรโมไทมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ได้ การคำนวณหาค่า pH ของสารละลายที่แต่ละปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ดังแสดงดังตัวอย่าง



รูปที่ 5.2 เส้นโค้งของการไทเทรตกรด HCl 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วย NaOH 0.10 โมล/ลิตร

ที่มา : (ดัดแปลงจาก North Carolina School of Science and Mathematics, 2015)

ตัวอย่างที่ 5.12 ไทเทรตสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ด้วย
กับสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จงคำนวณ pH ของสารละลายขณะทำการไทเทรต
เมื่อเติม NaOH ดังนี้ (1) 0.00 มิลลิลิตร (2) 10.00 มิลลิลิตร (3) 40.00 มิลลิลิตร (4) 40.10 มิลลิลิตร

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 0.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายก่อนการไทเทรต)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0.10)$$

$$\text{pH} = 1.00$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายก่อนถึงจุดสมมูล)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

จำนวน โมลของกรด HCl ที่เริ่มต้น = 40.00 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 4.00×10^{-3} โมล

จำนวน โมลของกรด NaOH ที่เติม = 10.00 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 1.00×10^{-3} โมล

จำนวน โมล ของกรด HCl ที่เหลือ = $4.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3}$ โมล

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของกรด HCl} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่เหลือ} &= \frac{3.00 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{(40.00 + 10.00) \text{ มิลลิลิตร}} \times \frac{1000 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{L}} \\ &= 0.06 \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log (6 \times 10^{-2}) = 1.22$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูล)

จำนวน โมลของกรด HCl ที่เริ่มต้น = 40.00 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 4.00×10^{-3} โมล

จำนวน โมลของกรด NaOH ที่เติม = 40.00 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 4.00×10^{-3} โมล

ที่จุดสมมูล กรดทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส

โดย $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ในสารละลายได้จากการแตกตัวของน้ำดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 7$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 100.05 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายที่เกินจุดสมมูล)

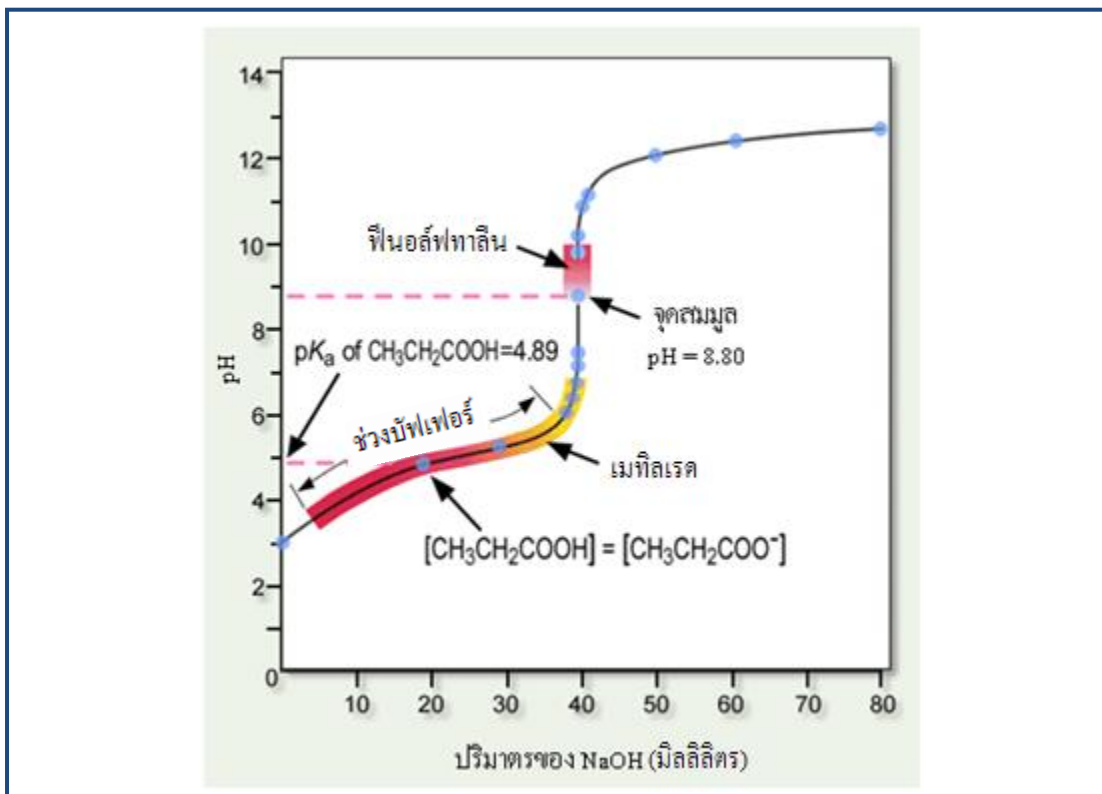
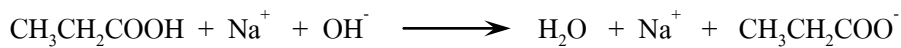
จำนวน โมล ของ NaOH ที่เติมทั้งหมด = 40.10 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 4.01×10^{-3} โมล

