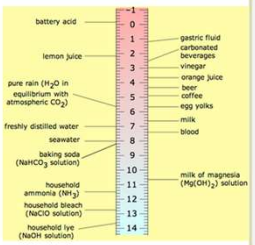


Acids-Bases

กรด-เบส

อ.ดร.นิรจวรรณ ธรรมขันธุ์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

สาร	พีเอช
กรดสารพิษจากเหมืองร้าง	0.0 - 1.0
กรดจากแบตเตอรี่	0.5
กรดในกระเพาะอาหาร	1.5 - 2.0
เลมอน	2.4
โค้ก	2.5
น้ำส้มสายชู	2.9
ส้ม หรือ แอปเปิ้ล	3.5
เบียร์	4.5
ฝนกรด	< 5.0
กาแฟ	5.0
ชา	5.5
นม	6.5
น้ำบริสุทธิ์	7.0
น้ำลายมนุษย์	6.5 - 7.4
เลือด	7.34 - 7.45
น้ำทะเล	8.0
สบู่ล้างมือ	9.0 - 10.0
แอมโมเนีย (บาสามักพบประจำบ้าน)	11.5
น้ำยารับฟอสฟอรัส	12.5
โซดาไฟ	13.5



นิยามกรด-เบส

1. นิยามของอาร์เรเนียส (Svante Arrhenius, 1884)

- กรด (Acid) คือ สารซึ่งเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ (Hydrogen Ion)
- เบส (Base) คือ สารซึ่งเมื่อสารละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- (Hydroxyl Ion)

เช่น

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$CH_3COOH \longrightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

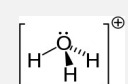
- ความแรงของกรด-เบสขึ้นกับความสามารถในการแตกตัวให้ H^+ และ OH^-

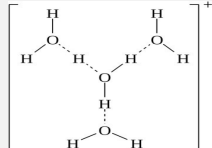
3

นิยามกรด-เบส

ข้อจำกัดของนิยาม

- จริง ๆ แล้ว H^+ ในสมการการแตกตัว จะอยู่ในรูปของ H_3O^+ หรือ $H_9O_4^+$





- H^+ เกิดได้ในตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำได้ เช่น NH_3 , ROH
- สารประกอบที่ไม่มีอะตอม H หรือหมู่ OH สามารถให้ H^+ หรือ OH^- ในน้ำได้

4

นิยามกรด-เบส

2. นิยามของบรอนสเตด-เลารี (J.N. Brønsted and T.M. Lowry, 1923)

- ◇ กรด คือ สารที่ให้โปรตอน
- ◇ เบส คือ สารที่รับโปรตอน
- ◇ ปฏิกริยาระหว่างกรดกับเบสจะเป็นการเคลื่อนย้ายโปรตอนจากกรดไปยังเบส



HCl จะให้ H^+ แก่น้ำ และน้ำจะรับ H^+ จาก HCl

ตามนิยามนี้ HCl เป็นกรด และน้ำเป็นเบส

Cl^- ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือหลังจากกรดให้ H^+ ไปแล้ว อาจรับ H^+ จาก H_3O^+ และเกิดปฏิกริยาย้อนกลับได้ ในลักษณะนี้ Cl^- กลายเป็นเบส และ H_3O^+ กลายเป็นกรด

5

นิยามกรด-เบส

• Conjugate acids and bases

จะเห็นได้ว่าปฏิกริยารวมจะเป็นสภาวะสมดุลของกรดและเบส 2 คู่ ดังนี้



โดยมี HCl และ Cl^- เป็นคู่กรด-เบส คู่ที่ 1 เรียก Cl^- ว่าเป็นคู่เบสของกรด HCl (conjugate base) และ H_3O^+ และ H_2O เป็นคู่กรด-เบส คู่ที่ 2 เรียก H_3O^+ ว่าเป็นคู่กรดของเบส H_2O (conjugate acid)

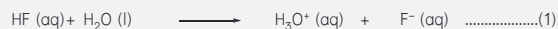
* คู่กรด-เบส คู่หนึ่ง ถ้ากรดเป็นกรดแก่ คู่เบสจะเป็นเบสอ่อน

