

2526
152306
15

การหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์บางชนิดโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก

ปริญญานิพนธ์

ของ

23 ต.ค. 2526

ประยูร คำรงรักษ์
สำนักหอสมุดกลาง มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
สุขุมวิท 23 พระโขนง กรุงเทพฯ 11 โทร. 3921575, 3915058

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประธานนิคม

เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตร

ปริญญามหาบัณฑิต

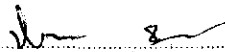
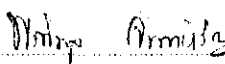
พฤษภาคม 2526

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

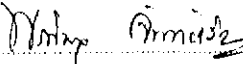
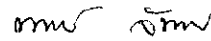
152306

คณะกรรมการที่ปรึกษาประจำตัวนิสิตและคณะกรรมการสอบได้พิจารณาปัญหานี้พจน
ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาการศึกษาหาบัณฑิต
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒได้

คณะกรรมการที่ปรึกษา

 ประธาน
 กรรมการ

คณะกรรมการสอบ

 ประธาน
 กรรมการ
 กรรมการ

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลือและแนะนำอย่างดียิ่งจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพัฒน์ วิไลรัตน์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ประธานกรรมการที่ปรึกษา อาจารย์พรพิมล จันทิทธิฐ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร กรรมการ และอาจารย์ พงษ์จันทร์ จันทยศ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร อาจารย์ทั้งสามท่านนี้ได้กรุณาให้คำแนะนำและปรึกษาในด้านการค้นคว้าทดลอง และได้กรุณาตรวจแก้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ คุณแม่ อา น้า และพี่ ๆ ทุกคน ที่สนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คุณวิรุทธิ์ ฉายารักษ์ คุณสัจจา ศรีเจริญ คุณสุรัตน์ จินตสกุล คุณมยุรนา นวลละออง คุณโกมล นวลนง คุณวิสุทธิ สิริธิการ คุณอภิรักษ์ สาริกา คุณณัฏฐ์ แสงอรุณ คุณประทุม เกื้อกูล คุณมนตรี จิตตะเสโน และเพื่อน ๆ ทุกคนที่เป็นกำลังใจ และให้ความช่วยเหลือในการทำปริญญานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงมาด้วยดี

ประยูร คำรงรักษ์

สารบัญ

บทที่

หน้า

1	บทนำ	1
	ภูมิหลัง	1
	จุดมุ่งหมายของการศึกษาค้นคว้า	4
	ความสำคัญของการศึกษาค้นคว้า	5
2	เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย	6
	สมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด	6
	การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ในประเทศไทย	10
	การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ในต่างประเทศ	11
	ทฤษฎีเบรินสเทด - เลาวรี	16
3	วิธีดำเนินการทดลอง	35
	สารตัวอย่าง	35
	อุปกรณ์และสารเคมี	35
	เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	36
	วิธีดำเนินการทดลอง	37
4	ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ข้อมูล	47
	ศึกษาการละลายของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด	47
	ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ค่า Absorbance อยู่ใน ช่วง 0.30 - 0.80	48
	ศึกษาสเปกตรัมของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด	49
	วิเคราะห์หาค่า pK_a ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด อย่างคร่าว ๆ	57
	วิเคราะห์หาค่า pK_a ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด ที่ถูกต้อง	71

5 สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	88
สรุปผลการศึกษาค้นคว้า	91
อภิปรายผลการศึกษาค้นคว้า	92
ข้อเสนอแนะ	102
บรรณานุกรม	103
ภาคผนวก	107

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 แสดงค่า pK_a ของอะนิลีนกับอนุพันธ์ และฟีนอลและอนุพันธ์	14
2 แสดงการใช้ตัวทำละลายสำหรับสารละลายตัวอย่างแต่ละชนิด ที่มีปริมาตร สุดท้าย 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร	47
3 แสดงความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ความ Absorbance อยู่ในช่วง 0.30 - 0.80	48
4 แสดงค่าความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุดของสารตัวอย่าง ..	49
5 แสดงความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง	57
6 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย Sunset Yellow FCF เข้มข้น 4.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่มีความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	58
7 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole เข้มข้น 4.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่มีความยาวคลื่น 385 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	59
8 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid เข้มข้น 4.0×10^{-5} โมลต่อ ลูกบาศก์เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 370 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศา- เซลเซียส	60
9 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid เข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์ เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 309 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศา- เซลเซียส	61

- 10 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 5, 5 -
Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione เข้มข้น 2.0×10^{-5}
โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 262 นาโนเมตร อุณหภูมิ
25 องศาเซลเซียส 62
- 11 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย Cyclohexan -
- 1, 3 - dione เข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร
ที่ความยาวคลื่น 282 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส 63
- 12 แสดงค่า pK_a ของสารตัวอย่างแต่ละชนิดอย่างคร่าว ๆ 70
- 13 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 10.80 ไปทางค่ามากและ
ค่าน้อยทีละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ
Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย
Sunset Yellow FCF 71
- 14 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 5.05 และ 8.05
ไปทางค่ามากและค่าน้อย ทีละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance
ของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย
2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 -
piperazyl) benzimidazole 72
- 15 แสดงค่า Absorbance ที่ pH อยู่ในช่วง pK_{a1} เป็นช่วง pH ที่
Absorbance - pH Curve ขึ้น และค่า Absorbance ที่ pH ห่าง
จาก pH 7.35 ไปทางค่ามาก และทางค่าน้อย ทีละ 0.10 หน่วย pH
และค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated
form ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic
acid 73

16	แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 2.42 และ 9.85 ไปทางค่ามากและทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	74
17	แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 5.25 ไปทางค่ามาก และทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	75
18	แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 5.31 ไปทางค่ามาก และทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย Cyclohexan - 1, 3 - dione	76
19	แสดงการคำนวณค่า pK_a ของสาร : Sunset Yellow FCF	76
20	แสดงการคำนวณค่า pK_{a1} และ pK_{a2} ของสาร : 2 - (4 - Chlostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	78
21	แสดงการคำนวณค่า pK_{a1} ของสาร : 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	80
22	แสดงการคำนวณค่า pK_{a2} ของสาร : 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	82
23	แสดงการคำนวณค่า pK_{a1} และ pK_{a2} ของสาร : 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	83

24	แสดงการคำนวณค่า pK_a ของสาร : 5, 5 - Dimethyl- cyclohexan - 1, 3 - dione	85
25	แสดงการคำนวณค่า pK_a ของสาร : Cyclohexan - 1, 3 - dione	86
26	แสดงค่า pK_a ของสารตัวอย่างแต่ละชนิดที่ถูกทดลอง ที่อุณหภูมิ 25 องศา- เซลเซียส	87
27	แสดงค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด	91

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ

หน้า

1	แสดงสเปกตรัมของ Sunset Yellow FCF; ——— ใน 0.10M HCl — — — ใน 0.10M KOH	51
2	แสดงสเปกตรัมของ 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benimidazole; ——— ใน 0.10M HCl — — — ใน 0.10M KOH	52
3	แสดงสเปกตรัมของ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid; ——— ใน 0.10 M HCl — — — ใน 0.10M KOH	53
4	แสดงสเปกตรัมของ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid; ———— ใน 0.10M HCl — — — ใน 0.10M KOH	54
5	แสดงสเปกตรัมของ 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione; ———— ใน 0.10M HCl — — — ใน 0.10M KOH	55
6	แสดงสเปกตรัมของ Cyclohexan - 1, 3 - dione; ——— ใน 0.10M HCl — — — ใน 0.10M KOH	56
7	แสดง Absorbance - pH Curve ของ Sunset Yellow FCF	64
8	แสดง Absorbance - pH Curve ของ 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	65
9	แสดง Absorbance - pH Curve ของ 2 - Hydroxy - 3 , 5 - dinitrobenzoic acid	66
10	แสดง Absorbance - pH Curve ของ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	67

11	แสดง Absorbance - pH Curve ของ 5, 5 - Dimethyl- cyclohexan - 1, 3 - dione	68
12	แสดง Absorbance - pH Curve ของ Cyclohexan - 1, 3 - dione	69
13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง A_{obs} กับ $\frac{A_L - A_{obs}}{[H^+]}$ ของ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	81

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

สารประกอบทุกชนิด มีสมบัติเฉพาะตัว ซึ่งแตกต่างกันแล้วแต่ชนิดของสารประกอบนั้น ๆ สมบัติเหล่านี้ ได้แก่

1. สมบัติทางเคมี (Chemical Properties)

2. สมบัติทางกายภาพ (Physical Properties)

1. สมบัติทางเคมี เป็นสมบัติที่ทราบได้จากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบนั้น ๆ กับสารประกอบชนิดอื่น ๆ ทำให้เกิดสารประกอบชนิดใหม่ที่มีองค์ประกอบทางเคมีต่างจากสารประกอบตั้งต้นเดิม

2. สมบัติทางกายภาพ เป็นสมบัติที่สามารถสังเกตได้ ไม่ต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมี
ได้แก่

2.1 สี

2.2 กลิ่น

2.3 รส

2.4 สถานะที่อุณหภูมิปกติ

2.5 น้ำหนักโมเลกุล

2.6 การนำไฟฟ้า

2.7 จุดเดือด

2.8 จุดหลอมเหลว

2.9 ความหนืด

2.10 การละลาย

2.11 ค่าคงที่ของการแตกตัว (Dissociation Constant หรือ

Ionization Constant) เป็นต้น

สารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น หรือสกัดได้จากธรรมชาติ จำเป็นต้องศึกษาสมบัติเหล่านี้ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านการแพทย์ อุตสาหกรรม เกษตรกรรม การศึกษาค้นคว้าวิจัย ฯลฯ

งานวิจัยครั้งนี้ จะศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์บางชนิด ค่านี้มีความสัมพันธ์กับค่าคงที่ของการแตกตัว ซึ่งค่าคงที่ของการแตกตัวเป็นสมบัติทางกายภาพอย่างหนึ่งของสารประกอบทั้งกล่าวแล้ว อัลเบิร์ต (Albort. 1971 : 17) ได้ให้ความหมายค่าคงที่ของการแตกตัวว่า เป็นค่าที่ใช้บอกความแรง (Strength) ของกรดและเบส สัญลักษณ์ที่ใช้แทนค่าคงที่ของการแตกตัวสำหรับสารประกอบที่เป็นกรด ใช้ K_a ส่วนสารประกอบที่เป็นเบส ใช้ K_b (ประเสริฐ ศรีไพโรจน์ 2519 : 225) แต่ในที่นี้ สารประกอบที่เป็นเบสจะใช้ค่าคงที่ของการแตกตัวเป็น K_a ด้วย โดยพิจารณาสารประกอบที่เป็นเบสจากคู่กรด (Conjugate acid) ของเบส ซึ่งคู่กรดนี้จะแสดงความเป็นกรด ตามทฤษฎีเบรินสเทด - เลาวรี (Bronsted - Lawry Theory)

โดยปกติค่า K_a ที่หาได้มีค่าน้อย จึงแสดงค่า K_a ในเทอมของ Negative logarithms ของ K_a เรียกว่า pK_a ดังสมการ

$$pK_a = -\log K_a$$

ประโยชน์ของค่า pK_a

1. ใช้ในการสังเคราะห์สาร เพื่อให้ได้ผลผลิตมากที่สุด
2. ใช้ในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบอินทรีย์ที่ทราบค่า pK_a กับอออนของโลหะ
3. ใช้ในการเปรียบเทียบความแรงของกรดและเบส
4. ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอินทรีย์ที่ทราบค่า pK_a กับกรดคีนอกซีโรโบนิวคลีอิก (Deoxyribonucleic acid) โดยเฉพาะสารประกอบที่ใช้เป็นยา

สารประกอบอินทรีย์ที่สนใจจะศึกษาเพื่อหาค่า pK_a มีดังนี้

1. Sunset Yellow FCF เป็นสีสังเคราะห์ที่ใช้เป็นสีผสมอาหารที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับอออนของโลหะได้ ดังนั้นในการศึกษาจลนศาสตร์

ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จำเป็นต้องทราบค่า pK_a เพื่อต้องการหาสภาวะที่เหมาะสมในการศึกษาปฏิกิริยาต่อไป

2. 2-(4-Chlorostyrenyl) - 6 - (1-methyl-4-piperazyl) benzimidazole เป็นยาต่อต้านเชื้อไข้มาลาเรียชนิดใหม่ จากการใช้น้ำ 10^{-5} โมล คอลูกบาทกเคซิเมตร สามารถฆ่าเชื้อไข้มาลาเรียในเม็ดเลือดแดงได้ และพบว่า ยานี้ สามารถจับกับ ฮีมิน (Hemin) และกรดคลอโรโพรไบนิวคลีอิก เชื่อว่า โมเลกุลทั้งสองชนิดนี้เป็นแหล่งที่ตัวยาจับและทำหน้าที่ของยาต่อต้านเชื้อไข้มาลาเรีย (ศิริวรรณ ศรีสุข ประพิน วิไลรัตน์ และภิญโญ พานิชพันธ์ 2525 : 1) ซึ่งจำเป็นต้องศึกษาค่า pK_a เพื่อจะจัดทราบว่า Protonated form หรือ Deprotonated form ของยาชนิดนี้ที่เข้าจับกับกรดคลอโรโพรไบนิวคลีอิก เพื่อเป็นประโยชน์ทางการแพทย์ต่อไป

3. 2-Hydroxy-3, 5-dinitrobenzoic acid

4. 2-Hydroxy-5-nitrobenzoic acid

สารประกอบชนิดที่ 3 และสารประกอบชนิดที่ 4 มีสูตรโครงสร้างคล้ายคลึงกัน ต่างกันที่จำนวนหมู่ไนโตร (Nitro group) ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากวงแหวนเบนซีน (Benzene Ring) ด้วย รีโซแนนซ์ เอฟเฟค (Resonance effect) และ อินดักทีฟ เอฟเฟค (Inductive effect) จำเป็นต้องการหาค่า pK_a เพื่อจะทำให้ทราบว่า สารประกอบชนิดใดมีความแรงของการเป็นกรดมากกว่ากันและมากเท่าไร

5. 5, 5-Dimethylcyclohexan-1, 3-dione

6. Cyclohexan-1, 3-dione

สารประกอบชนิดที่ 5 และสารประกอบชนิดที่ 6 ก็มีสูตรโครงสร้างคล้ายคลึงกัน ต่างกันที่สารประกอบชนิดที่ 5 มีหมู่เมทิล (methyl group) ทรงตำแหน่งที่ 5 สองหมู่ ส่วนสารประกอบชนิดที่ 6 ไม่มี หมู่เมทิลนี้เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนด้วยอินดักทีฟ เอฟเฟคได้ จำเป็นต้องการหาค่า pK_a เพื่อจะทำให้ทราบว่าสารประกอบชนิดใดมีความแรงของการเป็นกรดมากกว่ากัน และมากเท่าไร

การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบ สามารถทำได้โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก วิธีคอนดักทิเมตริก (Conductimetric Method) และวิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric Method) เป็นต้น และสามารถหาได้ทั้งในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous Solution) และในสารละลายที่ตัวทำละลายไม่ใช่ น้ำ (Non - aqueous Solution) แต่การศึกษาเพื่อค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ ในครั้งนี้ จะใช้วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก เพราะวิธีนี้มีข้อดีคือ

1. ศึกษาสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 2 จนถึงสารละลายที่มี pH มากกว่า 11 ได้ (Albert. 1973 : 44)
2. สามารถหาค่า pK_a ของสารประกอบที่มีค่า pK_a หลายค่าได้
3. สามารถศึกษาได้ทั้งสารละลายที่มีสี และสารละลายที่ไม่มีสี
4. ในการศึกษาใช้สารละลายจำนวนน้อยมาก ใช้ความเข้มข้นน้อยกว่า 0.01 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
5. เป็นวิธีที่ให้ความถูกต้องแม่นยำ

จุดมุ่งหมายของการศึกษาค้นคว้า

การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้มีวัตถุประสงค์

1. เพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ 6 ชนิด ดังนี้

1.1 Sunset Yellow FCF

1.2 2-(4-Chlorostyrenyl) - 6 - (1-methyl-4-piperazyl)

benzimidazole

1.3 2-Hydroxy-3, 5-dinitrobenzoic acid

1.4 2-Hydroxy-5-nitrobenzoic acid

1.5 5, 5-Dimethylcyclohexan-1, 3-dione

1.6 Cyclohexan-1, 3-dione

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก ที่อุณหภูมิ
25 องศาเซลเซียส

2. เพื่อเปรียบเทียบค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโครงสร้าง
คล้ายกัน

ความสำคัญของการศึกษาค้นคว้า

จากการศึกษาในครั้งนี้ทำให้ทราบค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

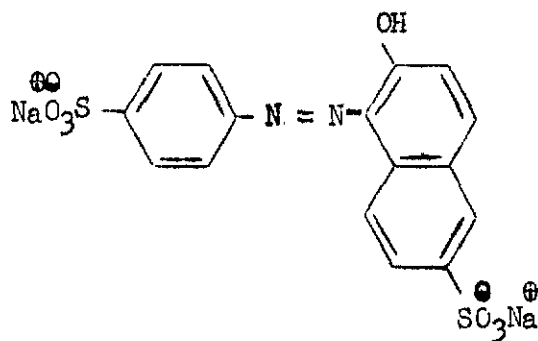
สมบัติต่าง ๆ ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด มีดังนี้

1. Sunset Yellow FCF เป็นสีผสมอาหาร มีชื่อ FD & C ว่า FD & C Yellow No. 6 ชื่อทางเคมีว่า Disodiumsalt of 1 - (p - Sulphophenylazo) 2 - naphthol - 6 - Sulphonic acid ใช้ผสมในอาหาร เครื่องดื่ม ยา และเครื่องสำอาง มีเลขดัชนีสีฉบับ ค.ศ. 1956 เป็น 15985 (ไซติ รัตนวิไล 2520 : 89) พบในเครื่องสำอางประเภทน้ำอัดลม เช่น โบลี๊ว แพนต้า กรีนสโตน มีปริมาณ 7.54 - 13.72 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (สุนทรี ธรรมากรกุล 2522 : V) สมบัติที่ศึกษาแล้วมีดังนี้

1.1 น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 452

1.2 สูตรโมเลกุล $C_{16}H_{10}N_2O_2S_2Na_2$

1.3 สูตรโครงสร้าง



(Edward Gurr. 1971 : 253)

1.4 ผลึกสีแดง (National Reserch Council U.S. Committee on Food Protection. 1971 : 38)

1.5 ความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด ($\lambda_{\max}$) ที่ 482 นาโนเมตร ในสารละลายกรด และที่ 448 นาโนเมตร ในสารละลายเบส (The Association of Public Analyst. 1960 : 1.2)

1.6 ค่า pK_{a1} เท่ากับ 5.20 (สุนทรี ธรรมมากรกุล 2522 : V)

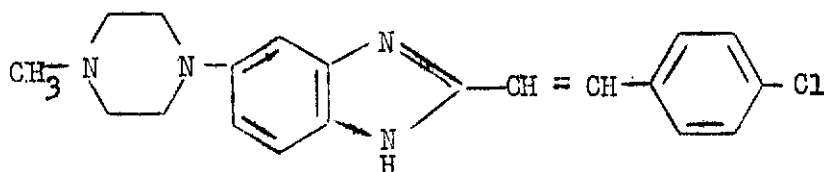
1.7 ละลายได้ดีในน้ำ เอทิลีนไกลคอล อะซิโตน กลีเซอรอล เบนซิลแอลกอฮอล์ และเอทานอล 25 เปอร์เซ็นต์ ละลายได้เล็กน้อยในเมทิลอะซิเทท เมทิลเบนโซเอท ไพริดีน น้ำมันโอลีฟ และเอทานอล 95 เปอร์เซ็นต์ และไม่ละลายในไซลีน คลอโรฟอร์ม เติรอลีน และไดออกเซน (Edward Gurr. 1971. : 253)

2. 2-(4-Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl-4-piperazyl) benzimidazole เป็นยาต่อต้านเชื้อมาลาเรียชนิดใหม่ สมบัติที่ศึกษาแล้ว ดังนี้

2.1 น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 351.87

2.2 สูตรโมเลกุล $C_{20}H_{20}N_4Cl$

2.3 สูตรโครงสร้าง



2.4 เป็นของแข็ง ผลึกสีเหลือง

2.5 สามารถทำปฏิกิริยากับฮีมิน และกรดคลอริกไฮโดรโบนิวคลีอิก

2.6 ละลายน้ำได้เล็กน้อย ละลายได้ดีในแอลกอฮอล์

2.7 สรรพคุณของยา จากการทดลองพบว่า สามารถต่อต้านเชื้อ

มาลาเรียชนิด Plasmodium berghei ในหนู และเชื้อไข้มาลาเรียชนิด Plasmodium falciparum ในหลอดทดลองได้ (ศิริวรรณ ศรีสุข ประพนธ์ วิไลรักษ์ และภิญโญ พานิชพันธ์ 2522 : 1)

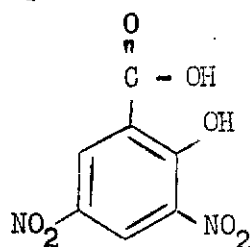
มีดังนี้

3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid สมบัติที่ศึกษาแล้ว

3.1 น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 228.12

3.2 สูตรโมเลกุล $C_7H_4N_2O_7$

3.3 สูตรโครงสร้าง



3.4 ผลึกสีเหลือง

3.5 เป็นผลึกรูปเข็ม หรือเกล็ด

3.6 ความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุดที่ความยาวคลื่นมากกว่า 450 นาโนเมตร

3.7 จุดหลอมเหลวเท่ากับ 182 องศาเซลเซียส (ปราศจากน้ำ) และเท่ากับ 172 องศาเซลเซียส (มีน้ำ)

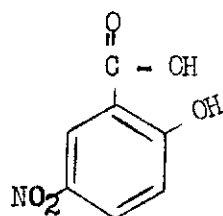
3.8 ละลายได้ในน้ำ อัลกอฮอล์ อีเทอร์ และเบนซีน (Weast. 1972 : C - 184)

4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid สมบัติที่ศึกษาแล้วมีดังนี้

4.1 น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 183.12

4.2 สูตรโมเลกุล $C_7H_5NO_5$

4.3 สูตรโครงสร้าง



4.4 เป็นผลึกรูปเข็ม

4.5 จุดหลอมเหลว 229 - 230 องศาเซลเซียส

4.6 ความหนาแน่น 1.650 กรัม ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

4.7 การละลาย ละลายได้เล็กน้อยในน้ำ แต่ละลายได้ดีในอัลกอฮอล์

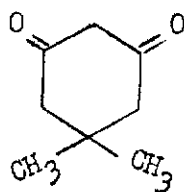
อีเทอร์ อะซีโตน เบนซีน และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ (Weast. 1972 : C - 188)

5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione สมบัติที่ศึกษาแล้วมีดังนี้

5.1 น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 140.19

5.2 สูตรโมเลกุล $C_8H_{12}O_2$

5.3 สูตรโครงสร้าง



5.4 ผลึกมีสีเหลือง

5.5 ผลึกรูปเข็ม ถ้าตกผลึกจากน้ำและสารละลายอะซีโตน และรูป

โมโนคลีนิกกับปริซึม ถ้าตกผลึกจากอัลกอฮอล์และอีเทอร์

5.6 ความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสง ได้มากที่สุดที่ 257 นาโนเมตร

5.7 จุกหลอมเหลวหาไม่ได้ เพราะสารชนิดนี้สลายตัวเมื่อถูกความร้อน

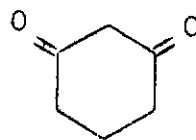
5.8 ละลายได้เล็กน้อยในน้ำร้อน อีเทอร์ บีโตร์ เลียมอีเทอร์
ละลายได้ในอะซีโตน การบ่อนเคาะคลอไรด์ และละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม
กรอะซีติก (Weast. 1972 : C - 257)

6. Cyclohexan - 1, 3 - dione สมบัติที่ศึกษามีดังนี้

6.1 น้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 112.14

6.2 สูตรโมเลกุล เท่ากับ $C_6H_8O_2$

6.3 สูตรโครงสร้าง



6.4 ผลึกเป็นรูปปริซึม

6.5 ความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด ที่ 253
นาโนเมตร และที่ 282 นาโนเมตร

6.6 จุกหลอมเหลว เท่ากับ 105 - 106 องศาเซลเซียส

6.7 ความหนาแน่น เท่ากับ 1.0869 กรัม ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

6.8 คำนวณหักเหแสง เท่ากับ 1.4576

6.9 ละลายได้เล็กน้อยในอีเทอร์ เบนซีน และละลายได้ในน้ำ
อัลกอฮอล์ อะซีโตน และคลอโรฟอร์ม (Weast. 1972 : C - 257)

การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ในประเทศไทย

บุวดี เชี่ยววัฒนา และนิภา บุรณะ (บุวดี เชี่ยววัฒนา และนิภา บุรณะ
2524 : 685 - 689) ได้ศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารที่สกัดได้จากคอกอัญชัน
โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของค่า Absorbance
ที่ 480 นาโนเมตร และ 600 นาโนเมตร กับ pH ปรากฏว่า สารที่มีสีของคอกอัญชัน

มีค่า pK_a เท่ากับ 4.78 และ 8.50 การที่ค่า pK_a สองค่า เพราะมีการเปลี่ยนสีเป็น 2 ช่วง คือ จากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน และจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง

การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ในต่างประเทศ

โรบินสัน และเคียง (R.A. Robinson and A.K. Kiang. 1955 : 1398 - 1402) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของ วานิลลิน (Vanillin) และ ไอโซเมอร์ ต่าง ๆ ของ วานิลลิน โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก พบว่า วานิลลิน ให้แถบขอบชั้นสเปกตรัมที่แตกต่างกันมากที่สุดในการละลายกรดและสารละลายเบสที่ความยาวคลื่น 352 มิลลิไมครอน ส่วนไอโซวานิลลิน (Isovanillin) พบว่า มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สองความยาวคลื่น คือที่ 249 มิลลิไมครอน และที่ 360 มิลลิไมครอน แอโธ - วานิลลิน (o - Vanillin) ให้แถบขอบชั้นสเปกตรัมในการละลายกรด และสารละลายเบส ไม่แตกต่างกัน ค่าคงที่ของการแตกตัวที่หาได้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ดังนี้ วานิลลิน ไอโซวานิลลิน และ แอโธ - วานิลลิน มีค่า pK_a เท่ากับ 7.39, 8.89 และ 7.91 ตามลำดับ

บอคเคต และปารีส (Georges Bocquet and Rene A. Paris. 1957 : 11821d) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของ 2-ฟีนิล-8-ควิโนลีนอล (2-phenyl-8-quinolinol) ศึกษาในการละลายอัลกอฮอล์เจือจาง โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก และโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก วัดในช่วงแสงเหนือม่วง (Ultraviolet) พบว่า สารละลายอัลกอฮอล์ มีผลต่อค่า pK_a ซึ่งเป็นเหตุให้มีการแตกตัวน้อยลง

ลัมมี (Paavo O. Lamme. 1960 : 5217) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวขั้นที่หนึ่งของกรด 2-ไพริดีน คาร์บอกซิลิก (2-Pyridine carboxylic acid) และกรด 8-ควิโนลีน คาร์บอกซิลิก (8-Quinoline carboxylic acid) โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก พบว่า กรด 2-ไพริดีน คาร์บอกซิลิก มีค่า pK_{a1} เท่ากับ 0.78 และ 8-ควิโนลีน คาร์บอกซิลิก มีค่า pK_{a1} เท่ากับ 1.28 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

มาคิตี (Osma Makitie. 1961 : 10032) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวขั้นที่สามของ 2, 6-ไดซัลโฟ-1, 2-แนพทาควิโนน-1-มอนอกซิม (2, 6-Disulfo -1, 2-naphthaquinone -1-monoxime) ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก ได้ค่า pK_{a_3} เท่ากับ 7.51 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

อีฟส์ และมาร์สเดน (D.J.G. Ives and P.D. Marsden. 1965 : 649 - 676) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดไดไอโซโพรพิลไซยาโนอะซิติก (Diisopropylcyanoacetic acid) ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เริ่มวัดจากอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส จนถึง 45 องศาเซลเซียส วัดช่วงละ 5 องศาเซลเซียส โดยวิธีคอนดักทิเมตริก เพื่อพิสูจน์ว่า ค่าคงที่ของการแตกตัวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิหรือไม่ พบว่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิกว้าง

อีฟส์ และมอสเลย์ (D.J.G. Ives and P.G.N. Moseley. 1966 : 757 - 761) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดฟิคริก (Picric acid) โดยวิธีคอนดักทิเมตริก ในสารละลายเจือจาง ได้ค่า pK_a เท่ากับ -0.327 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

บูห์รา และแทนดอน (D.C. Bhura and S.G. Tandon. 1970 : 466 - 467) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดเอ็น - แอริลไฮดรอกซามิกที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated N - arylhydroxamic acid) โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก ใน 50 เปอร์เซ็นต์ ของน้ำ-ไดออกเซน โดยปริมาตรที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส พบว่า ค่า pK_a เปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 10.70 - 11.30 การเปลี่ยนแปลงของค่า pK_a นี้ เนื่องมาจากผลของอินดักทีฟเอฟเฟค ของหมู่แทนที่

โรบินสัน และบิกส์ (R.A. Robinson and A.I. Biggs. 1957 : 128 - 134) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของสารประกอบคอปเปอร์ไนในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ได้ผลการทดลอง ดังนี้

สารประกอบ	pK_a
Benzoic acid	4.20
$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H(I)}$ pK_{a1}	2.45
pK_{a2}	4.85
(I) Methyl-ester	2.46
(I) Ethyl-ester	2.50
(I) Propyl-ester	2.48
(I) Butyl-ester	2.47

โรบินสัน และแอนจ (R.A. Robinson and K.P. Ang. 1959 :

