

300107 ชีวิตและสิ่งแวดล้อม 2

สมดุลกรด เบส

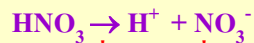
โดย
ผศ.ดร.ชูศักดิ์ พูนสวัสดิ์

choosak@kku.ac.th

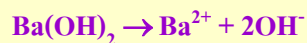
ทฤษฎีของ Arrhenius

1887

กรด : สารประกอบที่มี H เมื่อละลายน้ำ
จะแตกตัวให้ H^+



เบส : สารประกอบที่มี OH เมื่อละลาย
น้ำจะแตกตัวให้ OH^-

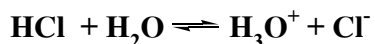
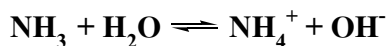


ทฤษฎีของ brønsted-lowry

1932

กรด : **proton donor**

เบส : **proton acceptor**



ทฤษฎีของ lewis

1932

กรด : **an electron - pair acceptor**

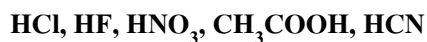
เบส : **an electron - pair donor**

อธิบายปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส
ที่เกิดพันธะโคเวเลนต์ได้

Brønsted acids

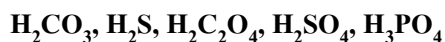
Monoprotic acids:

capable of donating 1 proton

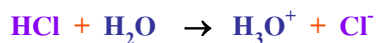


Polyprotic acids:

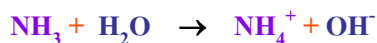
capable of donating > 1 proton



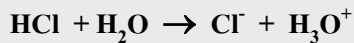
Amphiprotic substances



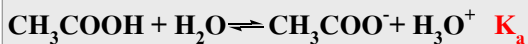
base



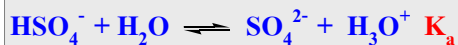
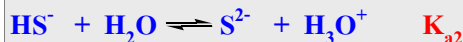
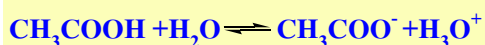
acid

กรดแก่

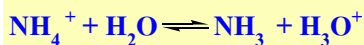
(100% ionization in dilute solution)

กรดอ่อน

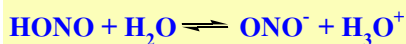
(< 1 % ionization)

กรดแก่**กรดอ่อน**ทำไม $K_{a2} < K_{a1}$? $K_a \text{ รวม} = K_{a1} \times K_{a2}$ **กรดแก่** : strong electrolyte in aqueous HClO_4 , HCl , HBr HI , HNO_3 , H_2SO_4 **เบสแก่** : strong electrolyte in aqueous
metal hydroxide (IA และ IIA บางตัว) $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ไม่ละลายน้ำหรือน้อยมาก

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$



$$K_a = 5.7 \times 10^{-10}$$

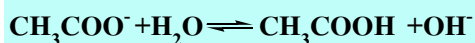


$$K_a = 4.5 \times 10^{-4}$$

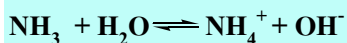


1. which is the strongest acid?

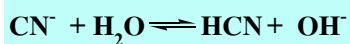
which acid has the strongest conjugate base?



$$K_b = 5.7 \times 10^{-10}$$



$$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

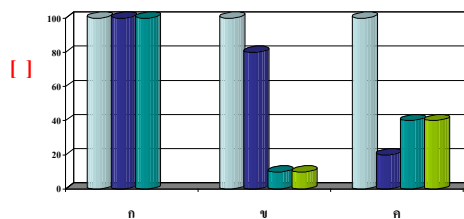


$$K_b = 2.5 \times 10^{-5}$$



which is the strongest base?

which base has the strongest conjugate acid?