* กรดหรือเบสอาจเป็นโมเลกุลหรือไอออนก็ได้

6

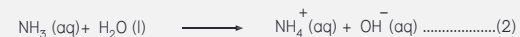
นิยามกรด-เบส

- ตัวอย่างปฏิกริยา เช่น



กรด เบส

เมื่อ HF ละลายน้ำ \rightarrow HF จะให้ H^+ แก่น้ำ



เบส กรด

เมื่อ NH_3 ละลายน้ำ \rightarrow NH_3 จะรับ H^+ จาก H_2O

จากปฏิกริยา (1) และ (2) \rightarrow H_2O ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส เรียกว่า *amphiprotic substance*

7

นิยามกรด-เบส

• ความแรงของ Brønsted acids and bases

- ความแรงของ Brønsted acids เช่น HF ใน aqueous solution พิจารณาจากค่า K_a (acidity constant)

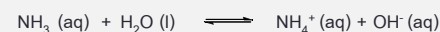


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

ถ้า $K_a \ll 1$ proton transfer เกิดไม่ถี่ \rightarrow weak acid

กรณี HF, $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$ ดังนั้น เป็น weak acid

- ในทำนองเดียวกัน กรณีของเบส เช่น NH_3



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

ถ้า $K_b \ll 1$ รับ proton ได้ไม่ถี่ \rightarrow weak base

กรณี NH_3 , $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ดังนั้น เป็น weak base

8

นิยามกรด-เบส

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

ที่ 25 °C, $\text{pK}_w = -\log K_w = 14$

พบว่า - ถ้า $\text{pK}_a < 0$ ($K_a > 1$ ไปจนถึง $K_a \gg 1$) → "strong acid" เช่น HCl

- ถ้า $\text{pK}_a > 0$ ($K_a < 1$) → "weak acid" เช่น HF

- ปฏิกริยากรด-เบสจะเกิดในทิศทางที่ให้คู่เบสและคู่กรดที่อ่อนกว่า

ถ้า acid → strong, conjugate base ของมัน → weak (ไม่ค่อยชอบรับ H^+)

เช่น HCl มี conjugate base คือ Cl⁻

(strong) (weak)

9

นิยามกรด-เบส

• Amphiprotic Substances

- H_2O ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส → amphiprotic substance

- จะเกิด H^+ transfer จาก H_2O โมเลกุลหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหนึ่งได้

เรียกปฏิกิริยานี้ว่า

autoprotolysis (autoionization หรือ self ionization)



ที่ 25 °C, $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ แสดงว่า H_2O มีการแตกตัวเป็น ion ได้น้อยมาก

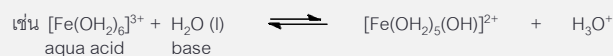
10

นิยามกรด-เบส

• Classes of inorganic acids

(1) Aqua acid

H^+ (acidic proton) มาจาก H_2O ที่ coordinate กับ โลหะไอออนอะตอมกลาง



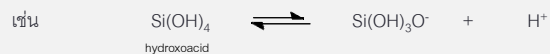
(2) Hydro-acid

กรดที่โมเลกุลประกอบด้วยไฮโดรเจนและอโลหะ มีสูตรโมเลกุลทั่วไป H_nX_m

เมื่อ X เป็นอโลหะ (ส่วนใหญ่เป็นอโลหะหมู่ 6A และ 7A) ตัวอย่าง เช่น HCl, H_2S

(3) Hydroxoacid

H^+ มาจากหมู่ OH ที่ไม่มีหมู่ oxo (=O) เกาะอยู่ข้างเคียง

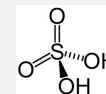
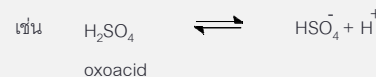