2314 - 2315) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด พารา-ไอโอดobenโซอิก (p - Iodobenzoic acid) ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (ในสารละลายบัฟเฟอร์ ของกรดฟอร์มิก-ฟอร์เมต (Formic acid - Formate) เข้มข้น 1.76×10^{-5} โมลาร์ โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่าการดูดกลืนแสงเหนือม่วงของโมเลกุลของกรด และอีออนลบ แตกต่างกันอย่างมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 270 มิลลิไมครอน และค่า pK_a ของกรดพารา-ไอโอดobenโซอิก เท่ากับ 3.927 ± 0.01

บิกส์ และโรบินสัน (A.I. Biggs and R.A. Robinson. 1961 :

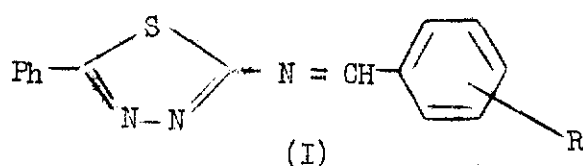
388 - 393) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของอะนิลีน (Aniline) กับอนุพันธ์ และฟีนอล (Phenol) กับอนุพันธ์ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังนี้

ตาราง 1 แสดงค่า pK_a ของอะนีนกับอนุพันธ์และฟีนอลกับอนุพันธ์

สารประกอบ	pK_a	สารประกอบ	pK_a
Aniline (PhNH_2)	4.60	Phenol	10.00
<i>o</i> -Fluoroaniline	3.20	<i>o</i> -Fluorophenol	8.70
<i>m</i> -Fluoroaniline	3.59	<i>m</i> -Fluorophenol	9.21
<i>p</i> -Fluoroaniline	4.65	<i>p</i> -Fluorophenol	9.91
<i>o</i> -Chloroaniline	2.65	<i>o</i> -Chlorophenol	8.53
<i>m</i> -Chloroaniline	3.52	<i>m</i> -Chlorophenol	9.13
<i>p</i> -Chloroaniline	3.98	<i>p</i> -Chlorophenol	9.42
<i>o</i> -Bromoaniline	2.53	<i>o</i> -Bromophenol	8.44
<i>m</i> -Bromoaniline	3.58	<i>m</i> -Bromophenol	9.03
<i>p</i> -Bromoaniline	3.86	<i>p</i> -Bromophenol	9.36
<i>o</i> -Iodoaniline	2.60	<i>o</i> -Iodophenol	8.51
<i>m</i> -Iodoaniline	3.61	<i>m</i> -Iodophenol	9.06
<i>p</i> -Iodoaniline	3.78	<i>p</i> -Iodophenol	9.30
<i>o</i> -Toluidine	4.45	<i>o</i> -Cresol	10.29
<i>m</i> -Toluidine	4.73	<i>m</i> -Cresol	10.09
<i>p</i> -Toluidine	5.08	<i>p</i> -Cresol	10.26
<i>o</i> -Anisidine	4.52	<i>o</i> -Methoxyphenol	9.98
<i>m</i> -Anisidine	4.23	<i>m</i> -Methoxyphenol	9.65
<i>p</i> -Anisidine	5.34	<i>p</i> -Methoxyphenol	10.21
<i>o</i> -Nitroaniline	-0.26	<i>o</i> -Nitrophenol	7.21
<i>m</i> -Nitroaniline	2.46	<i>m</i> -Nitrophenol	8.38
<i>p</i> -Nitroaniline	1.00	<i>p</i> -Nitrophenol	7.15

โคเลนโค มาเฮนแดรน และบันเซล (A. Dolenko, K. Mahendran and Erwin Buncel. 1970 : 1736 - 1742) ได้หาค่า pK_a ของอนุพันธ์ของ ฟีนิล - แนนทิล อะซอกซี (Phenyl - naphthyl azoxy) และอนุพันธ์ของแนนทิล - แนนทิล อะซอกซี (Naphthyl - naphthyl azoxy) รวม 6 ชนิด ในสารละลายกรดซัลฟูริก โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก อภิปรายผลการทดลองนี้ในแง่ของการดีโลคาไลซ์ (Delocalization) ของอิเล็กตรอนและผลของโครงสร้าง (Structural effects) อะซอกซีเบส (Azoxy bases) เหล่านี้มีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากพฤติกรรมของแฮมเมต เบส (Hammett base) เล็กน้อย

มาห์มูด อับเคเลฮามีก และอับเคเลโกด (M.R. Mahamoud, R. Abdel Hamide and F. Abdel Goad. 1980 : 144 - 148) ได้ศึกษาค่าคงที่ของการแตกตัวของอนุพันธ์ของ 2 - อะมิโน - 5 - ฟีนิล - 1, 3, 4 - ไธไดอะโซล (2 - Amino - 5 - phenyl - 1, 3, 4 - Thiadiazole) และไฮอะโรมาติก อัลดีไฮด์ (Aromatic aldehydes) ชนิดต่าง ๆ โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก



บันทึกสเปกตรัมของสารประกอบนี้ (I) โดยที่ $R = H, 4 - Me_2N, 2 - OH, 4 - OH, 4 - CH_3, 4 - MeO$ และ $3, 4 - OCH_2O$ ในสารละลายของตัวทำละลายอินทรีย์บริสุทธิ์ และในสารละลายผสมของตัวทำละลายอินทรีย์ ตัวทำละลายเหล่านี้จะมีโพลาไรตีต่างกัน อภิปรายผลเกี่ยวกับแถบ (Band) ที่เกิดขึ้นและผลของพันธะไฮโดรเจน ส่วนค่าคงที่ของการแตกตัวที่หาได้ อภิปรายผลเกี่ยวกับผลของการแทนที่ของ R

ทฤษฎีเบรินสเตด-เลาว์รี

อัลเบิร์ต (Albert. 1971 : 1) ได้กล่าวถึงทฤษฎีเบรินสเตด-เลาว์รี
ว่าเป็นทฤษฎีที่ให้นิยามกรด และเบส เป็นที่ยอมรับและใช้กันอย่างกว้างขวางในการ
อธิบายการแตกตัวของกรดและเบส ให้นิยามกรดและเบส ดังนี้

กรดเป็นสารที่สามารถแตกตัวให้ไฮโดรเจน ออออน (H^+) หรือโปรตอนได้

เบสเป็นสารที่สามารถรับไฮโดรเจนออออน หรือโปรตอนได้

จากนิยาม กรดและเบส ของทฤษฎีนี้สามารถเขียนการแตกตัวของกรดและเบส
ได้ดังนี้

สำหรับการการแตกตัว แสดงดังสมการ (1)



ค่าคงที่ของการแตกตัว คือ

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ใส่ Negative Logarithms ในสมการ (2) ทั้งสองข้าง จะได้

$$pK_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

เมื่อ $\left[\right]$ แทน ความเข้มข้น มีหน่วยเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

HL แทน Protonated form

L^- แทน Deprotonated form

สำหรับเบส การแตกตัว แสดงดังสมการ (4)



ค่าคงที่ของการแตกตัว คือ

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \dots\dots\dots (5)$$

ใส่ Negative logarithms ในสมการ (5) ทั้งสองข้าง จะได้

$$pK_a = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \dots\dots\dots (6)$$

เมื่อ BH^+ เป็น Protonated form
 B เป็น Deprotonated form

จากสมการ (3) และ (6) จะเห็นว่าอัตราส่วนของความเข้มข้นของ Protonated form กับความเข้มข้นของ Deprotonated form มีความสัมพันธ์กับค่า pK_a ที่ pH ต่าง ๆ ดังนั้นในการหาค่าคงที่ของการแตกตัวของสารประกอบโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก จึงอาศัยการดูดกลืนแสงของ Protonated form และ Deprotonated form สารละลายของสารประกอบที่มี pH ต่างกัน ความเข้มข้นของ form เหล่านี้แตกต่างกัน ทำให้การดูดกลืนแสงแตกต่างกันไปด้วย ในการปรับ pH ให้สารละลายมี pH ต่าง ๆ นั้น ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ชนิดที่ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ทำการวิเคราะห์ (Albert. 1971 : 44) ซึ่งสารละลายนี้ไม่มีสีและดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงแสงเหนือม่วงน้อยกว่า 240 นาโนเมตร ลงมา (Perrin. 1974 : 32)

อัตราส่วนของความเข้มข้นของ Protonated form และ Deprotonated form ในสารละลายขึ้นอยู่กับค่า pH เมื่อนำสารละลายไปวัดการดูดกลืนแสง ซึ่งถือว่าเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's Law)

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc \quad \dots\dots\dots (7)$$

A = Absorbance

ϵ = Molar absorbtivity

b = ความหนาของสารละลายหรือความหนาของเซลล์ (cell)

มีหน่วยเป็นเซนติเมตร

c = ความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ถ้าวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด หรือเบส
ที่ pH ต่ำ ๆ ที่ทำให้สารละลายนั้นมีเฉพาะ Protonated form เพราะฉะนั้น
Absorbance ที่สังเกตได้ (A_{obs}) ก็จะเป็น Absorbance ของ Protonated
form เท่านั้น เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{obs} = A_{\text{Protonated form}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{obs} = A_{HL} \quad \dots\dots\dots (9)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{obs} = A_{BH^+} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ถ้าวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด หรือเบส
ที่ pH สูง ๆ ที่ทำให้สารละลายนั้นมีเฉพาะ Deprotonated form เพราะฉะนั้น
Absorbance ที่สังเกตได้ ก็จะเป็น Absorbance ของ Deprotonated form
เท่านั้น เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{obs} = A_{\text{Deprotonated form}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{L}^-} \quad \dots\dots\dots (12)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{B}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

แต่ถ้าวัดการดูดกลืนแสงที่ pH ซึ่งทำให้สารละลายมีทั้ง Protonated form และ Deprotonated form ดังนั้น Absorbance ที่สังเกตได้ก็จะเป็น Absorbance รวมของ Absorbance ของ Protonated form กับ Deprotonated form เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{Protonated form}} + A_{\text{Deprotonated form}} \dots\dots\dots (14)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{\text{obs}} = A'_{\text{HL}} + A'_{\text{L}^-} \quad \dots\dots\dots (15)$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$A_{\text{obs}} = A'_{\text{BH}} + A'_{\text{B}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

จากกฎของเบียร์ Absorbance ของ Protonated form เขียนได้
ดังนี้

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด

$$A_{\text{HL}} = \epsilon_{\text{HL}} b [\text{HL}]_{\text{T}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

เมื่อ $[\text{HL}]_{\text{T}}$ มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส

$$A_{BH^+} = \epsilon_{BH^+} b [BH^+]_T \quad \dots\dots\dots (18)$$

เมื่อ $[BH^+]_T$ มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

Absorbance ของ Deprotonated form เขียนได้ดังนี้

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด

$$A_{L^-} = \epsilon_{L^-} b [L^-]_T \quad \dots\dots\dots (19)$$

เมื่อ $[L^-]_T$ มีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส

$$A_B = \epsilon_B b [B]_T \quad \dots\dots\dots (20)$$

ส่วน Absorbance ของสารละลายของสารประกอบที่มีทั้ง

Protonated form และ Deprotonated form เขียนได้ดังนี้

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นกรด

$$A'_{HL} + A'_{L^-} = \epsilon_{HL} b [HL] + \epsilon_{L^-} b [L^-] \quad \dots\dots\dots (21)$$

เมื่อ $[HL]$, $[L^-]$ เป็นความเข้มข้นของ Protonated form และ

Deprotonated form ความล้าดับ ที่เปลี่ยนแปลงเป็นอัตราส่วนขึ้นอยู่กับ pH

ซึ่งความเข้มข้นของ Protonated form และ Deprotonated form ที่ pH ต่าง ๆ รวมกันจะเท่ากับความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น ใช้สัญลักษณ์ C_T

$$\therefore [HL] + [L^-] = C_T = [HL]_T = [L^-]_T$$

สำหรับสารละลายของสารประกอบที่เป็นเบส

$$A'_{BH^+} + A'_B = \epsilon_{BH^+} [BH^+] + \epsilon_B [B] \dots \dots \dots (22)$$

เมื่อ $[BH^+]$, $[B]$ เป็นความเข้มข้นของ Protonated form และ Deprotonated form ค่าที่เปลี่ยนแปลงเป็นอัตราส่วนกันขึ้นอยู่กับ pH

$$\therefore [BH^+] + [B] = C_T \text{ ค่าย}$$

การหาค่า pK_a จากข้อมูลของเครื่อง UV - Visible Spectrophotometer ซึ่งวัดค่า Absorbance ของสารละลายออกมาได้ ดังนี้

1. สารประกอบที่มีค่า pK_a เพียงค่าเดียว

สารประกอบที่มีค่า pK_a เพียงค่าเดียว แสดงว่า สารประกอบนั้นแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนเพียง 1 ไอออน สารประกอบที่เป็นกรดจะมีการแตกตัวตามสมการ (1) ส่วนสารประกอบที่เป็นเบสจะมีการแตกตัวตามสมการ (4) เมื่อทำให้สารประกอบไม่อยู่ในสภาพ Protonated form หรือ Deprotonated form ในสารละลายจะต้องมี Protonated form และ Deprotonated form เมื่อนำสารละลายไปวัด Absorbance ส่วนที่ถูกคลื่นแสง คือ Protonated form และ Deprotonated form ค่า Absorbance ที่สังเกตได้จะแปรผันตรงกับอัตราส่วนของความเข้มข้นของ Protonated form และ Deprotonated form แต่ถ้าทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form ทั้งหมด หรือ Deprotonated

form ทั้งหมด ส่วนที่ถูกกลืนแสงก็คือ Protonated form หรือ Deprotonated form ตามลำดับ การถูกกลืนแสงของ Protonated form และ Deprotonated form ส่วน form ใดจะถูกกลืนแสงมาก form ใดจะถูกกลืนแสงน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบนั้น

การศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบ ก็อาศัยสมบัติการถูกกลืนแสงของ form ต่าง ๆ วัดเป็นค่า Absorbance ออกมาที่ pH ต่าง ๆ ดังนี้

1.1 สารประกอบที่เป็นกรด และ A_{L^-} มากกว่า A_{HL}

การหาค่า pK_a ของสารประกอบ เมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (23)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

จากสมการ (3)

$$pK_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

1.2 สารประกอบที่เป็นกรดและ A_{HL} มากกว่า A_{L^-}

การหาค่า pK_a ของสารประกอบเมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (25)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

จากสมการ (3)

$$pK_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{\text{obs}} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{\text{obs}}} \dots\dots\dots (26)$$

1.3 สารประกอบที่เป็นเบส และค่า A_B มากกว่า A_{BH^+}

การหาค่า pK_a ของสารประกอบ เมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (27)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{BH^+}} \dots\dots\dots (27)$$

จากสมการ (6)

$$pK_a = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{BH^+}} \dots\dots\dots (28)$$

1.4 สารประกอบที่เป็นเบส และ A_{BH^+} มากกว่า A_B

การหาค่า pK_a ของสารประกอบเมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (29)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{\text{obs}} - A_B}{A_{BH^+} - A_{\text{obs}}} \dots\dots\dots (29)$$

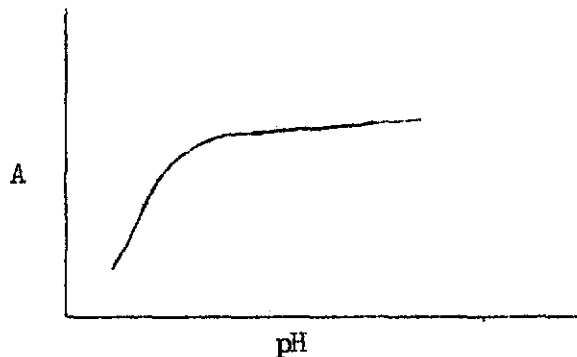
จากสมการ (6)

$$pK_a = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{A_{\text{obs}} - A_B}{A_{BH^+} - A_{\text{obs}}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

พิสูจน์สมการ (24), (26), (28) และ (30) ในภาคผนวก

1.5 สารประกอบที่ไม่สามารถวัดค่า Absorbance ของ Protonated form หรือ Deprotonated form ค่าใดค่าหนึ่งได้ ซึ่งถ้าเขียน Absorbance - pH Curve ได้ ดังตัวอย่างต่อไปนี้



ในการหาค่า pK_a ของสารประกอบพวกนี้ จึงไม่สามารถใช้สมการ (23), (25), (27) หรือ (29) ได้ แต่ก็สามารถหาค่า pK_a ได้ ดังนี้

1.5.1 สารประกอบที่มีค่า A_{L^-} มากกว่า A_{HL} และไม่ทราบค่า A_{HL} ใช้สมการ (31)

$$A_{\text{obs}} = A_{HL} + (A_{L^-} - A_{\text{obs}}) \frac{K_a}{[H^+]} \quad \dots\dots\dots (31)$$

เมื่อ A_{obs} เท่ากับค่า Absorbance ที่เราสังเกตได้ที่ pH ใด ๆ
 A_{HL} เท่ากับค่า Absorbance ของ Protonated form
 ในที่ไม่สามารถวัดได้
 A_{L^-} เท่ากับค่า Absorbance ของ Deprotonated form
 ในที่นี้สามารถวัดได้
 $[H^+]$ เท่ากับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายที่วัดค่า
 Absorbance ที่ pH ใด ๆ

โดยการคำนวณค่า $\frac{A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}}}{[H^+]}$ แล้ว เขียนกราฟ

ระหว่าง A_{obs} กับ $\frac{A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}}}{[H^+]}$

จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน (Slope) เท่ากับ K_a และจุดตัดแกนตั้ง (Intercept) เท่ากับ A_{HL} แล้ว เปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า pK_a ก็จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น ๆ

1.5.2 สารประกอบที่มีค่า A_{HL} มากกว่า A_{L^-} และไม่ทราบค่า A_{L^-}
 ใช้สมการ (32)

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{L}^-} + (A_{\text{obs}} - A_{\text{HL}}) \frac{[H^+]}{K_a} \dots\dots (32)$$

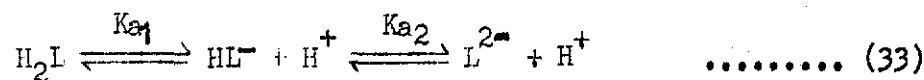
เมื่อ A_{obs} เท่ากับค่า Absorbance ที่สังเกตได้ที่ pH ใด ๆ
 A_{L^-} เท่ากับค่า Absorbance ของ Deprotonated
 form ในที่นี้ไม่สามารถวัดได้
 A_{HL} เท่ากับค่า Absorbance ของ Protonated
 form สามารถวัดได้

$[H^+]$ เท่ากับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของ
สารละลายที่วัดค่า Absorbance ที่ pH ใด ๆ

โดยการคำนวณค่า $(A_{obs} - A_{HL}) [H^+]$ แล้วเขียนกราฟระหว่าง A_{obs}
กับ $(A_{obs} - A_{HL}) [H^+]$ จะได้อกราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{K_a}$ จุดตัดแกนตั้ง
เท่ากับ $A_{L^{2-}}$ แล้วเปลี่ยนค่า $\frac{1}{K_a}$ เป็น K_a แล้วจึงเปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า pK_a ก็จะได้
ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

2. สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า

สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า เป็นสารประกอบที่สามารถแตกตัวให้
ไฮโดรเจนไอออนได้ 2 ไอออน แสดงดังสมการ (33)



ในสารละลายที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form
ทั้งหมด หรือ Deprotonated form ทั้งหมด จะมีทั้ง Diprotonated form (H_2L)
Monoprotonated form (HL^-) และ Deprotonated form (L^{2-}) การดูดกลืน
แสงของสารละลายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของทั้ง 3 form ซึ่งแตกต่างกันตาม pH
ที่ต่างกัน การดูดกลืนแสงของ 3 form นี้ที่ pH ต่าง ๆ จะมีความสัมพันธ์กับค่า pK_a
จึงสามารถแบ่งสารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า ออกเป็น 2 พวก

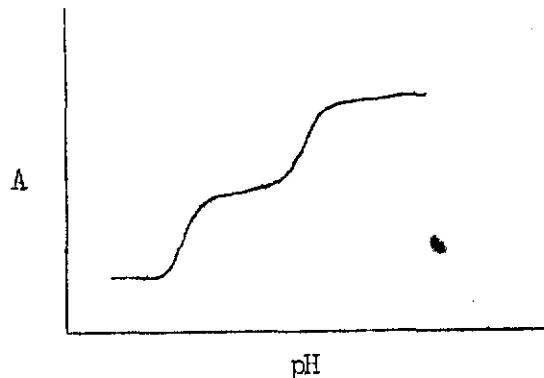
2.1 สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า แตกแตกต่างกันมาก

2.2 สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า แต่ใกล้เคียงกัน

2.1 สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า แตกแตกต่างกันมาก

การดูดกลืนแสงของสารประกอบพวกนี้ ที่ pH ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับ
ความเข้มข้นของสองอัตราส่วน ได้แก่ อัตราส่วนของความเข้มข้นของ Diprotonated

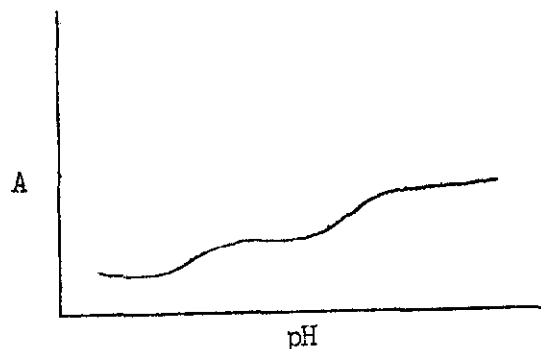
form กับ Monoprotonated form และอัตราส่วนของความเข้มข้นของ Monoprotonated form กับ Deprotonated form แล้แต่ช่วง pH ที่ศึกษา ถ้าเขียน Absorbance - pH Curve ได้ดังตัวอย่างนี้



การหาค่า pK_a แต่ละค่าของสารประกอบพวกนี้ หาวิธีการเกี่ยวกับการหาค่า pK_a ค่าเดียว หาแต่ละค่า โดยใช้สมการ (23), (25), (27) และ (29) แล้วแต่ละประเภทข้อมูลที่ได้นี้

2.2 สารประกอบที่มีค่า pK_a สองค่า แต่ใกล้เคียงกัน

การดูดกลืนแสงของสารประกอบพวกนี้ที่ pH ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับ 3 form ค่า Absorbance ที่สังเกตได้แต่ละ pH จะเป็นค่า Absorbance รวมของทั้ง 3 form ถ้าเขียน Absorbance - pH Curve ได้ดังตัวอย่างนี้



ดังนั้น การหาค่า pK_a ของสารประกอบพวกนี้ ต้องคิดจากค่า Absorbance ของทั้ง 3 form ค่า Absorbance ที่สังเกตได้จากเครื่อง UV - Visible Spectrophotometer แต่ละ pH เป็นค่า Absorbance รวม

ดังนั้น ที่ pH ใด ๆ ที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form ทั้งหมด หรือ Deprotonated form ทั้งหมดจะได้ว่า

$$\begin{aligned} A &= A'_{H_2L} + A'_{HL^-} + A'_{L^{2-}} \quad \dots\dots\dots (34) \\ &= \epsilon_{H_2L} b [H_2L] + \epsilon_{HL^-} b [HL^-] + \epsilon_{L^{2-}} b [L^{2-}] \end{aligned}$$

เมื่อ A เท่ากับ Absorbance รวม ที่ pH ใด ๆ

จากสมการ (34) หาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของแต่ละ form และ ค่า K_a แล้วเปลี่ยนค่าบางค่าให้อยู่ในเทอมของ $[H^+]$ และ K_a ก็จะได้ค่า

Absorbance ตามสมการ (35)

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_{H_2L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\ &\quad \epsilon_{HL^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\ &\quad \epsilon_{L^{2-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right\} \quad \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

สมการ (35) ได้มาจากสมการ (34) ดังแสดงไว้ในภาคผนวก

จากสมการ (35) นี้ มีค่าต่าง ๆ ดังนี้

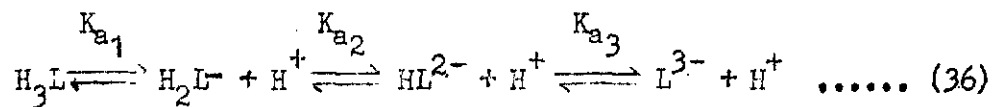
1. ค่าที่หาได้มี $[H^+]$, α_{H_2L} , $\alpha_{L^{2-}}$ และ C_T

2. ค่าที่คงสมมุติมี α_{HL^-} , K_{a1} และ K_{a2}

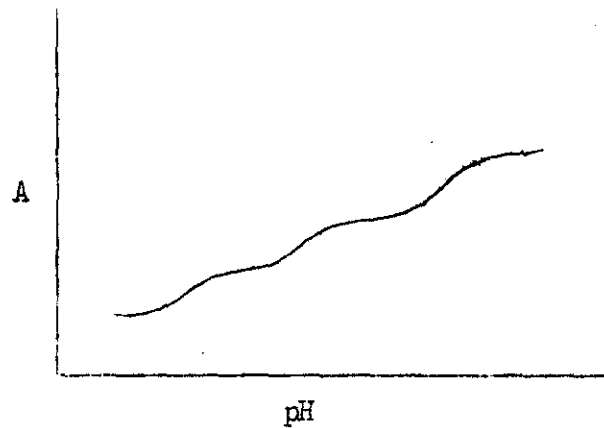
เอาค่าเหล่านี้แทนในสมการ (35) จะได้ค่า Absorbance ที่คำนวณได้ออกมาที่ pH ต่าง ๆ แล้วเขียน Absorbance - pH Curve ให้ซ้อนทับกับ Absorbance - pH Curve ที่ได้จาก Absorbance จากเครื่อง UV - Visible Spectrophotometer ค่า K_{a1} และ K_{a2} ที่สมมุติขึ้นจน Curve ทั้ง 2 ซ้อนทับกัน ก็เป็นค่า K_a ของสารประกอบนั้น ๆ และเมื่อเปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า pK_a จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

3. สารประกอบที่มีค่า pK_a สามค่า

สารประกอบพวกนี้แตกตัวให้ไฮโดรเจน อีออน 3 อีออน การแตกตัวแสดงดังสมการ (36)



ในสารละลายที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form ทั้งหมด หรือ Deprotonated form ทั้งหมด ในสารละลายนั้นจะมี Triprotonated form (H_3L) Diprotonated form (H_2L^-) Monoprotonated form (HL^{2-}) และ Deprotonated form (L^{3-}) การดูดกลืนแสงของสารประกอบพวกนี้ที่ pH ต่าง ๆ ขึ้นกับ 4 form นี้ ค่า Absorbance ที่สังเกตได้ แต่ละ pH จะเป็นค่า Absorbance รวมของทั้ง 4 form ถ้าเขียน Absorbance - pH Curve ได้ดังตัวอย่างนี้



การหาค่า pK_a ของสารประกอบพวกนี้ คำนวณจากค่า Absorbance ของ
ทั้ง 4 Form ค่า Absorbance ที่สังเกตได้จากเครื่อง UV - Visible
Spectrophotometer แต่ละ pH เป็นค่า Absorbance รวมทั้ง 4 form
ดังนั้นที่ pH ใด ๆ ที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form ทั้งหมด
และ Deprotonated form ทั้งหมด จะได้ว่า

$$A = A'_{H_3L} + A'_{H_2L^-} + A'_{HL^{2-}} + A'_{L^{3-}} \dots\dots\dots (37)$$

$$= \epsilon_{H_3L} b [H_3L] + \epsilon_{H_2L^-} b [H_2L^-] + \epsilon_{HL^{2-}} b [HL^{2-}] + \epsilon_{L^{3-}} b [L^{3-}]$$

เมื่อ A เท่ากับ Absorbance รวมที่ pH ใด ๆ

จากสมการ (37) หาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของแต่ละ form และ
ค่า K_a แล้วเปลี่ยนค่าบางค่าให้อยู่ในเทอมของ $[H^+]$ และ K_a ก็จะได้ค่า
Absorbance ตามสมการ (38)

$$\begin{aligned}
A = & \epsilon_{H_3L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{H_2L^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{HL^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{L^{3-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right\} \dots\dots\dots (38)
\end{aligned}$$

สมการ (38) ได้มาจากสมการ (37) ดังแสดงไว้ในภาคผนวก

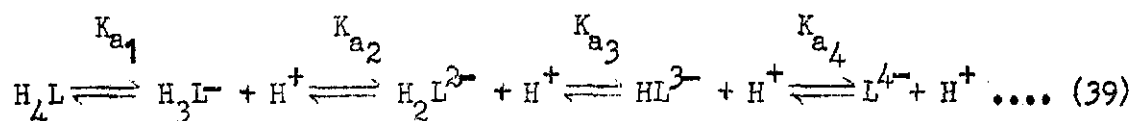
จากสมการ (38) มีค่าต่าง ๆ ดังนี้

1. ค่าที่หาได้มี $[H^+]$, ϵ_{H_3L} , $\epsilon_{L^{3-}}$ และ C_T
2. ค่าที่ต้องสมมุติมี $\epsilon_{H_2L^-}$, $\epsilon_{HL^{2-}}$, K_{a1} , K_{a2} และ K_{a3}

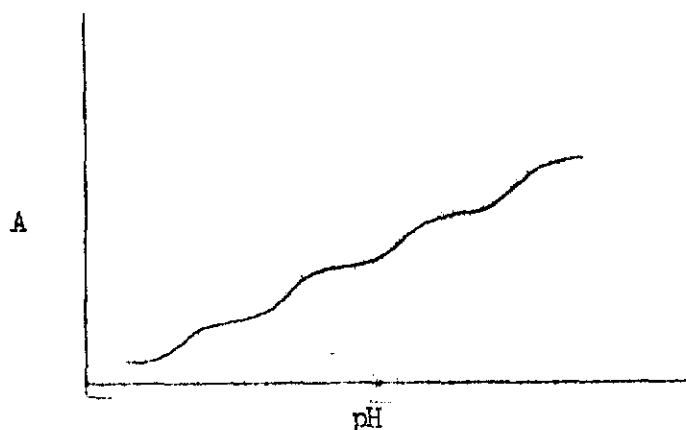
เอาค่าเหล่านี้แทนในสมการ (38) จะได้ค่า Absorbance ที่คำนวณได้
ออกมาที่ pH ต่าง ๆ แล้วเขียน Absorbance - pH Curve ให้ซ้อนทับกับ
Absorbance - pH Curve ที่ได้จาก Absorbance จากเครื่อง UV - Visible
Spectrophotometer ค่า K_{a1} , K_{a2} และ K_{a3} ที่สมมุติขึ้นจน Curve
ทั้ง 2 ซ้อนทับกัน ก็เป็นค่า K_a ของสารประกอบนั้นและเมื่อเปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า
 pK_a จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