จำนวน โมล ของ NaOH ที่จุดสมมูล = 40.00 มิลลิลิตร \times 0.10 โมล/ลิตร = 4.00×10^{-3} โมล

จำนวน โมล ของ NaOH ที่เหลือ = 0.01×10^{-3} โมล

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของ NaOH} = [\text{OH}^-] \text{ ที่เหลือ} &= \frac{0.01 \times 10^{-3} \text{ โมล}}{(40.00 + 40.10) \text{ มิลลิลิตร}} \times \frac{1000 \text{ มิลลิลิตร}}{\text{ลิตร}} \\ &= 1.25 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร} \\ \text{pOH} &= -\log(1.25 \times 10^{-4}) = 3.90 \\ \text{pK}_w &= \text{pH} + \text{pOH} = 14 \\ \text{pH} &= 10.10 \end{aligned}$$

3.2 การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่ การไทเทรตกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จะได้เส้นโค้งของการไทเทรตแสดงดังรูปที่ 5.3 โดยกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ จะเข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกับเบส NaOH ได้ผลผลิตเป็น H_2O และเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ดังปฏิกิริยา



รูปที่ 5.3 เส้นโค้งของการไทเทรตกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วย NaOH 0.10 โมล/ลิตร

ที่มา : (ดัดแปลงจาก North Carolina School of Science and Mathematics, 2015)

เมื่อทำการพิจารณาค่า pH ของสารละลายในแต่ละขั้นของการทำการไทเทรต จะได้ว่าค่า pH ของสารละลายเริ่มต้นก่อนทำการไทเทรตจะมีแต่เฉพาะกรดอ่อน $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ เพียงอย่างเดียวและกรดนี้มีความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ค่า pH ของสารละลายนี้คำนวณได้จากสูตร

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}}}$$

ค่า pH ของสารละลายก่อนถึงจุดสมมูล เมื่อทำการไทเทรต $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ จะถูกเปลี่ยนไปเป็นเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ แทนที่ และสภาพของสารละลายจะอยู่ในสภาพของ สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ และเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ เมื่อการ ไทเทรตดำเนินต่อไป ค่า pH ของสารละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ โดยค่า pH ของสารละลายในช่วงนี้ จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ต่อความเข้มข้นของกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ จนกระทั่งความเข้มข้นของกรดลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น ในขณะเดียวกันความเข้มข้นของเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ที่เพิ่มขึ้นก็จะเท่ากับความเข้มข้นของกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ จึงทำให้ pH ของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับค่า pK_a และคำนวณได้ตามสูตร

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}}}$$

ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูล จุดสมมูลเป็นจุดที่กรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ทำปฏิกิริยาได้หมดพอดีกับเบส NaOH ดังนั้นสารละลาย จะประกอบไปด้วยเกลือ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ และ H_2O ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูลนี้คำนวณได้จาก