แผนภาพใดแสดงการแตกตัวของกรดอ่อน

HA ก่อนเติมน้ำ HA ที่สมดุล H^+ ที่สมดุล A^- ที่สมดุล

ข้อความต่อไปนี้ ถูก หรือ ผิด



A given compound is strong or weak in any category -acids, bases, or electrolytes- hinges on its percentage ionization, not its solubility

ความแรงของกรด

กลุ่มกรด hydrohalic



1. ดูที่ bond dissociation energy
2. ดูที่ค่า electronegativity
3. ดูที่ bond polarity

พันธะ	bond dissociation energy / kJ mol^{-1}
H-F	568.2
H-Cl	431.9
H-Br	366.1
H-I	298.3



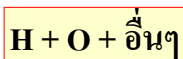
4A	5A	6A	7A
C	N	O	F
		S	Cl
		Se	Br
		Te	I

HF ... HCl ... HBr ... HI

$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S} \dots \text{H}_2\text{Se} \dots \text{H}_2\text{Te}$

$\text{CH}_4 \dots \text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$

กลุ่มกรด oxo



$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_3$



ดูค่า electronegativity

ดูเลข oxidation number

$\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ และ HClO_4

แตกตัว 100% ในน้ำ น้ำบอกความแตกต่างไม่ได้ ทุกตัวให้ H_3O^+
น้ำ เป็น solvent

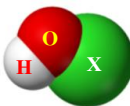
เปลี่ยนใช้ CH_3COOH (เป็นเบสที่อ่อนกว่าน้ำ)

พบว่าความแรงของกรด

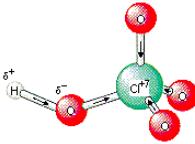
$\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$

CH_3COOH เป็น solvent

เรียงลำดับความแรง
 $\text{HClO} \dots \text{HBrO} \dots \text{HIO}$



$\text{HClO}_4 \dots \text{HClO}_3 \dots \text{HClO}_2 \dots \text{HClO}$



1A	2A		5A	6A	7A
Li	Be		N	O	F
Na	Mg		P	S	Cl
K	Ca				Br
					I

Ba

เบสแก่ที่สุด ?
 $\text{Fe(OH)}_3, \text{Ca(OH)}_2, \text{Mg(OH)}_2, \text{KOH}, \text{LiOH}$

ความแรงของเบส เป็นไปตามความล้มพันธ์ของคูกรด เบส
 เช่น H_2S เป็นกรดมากกว่า H_2O
 ดังนั้น S^{2-} เป็นเบสอ่อนกว่า O^{2-}


$\text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$
 $\text{NH}_2^- \dots \text{OH}^- \dots \text{F}^-$

$\text{N}^{3-} \dots \text{O}^{2-} \dots \text{F}^-$
 $\text{N}^{3-} \dots \text{NH}_2^- \dots \text{NH}_2^- \dots \text{NH}_3$

การอ่านชื่อ กรด เบส **HX**
กลุ่มกรด *Hydrohalic*

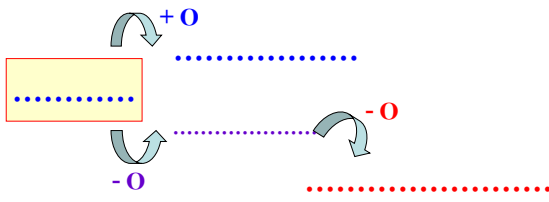
ประจุลบ	ชื่อกรด
F^- (fluoride)	HF
Cl^- (chloride)	HCl
CN^- (cyanide)	HCN
S^{2-} (sulfide)	H_2S

HBr..... HI.....



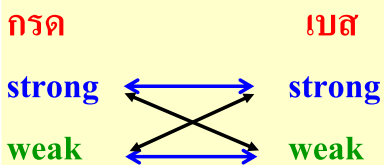
HCl = hydrogen chloride
 H_2S = hydrogen sulfide

$\text{NaOH}, \text{Ca(OH)}_2, \text{Mg(OH)}_2 \dots \dots \dots$
 $\text{Fe(OH)}_2 \dots \dots \dots$
 $\text{Fe(OH)}_3 \dots \dots \dots$



อ่านชื่อ $\text{HClO}_4, \text{HClO}_3, \text{HClO}_2, \text{HClO}$

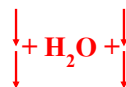
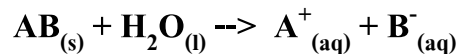
ปฏิกิริยากรด เบส 



Reactions always proceed in the direction of the weaker acid-base pair

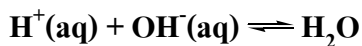
ปฏิกิริยาระหว่างกรด เบส เกิด **เกลือ**
และเมื่อเกลือแตกตัวจะเกิดอะไรได้บ้าง ?