4. สารประกอบที่มีค่า pK_a สี่ค่า

สารประกอบพวกนี้ แตกตัวให้ไฮโดรเจน อีออน 4 อีออน การแตกตัว
แสดงดังสมการ (39)



ในสารละลายที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form
ทั้งหมด หรือ Deprotonated form ทั้งหมด ในสารละลายนั้นจะมี Tetraproto-
nated form (H_4L), Triprotonated form (H_3L^-) Diprotonated form
(H_2L^{2-}), Monoprotonated form (HL^{3-}) และ Deprotonated form (L^{4-})
การดูดกลืนแสงของสารประกอบพวกนี้ที่ pH ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับ 5 form นี้
ค่า Absorbance ที่สังเกตได้แต่ละ pH เป็นค่า Absorbance รวมของทั้ง
5 form ถ้าเขียน Absorbance - pH Curve ได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้



การหาค่า pK_a ของสารประกอบพวกนี้ ต้องคิดจากค่า Absorbance ของ
ทั้ง 5 form ค่า Absorbance ที่สังเกตได้จากเครื่อง UV - Visible
Spectrophotometer แต่ละ pH เป็นค่า Absorbance รวมทั้ง 5 form
ดังนั้น ที่ pH ใด ๆ ที่ไม่ทำให้สารประกอบอยู่ในสภาพ Protonated form
ทั้งหมด หรือ Deprotonated form ทั้งหมดจะได้ว่า

$$A = A'_{H_4L} + A'_{H_3L^-} + A'_{H_2L^{2-}} + A'_{HL^{3-}} + A'_{L^{4-}} \quad \dots\dots\dots (40)$$

$$= \epsilon_{H_4L} b [H_4L] + \epsilon_{H_3L^-} b [H_3L^-] + \epsilon_{H_2L^{2-}} b [H_2L^{2-}] + \epsilon_{HL^{3-}} b [HL^{3-}] + \epsilon_{L^{4-}} b [L^{4-}]$$

เมื่อ A เท่ากับ Absorbance รวมที่ pH ใด ๆ

จากสมการ (40) หาคำความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของแต่ละ form และค่า K_a แล้วเปลี่ยนค่าบางค่าให้อยู่ในเทอมของ $[H^+]$ และ K_a ก็ได้ค่า Absorbance ตามสมการ

$$\begin{aligned} A = & \epsilon_{H_4L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \epsilon_{H_3L^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \epsilon_{H_2L^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \epsilon_{HL^{3-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \epsilon_{L^{4-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3} K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right\} \quad \dots\dots\dots 41) \end{aligned}$$

สมการ (41) ได้มาจากสมการ (40) ดังแสดงไว้ในภาคผนวก
จากสมการ (41) มีค่าต่าง ๆ ดังนี้

1. ค่าที่หาได้ มี $[H^+]$, ϵ_{H_4L} , $\epsilon_{L^{4-}}$ และ C_T
2. ค่าที่คงสมมุติมี $\epsilon_{H_3L^-}$, $\epsilon_{H_2L^{2-}}$, $\epsilon_{HL^{3-}}$,
 K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} และ K_{a4}

เอาค่าเหล่านี้แทนในสมการ (41) จะได้ค่า Absorbance ที่คำนวณได้
ออกมาที่ pH ต่าง ๆ แล้วเขียน Absorbance - pH Curve ให้ซ้อนทับกับ
Absorbance - pH Curve ที่ได้ค่า Absorbance จากเครื่อง UV - Visible
Spectrophotometer ค่า K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} และ K_{a4} ที่สมมุติขึ้นจน Curve
ทั้ง 2 ซ้อนทับกันก็จะเป็นค่า K_a ของสารประกอบนั้นและเมื่อเปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า
 pK_a จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

ในการหาค่า pK_a ตามวิธีในข้อ 2.2, ข้อ 3 และข้อ 4 จะต้องอาศัย
เครื่องคอมพิวเตอร์ช่วย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

สารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง คือสารประกอบอินทรีย์ 6 ชนิด คือ

1. Sunset Yellow FCF
2. 2 - (-4-Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl)
benzimidazole
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione

อุปกรณ์ และสารเคมี

1. อุปกรณ์
 - 1.1 ขวดวัดปริมาตร
 - 1.2 บีเปต
 - 1.3 ปีกเกอร์
 - 1.4 ขอนกักสาร
2. สารเคมี
 - 2.1 Potassium hydroxide
 - 2.2 Hydrochloric acid
 - 2.3 Chloroacetic acid

- 2.4 Formic acid
- 2.5 Acetic acid
- 2.6 Succinic acid
- 2.7 Potassium dihydrogen orthophosphate (Anhydrous)
- 2.8 Disodium hydrogen orthophosphate (Anhydrous)
- 2.9 Tris (Hydroxymethyl) amino methane
- 2.10 Sodium borate dihydrate
- 2.11 Boric acid
- 2.12 Sodium hydrogen carbonate
- 2.13 Sodium carbonate
- 2.14 Butylamine
- 2.15 Standard Buffer Solution pH 7.00
- 2.16 Standard Buffer Solution pH 4.01
- 2.17 Standard Buffer Solution pH 9.22

หมายเหตุ สารเคมีทุกชนิดเป็นชนิด Analar grade

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. UV - Visible Spectrophotometer ของ Beckman Acta V
2. เครื่องมือวัด pH (pH meter) ของ Beckman Model 3500
3. เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิของ Colora NB3D
4. เครื่องชั่งไฟฟ้า (Analytical balance) ของ Sartorius

วิธีดำเนินการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย

1.1 ศึกษาการละลายของสารตัวอย่าง

ชั่งสารตัวอย่าง ประมาณ 0.1 กรัม นำไปละลายด้วยน้ำ 1 ลูกบาศก์-เซนติเมตร กรณีสารตัวอย่างมีฤทธิ์เป็นกรด และละลายน้ำได้ไม่ก็ให้นำไปละลายในสารละลายเบสที่มีจำนวนโมลเท่ากัน แต่ถาสารไม่ละลายน้ำก็ให้ละลายในเมทานอล หรือตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ เช่น ไดออกเซน, เอทานอล เป็นต้น ใช้ตัวทำละลายเหล่านี้เข้มข้น 1 - 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

1.2 เตรียมสารละลายกึ่งต้น (Stock Solution)

นำสารตัวอย่าง 6 ชนิด มาเตรียมสารละลายโดยใช้ตัวทำละลายที่ได้ศึกษาในข้อ 1.1 เตรียมให้มีความเข้มข้น 5.00×10^{-3} โมล ต่อลูกบาศก์เดซิเมตร แล้วทำให้เจือจางจนได้ความเข้มข้นพอเหมาะ เมื่อปิเปตสารละลายนี้ไป 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วจะวัดความเข้มข้นที่วัดค่า Absorbance จะอยู่ระหว่าง 0.30 - 0.80

1.3 เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และ 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จำนวน 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร และ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ

1.4 เตรียมสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1.0 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร, 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร, 0.01 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และ 0.05 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ตามลำดับ ชนิดละ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร

1.5 เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ แต่ละชนิดให้มีความเข้มข้นตามตาราง 1 ในภาคผนวก ชนิดละ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร

2. ศึกษาสเปกตรัมของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลายตัวอย่างทุกชนิด

2.1 กรณีของสารละลายตัวอย่างเป็นกรด

2.1.1 ปิเปตสารละลายตัวอย่างจากสารละลายทั้งกันใน ข้อ 1.2 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแก้ความเข้มข้นของสารละลายทั้งคนใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เข้มข้น 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ลงไปจำนวน x ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จนสารละลายมี pH ประมาณ 2.00 จะได้สารละลายที่มีสารตัวอย่างจะอยู่ในสภาพ Protonated form

2.1.2 นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 2.1.1 ไปบันทึกแอมพลิปซันสเปกตรัม จากความยาวคลื่น ช่วง 200 นาโนเมตร ถึง 700 นาโนเมตร สำหรับสารละลายไม่มีสี และช่วง 350 นาโนเมตร ถึง 700 นาโนเมตร สำหรับสารละลายมีสี จะได้สเปกตรัมของ Protonated form

2.1.3 ปิเปตสารละลายตัวอย่างจากสารละลายทั้งคน ข้อ 1.2 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแก้ความเข้มข้นของสารละลายทั้งคน ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จำนวน y ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จนสารละลายมี pH ประมาณ 12.00 จะได้สารละลายที่มีสารตัวอย่างอยู่ในสภาพ Deprotonated form

2.1.4 นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 2.1.3 ไปบันทึกแอมพลิปซันสเปกตรัม เช่นเดียวกับข้อ 2.1.2 จะได้สเปกตรัมของ Deprotonated form

2.2 กรณีของสารตัวอย่างเป็นเบส

2.2.1 ปิเปตสารละลายตัวอย่างจากสารละลายทั้งคนในข้อ 1.2 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแก้ความเข้มข้นของสารละลายทั้งคน ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาตร y ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปรับ

ปริมาตรควยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จนสารละลายมี pH ประมาณ

12 จะได้สารละลายที่มีสารตัวอย่างอยู่ในสภาพ Deprotonated form

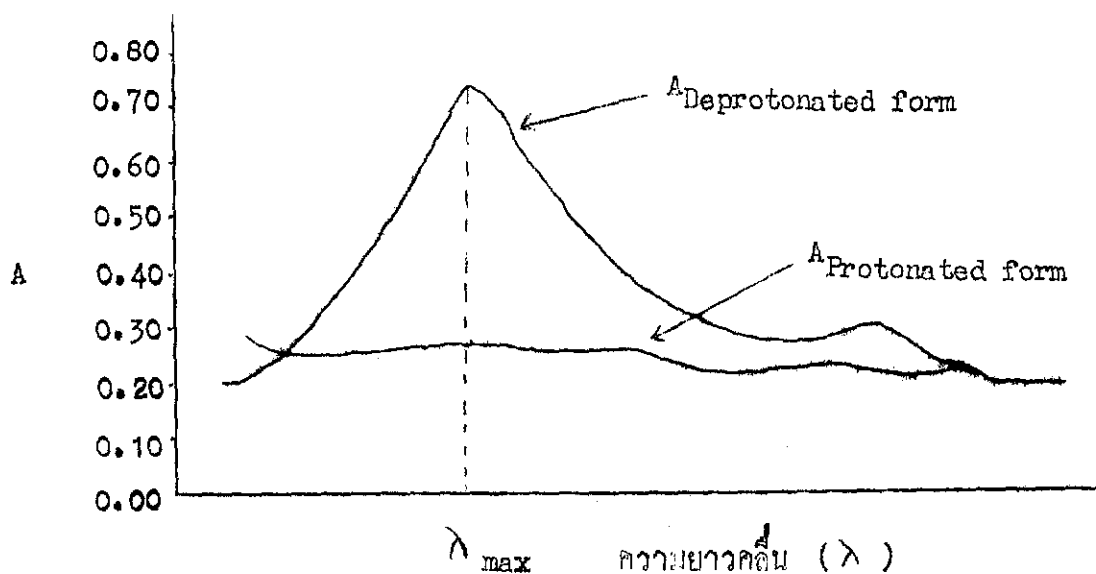
2.2.2 นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 2.2.1 ไปบันทึกแอมพลิจูดสเปกตรัม เช่นเดียวกับในข้อ 2.1.2 จะได้สเปกตรัมของ Deprotonated form

2.2.3 ปีเปตสารละลายตัวอย่างจากสารละลายทั้งกันในข้อ 1.2 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแต่ความเข้มข้นของสารละลายทั้งต้น ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จำนวน ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปรับปริมาตรควยน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จนสารละลายมี pH ประมาณ 2 จะได้สารละลายที่มีสารตัวอย่างอยู่ในสภาพ Protonated form

2.2.4 นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 2.2.3 ไปบันทึกแอมพลิจูดสเปกตรัม เช่นเดียวกับข้อ 2.1.2 จะได้สเปกตรัมของ Protonated form

หมายเหตุ x, y เป็นตัวเลขใด ๆ

3. เลือกความยาวคลื่นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ วิธีการเลือกจะเลือกความยาวคลื่นที่ Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ต่างกันมากที่สุด



4. วัด Absorbance ของสารละลายตัวอย่างที่ pH ต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสมตั้งแต่ pH 2 - 12 ให้ pH ห่างกันช่วงละ 0.5 หน่วย pH ปรับโดยใช้สารละลาย บัฟเฟอร์ ในตาราง 1 ในภาคผนวก และถ้าสารตัวอย่างมีค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ที่คงที่ที่ pH ค่ามาก ๆ หรือ สูงมาก ๆ กว่าที่ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ในตาราง 1 ในภาคผนวกควบคุมได้ก็ให้สารละลายบัฟเฟอร์ ในตาราง 2 ในภาคผนวกควบคุม พร้อมกันนั้นก็วัด pH ของสารละลายตัวอย่างทุก pH ด้วยเครื่องมือวัด pH แล้วบันทึก Absorbance และ pH ที่วัดได้ทั้งตัวอย่าง ตารางข้างล่างนี้

ตัวอย่าง ตารางบันทึกค่า Absorbance และ pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้

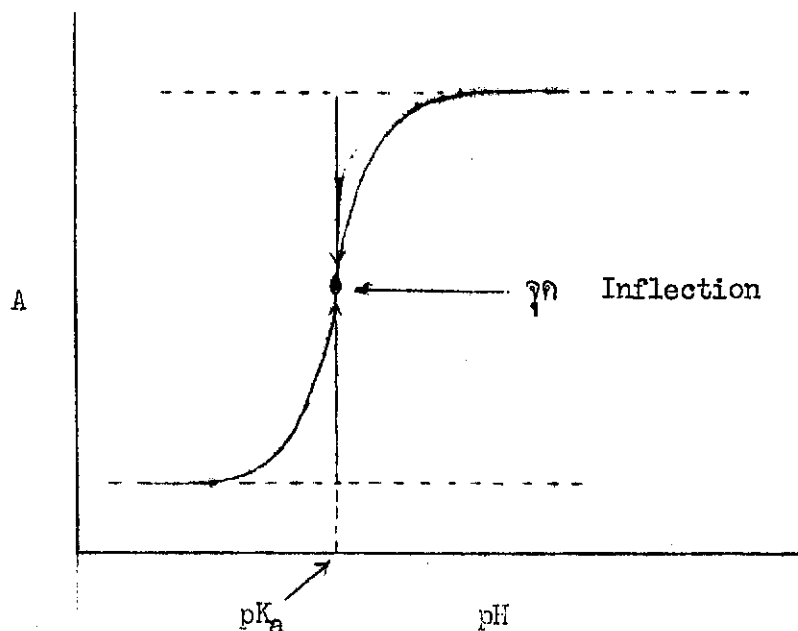
pH ของ สารละลาย ตัวอย่างที่ วัดได้	Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ	pH ของ สารละลาย ตัวอย่างที่ วัดได้	Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ
pH ₁	A ₁	pH ₇	A ₇
pH ₂	A ₂	pH ₈	A ₈
pH ₃	A ₃	.	.
pH ₄	A ₄	.	.
pH ₅	A ₅	.	.
pH ₆	A ₆	pH _n	A _n

5. จากข้อมูลในข้อ 4 เขียนกราฟระหว่างค่า Absorbance ของสารละลาย ตัวอย่างแต่ละชนิดกับ pH ต่าง ๆ ของสารละลายตัวอย่างชนิดนั้น ๆ จะได้ Absorbance - pH Curve

6. หาค่า pK_a ของสารละลายตัวอย่าง

6.1 ค่า pK_a ของสารละลายตัวอย่างที่มีค่าเดียว

6.1.1 หาค่า pK_a อย่างคร่าว ๆ โดยการลากเส้นเชื่อมจุด จะหาค่า pK_a ได้ตรงจุด Inflection ของ Absorbance - pH Curve



6.1.2 เมื่อได้ค่า pK_a อย่างคร่าว ๆ ก็หาค่า pK_a ที่ถูกต้อง โดยการปิเปตสารละลายตัวอย่าง จากสารละลายทั้งต้นในข้อ 1.2 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแต่ความเข้มข้นของสารละลายทั้งต้นใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จำนวน 12 ใบ

2 ใบแรก ปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ให้อยู่ในช่วง

Protonated form

2 ใบถัดมา ปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ให้อยู่ในช่วง

Deprotonated form ส่วนอีก 8 ใบที่เหลือ ปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี pH

อยู่ในช่วง pK_a ห่างจากค่า pK_a ไปทางค่ามาก และค่าน้อย ที่ละ 0.1 หน่วย pH
เช่น pK_a กราว ๆ 5.40 เตรียมสารละลายทั้ง 8 ใบ ให้มี pH ดังนี้

ใบที่ 1 มี pH = 5.70 ใบที่ 2 มี pH = 5.60 ใบที่ 3 มี pH = 5.50
ใบที่ 4 มี pH = 5.40 ใบที่ 5 มี pH = 5.30 ใบที่ 6 มี pH = 5.20 ใบที่ 7
มี pH = 5.10 ใบที่ 8 มี pH = 5.00 เป็นต้น แล้วนำสารละลายเหล่านี้วัด Absorbance
และวัด pH บันทึกผลดังตัวอย่างตารางข้างล่างนี้

ตัวอย่าง ตารางบันทึกค่า Absorbance และ pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้

pH ของสารละลาย ตัวอย่างที่วัดได้	ค่า Absorbance ที่วัดได้ (A_{obs})	pH ของสารละลาย ตัวอย่างที่วัดได้	ค่า Absorbance ที่วัดได้ (A_{obs})
pH_{Prot_1}	A_{Prot_1}	pH_2	A_2
pH_{Prot_2}	A_{Prot_2}	pH_3	A_3
pH_{De_1}	A_{De_1}	pH_4	A_4
pH_{De_2}	A_{De_2}	.	.
pH_1	A_1	pH_8	A_8

6.1.3 การคำนวณหาค่า pK_a ที่ถูกต้อง

6.1.3.1 กรณีของสารละลายตัวอย่าง เป็นกรด

ถ้า A_{L^-} มากกว่า A_{HL} ใช้สมการ (23)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$$

ถ้า A_{HL} มากกว่า A_{L^-} ใช้สมการ (25)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}}$$

6.1.3.2 กรณีของสารละลายตัวอย่างเป็นเบส

ถ้า A_B มากกว่า A_{BH^+} ใช้สมการ (27)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_B - A_{obs}}{A_{obs} - A_{BH^+}}$$

ถ้า A_{BH^+} มากกว่า A_B ใช้สมการ (29)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{obs} - A_B}{A_{BH^+} - A_{obs}}$$

เมื่อ pH เป็น pH ต่าง ๆ (คือ $pH_1, pH_2, pH_3 \dots pH_8$)

A_{L^-}, A_B เป็น Absorbance ของ Deprotonated form
ของสารละลายตัวอย่างที่เป็นกรดและเป็นเบสตามลำดับ

A_{HL}, A_{BH^+} เป็น Absorbance ของ Protonated form
ของสารละลายตัวอย่างที่เป็นกรดและเป็นเบสตามลำดับ

A_{obs} เป็น Absorbance ที่ได้จากกราฟการวัดสารละลาย ตัวอย่าง
ที่ pH ต่าง ๆ ($pH_1, pH_2, pH_3 \dots pH_8$) ได้แก่

$A_1, A_2, A_3 \dots A_8$ ของตัวอย่างตารางหน้า 42

ตัวอย่าง ตารางแสดงการคำนวณค่า pK_a ของสารละลายที่เป็นกรด และค่า A_{L^-} มากกว่า A_{HL}

1	2	3	4	5	6
pH ของสาร ละลายตัวอย่าง ที่วัดได้	A_{obs}	$A_{L^-} - A_{obs}$	$A_{obs} - A_{HL}$	$\log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$	$pK_a = pH + \log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$
pH	A_1	$x - A_1 = S$	$A_1 - y = J$	$\log \frac{S}{J} = O$	$pH_1 + O = pK_{a1}$
pH ₂	A_2	$x - A_2 = P$	$A_2 - y = K$	$\log \frac{P}{K} = D$	$pH_2 + D = pK_{a2}$
pH ₃	A_3	$x - A_3 = Q$	$A_3 - y = L$	$\log \frac{Q}{L} = E$	$pH_3 + E = pK_{a3}$
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
pH ₈	A_8	$x - A_8 = W$	$A_8 - y = O$	$\log \frac{W}{O} = G$	$pH_8 + G = pK_{a8}$

$$A_{L^-} = \frac{A_{De1} + A_{De2}}{2} = x$$

$$A_{HL} = \frac{A_{Prot1} + A_{Prot2}}{2} = y$$

แล้วนำค่า pK_a ที่หาได้ในข้อที่ 6 ของสารตัวอย่างซึ่งมี 8 ค่า มาหาค่าเฉลี่ย
จะได้ค่า pK_a ของสารตัวอย่างชนิดนั้น ๆ
คำนวณดังสมการต่อไปนี้

$$pK_a = \frac{\sum_{i=1}^n pK_{a,i}}{n}$$

อัลเบิร์ต (Albert. 1971 : 49) เสนอว่า ค่า pK_a ที่มีความเชื่อถือได้ควรจะมี
มีการกระจายอยู่ในช่วง ± 0.06 แต่ถ้าหากค่า pK_a ค่ากว่าศูนย์มีการกระจายอยู่ใน ± 0.10
ก็ถือว่ามีความเชื่อถือได้เช่นกัน

6.1.3.3 กรณีของสารตัวอย่างที่ไม่สามารถวัดค่า Absorbance ของ Protonated
form หรือ Deprotonated form ค่าใดค่าหนึ่งได้ จึงไม่สามารถคำนวณค่า pK_a โดยใช้
สมการ (23), (25), (27) หรือ (29) ก็สามารถหาค่า pK_a ได้โดยใช้สมการ (31) และ
(32) ก็ให้ทำโดยการเปลี่ยนแปลงสารละลายตัวอย่าง จากสารละลายทั้งต้นในข้อ 1.2 จำนวน 5
ลูกบาศก์เซนติเมตร หรือ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วแต่ความเข้มข้นของสารละลายทั้งต้น
ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร จำนวน 8 ใบ 2 ใบแรกปรับ pH ด้วย
สารละลายบัฟเฟอร์ให้อยู่ในช่วงของ Protonated form หรือ Deprotonated form
ที่สามารถวัดค่า Absorbance ได้ อีก 6 ใบ ก็ปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์เช่นกันให้
อยู่ในช่วง Absorbance - pH Curve ขึ้น ห่างกันช่วงละ 0.10 หน่วย pH แล้วนำค่า pH
และค่า Absorbance ที่วัดได้นี้ไปคำนวณ ดังนี้

6.1.3.3.1 ถ้าสารละลายตัวอย่างมี A_{L-} มากกว่า A_{HL} และ A_{HL}
ไม่สามารถวัดได้ ใช้สมการ (31)

$$A_{obs} = A_{HL} + (A_{L-} - A_{obs}) \frac{K_a}{[H^+]}$$

เมื่อกำหนดค่า $\frac{A_{L^-} - A_{obs}}{[H^+]}$ ที่ pH ต่าง ๆ แล้วเขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ

$\frac{A_{L^-} - A_{obs}}{[H^+]}$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ K_a แล้วเปลี่ยนค่า K_a ให้เป็นค่า pK_a ก็จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

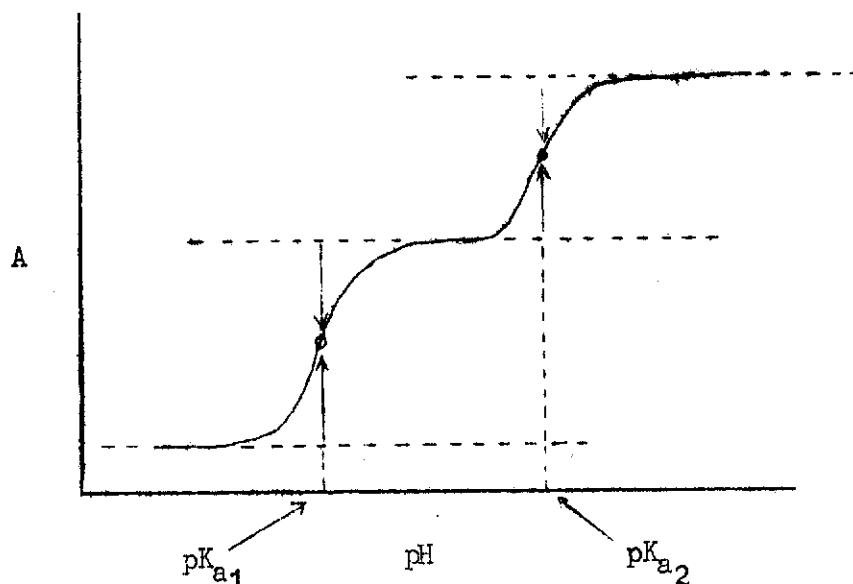
6.1.3.3.2 ถ้าสารละลายตัวอย่างมีค่า A_{HL} มากกว่า A_{L^-} และ A_{L^-} ไม่สามารถวัดได้ ใช้สมการ (32)

$$A_{obs} = A_{L^-} + (A_{HL} - A_{obs}) \frac{[H^+]}{K_a}$$

เมื่อกำหนดค่า $(A_{HL} - A_{obs}) [H^+]$ ที่ pH ต่าง ๆ แล้วเขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ $(A_{HL} - A_{obs}) [H^+]$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{K_a}$ แล้วเปลี่ยนค่า $\frac{1}{K_a}$ เป็น K_a แล้วเปลี่ยนค่า K_a เป็น pK_a ก็จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

6.2 การหาค่า pK_a ของสารตัวอย่างที่มีสองค่า แต่แตกต่างกันมาก (สังเกตจาก Absorbance - pH Curve)

ตัวอย่าง Absorbance - pH Curve ดังนี้



ก็ให้หาค่า pK_a แต่ละค่าเช่นเดียวกับการหาค่า pK_a สารตัวอย่างที่มีค่าเดียว

ทุกประการ

บทที่ 4

ผลการทดลอง และการวิเคราะห์ข้อมูล

การวิเคราะห์ข้อมูลจัดทำตามลำดับดังต่อไปนี้

1. ศึกษาการละลายของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด
2. ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ค่า Absorbance อยู่ในช่วง 0.30 - 0.80
3. ศึกษาสเปกตรัมของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด
4. วิเคราะห์หาค่า pK_a ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด อย่างคร่าว ๆ
5. วิเคราะห์หาค่า pK_a ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด ที่ถูกต้อง

1. ศึกษาการละลายของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด

จากการศึกษาการละลายของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด ใช้ตัวทำละลาย โดยที่สารละลายตัวอย่างมีปริมาตรสุดท้าย 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 แสดงการใช้ตัวทำละลายสำหรับสารละลายตัวอย่างแต่ละชนิดที่ปริมาตรสุดท้าย 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร

สารตัวอย่าง	ตัวทำละลาย และความเข้มข้นของตัวทำละลาย
1. Sunset Yellow FCF	น้ำ
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	น้ำ

ตาราง 2 (ต่อ)

สารตัวอย่าง	ตัวทำละลายและความเข้มข้นของตัวทำละลาย
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	สารละลายโปกัสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์

2. ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ค่า Absorbance อยู่ในช่วง 0.30 - 0.80

จากการศึกษาเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ค่า Absorbance อยู่ใน ช่วง 0.30 - 0.80 ได้ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างแต่ละชนิด ดังแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 แสดงความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ให้ค่า Absorbance อยู่ใน ช่วง 0.30 - 0.80

สารตัวอย่าง	ความเข้มข้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
1. Sunset Yellow FCF	4.0×10^{-5}
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	4.0×10^{-5}

ตาราง 3 (ต่อ)

สารตัวอย่าง	ความเข้มข้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	4.0×10^{-5}
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	5.0×10^{-5}
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	2.0×10^{-5}
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	2.0×10^{-5}

3. ศึกษาสเปกตรัมของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด

จากการศึกษาสเปกตรัมสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด ได้สเปกตรัมของสารตัวอย่าง
แต่ละชนิด ดังแสดงในภาพประกอบ 1 - 6