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}}}$$

ค่า pH ของสารละลายหลังจุดสมมูล เมื่อทำการไทเทรตผ่านจุดสมมูลแล้ว หมายความว่าได้ทำการเติม NaOH ลงในสารละลายมากเกินไป ดังนั้นค่า pH ของสารละลายจะ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ OH^- ที่มาจาก NaOH เพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ที่เกิดขึ้นระหว่าง CH_3COO^- กับ H_2O จะถูกบังคับไม่ให้เกิดเมื่อมี OH^- ที่มีความเข้มข้นสูงๆ อยู่ใน สารละลาย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ pH ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ OH^- ที่มากเกินไป เพียงอย่างเดียว การไทเทรตกรด $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ด้วย NaOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ควรเลือกอินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH อยู่ระหว่าง 7-10 ดังแสดงดังรูปที่ 5.3 ดังนั้นจึงควรเลือก ฟีนอล์ฟทาลีน (มีช่วง pH 7-9) เป็นอินดิเคเตอร์ ในกรณี que เลือก เมทิลเรด (มีช่วง pH 4.5-6) เป็น อินดิเคเตอร์ จะเกิดการเปลี่ยนสีก่อนที่การไทเทรตนั้นจะถึงจุดสมมูล

ตัวอย่างที่ 5.13 ทำการไทเทรตกรด CH_3COOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร ด้วย NaOH ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร จงคำนวณค่า pH ของสารละลายขณะทำการไทเทรต เมื่อปริมาตรของ NaOH เป็นดังต่อไปนี้ (1) 0.00 มิลลิลิตร (2) 5.00 มิลลิลิตร (3) 25.00 มิลลิลิตร (4) 25.10 มิลลิลิตร กำหนด K_a ของ $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.75 \times 10^{-5}$

วิธีทำ เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 0.00 มิลลิลิตร

(ค่า pH ของสารละลายก่อนทำการไทเทรต)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายก่อนถึงจุดสมมูล)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

ความเข้มข้นของกรด CH_3COOH ที่เหลือ

$$= \frac{(25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}) - (5.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร})}{(25.00 + 5.00) \text{ มิลลิลิตร}}$$

$$= 0.067 \text{ โมล/ลิตร}$$

ความเข้มข้นของเกลือ CH_3COONa ที่เกิดขึ้น = ความเข้มข้นของ NaOH ที่เติมลงไป

$$= \frac{5.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{(25.00 + 5.00) \text{ มิลลิลิตร}}$$

$$= 0.017 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร} \times \frac{0.067 \text{ โมล/ลิตร}}{0.017 \text{ โมล/ลิตร}}$$

$$= 6.90 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(6.9 \times 10^{-5}) = 4.16$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูล)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

ความเข้มข้นของกรด CH_3COONa ที่เกิดขึ้น = ความเข้มข้นของ NaOH ที่เติม

$$= \frac{25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{(25.00 + 25.00) \text{ มิลลิลิตร}} = 0.05 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{1.75 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}}} \times 0.05 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$= 0.54 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{0.54 \times 10^{-5} (\text{โมล/ลิตร})} = 1.85 \times 10^{-9} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.85 \times 10^{-9}) = 8.75$$

เมื่อเติม NaOH 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.10 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายหลังจุดสมมูล)