11

นิยามกรด-เบส

(4) Oxoacid

H^+ มาจากหมู่ OH ที่มีหมู่ oxo (=O) เกาะอยู่ข้างเคียง และใช้อะตอมกลางร่วมกัน



- สูตรโมเลกุลทั่วไปของกรดออกซิ คือ $(\text{HO})_n\text{XO}_m$ เมื่อ X = อโลหะ, $n \geq 1$ และ $m > 0$

- กรดที่มีค่า m มาก ยิ่งเป็นกรดที่แรง เนื่องจาก O มีค่า EN สูง จะดึง e^- ในพันธะ X=O

ทำให้ความหนาแน่น e^- ในพันธะ O-H น้อยลง → พันธะ O-H อ่อนลง → H^+ หลุดง่ายขึ้น

ความเป็นกรดจึงเพิ่มขึ้น

12

นิยามกรด-เบส

4. นิยามของลิวอิส (Lewis, 1923)

กรด คือ สารที่รับคู่อิเล็กตรอน (electron pair acceptor)

เบส คือ สารที่ให้อิเล็กตรอน (electron pair donor)

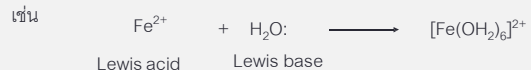
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ coordinate covalent ระหว่างอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนกับอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน



Lewis acids ได้แก่

(1) metal cation ไอออนบวกทั้งหมดเป็น Lewis acid

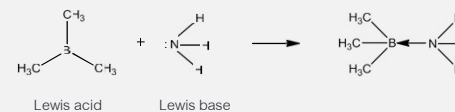
สามารถเกิดพันธะโดยรับคู่อิเล็กตรอนจาก base เกิดเป็น coordination compounds



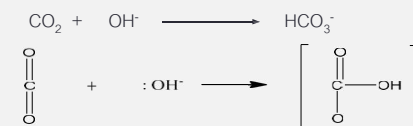
17

นิยามกรด-เบส

(2) โมเลกุลที่มี e⁻ ไม่ครบ 8 เช่น alkyl หรือ halides ของ Be, B, Al สามารถทำให้ครบ 8 ได้โดยรับคู่อิเล็กตรอน



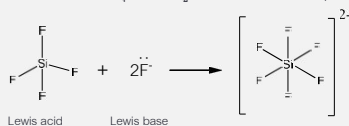
(3) โมเลกุลหรือไอออนที่มี e⁻ ครบ 8 สามารถจัดเรียง valence ใหม่และรับคู่อิเล็กตรอนได้



18

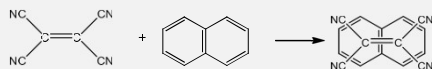
นิยามกรด-เบส

(4) โมเลกุลหรือไอออนที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอน เนื่องจากอะตอมกลางมี d-orbital ที่ว่าง เช่น สารประกอบเฮไลด์ของธาตุหนัก หมู่ p-block เช่น SiX₄, AsX₃ และ PX₅ (X = halogen)



(5) โมเลกุลที่สามารถใช้ antibonding molecular orbital ที่ว่างรับคู่อิเล็กตรอนได้

เช่น tetracyanoethene (TCNE)



ใช้ π* antibonding orbital รับคู่อิเล็กตรอน

19

นิยามกรด-เบส

• ความแรงของ Lewis acid ที่เป็นไอออนบวกจะเพิ่มขึ้น เมื่อ

- ประจุบวกเพิ่มขึ้น
- รัศมีไอออนลดลง

ในคาบเดียวกัน ขนาดใหญ่ → เล็ก ในหมู่เดียวกัน ขนาดเล็ก → ใหญ่
ความแรงของกรด น้อย → มาก ความแรงของกรด มาก → น้อย

Lewis bases ได้แก่

- (1) ไอออนลบทั้งหมด (ความหนาแน่นประจุลบไอออนลบยิ่งมาก ยิ่งเป็นเบสที่แรง)
- (2) โมเลกุลที่มีคู่อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ใช้ร่วมกับอะตอมอื่น เช่น H₂O, alcohol, ether
- (3) สารประกอบ alkene, alkyne ซึ่งเกิดพันธะ coordinate covalent กับไอออนโลหะทรานสิชัน