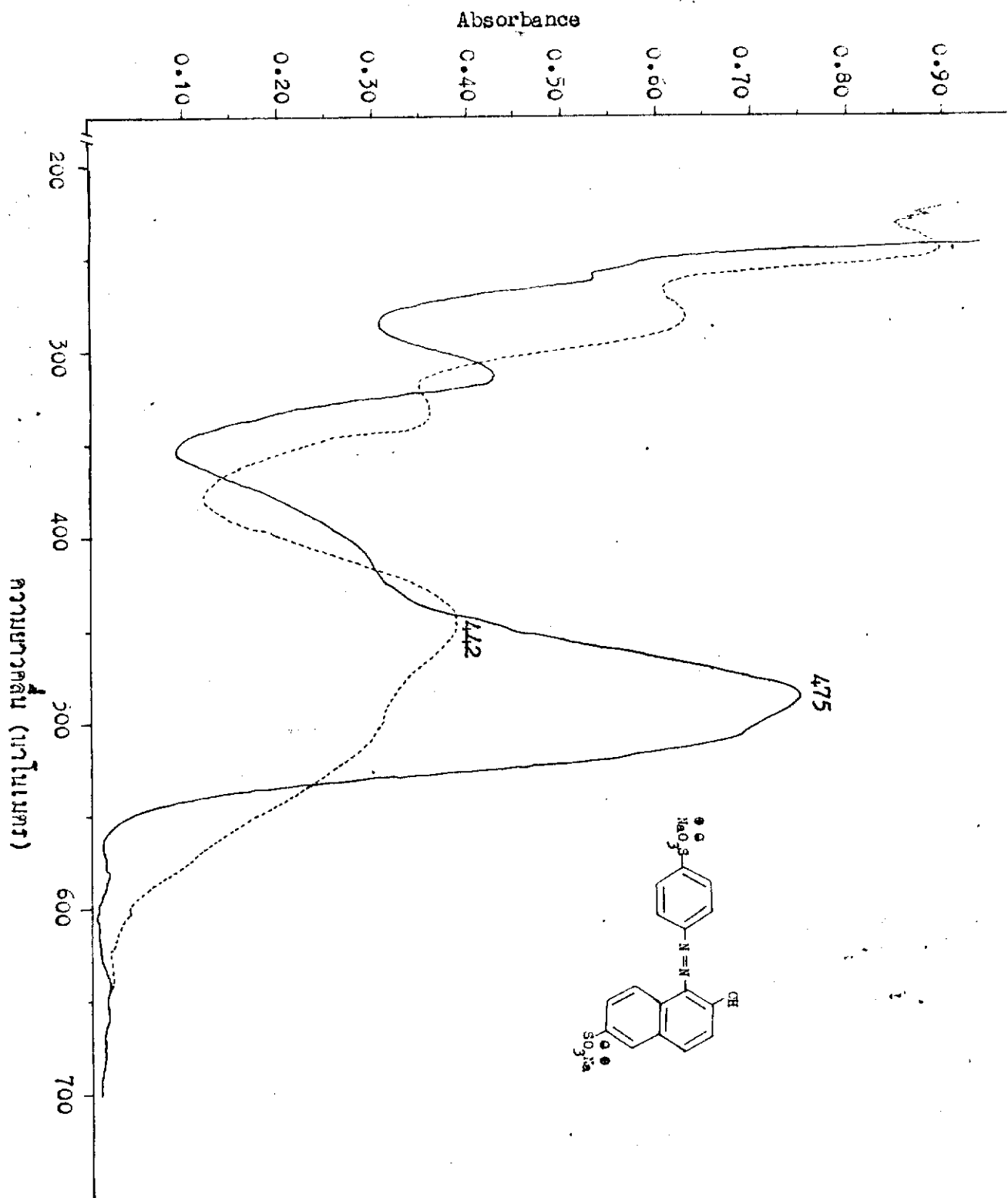
พบว่า สารตัวอย่างแต่ละชนิด มีความยาวคลื่นที่สามารถถูกกลืนแสง ได้มากที่สุด
ดังแสดงในตาราง 4

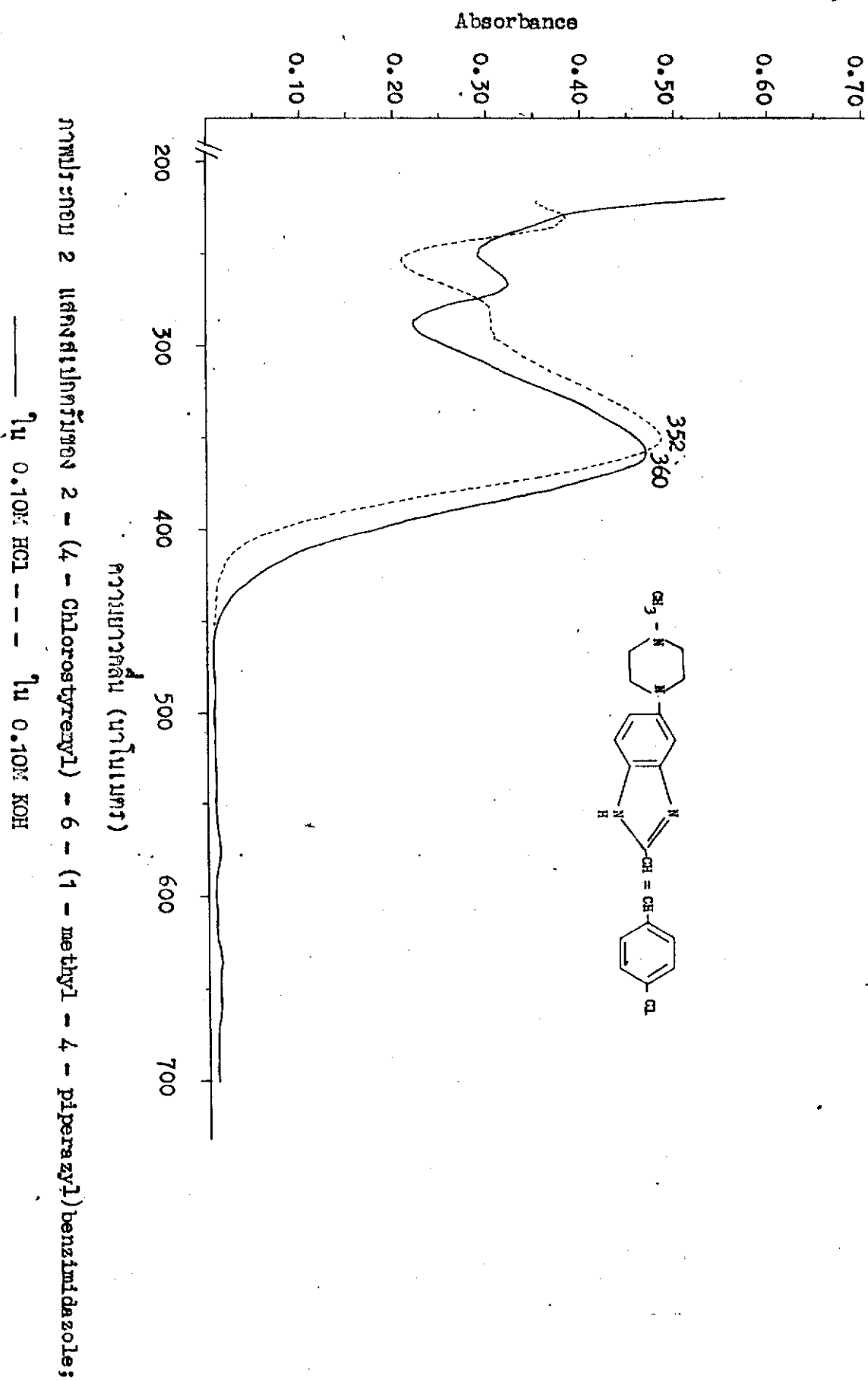
ตาราง 4 แสดงค่าความยาวคลื่นที่สามารถถูกกลืนแสง ได้มากที่สุดของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่นที่สามารถถูกกลืนแสง ได้มากที่สุด (นาโนเมตร)	
	ใน 0.10M HCl	ใน 0.10M KOH
1. Sunset Yellow FCF	475	442
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	360	352

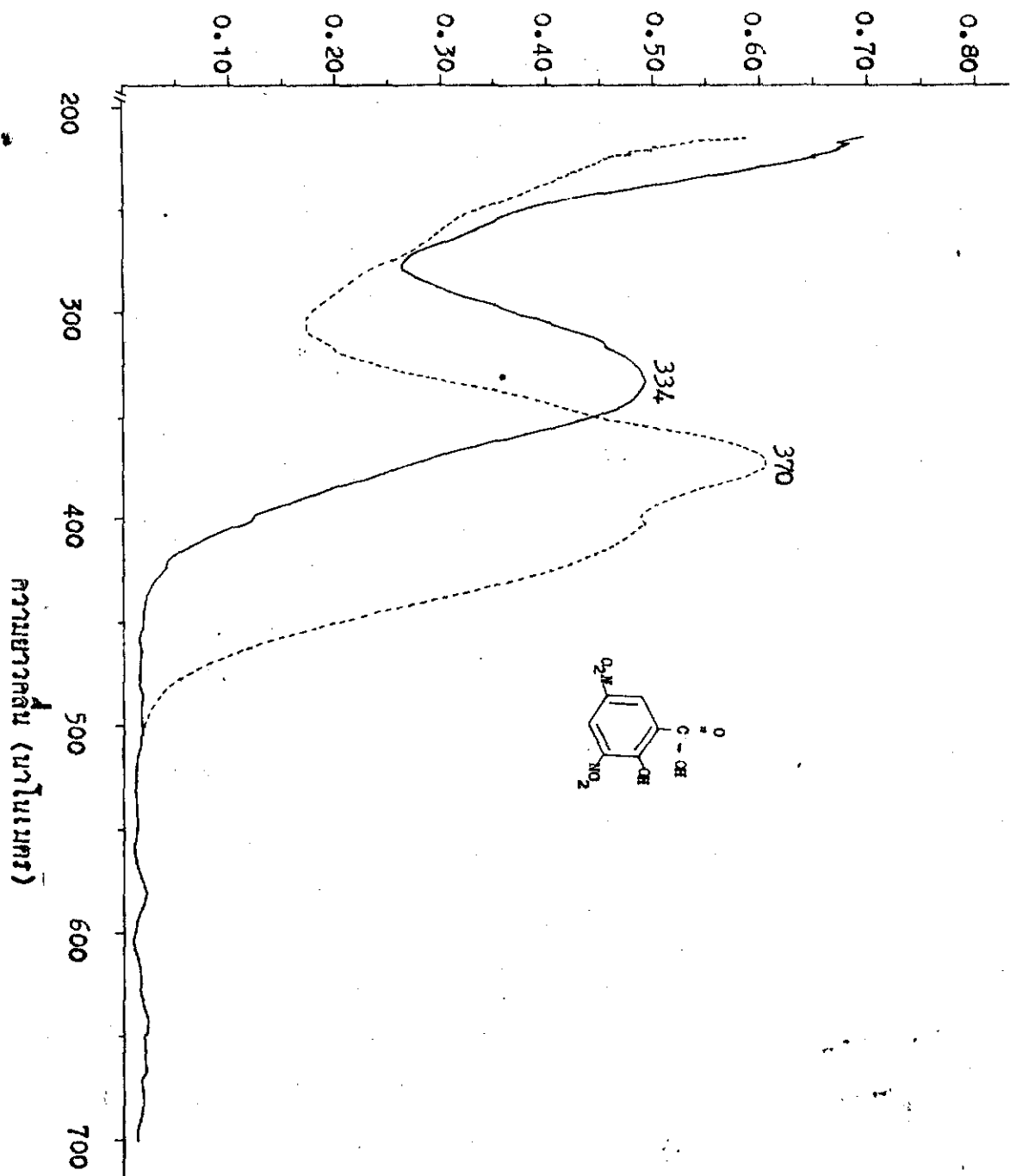
ตาราง 4 (ต่อ)

สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด (นาโนเมตร)	
	ใน 0.10M HCl	ใน 0.10M KOH
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	334	370
4. 2 - Hydroxy - 5-nitrobenzoic acid	309	418
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	243	262
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	257	282



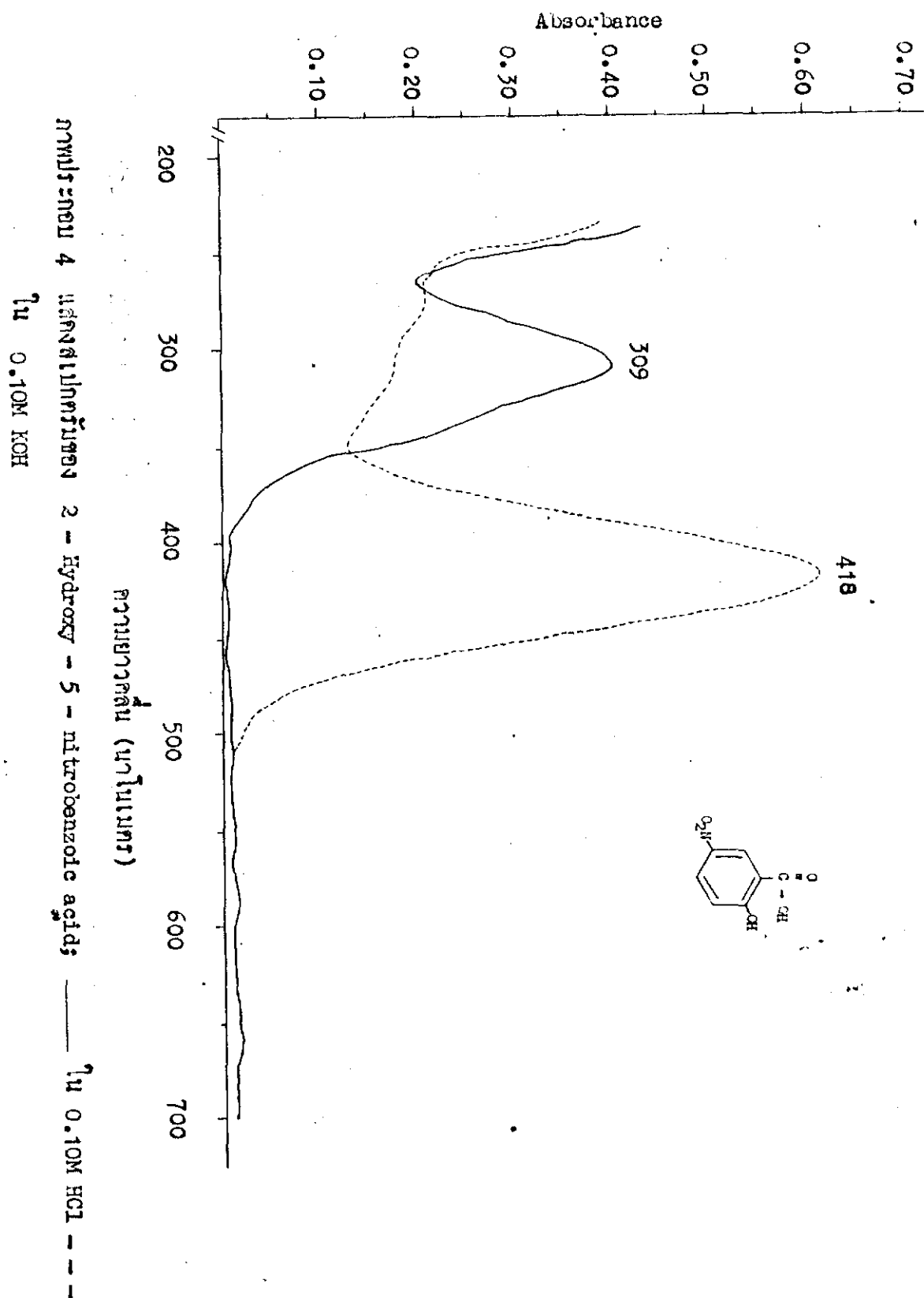


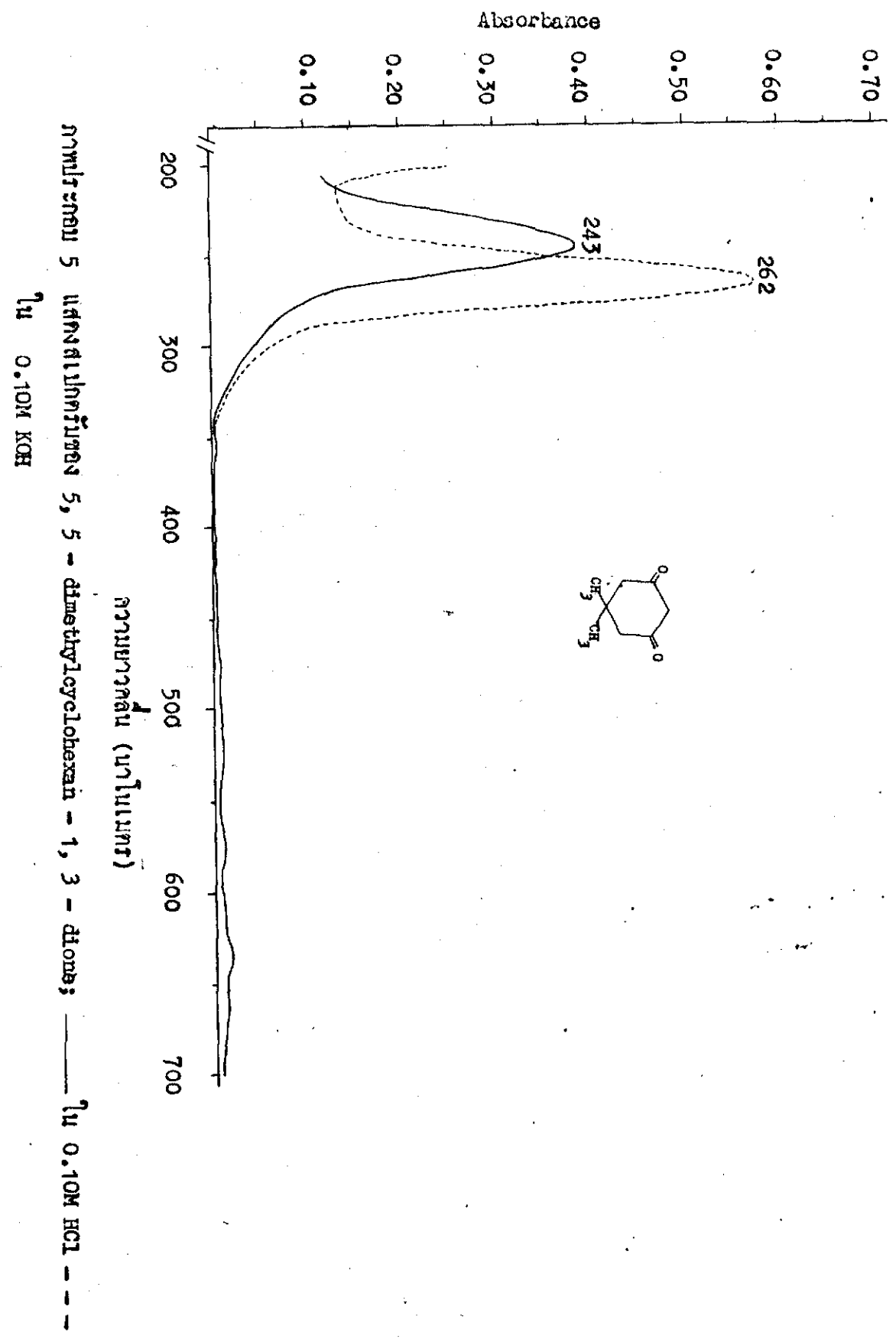
Absorbance

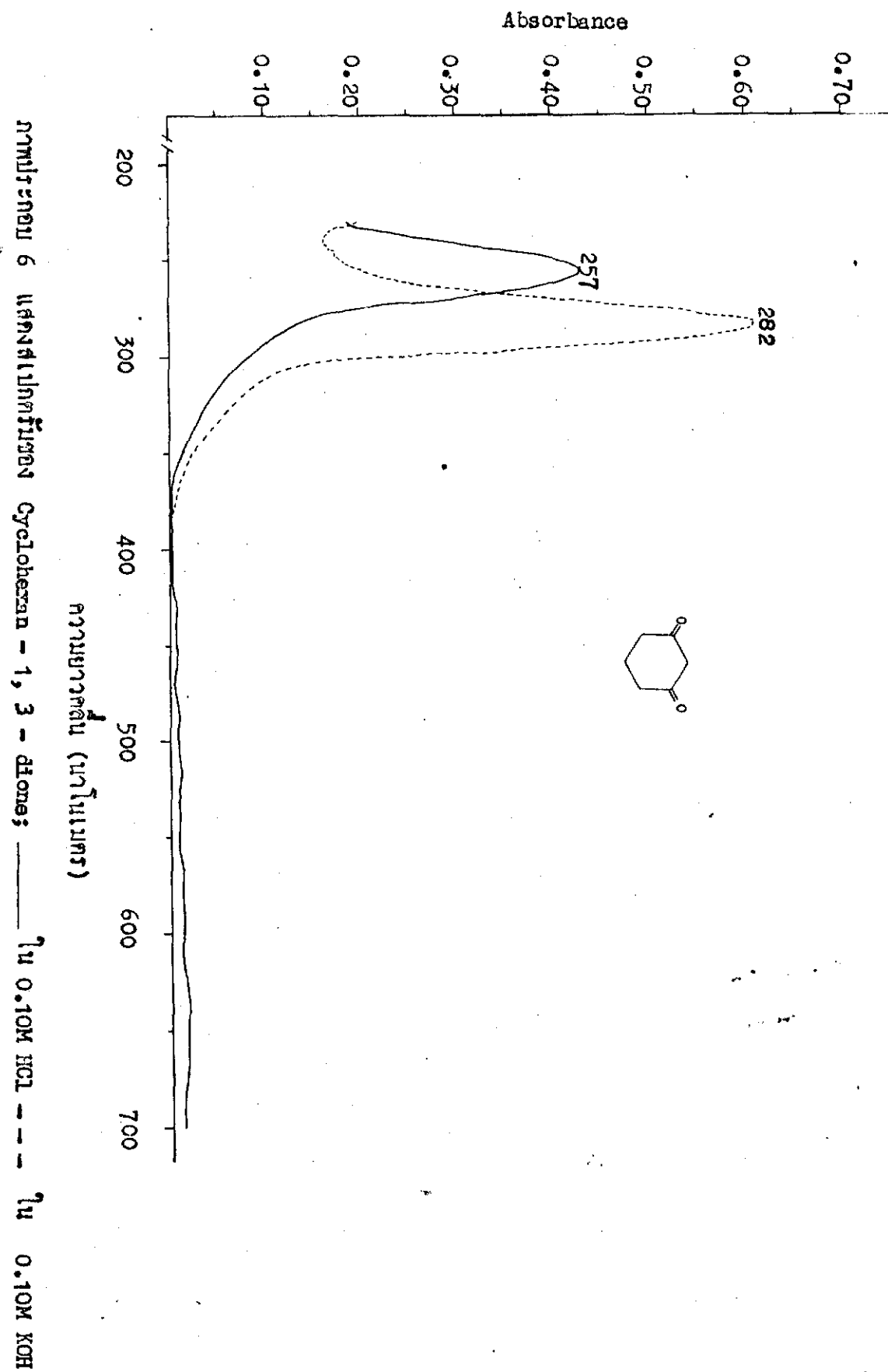


2,4-dinitrophenol 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid; ———— in 0.10M HCl — — —

in 0.10M KOH







4. การวิเคราะห์ค่า pK_a ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด อย่างคร่าว ๆ

4.1 เลือกความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด โดยพิจารณาจากสเปกตรัมของสารตัวอย่าง ความยาวคลื่นที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่าง แต่ละชนิด ดังตาราง 5

ตาราง 5 แสดงความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ (นาโนเมตร)
1. Sunset Yellow FCF	475
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	385
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	370
4. 2 - Hydroxy - 5 - dinitrobenzoic acid	309
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	262
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	282

4.2 ผลการวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง ดังตาราง 6 - 11

ตาราง 6 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย Sunset Yellow FCF
 เข้มข้น 4.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร
 อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
2.15	0.728	8.50	0.725
2.43	0.725	9.12	0.720
2.86	0.725	9.56	0.709
3.40	0.727	10.06	0.672
3.83	0.729	10.37	0.615
4.40	0.728	10.90	0.512
4.84	0.727	11.52	0.402
5.25	0.732	12.30	0.335
5.66	0.730	12.60	0.329
6.38	0.726	12.78	0.327
6.95	0.729	13.30	0.327
7.45	0.726	13.60	0.329
8.01	0.728		

ตาราง 7 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole เข้มข้น 4×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 385 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
1.70	0.325	7.07	0.163
2.17	0.326	7.54	0.167
2.44	0.325	7.97	0.172
2.94	0.322	8.55	0.182
3.44	0.318	9.14	0.181
3.94	0.310	9.60	0.177
4.40	0.284	10.01	0.140*
4.93	0.254	10.42	0.130*
5.25	0.230	10.70	0.183
5.90	0.185	11.25	0.191
6.64	0.160		

* ตกตะกอน

ตาราง 8 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid เข้มข้น 4×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 370 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
0.22	0.145	4.79	0.270
0.30	0.155	5.25	0.271
0.40	0.168	5.54	0.274
0.70	0.203	6.38	0.314
1.00	0.231	6.94	0.365
1.30	0.249	7.37	0.430
1.40	0.252	7.81	0.505
1.70	0.259	8.40	0.555
2.00	0.264	9.05	0.573
2.19	0.269	9.54	0.576
2.44	0.270	9.99	0.578
2.86	0.270	10.36	0.580
3.36	0.269	10.81	0.588
3.80	0.270	11.54	0.606
4.36	0.268		

ตาราง 9 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid เข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 309 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
0.22	0.424	5.20	0.353
0.30	0.424	5.60	0.350
0.70	0.422	5.47	0.375
1.00	0.421	6.95	0.376
1.30	0.417	7.41	0.375
1.70	0.402	7.91	0.374
2.00	0.396	8.42	0.375
2.15	0.394	8.96	0.368
2.43	0.384	9.38	0.347
2.88	0.374	9.90	0.275
3.42	0.366	10.54	0.204
3.85	0.360	10.85	0.204
4.44	0.353	11.44	0.210
4.85	0.346		

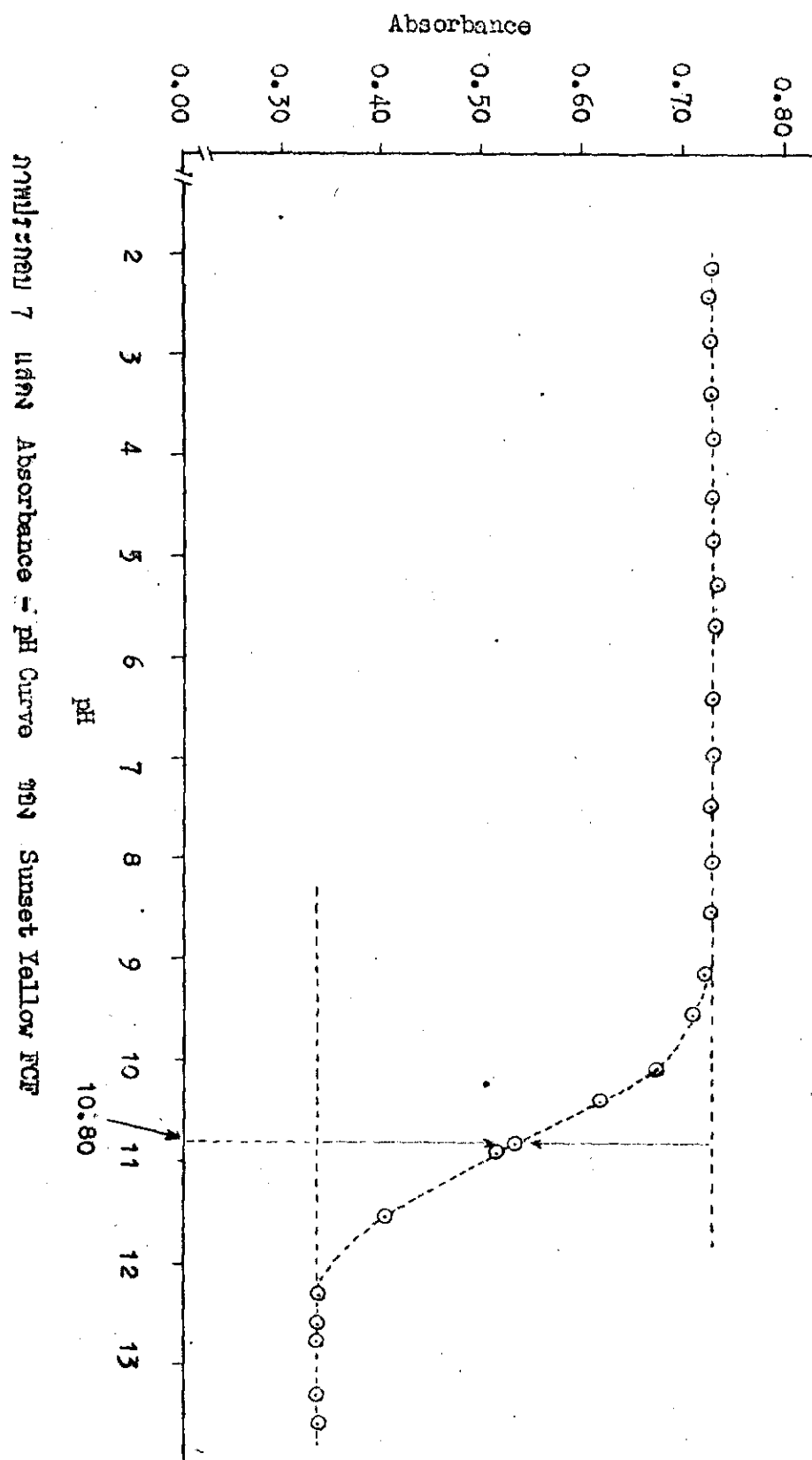
ตาราง 10 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย 5, 5 -
 Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione เข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์
 เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 262 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
1.70	0.068	6.56	0.475
2.14	0.071	7.06	0.492
2.43	0.067	7.53	0.498
2.88	0.068	7.91	0.503
3.40	0.074	8.47	0.512
3.85	0.084	9.16	0.511
4.44	0.134	9.62	0.513
4.87	0.208	10.14	0.511
5.25	0.293	10.45	0.516
5.64	0.382		