 ความเป็นกรด เบสของเกลือ เมื่อละลายในน้ำ



ให้ดูว่าไอออนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่อไปได้หรือไม่

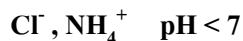
HCl+NaOH 



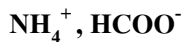
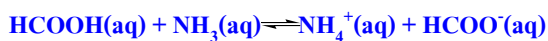
HCOOH+NaOH 



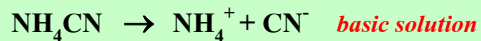
HCl+NH₃



HCOOH+ NH₃



salt of weak acid and weak base



เมื่อ $K_a \text{ (cation)} > K_b \text{ (anion)}$

solution is acidic

$K_a \text{ (cation)} < K_b \text{ (anion)}$

solution is basic

$K_a \text{ (cation)} = K_b \text{ (anion)}$ กลาง


Acid-Base properties of salts in water solution (Hydrolysis)

anion

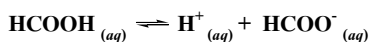
neutral		basic		acid
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	HSO ₄ ⁻
Br ⁻	ClO ₄ ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	
I ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
		S ²⁻	HS ⁻	
		PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	

cation

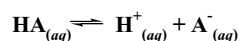
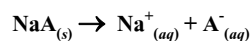
neutral		basic	acid
Li ⁺	Mg ²⁺		Al ³⁺
Na ⁺	Ca ²⁺	none	NH ₄ ⁺
K ⁺	Ba ²⁺		transition metal ions



จงหา pH ของสารละลายผสมของ 0.30 M HCOOH และ 0.52 M HCOOK (กรดอ่อน+คอนจูเกตเบส)



อาจใช้สมการ Henderson-Hasselbach



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

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

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

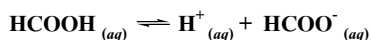
$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

จงหา pH ของสารละลายผสมของ 0.30 M HCOOH และ 0.52 M HCOOK (กรดอ่อน+คอนจูเกตเบส)



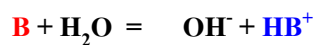
Common ion effect

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

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

$$\text{pH} = 3.77 + \log \frac{[0.52]}{[0.30]} = 4.01$$



เบส

เกลือ



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

คูณด้วย -log จะได้

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

สารละลายบัฟเฟอร์

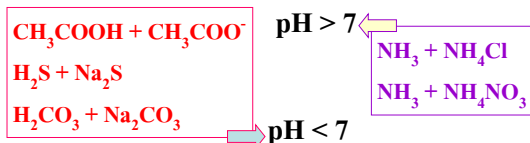


- ประกอบด้วย 2 สารที่ไม่ทำปฏิกิริยากัน
- สารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย
- pH ของสารละลายจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำให้เจือจางหรือเข้มข้นขึ้น

สารละลายบัฟเฟอร์



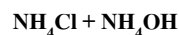
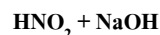
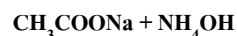
- สารละลายที่ประกอบไปด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน



คูใดเป็นสลด.บัฟเฟอร์



การผสมสารใด ไม่มีโอกาสเกิดสารละลายบัฟเฟอร์



ถ้าสารละลายผสมระหว่าง CH_3COOH และ CH_3COONa มี pH เป็น 5.0
อยากทราบว่า ความเข้มข้นของ CH_3COOH และ CH_3COONa มีค่าเป็นเท่าใด
(ค่า K_a ของ CH_3COOH เป็น 1.0×10^{-5})

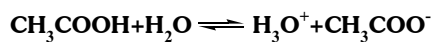
pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

หาค่า pH ของ สลด. บัฟเฟอร์ 500 mL.
ที่เตรียมมาจากการละลาย 25.5 g ของ CH_3COONa ใน 0.55 M ของ CH_3COOH

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{25.5 \text{ g}}{82 \text{ g/mol}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{500 \text{ ml}}$$

$$= 0.622 \text{ M}$$





[เริ่มต้น]

กรดอ่อน

เกลือ

เปลี่ยนแปลง

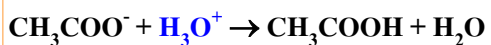
[สมดุล]