20

นิยามกรด-เบส

ประโยชน์ของนิยามกรด-เบสของ Lewis

- ใช้ได้กับปฏิกิริยาที่ไม่มี H^+ เกี่ยวข้อง (กว้างขวางกว่า Bronsted-Lowry)
- สามารถอธิบายสมบัติเบสของโลหะออกไซด์ และสมบัติกรดของโลหะออกไซด์
- สามารถอธิบายปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส หรือที่อุณหภูมิสูงได้
- สามารถอธิบายกรด-เบสออกไซด์ในสถานะหลอมเหลว

• ข้อจำกัด

- ความแรงของ Lewis acid-base ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา ไม่สามารถจัดความแรงของกรด-เบสเป็นลำดับที่แน่นอนได้

21

นิยามกรด-เบส

5. บทนิยามระบบตัวทำละลาย (Solvent system definition, Cady & Eelsey, 1928)

กรด คือ ตัวถูกละลายที่แตกตัวโดยตรงหรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายแล้วเพิ่มปริมาณของไอออนบวกของตัวทำละลาย

เบส คือ ตัวถูกละลายที่แตกตัวโดยตรงหรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายแล้วเพิ่มปริมาณของไอออนลบของตัวทำละลาย

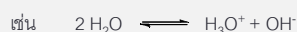
เช่น ตัวทำละลาย AB แตกตัวได้เอง เกิดเป็น A^+ และ B^-

ไอออนหรือโมเลกุลที่ทำให้ $[A^+]$ เพิ่มขึ้น จะมีความเป็นกรด

ไอออนหรือโมเลกุลที่ทำให้ $[B^-]$ เพิ่มขึ้น จะมีความเป็นเบส

22

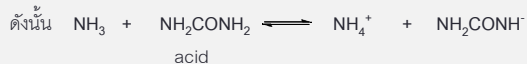
- นิยามนี้ใช้ได้กับตัวทำละลายที่มีหรือไม่มีอะตอม H ก็ได้



ตัวถูกละลายใดที่ละลายแล้วทำให้ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ เพิ่มขึ้น ถือว่าเป็น กรด

ตัวถูกละลายใดที่ละลายแล้วทำให้ $[\text{OH}^-]$ เพิ่มขึ้น ถือว่าเป็น เบส

ตัวอย่างของตัวทำละลายอื่น เช่น



ยูเรียละลายในแอมโมเนียแล้วทำหน้าที่เป็นกรด \rightarrow เพิ่มปริมาณ NH_4^+ ของตัวทำละลาย

23

Hard and soft acids and bases

Hard and soft acids and bases

1. Soft and hard bases

- **Soft Lewis base** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งมีขนาดใหญ่ ถูกทำให้เกิดขั้วได้ง่าย

มีประจุลบต่ำหรือมีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอน e^- ที่มี EN ต่ำ (H, C, S) เช่น I^- , H^- , R^- , R_2S , RSH , RS^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6

- **Hard Lewis base** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งมีขนาดเล็ก เหนียวทำให้เกิดขั้วได้ยาก

มีประจุลบสูง หรือมีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอน e^- ที่มี EN สูง (N, F, O) เช่น F^- , Cl^- , H_2O , OH^- , O^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4

- **Borderline base** = มีสมบัติอยู่กึ่งกลางระหว่าง hard และ soft base เช่น $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2

24

Hard and soft acids and bases

ในหมู่เดียวกัน, ความแรงของ Lewis base ลดลง เมื่อขนาดอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนใหญ่ขึ้น

เช่น halide ions

ความแรงของ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

นั่นคือ F^- เป็น hard Lewis base มากที่สุด

I^- เป็น soft Lewis base มากที่สุด

25

Hard and soft acids and bases

2. Soft and hard acids

- **Soft Lewis acid** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอนทำให้เกิดพันธะได้ง่าย ได้แก่ ไอออนที่มีขนาดใหญ่ มีประจุบวกต่ำหรือเป็นศูนย์