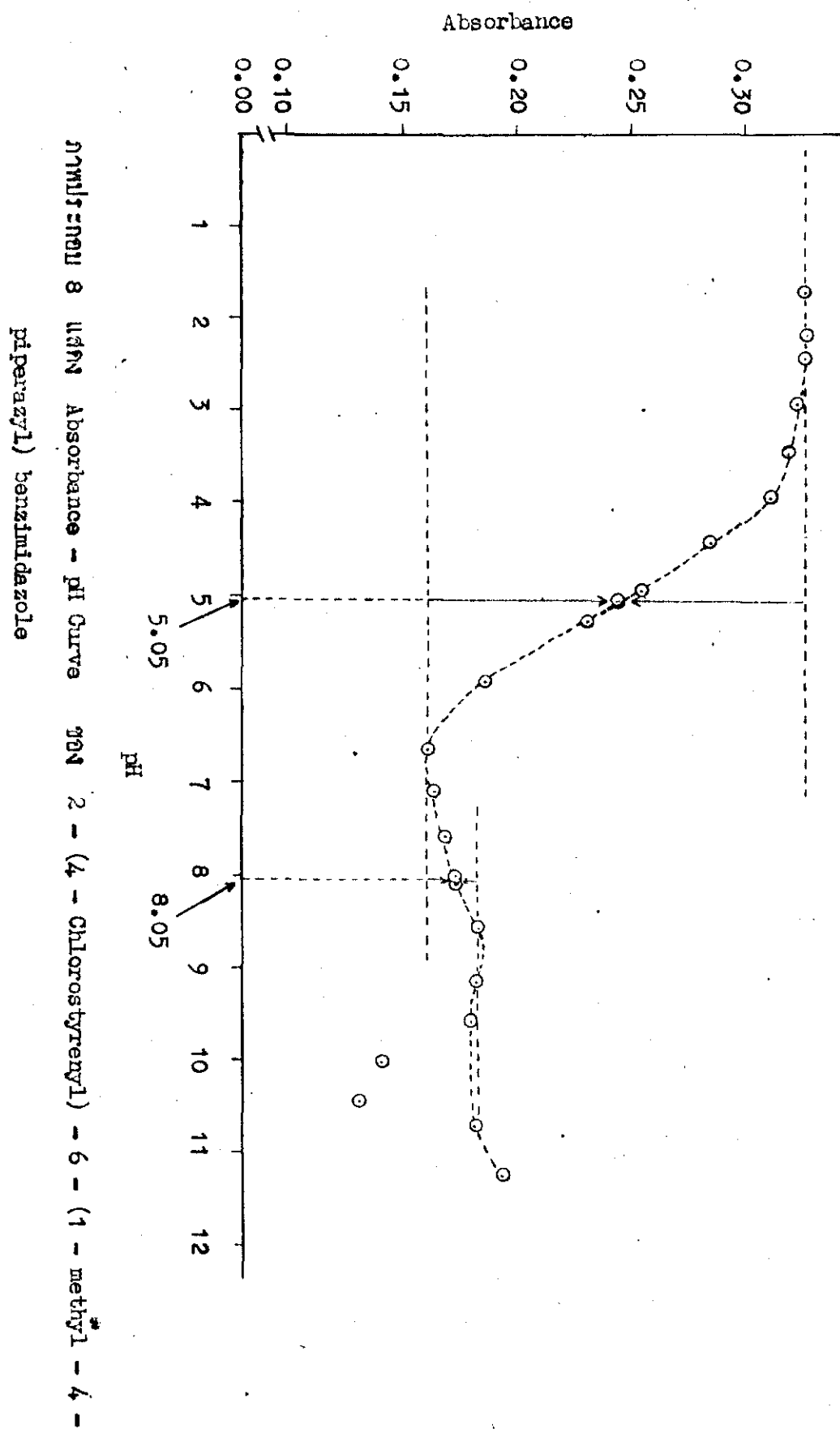
ตาราง 11 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย Cyclohexan - 1, 3 - dione เข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 282 นาโนเมตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

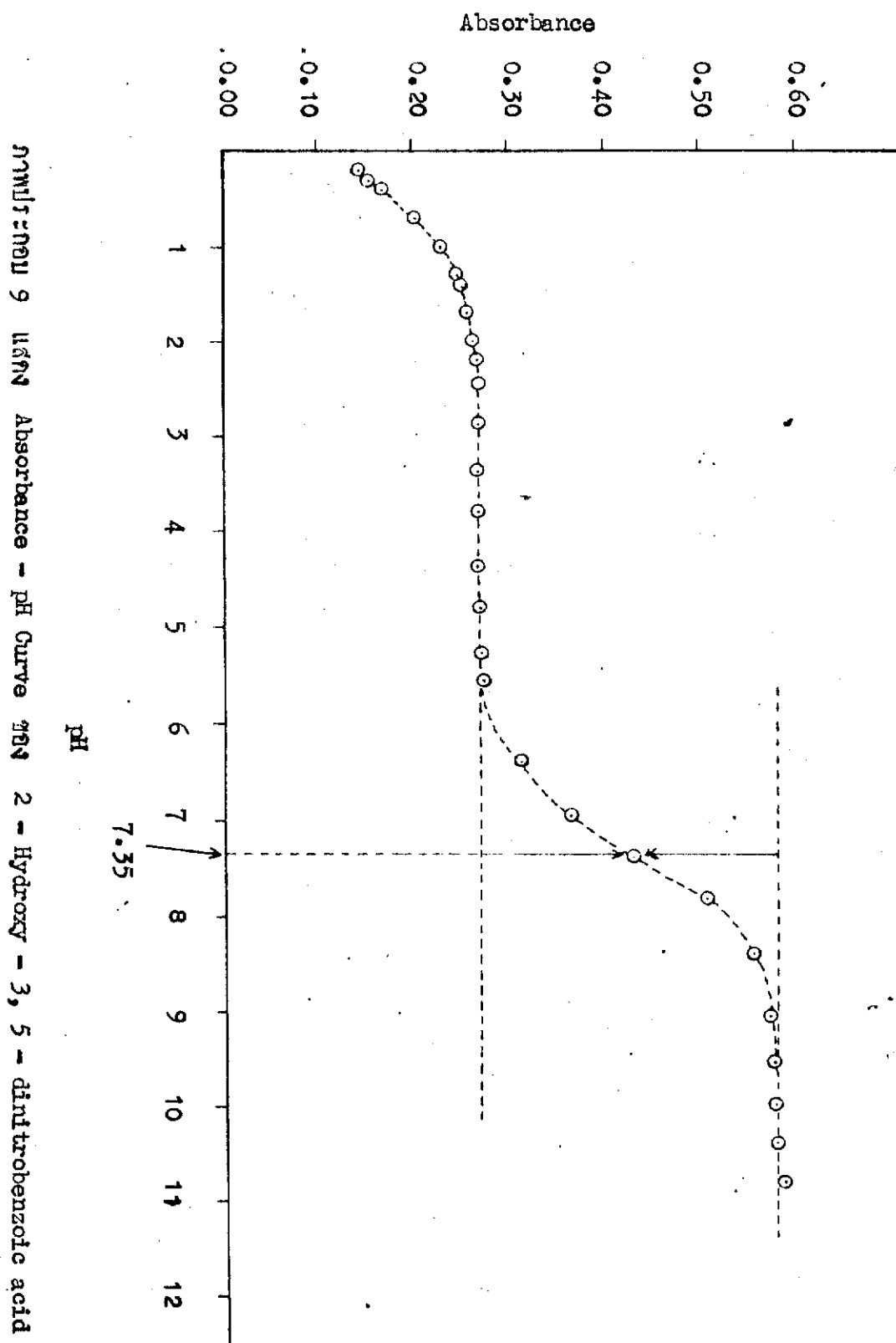
pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
1.70	0.050	6.57	0.480
2.20	0.050	7.07	0.496
2.47	0.051	7.55	0.505
2.92	0.055	7.96	0.507
3.42	0.058	8.52	0.516
3.86	0.069	9.02	0.521
4.45	0.110	9.56	0.522
4.88	0.180	10.02	0.525
5.31	0.287	10.55	0.518
5.75	0.393		

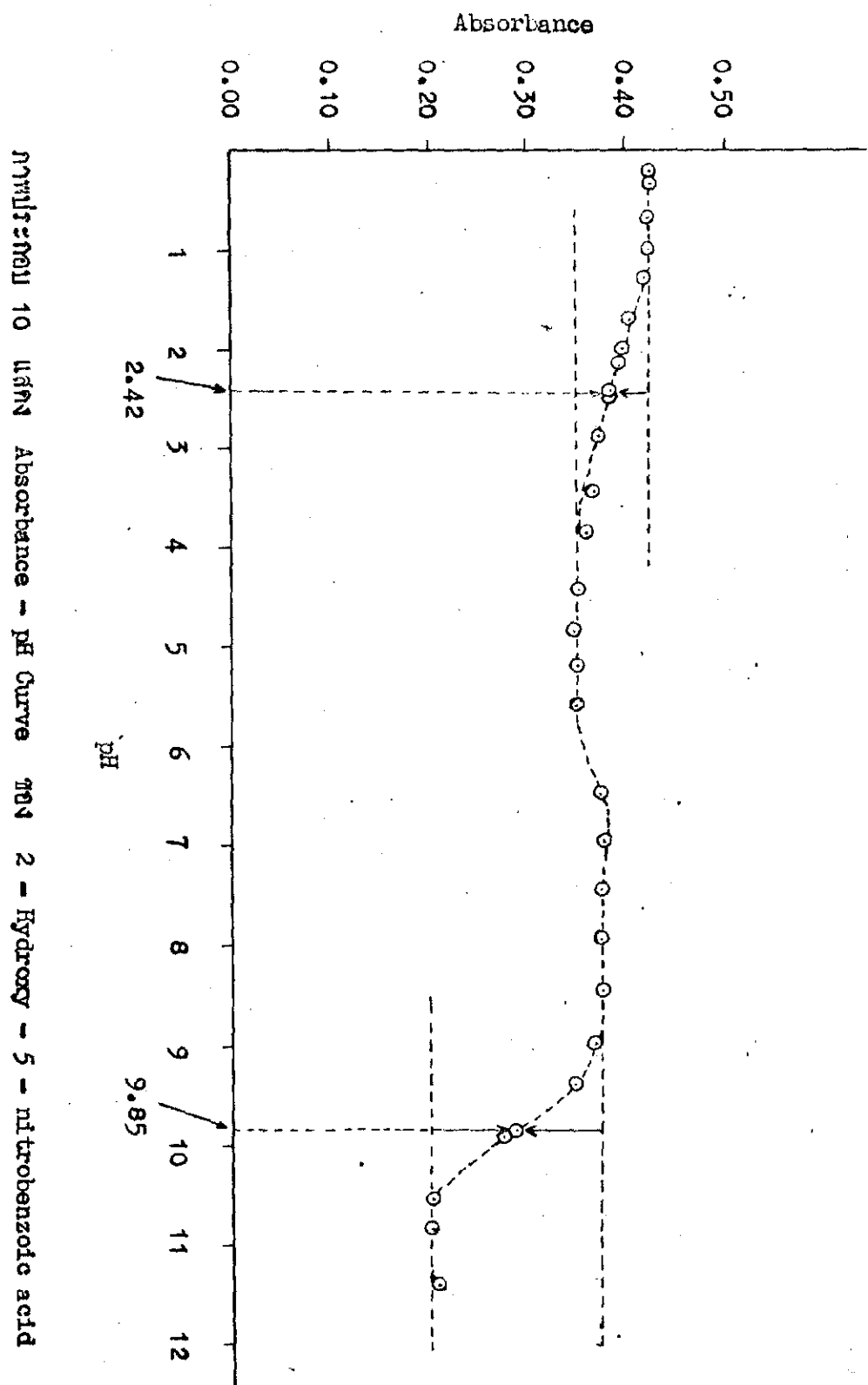
4.3 ข้อมูลจากผลการทดลองจากข้อ 4.2 ในตาราง 8 - 13 เขียน Absorbance - pH Curve ของสารตัวอย่างแต่ละชนิด ดังแสดงไว้ในภาพประกอบ 7 - 12 ตามลำดับ

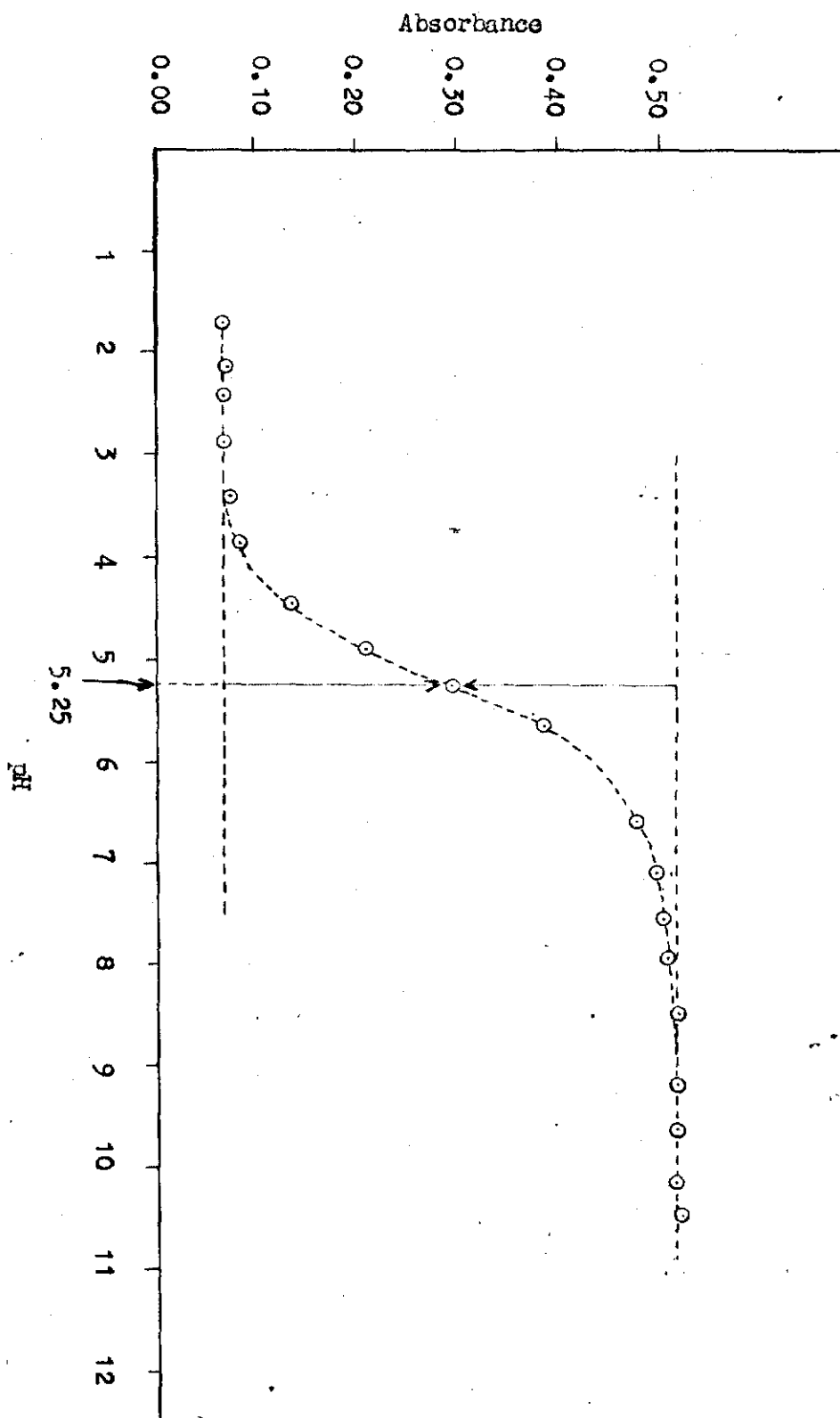


7 4444 Absorbance - pH Curve 701 Sunset Yellow FCF

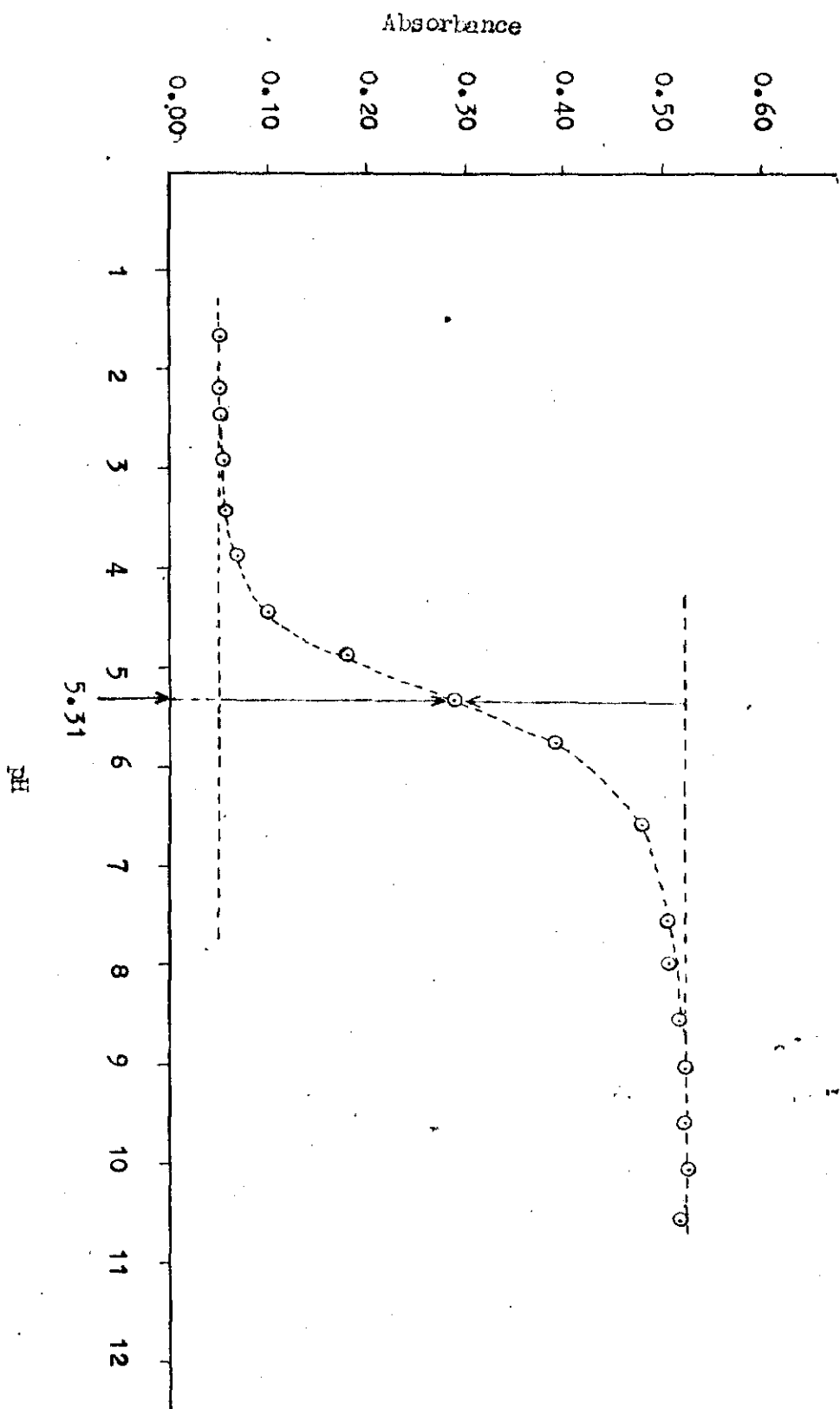








nmilf:0001 11 ufm Absorbance - pH Curve 70V 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione



1,3-cyclohexanedione - pH Curve

4.4 จาก Absorbance - pH Curve ได้ค่า pK_a อย่างคร่าว ๆ
 ดังตาราง 12

ตาราง 12 แสดงค่า pK_a ของสารตัวอย่างแต่ละชนิดอย่างคร่าว ๆ

สารตัวอย่าง	pK_a
1. Sunset Yellow FCF	10.80
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyle) benzimidazole	pK_{a1} 5.05 pK_{a2} 8.05
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	pK_{a1}^* - pK_{a2} 7.35
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	pK_{a1} 2.42 pK_{a2} 9.85
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	5.25
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	5.31

* หาโดยใช้จุด Inflection ไม่ได้ เพราะไม่สามารถวัดค่า Absorbance
 ของ Protonated form ได้

5. วิเคราะห์หาค่า pK_a ที่ถูกต้องของสารตัวอย่างทั้ง 6 ชนิด

5.1 ผลการวัดค่า Absorbance ที่ pH ที่ห่างจากค่า pK_a ไปทางค่ามาก และ คำน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH ดังตาราง 13 - 18

ตาราง 13 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 10.80 ไปทางค่ามาก และค่าน้อย ที่ละ 0.1 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย Sunset Yellow FCF

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
3.50	0.727	10.60	0.249
4.00	0.729	10.74	0.219
10.30	0.629	10.80	0.194
10.37	0.615	10.94	0.164
10.52	0.581	12.78	0.327
10.55	0.580	13.30	0.327

ตาราง 14 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 5.05 และ 8.05 ไปทางค่ามาก
และค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form
และ Deprotonated form ของสารละลาย 2 - (4 - Chlostyrenyl) - 6 -
(1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
2.17	0.326	6.64	0.160
2.44	0.324	7.69	0.163
4.63	0.279	7.86	0.164
4.74	0.268	7.93	0.169
4.82	0.264	8.06	0.171
4.92	0.256	8.15	0.173
5.04	0.241	8.29	0.176
5.14	0.234	8.37	0.177
5.20	0.228	8.55	0.182
5.25	0.227	9.14	0.182

ตาราง 15 แสดงค่า Absorbance ที่ pH อยู่ในช่วง pK_{a1} เป็นช่วง pH ที่ Absorbance - pH Curve ขึ้น และค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 7.35 ไปทางค่ามาก และทางค่าน้อย ทีละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
0.22	0.145	7.07	0.380
0.30	0.155	7.16	0.397
0.40	0.168	7.25	0.411
0.70	0.203	7.35	0.425
1.00	0.231	7.47	0.447
1.30	0.249	7.57	0.460
1.40	0.252	7.66	0.476
2.44	0.270	9.98	0.577
2.86	0.270	10.38	0.583
6.97	0.366		

ตาราง 16 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 2.42 และ 9.85 ไปทาง
 คามาก และทางคาน้อย คือ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated
 form และ Deprotonated form ของสารละลาย 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic
 acid

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
0.22	0.424	7.51	0.275
0.30	0.424	7.90	0.275
2.17	0.395	9.55	0.324
2.25	0.392	9.64	0.318
2.35	0.389	9.74	0.304
2.44	0.384	9.84	0.293
2.53	0.383	10.03	0.280
2.61	0.380	10.13	0.267
2.65	0.379	10.23	0.260
2.74	0.374	10.31	0.250
4.85	0.349	10.56	0.204
5.21	0.351	10.80	0.204

ตาราง 17 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ต่างจาก pH 5.25 ไปทางค่ามาก และ
 ทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form
 และ Deprotonated form ของสารละลาย 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1,
 3 - dione

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
2.17	0.072	5.11	0.226
2.44	0.068	5.19	0.284
4.73	0.185	5.27	0.303
4.82	0.206	5.36	0.324
4.92	0.224	9.63	0.514
5.01	0.243	10.14	0.512

ตาราง 18 แสดงค่า Absorbance ที่ pH ห่างจาก pH 5.31 ไปทางค่ามาก และ
ทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH และค่า Absorbance ของ Protonated form
และ Deprotonated form ของสารละลาย Cyclohexan - 1, 3 - dione

pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance	pH ของสารละลาย	ค่า Absorbance
2.23	0.048	5.29	0.277
2.49	0.052	5.38	0.300
4.97	0.198	5.45	0.320
5.08	0.221	5.53	0.337
5.16	0.244	10.38	0.524
5.23	0.262	10.76	0.526

5.2 แสดงการคำนวณค่า pK_a ที่ถูกต้อง ดังในตาราง 19 - 25

ตาราง 19 แสดงการคำนวณค่า pK_a ของ

สาร : Sunset Yellow FCF

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 4.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 475 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : น้ำ

ความเป็นกรดเบสของสาร : กรด

Absorbance ของ Protonated form : 0.728

Absorbance ของ Deprotonated form : 0.327

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{\text{obs}} - A_{\text{L}^-}$	$A_{\text{HL}} - A_{\text{obs}}$	$\log \frac{A_{\text{obs}} - A_{\text{L}^-}}{A_{\text{HL}} - A_{\text{obs}}}$	$\text{pK}_{\text{a}} = \text{pH} + \log 5$
10.30	0.629	0.302	0.099	0.48	10.78
10.37	0.615	0.288	0.113	0.41	10.78
10.52	0.581	0.254	0.147	0.24	10.76
10.55	0.580	0.253	0.148	0.23	10.78
10.60	0.576	0.249	0.152	0.21	10.81
10.74	0.546	0.219	0.182	0.08	10.82
10.80	0.521	0.194	0.207	-0.03	10.78
10.94	0.491	0.164	0.237	-0.16	10.78
					$\text{pK}_{\text{a}} = 10.79 \pm 0.03$

ตาราง 20 แสดงการคำนวณค่า pK_{a1} และ pK_{a2} ของ

สาร : 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 2×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 385 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : เมทานอล 4 เปอร์เซนต์

ความเป็นกรดเบสของสาร : กรด

Absorbance ของ Protonated form : 325 (pK_{a1}) และ 160 (pK_{a2})

Absorbance ของ Deprotonated form : 160 (pK_{a1}) และ 181 (pK_{a2})

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{obs} - A_{L^-}$	$A_{HL} - A_{obs}$	$\log \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}}$	$pK_a = pH + \text{ของ 5}$
4.63	0.279	0.119	0.046	0.41	5.04
4.74	0.268	0.108	0.057	0.28	5.02
4.82	0.264	0.104	0.061	0.23	5.05
4.92	0.256	0.096	0.069	0.14	5.06
5.04	0.241	0.081	0.084	-0.02	5.02
5.14	0.234	0.074	0.091	-0.09	5.04
5.20	0.228	0.068	0.097	-0.15	5.05
5.25	0.227	0.067	0.098	-0.17	5.08
					$pK_{a1} = 5.05 \pm 0.03$

ตาราง 20 (ต่อ)

pH	A_{obs}	$A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}}$	$A_{\text{obs}} - A_{\text{HL}}$	$\log \frac{A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{\text{HL}}}$	$\text{pK}_{\text{a}} = \text{pH} + \log 5$
7.69	0.163	0.019	0.003	0.80	8.51
7.86	0.164	0.018	0.004	0.65	8.51
7.93	0.169	0.013	0.009	0.16	8.09
8.06	0.171	0.011	0.011	0.00	8.06
8.15	0.173	0.009	0.013	-0.15	8.00
8.29	0.176	0.006	0.016	-0.43	8.86
8.37	0.177	0.005	0.017	-0.53	8.84
					$\text{pK}_{\text{a}_2} = 8.12 \pm 0.39$

ตาราง 21 แสดงการคำนวณค่า pK_{a1} ของ

สาร : 2 -- Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 4.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 370 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : น้ำ

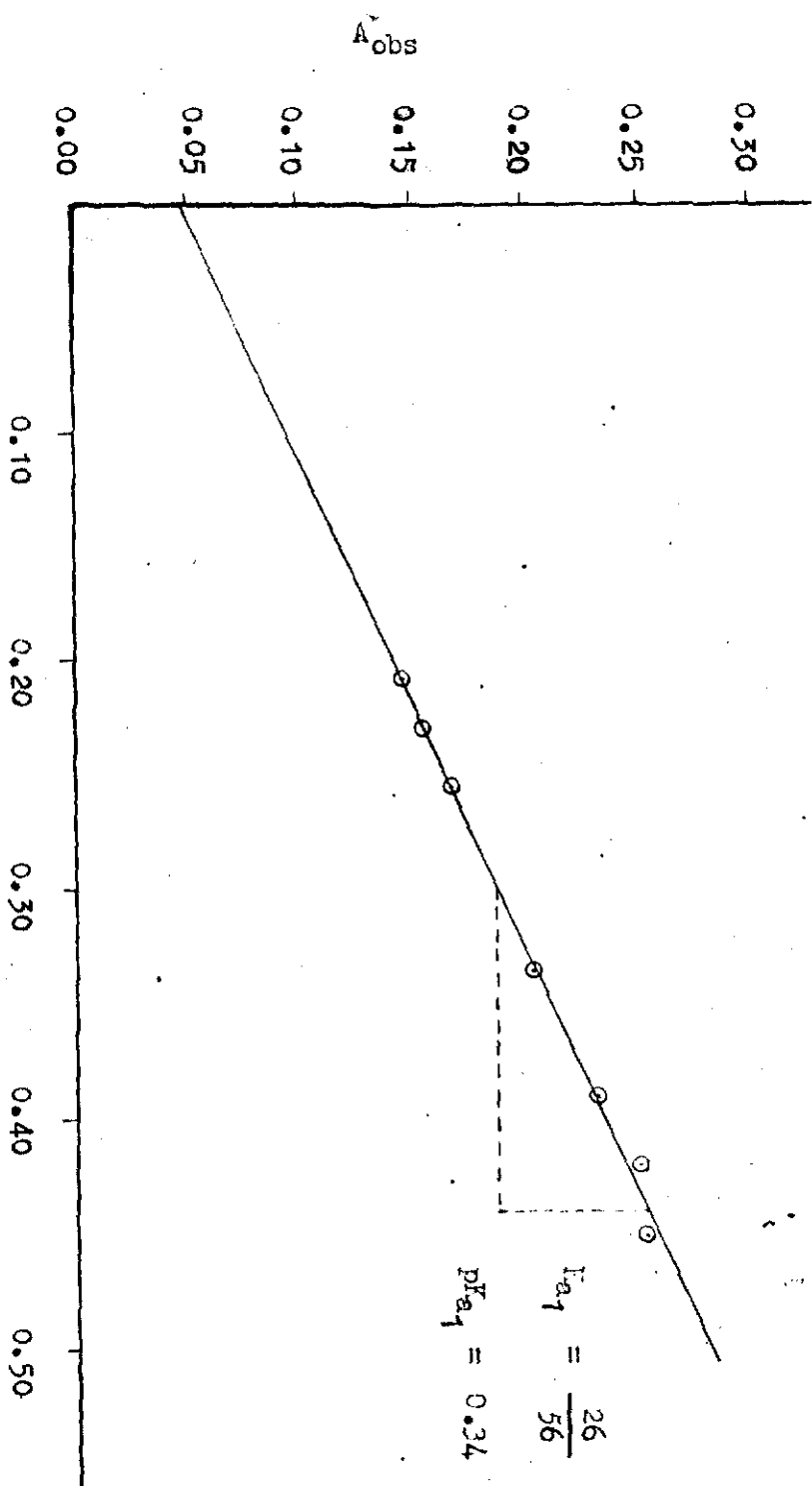
ความเป็นกรดและเบส : กรด,

Absorbance ของ Protonated form : 0.270 (pK_{a2})

Absorbance ของ Deprotonated form : 0.270 (pK_{a1}) และ 0.580 (pK_{a2})

pH ของสารละลาย	A_{obs}	$[H^+]$	A_{L^-}	$\frac{A_{L^-} - A_{obs}}{[H^+]}$
0.22	0.145	0.60	0.270	0.208
0.30	0.155	0.50	0.270	0.230
0.40	0.168	0.40	0.270	0.255
0.70	0.203	0.20	0.270	0.335
1.00	0.231	0.10	0.270	0.390
1.30	0.249	0.05	0.270	0.420
1.40	0.252	0.04	0.270	0.450

เขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ $\frac{A_{L^-} - A_{obs}}{[H^+]}$ ได้ดังภาพประกอบ 13 และ
ได้ค่า pK_{a1} เท่ากับ 0.34



$$f_{a1} = \frac{26}{56} = 0.46$$

$$pK_{a1} = 0.34$$

การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด 2 - Hydroxy - 3, 5 -
dinitrobenzoic acid

ตาราง 22 แสดงการคำนวณค่า pK_{a2} ของสาร: 2-Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{L^-} - A_{obs}$	$A_{obs} - A_{HL}$	$\log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$	$pK_a = pH + \log 5$
6.97	0.366	0.214	0.096	0.35	7.32
7.07	0.380	0.200	0.110	0.26	7.33
7.16	0.397	0.183	0.127	0.16	7.32
7.25	0.411	0.169	0.141	0.08	7.33
7.35	0.425	0.155	0.155	0.00	7.35
7.47	0.447	0.133	0.177	-0.12	7.35
7.57	0.460	0.120	0.190	-0.19	7.38
7.66	0.476	0.104	0.206	-0.29	7.35
					$pK_{a2} = 7.34 \pm 0.04$

ตาราง 23 แสดงการคำนวณค่า pK_{a_1} และ pK_{a_2} ของ

สาร : 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 309 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : สารละลายโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ความเป็นกรดและเบสของสาร : กรด,

Absorbance ของ Protonated form : 0.424 (pK_{a_1}) และ 0.375 (pK_{a_2})

Absorbance ของ Deprotonated form : 0.350 (pK_{a_1}) และ 0.204 (pK_{a_2})

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{obs} - A_{L^-}$	$A_{HL} - A_{obs}$	$\log \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}}$	$pK_a = pH + \text{ของ 5}$
2.17	0.395	0.045	0.029	0.19	2.36
2.25	0.392	0.042	0.032	0.12	2.37
2.35	0.389	0.039	0.035	0.05	2.40
2.44	0.384	0.034	0.040	0.07	2.37
2.53	0.383	0.033	0.041	-0.09	2.44
2.61	0.380	0.030	0.044	-0.17	2.44
2.65	0.379	0.029	0.045	-0.19	2.46
2.74	0.374	0.024	0.050	-0.32	2.42
					$pK_{a_1} = 2.41 \pm 0.05$

ตาราง 23 (ต่อ)

pH	A_{obs}	$A_{\text{obs}} - A_{\text{L}^-}$	$A_{\text{HL}} - A_{\text{obs}}$	$\log \frac{A_{\text{obs}} - A_{\text{L}^-}}{A_{\text{HL}} - A_{\text{obs}}}$	$\text{pK}_{\text{a}} = \text{pH} + \log 5$
9.55	0.324	0.120	0.051	0.37	9.92
9.64	0.318	0.114	0.057	0.30	9.94
9.74	0.304	0.100	0.071	0.15	9.89
9.84	0.293	0.089	0.082	0.04	9.88
10.03	0.280	0.076	0.095	-0.10	9.93
10.13	0.267	0.067	0.108	-0.23	9.90
10.23	0.260	0.056	0.115	-0.31	9.92
10.31	0.250	0.046	0.125	-0.43	9.88
					$\text{pK}_{\text{a}2} = 9.91 \pm 0.03$

ตาราง 24 แสดงการคำนวณค่า pK_a ของ

สาร : 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 262 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์

ความเป็นกรดและเบสของสาร : กรด

Absorbance ของ Protonated form : 0.070

Absorbance ของ Deprotonated form : 0.513

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{L^-} - A_{obs}$	$A_{obs} - A_{HL}$	$\log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$	$pK_a = pH + \text{ของ 5}$
4.73	0.185	0.328	0.115	0.46	5.19
4.82	0.206	0.307	0.136	0.35	5.17
4.92	0.224	0.289	0.154	0.27	5.19
5.01	0.243	0.270	0.173	0.19	5.20
5.11	0.266	0.247	0.196	0.10	5.21
5.19	0.284	0.229	0.214	0.03	5.22
5.27	0.303	0.210	0.233	-0.05	5.22
5.36	0.324	0.189	0.254	-0.13	5.23
					$pK_a = 5.20 \pm 0.03$

ตาราง 25 แสดงการคำนวณค่า pK_a ของ

สาร : Cyclohexan - 1, 3 - dione

อุณหภูมิ : 25 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้น : 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์ : 282 นาโนเมตร

ความกว้างของเซลล์ : 1 เซนติเมตร

ตัวทำละลาย : เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์

ความเป็นกรดและเบสของสาร : กรด

Absorbance ของ Protonated form : 0.050

Absorbance ของ Deprotonated form : 0.525

1	2	3	4	5	6
pH	A_{obs}	$A_{L^-} - A_{obs}$	$A_{obs} - A_{HL}$	$\log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}}$	$pK_a = pH + \log 5$
4.97	0.198	0.327	0.148	0.34	5.31
5.08	0.221	0.304	0.171	0.25	5.33
5.16	0.244	0.301	0.194	0.19	5.35
5.23	0.262	0.263	0.212	0.09	5.32
5.29	0.277	0.248	0.227	0.04	5.33
5.38	0.300	0.225	0.250	-0.05	5.33
5.45	0.320	0.205	0.270	-0.12	5.33
5.53	0.337	0.188	0.287	-0.18	5.35
					$pK_a = 5.33 \pm 0.02$

จากผลการคำนวณค่า pK_a ที่ถูกต้อง จะได้ค่า pK_a ของสารตัวอย่างแต่ละชนิด
ที่ถูกต้อง ดังแสดงในตาราง 26

ตาราง 26 แสดงค่า pK_a ของสารตัวอย่างแต่ละชนิดที่ถูกต้อง ที่อุณหภูมิ 25 องศา-
เซลเซียส

สารตัวอย่าง	pK_a
1. Sunset Yellow FCF	10.79 ± 0.03
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	$pK_{a1} \quad 5.05 \pm 0.03$ $pK_{a2} \quad 8.12 \pm 0.39$
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	$pK_{a1} \quad 0.34$ $pK_{a2} \quad 7.34 \pm 0.04$
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	$pK_{a1} \quad 2.41 \pm 0.05$ $pK_{a2} \quad 9.91 \pm 0.03$
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	5.20 ± 0.03
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	5.33 ± 0.02

สรุปผล อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

จุดมุ่งหมายของการศึกษาค้นคว้า

การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์

1. เพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ 6 ชนิด ดังนี้

1.1 Sunset Yellow FCF

1.2 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole

1.3 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid

1.4 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid

1.5 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione

1.6 Cyclohexan - 1, 3 - dione

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยใช้วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

2. เพื่อเปรียบเทียบค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ ที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายกัน

ความสำคัญของการศึกษาค้นคว้า

จากการศึกษาในครั้งนี้ ทำให้ทราบค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด
วิธีดำเนินการทดลอง

1. สารตัวอย่าง สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง คือสารประกอบอินทรีย์ 6 ชนิด

2. เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

2.1 UV - Visible Spectrophotometer

2.2 เครื่องมือวัด pH

2.3 เครื่องมือควบคุมอุณหภูมิ

2.4 เครื่องชั่งไฟฟ้า

2.5 เครื่องมืออื่น ๆ เช่น ขวดวัดปริมาตร บีเปต และบีกเกอร์ เป็นต้น

3. วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 เตรียมสารละลาย

3.1.1 ศึกษาการละลายของสารตัวอย่างในตัวทำละลาย

3.1.2 เตรียมสารละลายทั้งต้น โดยใช้ตัวทำละลายที่ได้ศึกษาในข้อ 3.1.1

3.2 วัดและศึกษาสเปกตรัมของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารละลายตัวอย่าง

3.3 เลือกความยาวคลื่นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารแต่ละชนิด โดยพิจารณาจากสเปกตรัม

3.4 วัด Absorbance ของสารตัวอย่างที่ pH ต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม

3.5 เขียน Absorbance - pH Curve จากข้อมูลในข้อ 3.4 แล้วหาค่า pK_a อย่างคร่าว ๆ จาก Absorbance - pH Curve โดยอาศัยจุด Inflection

3.6 เมื่อได้ค่า pK_a อย่างคร่าว ๆ ก็หาค่า pK_a ที่ถูกต้องโดยวัด Absorbance ของสารตัวอย่างที่ pH ห่างจากค่า pK_a ไปทางค่ามาก และทางค่าน้อย ที่ละ 0.10 หน่วย pH ที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม

3.7 คำนวณค่า pK_a ที่ถูกต้อง

3.7.1 กรณีของสารละลายตัวอย่างเป็นกรด

ค่า A_{L^-} มากกว่าค่า A_{HL} ใช้สมการ (23)

ถ้าค่า A_{HL} มากกว่าค่า A_{L^-} ใช้สมการ (25)

3.7.2 กรณีของสารละลายตัวอย่างเป็นเบส

ค่า A_B มากกว่าค่า A_{BH^+} ใช้สมการ (27)

ถ้าค่า A_{BH^+} มากกว่าค่า A_B ใช้สมการ (29)

3.7.3 กรณีของสารละลายตัวอย่างหาค่า Absorbance ของ Protonated form หรือ Deprotonated form ไม่ได้

ค่า A_{L^-} มากกว่าค่า A_{HL} และค่า A_{HL} วัดไม่ได้ ใช้สมการ (31)

ถ้าค่า A_{HL} มากกว่าค่า A_{L^-} และค่า A_{L^-} วัดไม่ได้ ใช้สมการ (32)

แล้วเขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ $(A_{L^-} - A_{obs}) / [H^+]$ หรือเขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ $(A - A_{HL}) / [H^+]$ แล้วเทคนิคของข้อมูล จะได้กราฟเส้นตรง ความชัน (Slope) ที่ได้คือ ค่า K_a แล้วเปลี่ยนค่า K_a ให้เป็นค่า pK_a ก็จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น

3.8 หาค่า pK_a เฉลี่ยจากค่า pK_a ที่คำนวณได้ในข้อ 3.7.1 หรือ ข้อ 3.7.2 ตามสมการ

$$pK_a = \frac{\sum_{i=1}^n pK_{a_i}}{n}$$

ก็จะได้ค่า pK_a ของสารประกอบนั้น ๆ

สรุปผลการศึกษาค้นคว้า

1. สารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิด มีค่า pK_a ดังแสดงในตาราง 27

ตาราง 27 แสดงค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ทั้ง 6 ชนิดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

สารตัวอย่าง	pK_a
1. Sunset Yellow FCF	10.79 ± 0.03
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole	$pK_{a1} \quad 5.05 \pm 0.03$ $pK_{a2} \quad 8.12 \pm 0.39$
3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid	$pK_{a1} \quad 0.34$ $pK_{a2} \quad 7.34 \pm 0.04$
4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid	$pK_{a1} \quad 2.41 \pm 0.05$ $pK_{a2} \quad 9.91 \pm 0.03$
5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione	5.20 ± 0.03
6. Cyclohexan - 1, 3 - dione	5.33 ± 0.02

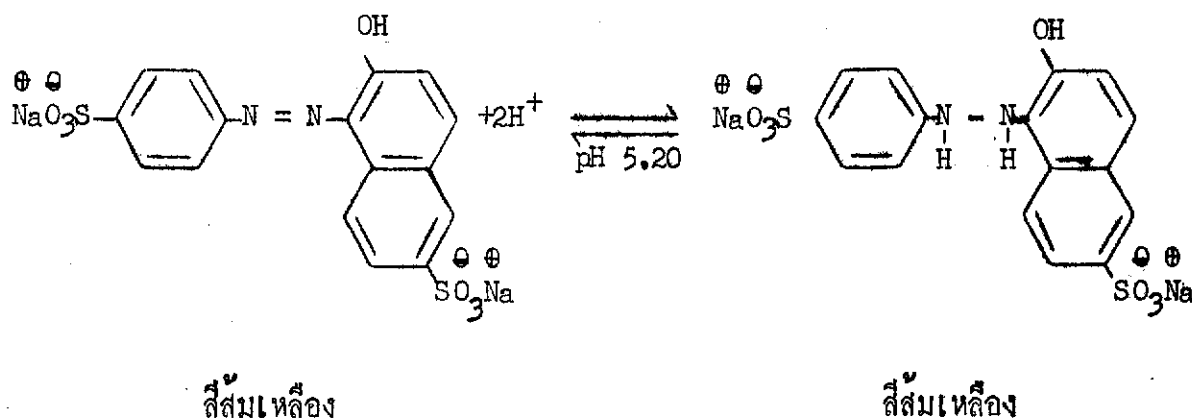
2. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีค่า pK_a น้อยกว่า 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid ซึ่งค่า pK_{a1} น้อยกว่าเท่ากับ 2.07 หน่วย pK_a และ pK_{a2} น้อยกว่าเท่ากับ 2.57 หน่วย pK_a

3. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione มีค่า pK_a Cyclohexan - 1, 3 - dione เท่ากับ 0.13 หน่วย pK_a

อภิปรายผลการศึกษาค้นคว้า

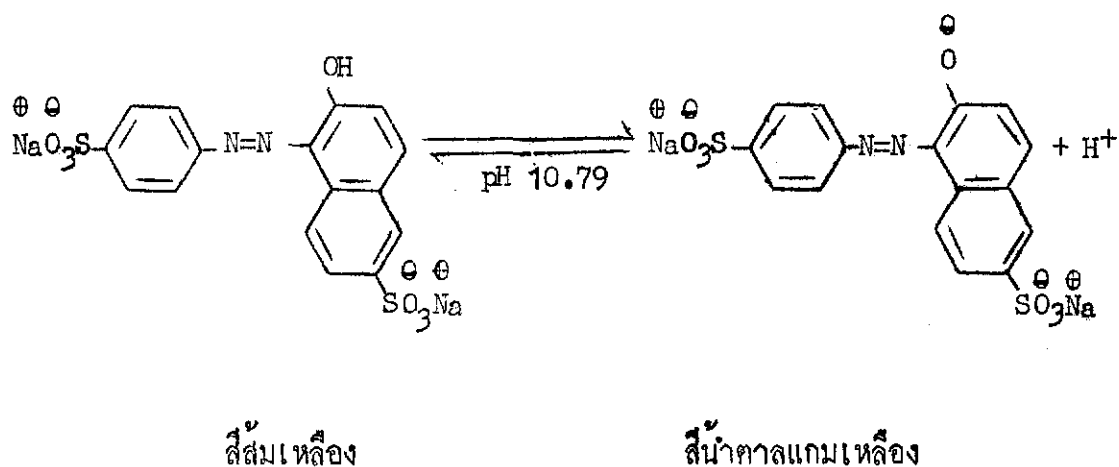
1. Sunset Yellow FCF จากการศึกษาค้นคว้าพบว่า มีค่า pK_a เพียงค่าเดียว คือเท่ากับ 10.79 ± 0.03 แต่ถ้าพิจารณาจากสูตรโครงสร้างควรจะมีค่า pK_a สองค่า ดังนี้

1.1 ค่า pK_{a1} ได้จากการแตกตัวของสารประกอบนี้เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH 5.20 โดยที่โปรตอน 2 ตัว จะเกิดพันธะกับไนโตรเจนตรงตำแหน่งพันธะคู่ไนโตรเจน - ไนโตรเจน (Nitrogen - nitrogen double bond) การแตกตัวอยู่ในสมดุล ดังสมการ



สุนทรี ขรรมากรกุล (สุนทรี ขรรมากรกุล 2522 : v) ได้หาค่า pK_a ของสารประกอบนี้โดยวิธีโพลาโรกราฟี ได้ค่า pK_a เท่ากับ 5.20 ซึ่งคิดว่าเป็นค่า pK_{a1} แต่จากการศึกษาในครั้งนี้โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก ไม่สามารถหาค่า pK_{a1} นี้ได้ เพราะการดูดกลืนแสงของ Protonated form และ Deprotonated form ของสารนี้เมื่อในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดให้ค่า Absorbance แตกต่างกันน้อยมาก จะเห็นว่าจากผลการทดลองจาก pH 2.15 ถึง 8.50 ค่า Absorbance เปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 0.725 ถึง 0.732 เท่านั้น และสีของสารละลายในช่วง pH นี้จะมีสีส้มเหลือง

1.2 ค่า pK_{a2} เท่ากับ 10.79 ซึ่งเป็นค่า pK_a ของสารประกอบที่ได้จากการศึกษาในครั้งนี้ ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในสมมูลเมื่อสารละลายอยู่ในสภาพเบส pH 10.79 ดังสมการ



เหตุผลที่พอสนับสนุนว่า ค่า pK_{a2} ที่ได้นี้เกิดจากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนอะตอมนี้ออกจากหมู่ไฮดรอกซิลก็พิจารณาส่วน 2 - Naphthol - 6 - Sulphonate ของ Sunset Yellow FCF จะมีโครงสร้างเหมือนกับ 2 - Naphthol ซึ่ง 2 - Naphthol นี้ มีค่า pK_a เท่ากับ 9.55 (T.W. Graham Solomons. 1967 : 613) ค่า pK_{a2} ของ Sunset Yellow FCF ก็มีค่าใกล้เคียงกับค่า pK_a ของ 2 - Naphthol แต่การที่อะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของ 2 - Naphthol - 6 - Sulphonate มีความเป็นกรดมากกว่าอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของ 2 - Naphthol เพราะ 2 - Naphthol - 6 - Sulphonate ทอดกับอะตอมไนโตรเจน ซึ่งเป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงก็จะดึงอิเล็กตรอนมาที่อะตอมไนโตรเจนได้ทำให้อะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลหลุดได้ง่าย และประจุลบที่เกิดขึ้นสามารถกระจายทั้งระบบได้ และค่า pK_a ทั้งสองค่านี้ไม่ได้มาจากการโปรโตเนต (Protonate) ที่หมู่ซัลเฟต เพราะค่า pK_a เกิดขึ้นที่ pH 5.20 และ 10.79 ถ้าค่า pK_a ทั้งสองนี้ได้มาจากการโปรโตเนตของหมู่ซัลเฟต ค่า pK_a จะเกิดขึ้นที่ pH ประมาณ 1.76 เพราะค่า pK_{a1} ของกรดซัลฟูรัส เท่ากับ 1.76 และจะไม่มีเปลี่ยนแปลงอีกด้วย

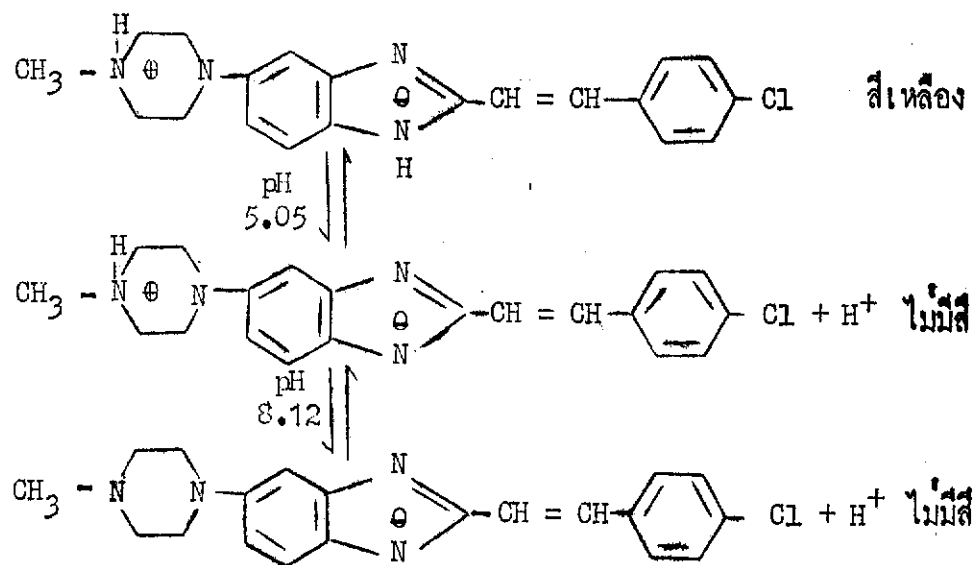
2. 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole จากการศึกษาค่า pK_a ของสารประกอบนี้ซึ่งละลายน้ำได้เล็กน้อย จึงศึกษาในสารละลายเมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์ แต่ไม่ได้ใช้ความยาวคลื่นที่สามารถถูกคลื่นแสงได้มากที่สุด เพราะการถูกคลื่นแสงของ Protonated form และ Deprotonated form ให้ค่า Absorbance แตกต่างกันอย่างน้อยมาก แต่ใช้ความยาวคลื่น 385 นาโนเมตร ซึ่งการถูกคลื่นแสงของ Protonated form และ Deprotonated form ที่ความยาวคลื่นนี้ให้ค่า Absorbance แตกต่างกันอย่างมากที่สุด

จากการหาค่า pK_a ของสารประกอบชนิดนี้ พบว่า มีค่า pK_a สองค่า ดังนี้

2.1 ค่า pK_{a1} เท่ากับ 5.05 ± 0.03 ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมไนโตรเจนของ Benzimidazole อยู่ในสมดุล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH 5.05 ทั้งสมการอะตอมไฮโดรเจนนี้จะเกิดพันธะกับอะตอมไนโตรเจนอะตอมใดอะตอมหนึ่งของ Benzimidazole ก็ได้ ซึ่งจะเกิดขึ้นในลักษณะ Resonance form เหตุผลที่สนับสนุนว่าค่า pK_{a1} นี้ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมไนโตรเจนของ Benzimidazole ก็พิจารณาเปรียบเทียบกับค่า pK_a ของ Benzimidazole ที่ศึกษาในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส มีค่า pK_a เท่ากับ 5.532 (Weast. 1972 : D - 117) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าของ 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole

2.2 ค่า pK_{a2} เท่ากับ 8.12 ± 0.39 ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมไนโตรเจนที่เกิดพันธะกับหมู่เมทิลของ piperazyl อยู่ในสมดุล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพเบส pH 8.12 ทั้งสมการอะตอมไนโตรเจนที่เกิดพันธะกับหมู่เมทิลนี้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากกว่าอะตอมไนโตรเจนอีกอะตอมหนึ่งของ piperazyl เพราะหมู่เมทิลทั้งสามหมู่ที่เกิดพันธะอยู่กับไนโตรเจนอะตอมนี้จะให้อิเล็กตรอนด้วยอินดักทีฟเอฟเฟกต์ได้ จึงทำให้ไนโตรเจนอะตอมนี้สามารถให้อิเล็กตรอนคู่ที่เหลือสร้างพันธะโคเวเลนต์กับไฮโดรเจนอีกอันในสารละลายได้ เหตุผลที่สนับสนุนว่า ค่า pK_{a2} ได้จากการแตกตัว

ของอะตอมไฮโดรเจนของจากอะตอมไนโตรเจนของ piperazyl นี้ ก็พิจารณาเปรียบเทียบ
กับค่า pK_a ของ Trimethylamine เพราะถ้าพิจารณาอะตอมไนโตรเจนที่ต่อกับหมู่เมทิล
สามหมู่ของ piperazyl ก็มีโครงสร้างเหมือนกับ Trimethylamine ซึ่งค่า pK_a ของ
Trimethylamine ที่ศึกษาในสารละลายที่นั่นเป็นอัตราละลาย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
มีค่า pK_a เท่ากับ 9.81 (Weast. 1972 : D - 119) ซึ่งค่า pK_a นี้ใกล้เคียงกับ
ค่า pK_{a2} ของ 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl)
benzimidazole

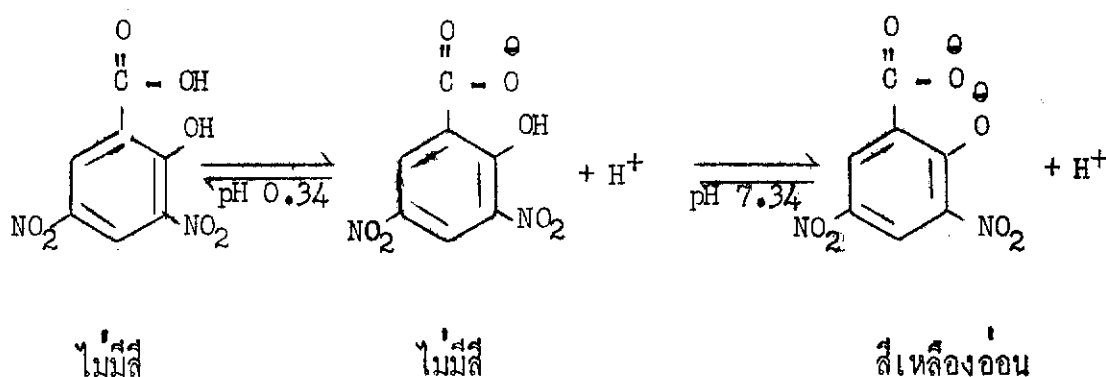


ค่า pK_{a2} ที่หาได้นี้เท่ากับ 8.12 ± 0.39 ซึ่งเป็นค่าที่มีความเชื่อถือได้น้อย
ตามเกณฑ์ที่ควรเปิดกว้างไว้ว่า ค่าที่เชื่อถือได้นั้นต้องมีค่าอยู่ในช่วง ± 0.06 สาเหตุที่เป็น
เช่นนี้เพราะความแตกต่างของค่า Absorbance ของ Protonated form และ
Deprotonated form แตกต่างกันน้อย คือ จาก pH 6.64 ถึง pH 9.14 ค่า
Absorbance อยู่ในช่วง 0.160 - 0.182 จึงทำให้มีความคลาดเคลื่อนในการวัดค่า
Absorbance ที่นำมาคำนวณหาค่า pK_a

3. 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid จากการศึกษาพบว่า มีค่า pK_a สองค่า คือ

3.1 ค่า pK_{a1} เท่ากับ 0.34 ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสมดุล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH 0.34 ดังสมการ

3.2 ค่า pK_{a2} เท่ากับ 7.34 ± 0.04 ได้จากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากอะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในสมดุล เมื่อสารละลายที่เป็นกลาง pH 7.34 ดังสมการ



4. 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid จากการศึกษาค่า pK_a ของสารประกอบนี้ ซึ่งละลายในน้ำและสารละลายเมทานอลเล็กน้อย จึงศึกษาในสารละลายโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และไม่ได้ใช้ความยาวคลื่นที่ 418 นาโนเมตร ถึงแม้เป็นความยาวคลื่นที่ค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form แตกต่างกันมากที่สุด เพราะที่ความยาวคลื่นนี้ ที่ pH เปลี่ยนไปมากในช่วงกรด ซึ่งสารนี้อยู่ในสภาพ Protonated form จะให้ค่า Absorbance น้อยมากเกือบ ๆ เป็นศูนย์ แต่เมื่อเปลี่ยน pH มาอยู่ในช่วงเบส และ pH เปลี่ยนไปมาก ซึ่งสารนี้จะอยู่ในสภาพ Deprotonated form จะให้ค่า Absorbance เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตาม pH ที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถหาค่า Absorbance

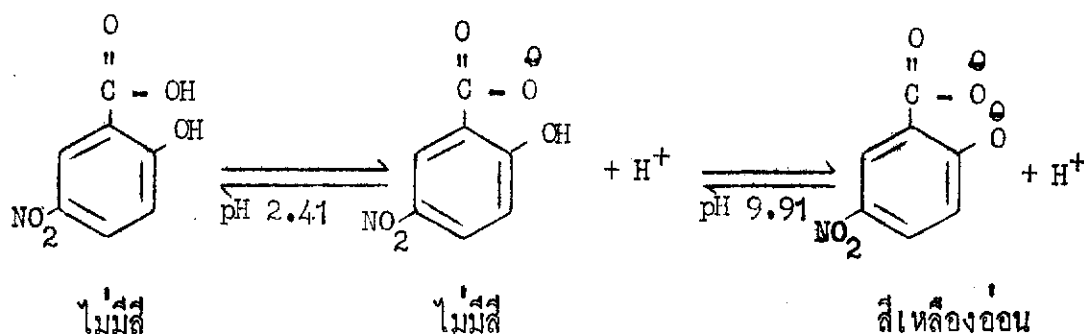
ของ Deprotonated form ที่คงที่ได้ แต่เมื่อใช้ความยาวคลื่น 309 นาโนเมตร สามารถ
หาค่า Absorbance ของ Protonated form และ Deprotonated form ได้ แม้ว่า
ความยาวคลื่นนี้ให้ค่า Absorbance ของ Protonated form ไม่แตกต่างกันมากที่สุกก็ตาม

จากการศึกษา ค่า pK_a ของ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid

พบว่า มีค่า pK_a สองค่า คือ

4.1 ค่า pK_{a1} เท่ากับ 2.41 ± 0.05 ได้จากการแตกตัวของอะตอม
ไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลอยู่ในสมมูล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH 2.41 ถึงสมการ

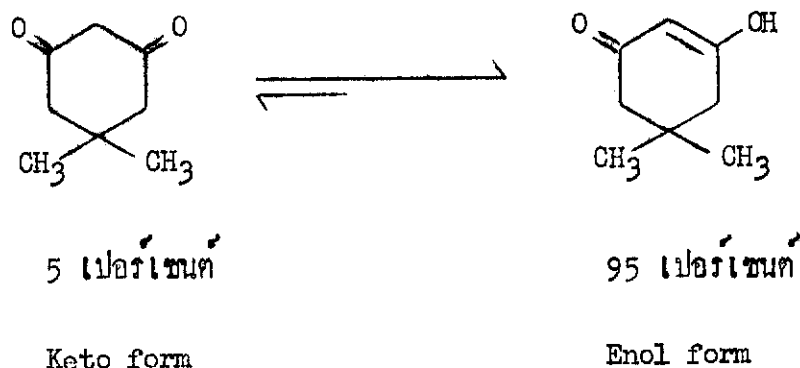
4.2 ค่า pK_{a2} เท่ากับ 9.91 ± 0.03 ได้จากการแตกตัวของอะตอม
ไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในสมมูล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพเบส pH 9.91 ถึงสมการ