แทนค่าในสมการ K_a

$$x = 1.6 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.80$$

การเปลี่ยนแปลง pH ใน สล. บัฟเฟอร์

หาค่า pH เมื่อเติมสารต่อไปนี้ลงใน สารละลาย
บัฟเฟอร์ 300 ml ที่เตรียมจาก 0.25 M ของ
 CH_3COOH ผสมกับ 0.56 M ของ CH_3COONa
เติม 0.006 mol HCl



0.006 mol



[เริ่มต้น]

หลังเติม HCl

แตกตัว

[สุดท้าย]

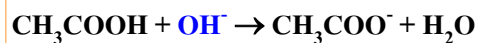
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5.05$$

การเปลี่ยนแปลง pH ใน สล. บัฟเฟอร์

หาค่า pH ถ้าเติมสารต่อไปนี้ลงใน สารละลาย
บัฟเฟอร์ 300 ml ที่เตรียมจาก 0.25 M ของ
 CH_3COOH ผสมกับ 0.56 M ของ CH_3COONa
เติม 0.006 mol NaOH



0.006 mol



[เริ่มต้น]

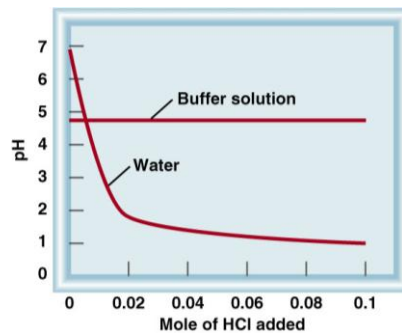
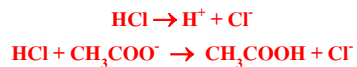
หลังเติม NaOH

แตกตัว

[สุดท้าย]

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{เกลือ}]}{[\text{กรด}]}$$

$$\text{pH} = 5.14$$

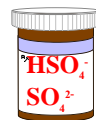


Calculate the pH of the 0.30 M NH_3 /0.36 M NH_4Cl buffer system?



What is the pH after the addition of 20.0 mL of 0.050 M NaOH to 80.0 mL of the buffer solution?

คำถาม



$$K_a = 1.2 \times 10^{-2} \quad 1.8 \times 10^{-5} \quad 4.0 \times 10^{-10}$$

Wish to prepare a buffer solution to maintain the pH at 4.30 Which combination should be selected?

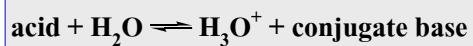
What should the ratio of acid to base be?



วิธีทำ

เลือกตัวที่มี ค่า $[\text{H}^+]$ ใกล้เคียงกับ K_a หรือ
เลือกตัวที่มี ค่า pH ใกล้เคียงกับ pK_a ที่สุด

What should the ratio of acid to base be?



$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{acid}] \cdot K_a}{[\text{conjugate base}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

$$[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-5} = \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} = 2.8$$

ratio is maintained, no matter what volume may be....commercial buffer solutions are sold as concentrated solutions.....

How to use them ????

There are more than one way to prepare a buffer solution :

1. weak acid + conjugate weak base or weak base + conjugate weak acid
2. weak acid / strong base or weak base / strong acid



คำถาม $K_a(\text{HOPr}) = 1.3 \times 10^{-5}$

60 cm³

0.10 M

NaOH

+

40 cm³

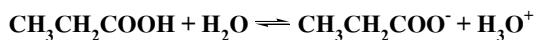
1.0 M

HOPr

→ buffer pH = ?



propionic acid,



$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ at equilibrium

$[\text{OPr}^-] =$

$[\text{HOPr}] =$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OPr}^-]}{[\text{HOPr}]}$$

$$= (x)(0.06) / (0.34) = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$x = 7.4 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4.13$$