เช่น Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{2+} , BH_3 , $GaCl_3$, $InCl_3$, I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2

- **Hard Lewis acid** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอนทำให้พันธะได้ยาก ไอออนพวกนี้มีขนาดเล็ก มีประจุบวกสูง และมีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบ inert gas

เช่น H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , BF_3 , SO_3 , Cr^{6+} , CO_2 , I^{5+} , I^{7+}

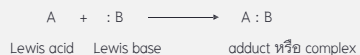
- **Borderline acid** = มีสมบัติอยู่กึ่งกลางระหว่าง hard และ soft acid

เช่น Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Rh^{3+} , SO_2 , NO^+ , GaH_3

26

Hard and soft acids and bases

3. หลักการ Hard and Soft acids & bases และความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน



- หลักการเสนอโดย Pearson (1963) มีประโยชน์ในการทำนายความเสถียรของ complex A : B

Complex A : B **จะเสถียรมากที่สุด** เมื่อ A และ B เป็น **soft ทั้งคู่** หรือ **hard ทั้งคู่**

และไม่เสถียรที่สุด เมื่อ สารตัวหนึ่งเป็น hard ที่สุด และอีกตัวหนึ่งเป็น soft ที่สุด

กรดที่เป็น hard จะชอบจับกับ base ที่เป็น hard
กรดที่เป็น soft จะชอบจับกับเบสที่เป็น soft } ได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรมากขึ้น

27

Hard and soft acids and bases

4. การประยุกต์ บอกเสถียรภาพของสารและทำนายทิศทางปฏิกิริยา

(1) AgI_2^- เสถียร

แต่ AgF_2^- ไม่เสถียร

เนื่องจาก Ag^+ เป็น soft acid

F^- เป็น hard base

I^- เป็น soft base

soft acid + soft base \rightarrow เสถียร

soft acid + hard base \rightarrow ไม่เสถียร

(2) CoF_6^{3-} เสถียร

แต่ CoI_6^{3-} ไม่เสถียร

เนื่องจาก Co^{3+} เป็น hard acid

F^- เป็น hard base

I^- เป็น soft base

hard acid + hard base \rightarrow เสถียร

hard acid + soft base \rightarrow ไม่เสถียร

28

Hard and soft acids and bases

(2) HgS (soft acid + soft base) เสถียรกว่า Hg(OH)₂ (soft acid + hard base)

ดังนั้น ถ้าเปรียบเทียบสมบัติการละลาย

HgS จะไม่ละลายในสารละลายกรด ในขณะที่ Hg(OH)₂ ละลายได้

(3) การเกิดดินแร่โลหะบางชนิดในธรรมชาติ

- เช่น Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ → hard acids มักเกิดในรูปของ MgCO₃, CaCO₃, Al₂O₃

เนื่องจาก CO₃²⁻ และ O²⁻ → hard bases

แต่ ไม่พบในรูปของ MgS, CaS, Al₂S₃ เนื่องจาก S²⁻ เป็น soft base

- ส่วน Cu⁺, Ag⁺, Hg²⁺ → soft acid มักพบในธรรมชาติในรูปของ Cu₂S, Ag₂S, HgS

- Borderline acid เช่น Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ → สามารถพบได้ทั้งในรูปของคาร์บอเนตและซัลไฟด์

- พันธะที่เกิดระหว่าง hard acid + hard base → ionic bond เช่น Mg(OH)₂

พันธะที่เกิดระหว่าง soft acid + soft base → covalent bond เช่น HgI₂

29

Hard and soft acids and bases

(4) ความเป็นพิษของไอออนโลหะบางชนิด

- เช่น Cd, Hg, In, Tl, Pb, As, Se, Te → softacid

- เอนไซม์บางชนิด → Zn²⁺-SH (หมู่ thiol ของกรดอะมิโน เช่น cysteine)

- soft acid จะไปเกิดพันธะกับ S ในหมู่ thiol (soft base) ได้ดีกว่า Zn²⁺ → enzyme นั้นทำงานผิดปกติ

30