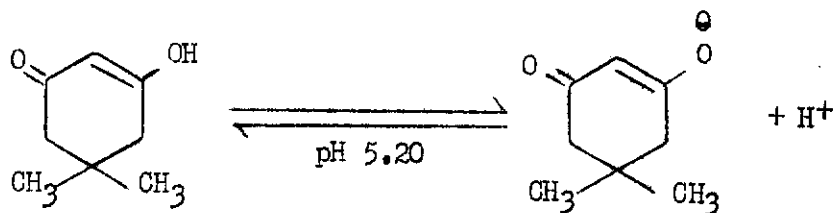
ค่า pK_{a1} และค่า pK_{a2} ของ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid และ 2 - Hydroxy - 5 - dinitrobenzoic acid ได้จากการแตกตัวของอะตอม
ไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิล และการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิล ตามลำดับ
ดังกล่าวแล้ว เหตุผลที่สนับสนุนค่า pK_{a1} และ pK_{a2} ของสารประกอบทั้งสองดังกล่าวข้างต้น
พิจารณาจากค่า pK_a ของ 2 - Hydroxybenzoic acid ศึกษาโดย บรานซ์ และ ยาบรอฟฟ์
(G.E.K. Branch and David L. Yabroff. 1934 : 2568) ในสารละลายที่มีน้ำเป็น
ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่า มีค่า pK_{a1} เท่ากับ 2.97 แต่เมื่อแทนที่ด้วย
หมู่ไนโตรเข้าไปที่ 2 - Hydroxybenzoic acid หนึ่งหมู่ในตำแหน่งที่ 5 สำหรับ 2 -
Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid และสองหมู่ในตำแหน่งที่ 3, และตำแหน่งที่ 5

สำหรับ 2 - Hydroxy - 3, 5 - nitrobenzoic acid จากการทดลองพบว่า
ค่า pK_a ลดลงดังนี้ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid มีค่า pK_{a_1}
 2.41 ± 0.05 และค่า pK_{a_2} 9.91 ± 0.03 และ 2 - Hydroxy - 3, 5 -
dinitrobenzoic acid มีค่า pK_{a_1} 0.34 และค่า pK_{a_2} 7.34 ± 0.04 เพราะ
หมู่ไนโตรเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนด้วยรีโซแนนซ์เอฟเฟกต์ และอินคัตที่ฟเอฟเฟกต์ ทำให้อะตอม
ไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิล และหมู่ไฮดรอกซิลมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นตามจำนวนหมู่ไนโตร
ที่แทนที่ใน 2 - Hydroxybenzoic acid

5. 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione จากการศึกษพบว่า
ค่า pK_a เท่ากับ 5.20 ± 0.03 สารประกอบนี้จะละลายน้ำได้เล็กน้อยจึงศึกษาในสารละลาย
เมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์ สารประกอบนี้จะอยู่ในรูป Enol form 95 เปอร์เซ็นต์ Keto
form 5 เปอร์เซ็นต์ (Andrew Streitwieser, Jr. and Clayton H. Heathcock.
1981 : 875) ดังสมการ



ดังนั้น ค่า pK_a ที่ได้เกิดจากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิล
ของ Enol form อยู่ในสมมูลเมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH 5.20 ดังสมการ



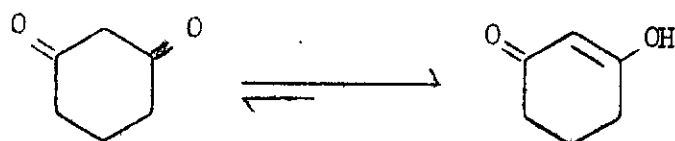
Enol form

ไม่มีสี

Enolate form

ไม่มีสี

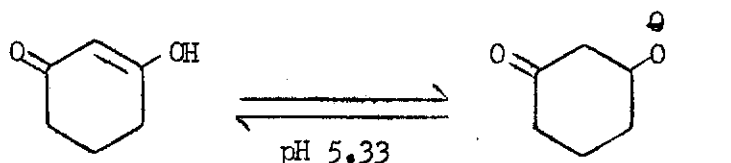
6. Cyclohexan-1,3-dione จากการศึกษพบว่า มีค่า pK_a เท่ากับ 5.33 ± 0.02 สารประกอบนี้ละลายน้ำได้เล็กน้อย จึงศึกษาในสารละลายเมทานอล 4 เปอร์เซ็นต์ สารประกอบนี้จะอยู่ในรูป Enol form มากกว่า Keto form เพราะมีความเสถียรกว่า ดังสมการ



Keto form

Enol form

ดังนั้น ค่า pK_a ที่ได้เกิดจากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของ Enol form อยู่ในสมดุล เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพกรด pH เท่ากับ 5.33 ดังสมการ



Enol form

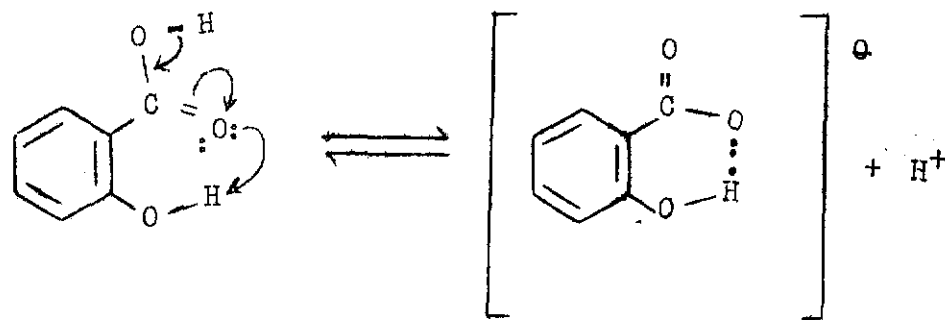
ไม่มีสี

Enolate form

ไม่มีสี

7. เปรียบเทียบค่า pK_a ของสารที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายกัน มีดังนี้

7.1 จากการศึกษพบว่า 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีค่า pK_{a1} และ pK_{a2} น้อยกว่า 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid ก็แสดงว่า 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีความแรงของการเป็นกรดมากกว่า 2 - Hydroxy - 5 - dinitrobenzoic acid ซึ่งการอธิบายเกี่ยวกับประเด็นนี้ บรานซ์ และยาบรอฟฟ์ (G.E.K. Branch and David L. Yabroff. 1934 : 2568 - 2570) ได้ตั้งข้อสังเกตเกี่ยวกับความแรงของการเป็นกรดของ 2 - Hydroxybenzoic acid กรดนี้จะแตกตัวเป็นไอออนลบมากกว่าที่จะอยู่ในรูปของโมเลกุล ซึ่งเมื่อแตกตัวเป็นไอออนลบแล้วจะเสถียรมากกว่า เพราะจะเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลเลทกับหมู่ไฮดรอกซิล อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนไปทั่วทั้งระบบที่เป็นวง



ส่วน 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid และ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid มีหมู่ไนโตรแทนที่ตำแหน่งที่ 3, ตำแหน่งที่ 5 และตำแหน่งที่ 5 ตามลำดับ ของ 2 - Hydroxybenzoic acid ซึ่งหมู่ไนโตรนี้เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนด้วยรีโซแนนซ์เอฟเฟกต์ และอินดักทีฟเอฟเฟกต์ได้ ยิ่งทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลลดลง อะตอมไฮโดรเจนก็หลุดออกไปได้ง่ายยิ่งขึ้น

ดังนั้น จากค่า pK_{a1} แสดงว่า 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีความแรงของการเป็นกรดมากกว่า 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid เพราะ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีหมู่ไนโตรสองหมู่ที่สามารถดึงอิเล็กตรอนด้วยรีโซแนนซ์เอฟเฟกต์ และอินดักทีฟเอฟเฟกต์ เป็นผลทำให้อะตอมไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลแตกตัวออกไปได้ง่ายกว่า จึงทำให้มีความเป็นกรดแรงกว่า 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid ที่มีหมู่ไนโตรเพียงหมู่เดียว

ส่วนจากค่า pK_{a2} ก็พบว่า 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีความแรงของการเป็นกรดมากกว่า 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid เช่นกัน ซึ่งความแรงของการเป็นกรดของกรดทั้งสองชนิดเกิดจากการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของอิออนลบของคู่เบสของกรดทั้งสองชนิดนี้ การที่อิออนลบของคู่เบสของ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีความแรงของการเป็นกรดมากกว่าอิออนลบของคู่เบสของ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid เพราะอิออนลบคู่เบสของ 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีหมู่ไนโตรสองหมู่ ที่สามารถดึงอิเล็กตรอนด้วยรีโซแนนซ์เอฟเฟกต์ และอินดักทีฟเอฟเฟกต์ ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลลดลง และแตกตัวได้ง่ายกว่าอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของอิออนลบคู่เบสของ 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid ซึ่งมีหมู่ไนโตรเพียงหมู่เดียว

7.2 จากการศึกษา พบว่า 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione มีค่า pK_a น้อยกว่า Cyclohexan - 1, 3 - dione เล็กน้อย คือ เท่ากับ 0.13 หน่วย pK_a แสดงว่า 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione มีความแรงของการเป็นกรดมากกว่า Cyclohexan - 1, 3 - dione เล็กน้อย จากข้อมูลนี้ก็พอสรุปได้ว่า หมู่เมทิลซึ่งเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนด้วยอินดักทีฟเอฟเฟกต์ ไม่มีผลต่อการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของ Enol form ของ 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione เพราะถ้าหมู่เมทิลให้อิเล็กตรอนด้วยอินดักทีฟเอฟเฟกต์ก็น่าจะทำให้ความแรง

ของการเป็นกรดของ 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione ลดลงเมื่อเทียบกับ Cyclohexan - 1, 3 - dione แต่จากการศึกษาพบว่า กลับมีความแรงของการเป็นกรดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังข้อมูลที่เสนอไว้

ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาค้นคว้าในครั้งต่อไป

1. ควรศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบเหล่านี้ด้วยวิธีอื่น ๆ เช่น วิธีโพเทนชิโอเมตริก วิธีคอนดัคทิเมตริก เป็นต้น แต่ใช้อุณหภูมิและตัวทำละลายเดียวกันกับวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก
2. ควรศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบเหล่านี้ด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน
3. ควรศึกษาเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบเหล่านี้ด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่ตัวทำละลายต่างชนิดกัน เพื่อศึกษาว่าตัวทำละลายต่างชนิดกันมีผลต่อค่า pK_a หรือไม่ อย่างไร

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- โชติ รัตนวิไล สารเคมีกับชีวิตประจำวัน วิทยาลัยครูภูเก็ต 2520, 220 หน้า
- ประเสริฐ ศรีไพโรจน์ อนินทรีย์เคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ มหาสารคาม
2519, 376 หน้า
- พิมล เวียนวัฒนา สเปกโตรสโคปีขั้นพื้นฐานกับการประยุกต์ทางเคมี อักษรเจริญทัศน์
2524, 292 หน้า
- แมน อมรสิทธิ์ Ultraviolet และ Visible Spectroscopy เอกสารประกอบ
การเรียน 23 หน้า
- ยุวดี เขียววัฒนา และนิภา บุรณะ "pH - Indicator ที่ได้จากธรรมชาติ" วิทยาศาสตร์
35(10) 685 - 689 ตุลาคม 2524
- วิชัย รื้อตระกูล และคนอื่น ๆ เอกสารประกอบการประชุม : Application of
Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry. สมาคมวิทยาศาสตร์
แห่งประเทศไทย 2523, 203 หน้า
- ศิริวรรณ ศรีสุข ประพิน วิไลรัตน์ และกัญญา พานิชพันธ์ แบบฟอร์มบันทึกย่อ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล 15 กันยายน 2525 หน้า 1
- ศศิเกษม ทองยงค์ และราตรี ครรชิตชัย ฟิล์มฟิล์มเคมี โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ 2523, 639 หน้า
- สุนทรี ชรรมากรกุล การศึกษาสัณฐานอาหารสีแดงและสีส้มบางชนิดโดยวิธีโพลาโรกราฟ
วิทยานิพนธ์ วท.ม. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2522, 115 หน้า
- สมเกียรติ กร์ทอง เคมีฟิล์มฟิล์ม กราฟิควาร์ต 2524, 315 หน้า
- Albert, Adrien and Serjeant, E.P. The Determination of Ionization
Constant. 2nd. ed., London, Chapman and Hall 1971. 115 p.
- Bassett, J. and Others Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic
Analysis. 4th. ed., Longman Group Limited, 1978. 925 p.

- Bhura, D.C., Tandon, S.G. "Acid Dissociation Constant of Unsaturated N - Aryl Hydroxamic Acids," Indian Journal of Chemistry. 8(5) ; 466 - 467, 1970.
- Biggs, A.L. and Robinson, R.A. "The Ionization Constants of Some Substituted Anilines and Phenols A Test of The Hammett Relation," Journal of Chemistry Society. p 388 - 393, 1961.
- Bocquet, Georges and Paris, Rene A. "2 - Phenyl - 8 - quinolinol and Its Chelates 11. Disociation Constants of 2 - Phenyl - 8 - quinolinol," Chemical Abstracts. 51 : 11821d. 1957.
- Branch, G.E.K. and Yabroff, David L. "The Anomalous Strength of Salicylic Acid," The Journal of American Chemical Society. 56 : 2568 - 2570, 1934.
- Dolenko, A., Mahendran, K. and Buncel, Erwin. "Basicities in The Naphthyl Azoxy Series," Canadian Journal of Chemistry. 48(11) : 1736 - 1742, 1970.
- Ewing, Galen, Instrumental of Chemical Analysis. 2nd. ed., New York, McGraw - Hill Book Company, Inc. 1960. 45 p.
- Fessenden, Ralph, J. and Fessenden, Joan.S. Organic Chemistry. Boston Willard Grant Press 1979. 1040 p.
- Gurr, Edward. Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry. London Academic Press IN6 (London) LTD 1971. 806 p.
- Ives, D.J.G. and Marsden, P.D. "The Ionization Function of Di - isopropyl - cyanoacetic Acid in Relation to Hydration Equilibria and the Compensation Law," Journal of Chemistry Society. p. 649 - 676, 1965.
- Ives, D.J.G. and Moseley, P.G.N. "Picric Acid in Aqueous Solution," Journal of Chemistry Society. 8 : 757 - 761, 1966.
- Lamme, Paavo O. "The Determination of The Acidity Constants of Highly Ionized Simple Ampholytes. The First Ionization Constants of 2 - Pyridinecarboxylic and 8 - Quinolinecarboxylic Acids," Chemical Abstracts. 54 : 5217, 1960.
- Mahmoud, M.R., Abdel Hamide, r., and Abdel Goad, F. "Electronic Spectra and Acidity Constants of Schiff Bases Deried from 2 - Amino - 5 - phenyl - 1, 2, 3, - thiadiazole and Various Aromatic Aldehydes," Indian Journal of Chemistry. 19A(2) : 144 - 148, 1980.
- Makitie, Osmo. "The third Ionization Constant of 3, 6 - Disulfo - 1, 2 - Naphth aquinone 1 - Monoxime," Chemical Abstracts. 55 : 10032, 1961.

- Nation Reseach Council U.S. Committee on Food Protection. Food Colors. Washington Nation Academy of Sciences, 1971. 46 p.
- Pecsok, Robert L. and Others. Modern Method of Chemistry Analysis. New York, John Wiley & Sons, 1968. 573 p.
- Perrin, D.D. and Dempsey, Boyd. Buffer for pH Metal Ion Control. London Chapman and Hall, 1974. 176 p.
- Pioce, James B. The Chemistry of Metter. Boston Hought Mifflin Company, 1970. 799 p.
- Robinson, R.A. and Ang, K.P. "Ionization Constants of p - Iodobenzoic Acid at 25°C," Journal of Chemistry Society. p. 2314 - 2315, 1959.
- Robinson, R.A. and Biggs, A.I. "Ionization Constants of p - Aminobenzoic Acid in Aqueous Solution at 25°C," Australian Journal of Chemistry. 10 : 128 - 134, 1957.
- Robinson, R.A. and Kiang, A.K. "Ionization Constants of Vanillin and Two of Its Isomers," Transaction of the Faraday Society. 51 : 1398 - 1402, 1955.
- S.B.P. Board of Consultants & Engineers. Dyes & Dye - Intermediates. Delhi Small Business Publication S.B.P. Chemical Engineering Series No. 50, 612 p.
- Solomons, T.W. Graham. Organic Chemistry. New York, John Wiley & Sons, INC, 1976. 1056 p.
- Streitwieser, Andrew Jr. and Heathcock, Clayton H. Introduction to Organic Chemistry. 2nd. ed., New York Macmilla Publishing Co., Inc. 1981. 1258 p.
- The Association of Public Analysts. Separation and Identification of Food Colours. Permitted by the Colouring Matters in Food Regulations. W. Heffer and Sons, 1960. 24 p.
- Weast, Robert C. Handbook of Chemistry and Physics. 53rd. ed., Ohio, The Chemical Rubber Co., 1972. I - 35 p.
- Willard, Hobert H., Merritt, Jr. L.L. and Dean, J.A. Instrumental Methods of Analysis. 4th. ed., New Jersey D. Van Nostrand Company, Inc., 1965. 784 p.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

- แสดงการพิสูจน์สมการ (24), (26), (28), 30 และแสดงวิธีคำนวณที่มาของสมการ (31) และ (32)
- แสดงวิธีการคำนวณที่มาของสมการ (35) มาจากสมการ (34), สมการ (38) มาจากสมการ (37) และสมการ (41) มาจากสมการ (40)

1. การพิสูจน์สมการ (24), (26), (28), (30) และแสดงที่มาของสมการ (31) และ (32)

1.1 สารประกอบที่เป็นกรด และ A_{L^-} มากกว่า A_{HL}
 การหาค่า pK_a ของสารประกอบ เมื่อวัด Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ
 ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (23)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

จากสมการ (3)

$$pK_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]}$$

โดยที่ $\frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{L^-} - A_{obs}}{A_{obs} - A_{HL}} \quad \dots\dots\dots (24)$

พิสูจน์ ใ้กัดังนี้

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

$$A = \text{Absorbance}$$

$$\epsilon = \text{Molar absorptivity} \text{ มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อโมล}$$

$$b = \text{ความหนาของเซลล์ มีหน่วยเป็นเซนติเมตร}$$

$$c = \text{ความเข้มข้น มีหน่วยเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

แทนด้วย []

ค่า Absorbance ที่สังเกตได้เป็นค่า Absorbance รวมของ Protonated form กับ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A_{\text{obs}} = \epsilon_{\text{HL}} b [\text{HL}] + \epsilon_{\text{L}^-} b [\text{L}^-]$$

แต่ค่า b ใช้เซลล์เดียวกันตลอดการทดลองก็เป็นค่าคงที่จึงตัดออก

$$\therefore A_{\text{obs}} = \epsilon_{\text{HL}} [\text{HL}] + \epsilon_{\text{L}^-} [\text{L}^-]$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้นมา จะได้ว่า

$$C_T = [\text{HL}] + [\text{L}^-]$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Deprotonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{\text{L}^-} = \epsilon_{\text{L}^-} [\text{L}^-] = \epsilon_{\text{L}^-} C_T$$

เมื่อ สารละลายอยู่ในสภาพ Protonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{\text{HL}} = \epsilon_{\text{HL}} [\text{HL}] = \epsilon_{\text{HL}} C_T$$

$$\begin{aligned}
\text{ดังนั้น } A_{L^-} - A_{\text{obs}} &= \in_{L^- C_T} - (\in_{HL} [HL] + \in_{L^-} [L^-]) \\
&= \in_{L^- C_T} - \in_{HL} [HL] - \in_{L^-} [L^-] \\
&= \in_{L^- C_T} - \in_{L^-} [L^-] - \in_{HL} [HL] \\
&= (\in_{L^- C_T} - \in_{L^-} [L^-]) - \in_{HL} [HL] \\
&= \in_{L^-} [HL] - \in_{HL} [HL]
\end{aligned}$$

$$A_{L^-} - A_{\text{obs}} = [HL] (\in_{L^-} - \in_{HL}) \dots\dots\dots(24.1)$$

$$\begin{aligned}
\text{และ } A_{\text{obs}} - A_{HL} &= (\in_{HL} [HL] + \in_{L^-} [L^-]) - \in_{HL} C_T \\
&= \in_{L^-} [L^-] - \in_{HL} C_T + \in_{HL} [HL] \\
&= \in_{L^-} [L^-] - (\in_{HL} C_T - \in_{HL} [HL]) \\
&= \in_{L^-} [L^-] - \in_{HL} [L^-]
\end{aligned}$$

$$A_{\text{obs}} - A_{HL} = [L^-] (\in_{L^-} - \in_{HL}) \dots\dots\dots(24.2)$$

$$(24.1) \div (24.2) \frac{A_{L^-} - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{HL}} = \frac{[HL] (\in_{L^-} - \in_{HL})}{[L^-] (\in_{L^-} - \in_{HL})}$$

$$\therefore \frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{L^-} - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{HL}}$$

1.2 สารประกอบที่เป็นกรด และ A_{HL} มากกว่า A_{L^-}

การหาค่า pK_a ของสารประกอบ เมื่อวัด Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ
ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (25)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

จากสมการ (3)

$$pK_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{obs} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{obs}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

พิสูจน์ได้ ดังนี้

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

ค่า Absorbance ที่สังเกตได้เป็นค่า Absorbance รวมของ Protonated form กับ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A_{obs} = \epsilon_{HL} [HL] + \epsilon_{L^-} [L^-]$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น จะได้ว่า

$$C_T = [HL] + [L^-]$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Deprotonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{L^-} = \epsilon_{L^-} [L^-] = \epsilon_{L^-} C_T$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Protonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{HL} = \epsilon_{HL} [HL] = \epsilon_{HL} C_T$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } A_{\text{obs}} - A_{L^-} &= (\epsilon_{HL} [HL] + \epsilon_{L^-} [L^-]) - \epsilon_{L^-} C_T \\ &= \epsilon_{HL} [HL] - \epsilon_{L^-} C_T + \epsilon_{L^-} [L^-] \\ &= \epsilon_{HL} [HL] - (\epsilon_{L^-} C_T - \epsilon_{L^-} [L^-]) \\ &= \epsilon_{HL} [HL] - \epsilon_{L^-} [HL] \end{aligned}$$

$$A_{\text{obs}} - A_{L^-} = [HL] (\epsilon_{HL} - \epsilon_{L^-}) \quad \dots\dots\dots (26.1)$$

$$\begin{aligned} \text{และ } A_{HL} - A_{\text{obs}} &= \epsilon_{HL} C_T - (\epsilon_{HL} [HL] + \epsilon_{L^-} [L^-]) \\ &= \epsilon_{HL} C_T - \epsilon_{HL} [HL] - \epsilon_{L^-} [L^-] \\ &= (\epsilon_{HL} C_T - \epsilon_{HL} [HL]) - \epsilon_{L^-} [L^-] \\ &= \epsilon_{HL} [L^-] - \epsilon_{L^-} [L^-] \end{aligned}$$

$$A_{HL} - A_{\text{obs}} = [L^-] (\epsilon_{HL} - \epsilon_{L^-}) \quad \dots\dots\dots (26.2)$$

$$(26.1) \div (26.2) \quad \frac{A_{\text{obs}} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{\text{obs}}} = \frac{[HL]}{[L^-]} \quad \left(\frac{\epsilon_{HL} - \epsilon_{L^-}}{\epsilon_{HL} - \epsilon_{L^-}} \right)$$

$$\therefore \frac{[HL]}{[L^-]} = \frac{A_{\text{obs}} - A_{L^-}}{A_{HL} - A_{\text{obs}}}$$

1.3 สารประกอบที่เป็นเบส และค่า A_B มากกว่า A_{BH^+}

การหาค่า pK_a ของสารประกอบ เมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ
ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (27)

$$pK_a = pH + \log \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{BH^+}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

จากสมการ (6)

$$pK_a = pH + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{BH^+}} \quad \dots\dots\dots (28)$$

พิสูจน์ได้ ดังนี้

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

ค่า Absorbance ที่สังเกตได้ เป็นค่า Absorbance รวมของ Protonated form กับ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A_{\text{obs}} = \epsilon_B [B] + \epsilon_{BH^+} [BH^+]$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้นมา จะได้ว่า

$$C_T = [BH^+] + [B]$$

เมื่อ สารละลายอยู่ในสภาพ Deprotonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_B = \epsilon_B [B] = \epsilon_B C_T$$

เมื่อ สารละลายอยู่ในสภาพ Protonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{BH^+} = \epsilon_{BH^+} [BH^+] = \epsilon_{BH^+} C_T$$

$$\text{ดังนั้น } A_B - A_{\text{obs}} = \epsilon_B C_T - (\epsilon_B [B] + \epsilon_{BH^+} [BH^+])$$

$$= \epsilon_B C_T - \epsilon_B [B] - \epsilon_{BH^+} [BH^+]$$

$$= (\epsilon_B C_T - \epsilon_B [B]) - \epsilon_{BH^+} [BH^+]$$

$$= \epsilon_B [BH^+] - \epsilon_{BH^+} [BH^+]$$

$$A_B - A_{\text{obs}} = [BH^+] (\epsilon_B - \epsilon_{BH^+}) \dots\dots\dots (28.1)$$

$$\begin{aligned}
 \text{และ } A_{\text{obs}} - A_{\text{BH}^+} &= (\epsilon_B [B] + \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+]) - \epsilon_{\text{BH}^+} C_T \\
 &= \epsilon_B [B] + \epsilon_{\text{BH}^+} C_T - \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] \\
 &= \epsilon_B [B] - (\epsilon_{\text{BH}^+} C_T - \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+]) \\
 &= \epsilon_B [B] - \epsilon_{\text{BH}^+} [B] \\
 A_{\text{obs}} - A_{\text{BH}^+} &= [B] (\epsilon_B - \epsilon_{\text{BH}^+}) \dots\dots\dots (28.2)
 \end{aligned}$$

$$(28.1) \div (28.2) \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{\text{BH}^+}} = \frac{[\text{BH}^+] (\cancel{\epsilon_B - \epsilon_{\text{BH}^+}})}{[B] (\cancel{\epsilon_B - \epsilon_{\text{BH}^+}})}$$

$$\therefore \frac{[\text{BH}^+]}{[B]} = \frac{A_B - A_{\text{obs}}}{A_{\text{obs}} - A_{\text{BH}^+}}$$

1.4 สารประกอบที่เป็นเบส และ A_{BH^+} มากกว่า A_B

การหาค่า pK_a ของสาร เมื่อวัดค่า Absorbance ที่ pH ต่าง ๆ

ให้ข้อมูลประเภทนี้ ใช้สมการ (29)

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{A_{\text{obs}} - A_B}{A_{\text{BH}^+} - A_{\text{obs}}} \dots\dots\dots (29)$$

จากสมการ (6)

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[B]}$$

$$\text{โดยที่ } \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{A_{obs} - A_B}{A_{BH^+} - A_{obs}} \dots\dots\dots (30)$$

พิสูจน์ได้ ดังนี้
จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

ค่า Absorbance ที่สังเกตได้เป็นค่า Absorbance รวมของ Protonated form กับ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A_{obs} = \epsilon_B [B] + \epsilon_{BH^+} [BH^+]$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น จะได้ว่า

$$C_T = [BH^+] + [B]$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Deprotonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_B = \epsilon_B [B] = \epsilon_B C_T$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Protonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{BH^+} = \epsilon_{BH^+} [BH^+] = \epsilon_{BH^+} C_T$$

ดังนั้น $A_{\text{obs}} - A_B = (\epsilon_B [B] + \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+]) - \epsilon_B^{\text{C}_T}$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] - \epsilon_B^{\text{C}_T} + \epsilon_B [B]$$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] - (\epsilon_B^{\text{C}_T} - \epsilon_B [B])$$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] - \epsilon_B [\text{BH}^+]$$

$$A_{\text{obs}} - A_B = [\text{BH}^+] (\epsilon_{\text{BH}^+} - \epsilon_B) \dots\dots\dots (30.1)$$

และ $A_{\text{BH}^+} - A_{\text{obs}} = \epsilon_{\text{BH}^+}^{\text{C}_T} - (\epsilon_B [B] + \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+])$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+}^{\text{C}_T} - \epsilon_B [B] - \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+]$$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+}^{\text{C}_T} - \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] - \epsilon_B [B]$$

$$= (\epsilon_{\text{BH}^+}^{\text{C}_T} - \epsilon_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+]) - \epsilon_B [B]$$

$$= \epsilon_{\text{BH}^+} [B] - \epsilon_B [B]$$

$$A_{\text{BH}^+} - A_{\text{obs}} = [B] (\epsilon_{\text{BH}^+} - \epsilon_B) \dots\dots\dots (30.2)$$

$$(30.1) \div (30.2) \quad \frac{A_{\text{obs}} - A_B}{A_{\text{BH}^+} - A_{\text{obs}}} = \frac{[\text{BH}^+] (\cancel{\epsilon_{\text{BH}^+} - \epsilon_B})}{[B] (\cancel{\epsilon_{\text{BH}^+} - \epsilon_B})}$$

$$\therefore \frac{[\text{BH}^+]}{[B]} = \frac{A_{\text{obs}} - A_B}{A_{\text{BH}^+} - A_{\text{obs}}}$$

1.5 สารประกอบที่ไม่สามารถวัดค่า Absorbance ของ Protonated form หรือ Deprotonated form ค่าใดค่าหนึ่งได้ จึงไม่สามารถหาค่า pK_a โดยใช้สมการ (23), (25), (27) และ (29) ได้ แต่สามารถหาค่า pK_a ได้ โดยใช้วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก ควบคู่กับวิธีการพิกัด (Graphical Method) ได้ดังนี้

1.5.1 สารประกอบที่มีค่า A_{L^-} มากกว่า A_{HL} และไม่ทราบค่า A_{HL} ในการหาค่า pK_a ใช้สมการ (31)

$$A_{obs} = A_{HL} + (A_{L^-} - A_{obs}) \frac{K_a}{[H^+]} \quad \dots\dots\dots (31)$$

สมการ (31) ได้มาจากการคำนวณ ดังนี้

จากสมการ (2)