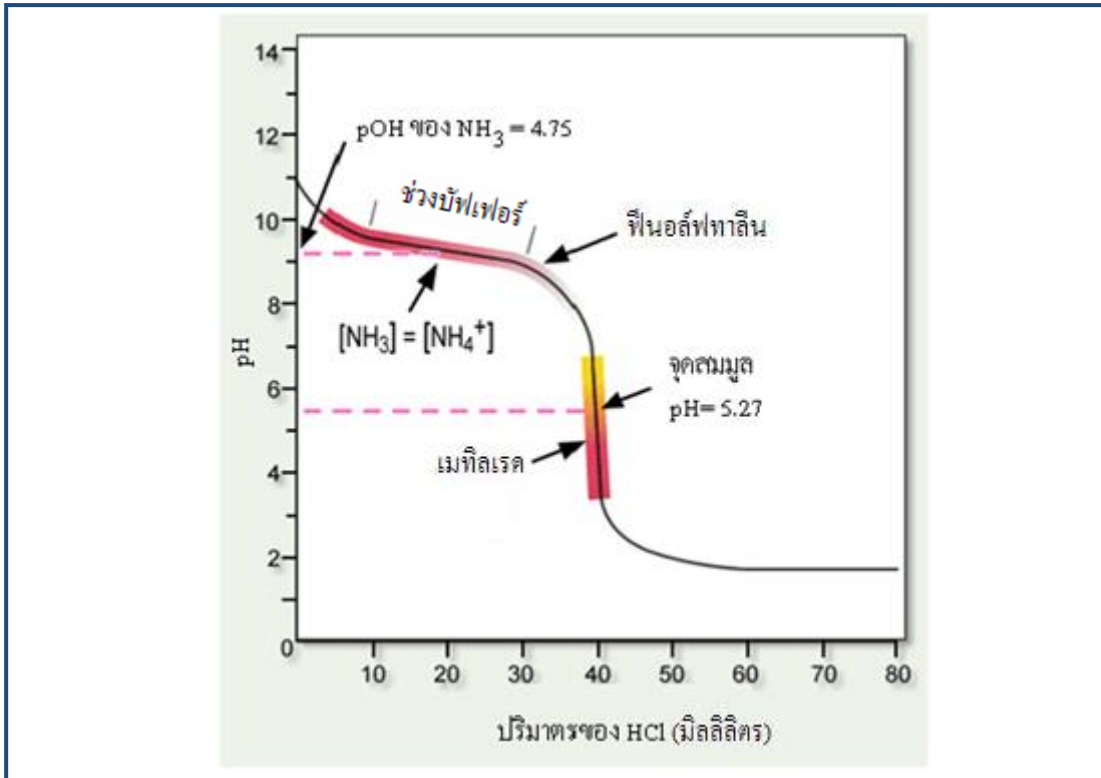
ความเข้มข้น NaOH ที่เกิน = $[\text{OH}^-]$ ที่เกิน

$$= \frac{(25.10 - 25.00) \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{(25.00 + 25.10) \text{ มิลลิลิตร}} = 1.99 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{1.99 \times 10^{-4} (\text{โมล/ลิตร})} = 5.03 \times 10^{-11} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(5.03 \times 10^{-11}) = 10.30$$

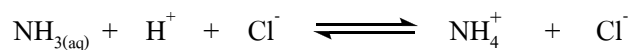
3.3 การไทเทรตระหว่างเบสอ่อนกับกรดแก่ การไทเทรต $\text{NH}_3(\text{aq})$ 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตรจะได้เส้นโค้งการไทเทรตดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 เส้นโค้งของการไทเทรต NH_{3(aq)} 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วย HCl 0.10 โมล/ลิตร

ที่มา : (ดัดแปลงจาก North Carolina School of Science and Mathematics, 2015)

เมื่อทำการไทเทรต NH_{3(aq)} จะเข้าทำปฏิกิริยาสะเทินกับกรด HCl ได้ผลผลิตเป็น NH₄⁺ กับ Cl⁻ ดังปฏิกิริยา



เมื่อทำการพิจารณาค่า pH ของสารละลายในแต่ละขั้นของการทำการไทเทรต จะได้ว่า ค่า pH ของสารละลายเริ่มต้นก่อนทำการไทเทรต สารละลายก่อนทำไทเทรตมีเฉพาะ NH_{3(aq)} ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร เพียงค่าเดียว ค่า pH ของสารละลายคำนวณได้ดังนี้