$$[\text{OPr}^-] / [\text{HOPr}] \text{ ratio} = 0.176$$

Hyperventilation มือจับ/ภาวะหายใจเร็ว

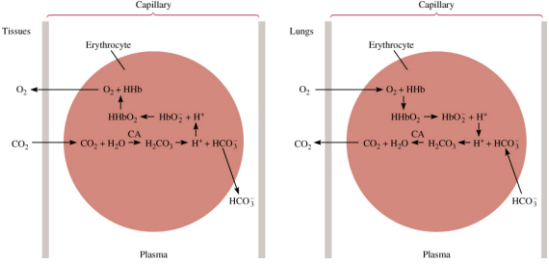


กลุ่มอาการหายใจมากเกินไป หายใจถี่ๆ หรือหายใจไม่เต็มอกแค่ลึกหรือทั้งหายใจถี่และลึกก็ได้ ผลที่ตามมาคือเกิดการหดตัวของเส้นเลือดที่ไปเลี้ยงส่วนต่างๆ ของร่างกาย โดยเฉพาะที่สมอง นอกจากนั้นฮีโมโกลบินยังจับตัวแน่นกับออกซิเจน การปลดปล่อยออกซิเจนสู่เนื้อเยื่อต่างๆ ที่เลือดไหลเวียนผ่านลดลง การมือออกซิเจนต่ำ ทำให้เกิดอาการเวียนศีรษะ ฐูสึกมือเท้าชา มึนงง สับสน หน้ามืด จะเป็นลม ตาพร่ามัว หายใจขัด หัวใจเต้นเร็ว ใจสั่น และมือเท้าเย็น เป็นต้น อาการเหล่านี้จะทำให้ผู้ป่วยตกใจมากกลัวจะเป็นอะไร ทำให้หายใจหอบมากขึ้น นอกจากนี้การที่เลือดมีภาวะเป็นด่างทำให้เกิดอาการเหน็บ ชาบริเวณริมฝีปาก ชาตามมือเท้า กล้ามเนื้อเกร็ง คอมาנייםจะเหยียดเกร็ง (carpopedal spasm) ถ้ามานักจะมีอาการมือจับ (Accoucheur's hand)


Blood pH = 7.4 , does not vary by more than about 0.1 pH Why??? When blood pH drops or increases, what will happen ???



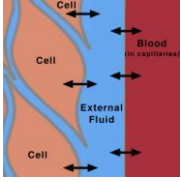
การรักษาระดับ pH ในกระแสเลือด



เกิดอะไรบ้างขณะออกกำลังกาย



Some of the major acute (short-term) effects on the body during exercise.



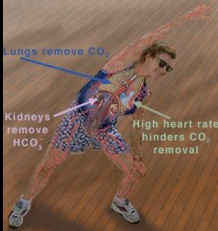
Schematic diagram showing the flow of species across membranes between the cells, the extracellular fluid, and the blood in the capillaries.

Carbonic acid-Bicarbonate Buffer in the Blood Normal blood pH 7.4

$$H^+ (aq) + HCO_3^- (aq) \rightleftharpoons H_2CO_3 (aq) \rightleftharpoons H_2O (l) + CO_2 (g)$$

$$H_2O (l) + CO_2 (g) \xrightleftharpoons{K_1} H_2CO_3 (aq) \xrightleftharpoons{K_2} 2 H_2O (l) + CO_2 (g)$$

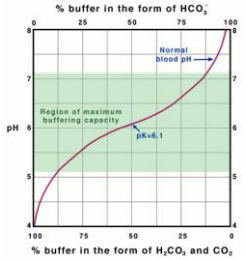
The second reaction is labeled 'not an acid-base reaction'.



This figure shows the major organs that help control the blood concentrations of CO₂ and HCO₃⁻, and thus help control the pH of the blood. Removing CO₂ from the blood helps increase the pH. Removing HCO₃⁻ from the blood helps lower the pH.

Why the Optimal Buffering Capacity Is at pH = pK

Titration Curve for the Bicarbonate-Buffer System



pH of the blood (7.4) lies outside the region of greatest buffering capacity

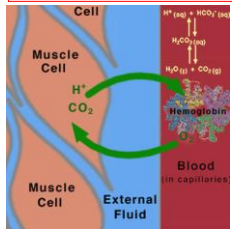


Diagram shows the diffusion directions for H⁺, CO₂, and O₂ between the blood and the muscle cells during exercise. The resulting concentration changes affect the buffer equilibria, shown in the upper right-hand corner of the diagram

$$\% \text{ buffer in the form of } HCO_3^- = \frac{[HCO_3^-]}{[HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_2]} \cdot 100$$

Tooth Ionic equilibria

If H₃O⁺ is present in the mouth

Shift →

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^-$$

pK₁ = 12.3
 pK₂ = 7.2
 pK₃ = 2.1

↓

$$2H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4$$

pH values drop (more acidity)