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad \dots\dots\dots (31.1)$$

ค่า Absorbance ที่สังเกตได้ที่ pH ต่าง ๆ เป็นค่า Absorbance รวมของ Deprotonated form และ Protonated form จะได้ว่า

$$A_{obs} = \epsilon_{L^-}[L^-] + \epsilon_{HL}[HL] \quad \dots\dots\dots (31.2)$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

$$C_T = [L^-] + [HL] \quad \dots\dots\dots (31.3)$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Deprotonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{L^-} = \epsilon_{L^-} [L^-] = \epsilon_{L^-} C_T \dots\dots (31.4)$$

เมื่อสารละลายอยู่ในสภาพ Protonated form ค่า Absorbance คือ

$$A_{HL} = \epsilon_{HL} [HL] = \epsilon_{HL} C_T \dots\dots (31.5)$$

จากสมการ (31.2)

$$A_{obs} = \epsilon_{L^-} [L^-] + \epsilon_{HL} [HL] \dots\dots\dots (31.2)$$

จากสมการ (31.1) :

$$[L^-] = \frac{K_a [HL]}{[H^+]}$$

เอาค่า $[L^-]$ แทนในสมการ (31.2)

$$A_{obs} = \epsilon_{L^-} \left(\frac{K_a [HL]}{[H^+]} \right) + \epsilon_{HL} [HL]$$

$$A_{obs} = [HL] \left(\frac{[L^-] K_a}{[H^+]} + \epsilon_{HL} \right) \dots\dots\dots (31.6)$$

จากสมการ (31.4) : $\epsilon_{L^-} = \frac{A_{L^-}}{C_T}$

จากสมการ (31.5) : $\epsilon_{HL} = \frac{A_{HL}}{C_T}$

เขาค่า ϵ_{L^-} และ ϵ_{HL} แทนในสมการ (31.6)

$$A_{\text{obs}} = [HL] \left(\frac{A_{L^-} K_a}{C_T [H^+]} + \frac{A_{HL}}{C_T} \right)$$

$$A_{\text{obs}} = \frac{HL}{C_T} \left(\frac{A_{L^-} K_a}{[H^+]} + A_{HL} \right) \dots\dots\dots (31.7)$$

จากสมการ (31.3)

$$C_T = [L^-] + [HL] \dots\dots\dots (31.3)$$

เขาค่า $[L^-] = \frac{K_a [HL]}{[H^+]}$ แทนในสมการ (31.3)

$$C_T = [HL] + \frac{K_a [HL]}{[H^+]}$$

$$C_T = [HL] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \dots\dots\dots (31.8)$$

เอาค่า c_T ในสมการ (31.9) แทนในสมการ (31.7)

$$A_{\text{obs}} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{HL}] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right)} \left(\frac{A_{\text{L}^-} K_a}{[\text{H}^+]} + A_{\text{HL}} \right)$$

$$A_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} \left(\frac{A_{\text{L}^-} K_a}{[\text{H}^+]} + A_{\text{HL}} \right)$$

$$A_{\text{obs}} + \frac{A_{\text{obs}} K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{A_{\text{L}^-} K_a}{[\text{H}^+]} + A_{\text{HL}}$$

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{HL}} + \frac{A_{\text{L}^-} K_a}{[\text{H}^+]} - \frac{A_{\text{obs}} K_a}{[\text{H}^+]}$$

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{HL}} + (A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}}) \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \dots\dots\dots (31)$$

แล้วเขียนกราฟระหว่าง A_{obs} กับ $\frac{(A_{\text{L}^-} - A_{\text{obs}})}{[\text{H}^+]}$ จะได้กราฟเส้นตรง
มีความชันเท่ากับ K_a จุดตัดแกนตั้งเท่ากับ A_{HL} จะได้ค่า K_a แล้วเปลี่ยนค่า K_a เป็นค่า $\text{p}K_a$

1.5.2 สารประกอบที่มีค่า A_{HL} มากกว่า A_{L^-} และไม่ทราบค่า A_{L^-} ในการหาค่า pK_a ใช้สมการ (32)

$$A_{obs} = A_{L^-} + (A_{HL} - A_{obs}) \frac{[H^+]}{K_a} \quad \dots\dots\dots (32)$$

สมการ (32) ได้มาจากการคำนวณ ดังนี้

จากสมการ (31.2)

$$A_{obs} = \epsilon_{L^-} [L^-] + \epsilon_{HL} [HL] \quad \dots\dots\dots (31.2)$$

$$\text{จากสมการ (31.1) : } [HL] = \frac{[H^+][L^-]}{K_a}$$

เอาค่า $[HL]$ แทนในสมการ (31.2)

$$\begin{aligned} A_{obs} &= \epsilon_{L^-} [L^-] + \epsilon_{HL} \frac{[H^+][L^-]}{K_a} \\ &= \epsilon_{HL} \frac{[H^+][L^-]}{K_a} + \epsilon_{L^-} [L^-] \end{aligned}$$

$$A_{obs} = [L^-] \frac{\epsilon_{HL} [H^+]}{K_a} + \epsilon_{L^-} \quad \dots\dots\dots (32.1)$$

$$\text{จากสมการ (31.4) : } \epsilon_{L^-} = \frac{A_{L^-}}{C_T}$$

$$\text{จากสมการ (31.5) : } \epsilon_{HL} = \frac{A_{HL}}{C_T}$$

เอาค่า ϵ_{L^-} และ ϵ_{HL} แทนในสมการ (32.1)

$$\begin{aligned} A_{\text{obs}} &= [L^-] \left(\frac{A_{HL} [H^+]}{C_T K_a} + \frac{A_{L^-}}{C_T} \right) \\ &= \frac{[L^-]}{C_T} \left(\frac{A_{HL} [H^+]}{K_a} + A_{L^-} \right) \dots\dots\dots (32.2) \end{aligned}$$

จากสมการ (31.3)

$$C_T = [L^-] + [HL] \dots\dots\dots (31.3)$$

$$\text{เอาค่า } [HL] = \frac{[H^+][L^-]}{K_a} \text{ แทนในสมการ (31.3)}$$

$$\begin{aligned} C_T &= [L^-] + \frac{[H^+][L^-]}{K_a} \\ C_T &= [L^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \dots\dots\dots (32.3) \end{aligned}$$

เอาค่า C_T ในสมการ (32.3) แทนในสมการ (32.2)

$$A_{\text{obs}} = \frac{[L^-]}{[L^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)} \left(A_{HL} \frac{[H^+]}{K_a} + A_{L^-} \right)$$

$$A_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \left(A_{\text{HL}} \frac{[H^+]}{K_a} + A_{\text{L}^-} \right)$$

$$A_{\text{obs}} + A_{\text{obs}} \frac{[H^+]}{K_a} = A_{\text{HL}} \frac{[H^+]}{K_a} + A_{\text{L}^-}$$

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{L}^-} + A_{\text{HL}} \frac{[H^+]}{K_a} - A_{\text{obs}} \frac{[H^+]}{K_a}$$

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{L}^-} + \left(A_{\text{HL}} - A_{\text{obs}} \right) \frac{[H^+]}{K_a} \quad \dots\dots\dots (32)$$

2. การแสดงวิธีคำนวณค่าของสมการ (35) จากสมการ (34)
สมการ (35)

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{H_2L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\
 &\epsilon_{HL^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\
 &\epsilon_{L^{2-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right\} \dots\dots\dots (35)
 \end{aligned}$$

จากสมการ (34) ค่า Absorbance ที่สังเกตได้ที่ pH ต่าง ๆ เป็นค่า Absorbance รวมของ Diprotonated form, Protonated form และ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A = A'_{H_2L} + A'_{HL^-} + A'_{L^{2-}} \dots\dots\dots (34)$$

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

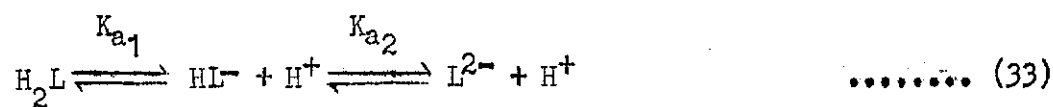
$$A = \epsilon_{H_2L} b [H_2L] + \epsilon_{HL^-} b [HL^-] + \epsilon_{L^{2-}} b [L^{2-}]$$

$$A = \epsilon_{H_2L} [H_2L] + \epsilon_{HL^-} [HL^-] + \epsilon_{L^{2-}} [L^{2-}] \dots (34.1)$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

$$C_T = [H_2L] + [HL] + [L^{2-}] \quad \dots\dots\dots (34.2)$$

จากสมการ (33)



ค่าคงที่ของการแตกตัวเขียนได้ดังนี้

$$K_{a1} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]}$$

$$K_{a2} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]}$$

$$\therefore [H_2L] = \frac{[HL^-][H^+]}{K_{a1}}$$

$$[HL^-] = \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_{a2}}$$

จากสมการ (34.2)

$$C_T = [H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]$$

$$C_T = [L^{2-}] \left(\frac{[H_2L]}{[L^{2-}]} + \frac{[HL^-]}{[L^{2-}]} + 1 \right) \dots\dots\dots (34.3)$$

เอาค่า $[HL^-] = \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_{a2}}$ แทนในสมการ (34.3)

$$C_T = [L^{2-}] \left(\frac{[H_2L]}{[L^{2-}]} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \dots\dots\dots (34.4)$$

เอา $\frac{[HL^-]}{[H_2L]}$ คูณ $\frac{[H_2L]}{[L^{2-}]}$ ในสมการ (34.4)

$$C_T = [L^{2-}] \left(\frac{[H_2L][HL^-]}{[L^{2-}][H_2L]} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \dots\dots\dots (34.5)$$

เอาค่า $[H_2L] = \frac{[HL^-][H^+]}{K_{a1}}$ และค่า $[HL^-] = \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_{a2}}$
แทนในสมการ (34.5)

$$C_T = [L^{2-}] \left(\frac{[H^+][H^+]}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \dots (34.6)$$

$$\therefore [L^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \dots (34.7)$$

เอาค่า $[L^{2-}]$ ในสมการ (34.7) แทนใน $[HL^-] = \frac{[H^+][L^{2-}]}{K_{a2}}$

$$[HL^-] = \left(\frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \dots (34.8)$$

เอาค่า $[HL^-]$ ในสมการ (34.8) แทนใน $[H_2L] = \frac{[HL^-][H^+]}{K_{a1}}$

$$[H_2L] = \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \dots (34.9)$$

เอาค่า $[H_2L]$ ในสมการ (34.9), $[HL^-]$ ในสมการ (34.8) และ $[L^{2-}]$ ในสมการ (34.7) แทนใน (34.1) จะได้ค่า A ดังสมการ (35)

$$\begin{aligned}
 A &= \alpha_{H_2L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\
 &\alpha_{HL^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right) \right\} + \\
 &\alpha_{L^{2-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1} \right\} \dots\dots\dots (35)
 \end{aligned}$$

3. การแสดงวิธีคำนวณค่าของสมการ (38) จากสมการ (37)

สมการ (38)

$$\begin{aligned}
A = & \epsilon_{H_3L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{H_2L^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{HL^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} + \\
& \epsilon_{L^{3-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right\} \dots\dots\dots (38)
\end{aligned}$$

จากสมการ (37) ถ้า Absorbance ที่สังเกตได้ที่ pH ต่าง ๆ เป็นค่า

Absorbance รวมของ Triprotonated form, Diprotonated form, Protonated form และ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A = A'_{H_3L} + A'_{H_2L^-} + A'_{HL^{2-}} + A'_{L^{3-}} \dots\dots\dots (37)$$

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon bc$$

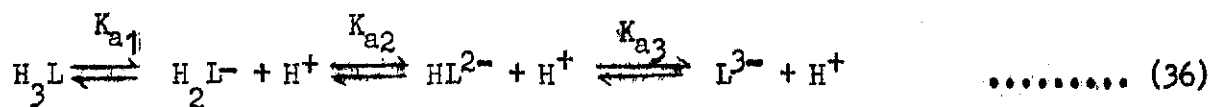
$$A = \epsilon_{H_3L} b [H_3L] + \epsilon_{H_2L^-} b [H_2L^-] + \epsilon_{HL^{2-}} b [HL^{2-}] + \epsilon_{L^{3-}} b [L^{3-}]$$

$$A = \epsilon_{H_3L} [H_3L] + \epsilon_{H_2L^-} [H_2L^-] + \epsilon_{HL^{2-}} [HL^{2-}] + \epsilon_{L^{3-}} [L^{3-}] \dots (37.1)$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

$$C_T = [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] \dots (37.2)$$

จากสมการ (36)



ค่าคงที่ของการแตกตัวเขียนได้ ดังนี้

$$K_{a1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]}$$

$$K_{a2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]}$$

$$\therefore [H_3L] = \frac{[H_2L^-][H^+]}{K_{a1}}$$

$$[H_2L^-] = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{[L^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$$

จากสมการ (37.2)

$$\begin{aligned} C_T &= [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] \\ &= [L^{3-}] \left(\frac{[H_3L]}{[L^{3-}]} + \frac{[H_2L^-]}{[L^{3-}]} + \frac{[HL^{2-}]}{[L^{3-}]} + 1 \right) \dots\dots\dots (37.3) \end{aligned}$$

เอาค่า $\frac{[HL^{2-}]}{[L^{3-}]}$ จาก $\frac{[H_2L^-]}{[L^{3-}]}$ และเอาค่า $\frac{[H_2L^-][HL^{2-}]}{[H_2L^-][HL^{2-}]}$ จาก $\frac{[H_3L]}{[L^{3-}]}$ ใน

สมการ (37.3)

$$C_T = [L^{3-}] \left(\frac{[H_3L][H_2L^-][HL^{2-}]}{[L^{3-}][H_2L^-][HL^{2-}]} + \frac{[H_2L^-][HL^{2-}]}{[L^{3-}][HL^{2-}]} + \frac{[HL^{2-}]}{[L^{3-}]} + 1 \right) \dots (37.4)$$

เอาค่า $[HL^{2-}] = \frac{[L^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$, $[H_2L^-] = \frac{[H_2L^-][H^+]}{K_{a2}}$ และ

$[H_3L] = [H_2L^-]$ แทนในสมการ (37.4)

$$C_T = [L^{3-}] \left(\frac{[H^+][H^+][H^+]}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+][H^+]}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right) \dots\dots(37.5)$$

$$\therefore [L^{3-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \dots\dots\dots(37.6)$$

เอาค่า $[L^{3-}]$ แทนใน $[HL^{2-}] = \frac{[L^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$

$$[HL^{2-}] = \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right) \right\} \dots\dots(37.7)$$

เอาค่า $[HL^{2-}]$ ในสมการ (37.7) แทนใน $[H_2L^-] = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$

$$[H_2L^-] = \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} \dots\dots (37.8)$$

เอาค่า $[H_2L^-]$ ในสมการ (37.8) แทนใน $[H_3L] = \frac{[H_2L^-][H^+]}{K_{a_1}}$

$$[H_3L] = \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} \dots\dots (37.9)$$

เอาค่า $[H_3L]$ ในสมการ (37.9), $[H_2L^-]$ ในสมการ (37.8), $[HL^{2-}]$ ในสมการ (37.7) และ $[L^{3-}]$ ในสมการ (37.6) แทนในสมการ (37.1) จะได้
ค่า A ดังสมการ (38)

$$A = \epsilon_{H_3L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} +$$

$$\epsilon_{H_2L^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1} \right) \right\} +$$

$$\begin{aligned} & \in_{HL^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a3}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right) \right\} + \\ & \in_{L^{3-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1} \right\} \dots\dots\dots (38) \end{aligned}$$

4. การแสดงวิธีคำนวณที่มาจากสมการ (40) จากสมการ (40)

สมการ (41)

$$\begin{aligned} A &= \in_{H_4L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \in_{H_3L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\ & \in_{H_2L^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \end{aligned}$$

$$\epsilon_{HL^{3-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} +$$

$$\epsilon_{L^{4-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right\} \dots (41)$$

จากสมการ (40) ค่า Absorbance ที่สังเกตได้ที่ pH ต่าง ๆ เป็นค่า Absorbance รวมของ Tetraprotonated form, Triprotonated form, Diprotonated form, Monoprotonated form และ Deprotonated form จะได้ว่า

$$A = A'_{H_4L} + A'_{H_3L^-} + A'_{H_2L^{2-}} + A'_{HL^{3-}} + A'_{L^{4-}} \dots (40)$$

จากกฎของเบียร์

$$A = \epsilon b c$$

$$A = \epsilon_{H_4L} b [H_4L] + \epsilon_{H_3L^-} b [H_3L^-] + \epsilon_{H_2L^{2-}} b [H_2L^{2-}] + \epsilon_{HL^{3-}} b [HL^{3-}]$$

$$+ \epsilon_{L^{4-}} b [L^{4-}]$$

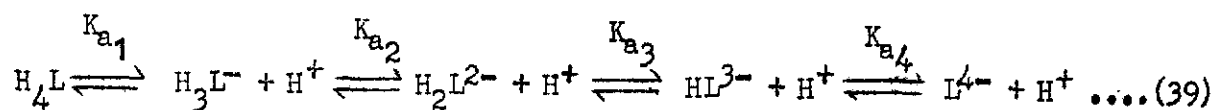
$$A = \epsilon_{H_4L} [H_4L] + \epsilon_{H_3L^-} [H_3L^-] + \epsilon_{H_2L^{2-}} [H_2L^{2-}] + \epsilon_{HL^{3-}} [HL^{3-}] +$$

$$\epsilon_{L^{4-}} [L^{4-}] \dots (40.1)$$

เมื่อ C_T เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมขึ้น

$$C_T = [H_4L] + [H_3L^-] + [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}] \dots (40.2)$$

จากสมการ (39)



ค่าคงที่ของการแตกตัวเขียนได้ดังนี้

$$K_{a1} = \frac{[H_3L^-][H^+]}{[H_4L]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_2L^{2-}][H^+]}{[H_3L^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[HL^{3-}][H^+]}{[H_2L^{2-}]}$$

$$K_{a4} = \frac{[L^{4-}][H^+]}{[HL^{3-}]}$$

$$\therefore [H_4L] = \frac{[H_3L^-][H^+]}{K_{a1}}$$

$$[H_3L^-] = \frac{[H_2L^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$$

$$[H_2L^{2-}] = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{K_{a3}}$$

$$[HL^{3-}] = \frac{[L^{4-}][H^+]}{K_{a4}}$$

จากสมการ (40.2)

$$C_T = [H_4L] + [H_3L^-] + [H_2L^{2-}] + [HL^{3-}] + [L^{4-}]$$

$$C_T = [L^{4-}] \left(\frac{[H_4L]}{[L^{4-}]} + \frac{[H_3L^-]}{[L^{4-}]} + \frac{[H_2L^{2-}]}{[L^{4-}]} + \frac{[HL^{3-}]}{[L^{4-}]} + 1 \right) \dots (40.3)$$

เอาจค่า $\frac{[H_3L^-][H_2L^{2-}][HL^{3-}]}{[H_3L^-][H_2L^{2-}][HL^{3-}]}$ คูณ $\frac{[H_4L]}{[L^{4-}]}$, เอาจค่า $\frac{[H_2L^{2-}][HL^{3-}]}{[H_2L^{2-}][HL^{3-}]}$ คูณ

$\frac{[H_3L^-]}{[L^{4-}]}$ และเอาจค่า $\frac{[HL^{3-}]}{[HL^{3-}]}$ คูณ $\frac{[H_2L^{2-}]}{[L^{4-}]}$ ในสมการ (40.3)

$$C_T = [L^{4-}] \left(\frac{[H_4L][H_3L^-][H_2L^{2-}][HL^{3-}]}{[L^{4-}][H_3L^-][H_2L^{2-}][HL^{3-}]} + \frac{[H_3L^-][H_2L^{2-}][HL^{3-}]}{[L^{4-}][H_2L^{2-}][HL^{3-}]} + \frac{[H_2L^{2-}][HL^{3-}]}{[L^{4-}][HL^{3-}]} + \frac{HL^{3-}}{[L^{4-}]} + 1 \right) \dots (40.4)$$

เขาคำ $[HL^{3-}] = \frac{[L^{4-}][H^+]}{K_{a4}}$, $[H_2L^{2-}] = \frac{[HL^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$,

$[H_3L^-] = \frac{[H_2L^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$ และ $[H_4L] = \frac{[H_3L^-][H^+]}{K_{a1}}$

แทนในสมการ (40.4)

$$C_T = [L^{4-}] \left(\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1 \right) \dots (40.5)$$

$$\therefore [L^{4-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \dots (40.6)$$

เขาคำ $[L^{4-}]$ ในสมการ (40.6) แทนใน $[HL^{3-}] = \frac{[L^{4-}][H^+]}{K_{a4}}$

$$[HL^{3-}] = \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} \dots (40.7)$$

เขาคำ $[HL^{3-}]$ ในสมการ (40.7) แทนใน $[H_2L^{2-}] = \frac{[HL^{3-}][H^+]}{K_{a3}}$

$$[H_2L^{2-}] = \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} \dots (40.8)$$

เอาค่า $[H_2L^{2-}]$ ในสมการ (40.8) แทนใน $[H_3L^{3-}] = \frac{[H_2L^{2-}][H^+]}{K_{a2}}$

$$[H_3L^{3-}] = \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} \dots (40.9)$$

เอาค่า $[H_3L^{3-}]$ ในสมการ (40.9) แทนใน $[H_4L] = \frac{[H_3L^{3-}][H^+]}{K_{a1}}$

$$[H_4L] = \left\{ \left(\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} \dots (40.10)$$

เอาค่า $[H_4L]$ ในสมการ (40.10), $[H_3L^{3-}]$ ในสมการ (40.9), $[H_2L^{2-}]$ ในสมการ (40.8) $[HL^{3-}]$ ในสมการ (40.7) และ $[L^{4-}]$ ในสมการ (40.6) แทนในสมการ (40.1) จะได้ค่า A ทั้งสมการ (41)

$$\begin{aligned}
A = & \equiv_{H_4L} \left\{ \left(\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\
& \equiv_{H_3L^-} \left\{ \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\
& \equiv_{H_2L^{2-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\
& \equiv_{HL^{3-}} \left\{ \left(\frac{[H^+]}{K_{a4}} \right) \left(\frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right) \right\} + \\
& \equiv_{L^{4-}} \left\{ \frac{C_T}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1} \right\} \dots\dots (41)
\end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

- ตารางแสดงชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ สำหรับวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่มี
ปริมาตรสุดท้าย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- ตารางแสดงชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ ที่ pH ค่า และสูงมากสำหรับสารละลาย
ที่มีปริมาตรสุดท้าย 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ตาราง 1 แสดงชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ สำหรับวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกที่มีปริมาตร
สุดท้าย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร (Perrin. 1974 : 44 - 47)

Chloroacetic Acid			Formic Acid		
pH	0.1M Acid (cm ³)	0.1M KOH (cm ³)	pH	0.1M Acid (cm ³)	0.1M KOH (cm ³)
2.20	50.99	2.76	3.20	41.34	9.30
2.30	42.18	4.31	3.30	34.99	9.45
2.40	35.38	5.51	3.40	30.28	9.55
2.50	29.98	6.46	3.50	25.88	9.65
2.60	25.82	7.19	3.60	22.62	9.72
2.70	22.46	7.79	3.70	20.21	9.78
2.80	19.94	8.23	3.80	18.05	9.82
2.90	17.85	8.60	3.90	16.36	9.86
3.00	16.21	8.89	4.00	15.03	9.89
3.10	14.95	9.12	4.10	14.00	9.91
3.20	13.89	9.30	4.20	13.21	9.93
3.30	13.11	9.45	4.30	12.54	9.94
3.40	12.46	9.55	4.40	12.05	9.95

ตาราง 1 (ต่อ)

Acetic Acid			Phosphoric Acid		
pH	0.1M Acid (cm ³)	0.1M KOH (cm ³)	pH	0.02M KH ₂ PO ₄ (cm ³)	0.01M Na ₂ HPO ₄ (cm ³)
4.10	51.26	9.91	6.40	30.21	13.19
4.20	43.03	9.93	6.50	27.45	15.05
4.30	36.17	9.94	6.60	24.60	16.94
4.40	30.87	9.95	6.70	24.60	16.94
4.50	26.67	9.96	6.80	18.97	20.68
4.60	23.14	9.97	6.90	16.40	22.41
4.70	20.58	9.98	7.00	13.96	24.04
4.80	18.38	9.98	7.10	11.72	25.52
4.90	16.69	9.99	7.20	9.73	26.85
5.00	15.34	9.99	7.30	7.99	28.00
5.10	14.28	9.99	7.40	6.54	28.97
5.20	13.42	9.99	7.50	5.32	29.78
5.30	12.78	9.99	7.60	4.27	30.49
			7.70	3.41	31.05

ตาราง 1 (ต่อ)

Succinic Acid			Boric Acid		
pH	0.1M Acid (cm ³)	0.5M KOH (cm ³)	pH	0.025M Na ₂ B ₄ O ₇ (cm ³)	0.1M H ₃ BO ₃ (cm ³)
3.60	45.95	19.21	8.50	20.00	38.62
3.70	36.93	19.27	8.60	20.00	29.89
3.80	31.84	19.27	8.70	20.00	22.97
3.90	27.12	19.24	8.80	20.00	16.62
4.00	23.29	19.21	8.90	20.00	11.21
4.10	19.72	19.11	9.00	20.00	6.89
4.20	17.50	19.00	9.10	20.00	3.07
4.30	15.37	18.84	9.20	20.00	0.60
4.40	13.73	18.67	pH	0.025M Na ₂ B ₄ O ₇ (ml)	0.01M KOH (ml)
4.50	12.24	18.42			
4.60	11.06	18.15			
4.70	10.12	17.90	9.30	18.30	8.56
4.80	46.04	17.57	9.40	16.47	17.62
4.90	41.62	17.15	9.50	15.01	24.97
5.00	38.12	16.80	9.60	13.74	31.25
5.10	35.01	16.42	9.70	12.94	35.29
5.20	32.15	16.02			
5.30	29.88	15.68			

ตาราง 1 (ต่อ)

Succinic Acid			Carbonic Acid		
pH	0.02M Acid (cm ³)	0.05M KOH (cm ³)	pH	0.02M NaHCO ₃ (cm ³)	0.01M Na ₂ CO ₃ (cm ³)
5.40	27.70	15.34	9.60	29.64	13.65
5.50	25.89	15.05	9.70	26.26	15.92
5.60	24.33	14.78	9.80	23.05	18.08
5.70	22.94	14.53	9.90	20.32	19.80
5.80	21.95	14.35	10.00	17.41	21.89
5.90	20.82	14.13	10.10	14.47	23.92
6.00	20.07	14.00	10.20	11.76	25.79
6.10	19.41	13.88	10.30	9.32	27.51
6.20	18.87	13.77	10.40	7.35	28.95
			10.50	5.32	30.43
			10.60	3.61	31.77

ตาราง 2 แสดงชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ ที่ pH ต่ำและสูงมากสำหรับสารละลายที่มี
ปริมาตรสุดท้าย 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร

pH	ชนิดและปริมาณ ของสารละลายบัฟเฟอร์ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	pH	ชนิดและปริมาณ ของสารละลายบัฟเฟอร์ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
0.22	1.0 M HCl 15	1.70	0.10 M HCl 5.0
0.30	1.0 M HCl 12.5	2.00	0.10 M HCl 2.50
0.40	1.0 M HCl 10.0	12.30	0.1 M KOH 5
0.70	1.0 M HCl 5.0	12.60	0.1 M KOH 10
1.00	1.0 M HCl 2.50	12.78	0.1 M KOH 15
1.30	0.10 M HCl 12.50	13.30	1.0 M KOH 5
1.40	1.0 M HCl 1	13.60	1.0 M KOH 10

การหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์บางชนิดโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก

บทคัดย่อ

ของ

ประยูร คำวงษ์

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต

เมษายน 2526

การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อหาค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ 6 ชนิด
 ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก
 และเปรียบเทียบค่า pK_a ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายกัน ผลปรากฏว่า
 Sunset Yellow FCF มีค่า pK_a 10.79 ± 0.03 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 -
 (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole มีค่า pK_{a1} 5.05 ± 0.03 , pK_{a2}
 8.12 ± 0.39 , 2 - Hydroxy - 3 - 5 - dinitrobenzoic acid มีค่า pK_{a1} 0.34,
 pK_{a2} 7.34 ± 0.04 , 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid มีค่า pK_{a1} $2.42 \pm$
 0.05 , pK_{a2} 9.91 ± 0.03 , 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione มีค่า
 pK_a 5.20 ± 0.03 , Cyclohexan - 1, 3 - dione มีค่า pK_a 5.33 ± 0.02 และพบว่า
 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid มีค่า pK_{a1} และ pK_{a2} น้อยกว่า
 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid สำหรับสารประกอบพวก Cyclohexan - 1,
 3 - dione นั้น 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione มี pK_a น้อยกว่า
 Cyclohexan - 1, 3 - dione เล็กน้อย

MEASUREMENT OF pK_a OF SOME ORGANIC COMPOUNDS BY
SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

AN ABSTRACT

BY

PRAYOON DAMRONGRAK

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of Education degree
at Srinakhrinwirot University

April 1983

The purpose of this thesis is to measure the pK_a of some six Organic Compounds in aqueous solution at 25°C using the Spectrophotometric method and to compare the pK_a of some of these Organic Compounds that have similar structural formula. The results of this study indicates that the pK_a of Sunset Yellow FCF is 10.79 ± 0.03 . The first pK_a of 2 - (4 - Chlorostyrenyl) - 6 - (1 - methyl - 4 - piperazyl) benzimidazole is 5.05 ± 0.05 , and the second is 8.12 ± 0.39 . The first pK_a of 2 - Hydroxy - 3, 5 - dinitrobenzoic acid is 0.34 ; the second pK_a is 7.34 ± 0.04 . The first pK_a of 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid is 2.41 ± 0.05 ; the second pK_a is 9.91 ± 0.03 . The pK_a of 5, 5 - Dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione is 5.20 ± 0.03 and the pK_a of Cyclohexan - 1, 3 - dione is 5.33 ± 0.03 . Also, it is found that, as expected, the pK_a 's of the 2 - Hydroxy - 3, 5- dinitrobenzoic acid are less than that for the 2 - Hydroxy - 5 - nitrobenzoic acid, as for Cyclohexan - 1, 3 - dione, the 5, 5 - dimethylcyclohexan - 1, 3 - dione has a slightly smaller pK_a than for the Cyclohexan - 1, 3 - dione.