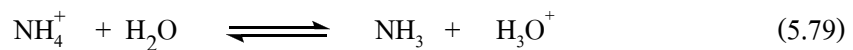
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_{\text{NH}_3}}$$

ค่า pH ของสารละลายก่อนถึงจุดสมมูลเมื่อเติมสารละลายกรด HCl ลงในสารละลาย NH_{3(aq)} จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส โดย NH_{3(aq)} บางส่วนจะถูกเปลี่ยนไปเป็น NH₄⁺ จึงทำให้สารละลายนี้อยู่ในสภาพของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบไปด้วย NH_{3(aq)} และเกลือ NH₄Cl ซึ่งค่า pH ของสารละลายในขั้นนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของเกลือ

NH_4Cl ต่อความเข้มข้น $\text{NH}_3(\text{aq})$ จนกระทั่งความเข้มข้นของเบสลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น ดังนั้นความเข้มข้นของเกลือ NH_4Cl ที่เพิ่มขึ้นก็จะเท่ากับความเข้มข้นของเบส $\text{NH}_3(\text{aq})$ จึงทำให้ pH ของสารละลายนี้มีค่าเท่ากับ $14 - \text{p}K_b$ ที่คำนวณได้ดังนี้

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{C_{\text{NH}_3(\text{aq})}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูลเมื่อเติมกรด HCl ลงไปในสารละลาย $\text{NH}_3(\text{aq})$ จนถึงจุดสมมูล พบว่าสารละลายในขั้นตอนนี้จะมีแต่เกลือ NH_4Cl และ H_2O เกลือ NH_4Cl จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสต่อไปอีก ดังสมการที่ 5.79 จึงทำให้สารละลายมีสภาพเป็นกรด



ค่า pH ของสารละลายจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเกลือ NH_4Cl และคำนวณ pH ของสารละลายได้ดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ค่า pH ของสารละลายหลังจุดสมมูล เมื่อเติมกรด HCl ที่มีจำนวนมากเกินพอลงในสารละลาย $\text{NH}_3(\text{aq})$ ค่า pH ของสารละลายในขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H_3O^+ ที่ได้จากกรด HCl เพียงอย่างเดียว เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะถูกบังคับไม่ให้เกิด เมื่อมี H_3O^+ ที่มีความเข้มข้นสูงๆ อยู่ในสารละลาย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ pH ของสารละลายจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ OH^- ที่มากเกินพอเพียงอย่างเดียว การไทเทรตเบส $\text{NH}_3(\text{aq})$ ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วยกรด HCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ควรเลือกเมทิลเรดเป็นอินดิเคเตอร์ ถ้าเลือกใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีก่อนที่ปฏิกิริยาจะถึงจุดสมมูล

ตัวอย่างที่ 5.14 การไทเทรต $\text{NH}_3(\text{aq})$ ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร ด้วยกรด HCl ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร จงคำนวณค่า pH ของสารละลายขณะทำการไทเทรตเมื่อปริมาตรของ HCl เป็นดังต่อไปนี้ (1) 0.00 มิลลิลิตร (2) 5.00 มิลลิลิตร (3) 25.00 มิลลิลิตร (4) 25.10 มิลลิลิตร

กำหนด K_b ของ $\text{NH}_3(\text{aq}) = 1.76 \times 10^{-5}$

วิธีทำ เมื่อเติม HCl 0.10 โมล/ลิตร 0.00 โมล/ลิตร (ค่า pH ของสารละลายก่อนทำการไทเทรต)

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times C_{\text{NH}_3(\text{aq})}} \\
 &= \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}} \\
 &= 0.13 \times 10^{-2} \text{ โมล/ลิตร} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{0.13 \times 10^{-2} (\text{โมล/ลิตร})} \\
 &= 7.69 \times 10^{-12} \text{ โมล/ลิตร} \\
 \text{pH} &= -\log(7.69 \times 10^{-12}) \\
 &= 11.11
 \end{aligned}$$

เมื่อเติม HCl 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายก่อนถึงจุดสมมูล)

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{C_{\text{NH}_3(\text{aq})}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ความเข้มข้นของ $\text{NH}_3(\text{aq})$ ที่เหลือ

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(25.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}) - (5.00 \text{ โมล/ลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร})}{(25.00 + 5.00) \text{ มิลลิลิตร}} \\
 &= 0.067 \text{ โมล/ลิตร}
 \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ NH_4Cl ที่เกิดขึ้น = ความเข้มข้นของกรด HCl ที่เติม

$$= \frac{5.00 \text{ มิลลิลิตร} \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{(25.00 + 5.00) \text{ มิลลิลิตร}} = 0.067 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร} \times \frac{0.067 \text{ โมล/ลิตร}}{0.067 \text{ โมล/ลิตร}} = 7.04 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{7.04 \times 10^{-5} (\text{โมล/ลิตร})} = 1.4 \times 10^{-8} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log(1.4 \times 10^{-8}) \\
 &= 7.15
 \end{aligned}$$

เมื่อเติม HCl 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายที่จุดสมมูล)

$$\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ความเข้มข้นของ NH_4Cl = ความเข้มข้นของ HCl ที่เติม

$$= \frac{25.00 \times 0.10}{(25.00 + 25.00)} = 0.05 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{โมล/ลิตร})^2}{1.76 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}}} \times 0.05 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$= 5.3 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(5.3 \times 10^{-5})$$

$$= 4.28$$

เมื่อเติม HCl 0.10 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.10 มิลลิลิตร (ค่า pH ของสารละลายหลังจุดสมมูล)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่เกิน}$$

ความเข้มข้นของกรด HCl ที่เกิน = $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ที่เกิน}$

$$= \frac{(25.10 \text{ มิลลิลิตร} - 25.00 \text{ มิลลิลิตร}) \times 0.10 \text{ โมล/ลิตร}}{(25.00 + 25.10) \text{ มิลลิลิตร}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.99 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pH} = -\log(1.99 \times 10^{-4})$$

$$= 3.70$$

สรุป

นิยามกรด-เบส ที่สำคัญ ได้แก่ นิยามกรด-เบสของอาร์เรเนียสได้ให้นิยามความหมายของกรดคือ สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนหรือไฮโดรเนียมไอออน และเบสคือ สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ โดยความแรงของกรดหรือเบสสามารถพิจารณาได้จากความสามารถในการแตกตัวให้ H^+ หรือ OH^- นิยามของเบรินสเตด-ลาวรีนิยามไว้ว่า กรด คือ สารที่ให้โปรตอนแก่สารอื่น เบส คือ สารที่สามารถรับโปรตอนจากสารอื่น ความแรงของกรดและเบสขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้โปรตอนของกรดและรับโปรตอนของเบส นิยามกรด-เบส ของลิวอิสให้ความหมายของกรด คือ สารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ เบส คือ สารที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะโคเวเลนต์ ความแรงของกรด-เบส นิยมแสดงในรูปของค่า pH หรือ ค่า pOH ซึ่งจะคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^-

ในสารละลาย โดยสารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย เมื่อมีการเติมกรดแก่ หรือเบสแก่ จำนวนเล็กน้อย เรียกว่าสารละลายบัฟเฟอร์

เทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการหาปริมาณของกรดหรือเบส เรียกว่าการไทเทรตกรด-เบส สามารถทำได้โดยการใส่สารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดหรือเบส (ไทเทรนต์) ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง โดยค่อยๆ เติมไทเทรนต์ลงในสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ (ไทเทรนต์) เมื่อกรดและเบสทำปฏิกิริยาถึงจุดสมมูล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายอย่างรวดเร็วการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถตรวจวัดได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์เรียกว่าจุดยุติ ทำให้ทราบถึงปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จุดยุตินี้ควรใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด ดังนั้นการเลือกใช้อินดิเคเตอร์จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH ของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ในขณะที่ทำการไทเทรต จะได้กราฟที่ได้จะเรียกว่าเส้นโค้งของการไทเทรต ซึ่งจะมีลักษณะของเส้นโค้งที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายกรด-เบส ความแรงของกรดและเบส และคู่กรด-เบสที่เลือกมาใช้ทำปฏิกิริยากัน ซึ่งเส้นโค้งของการไทเทรตจะสามารถนำมาพิจารณาหาจุดสมมูลได้ และใช้ในการเลือกใช้อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรต

คำถามท้ายบท

1. นิยามคูกรด-เบสที่สำคัญได้แก่อะไรบ้าง และให้นิยามกรด-เบสไว้ว่าอย่างไร
2. ความแรงของกรดและเบสสามารถพิจารณาได้อย่างไร
3. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ H_3^+O และ OH^- ในสารละลาย เมื่อสารละลายมีค่า pH หรือ pOH ดังต่อไปนี้

3.1 pH = 1.5	3.2 pH = 7.0
3.3 pOH = 4.5	3.4 pOH = 10.3
4. กรด CH_3COOH ที่มีความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร จะมีค่า pH และ pOH เป็นเท่าใด (กำหนดให้ K_a ของ $CH_3COOH = 1.8 \times 10^{-5}$)
5. เมื่อผสมสารละลายกรด CH_3COOH ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร กับสารละลาย CH_3COONa ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร จงคำนวณค่า pH และ pOH เมื่อเติมกรด หรือเบสดังนี้ (กำหนดให้ K_a ของ $CH_3COOH = 1.8 \times 10^{-5}$)
 - 5.1 สารละลาย HCl ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
 - 5.2 สารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
6. จงอธิบายถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะเส้นโค้งของการไทเทรต

7. จงคำนวณหา pH ของสารละลายที่จุดต่างๆ ของการไทเทรตกรด HCl ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ด้วยเบส NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร 12.5 มิลลิลิตร 24.9 มิลลิลิตร 25.0 มิลลิลิตร 25.1 มิลลิลิตร และ 30.0 มิลลิลิตร
8. ค่า pK_a ของเมธิลเรดเท่ากับ 5.0 จงหาอัตราส่วนของอินดิเคเตอร์ใน ฟอรัมกรด และ ฟอรัมเบส ของอินดิเคเตอร์นี้ เมื่อสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 3.0, 6.0, และ 7.0
9. จงเขียนเส้นโค้งของการไทเทรตกรด CH_3COOH ความเข้มข้น 0.50 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร (กำหนดให้ K_a ของ $CH_3COOH = 1.8 \times 10^{-5}$)
10. จงเขียนลักษณะของการไทเทรตสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้น 0.50 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร ด้วยกรด HCl ความเข้มข้น 0.50 โมล/ลิตร (กำหนดให้ K_b ของ $NH_4OH = 1.8 \times 10^{-5}$)

เอกสารอ้างอิง

- Chembuddy. **The water ion product.**(Online). Retrieved February 28, 2015 from <http://www.chembuddy.com/?left=pH-calculation&right=water-ion-product>
- Christian, G. D. (2004). **Analytical Chemistry** 6th edition. United States: John Wiley & Sons, Inc.
- Daniel, C. H. (2007). **Quantitative Chemistry Analysis** 7th edition. New York: W.H. Freeman and Company.
- Dean, J. A., & Lange, N. A. (1999). **Lange's handbook of chemistry** 15th edition. New York: McGraw-Hill.
- Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry**. United States: McGraw-Hill.
- Kenkel J. V. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians** 3rd edition. United States: CRC Press LLC.
- North Carolina School of Science and Mathematics. **Acid-Base.**(Online). Retrieved April 27, 2015 from <http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/chem6.htm>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S.R. (2013). **Fundamentals of Analytical Chemistry** 9th edition. United States: Cengage Learning Brooks/Cole.
- Zumdahl, S. S. & Zumdahl, S. A. (2007). **Chemistry** 7th edition. United States: Houghton Mifflin Company.