

اسیدها، بازها و نمکها

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود بعد از پایان این فصل بتواند :

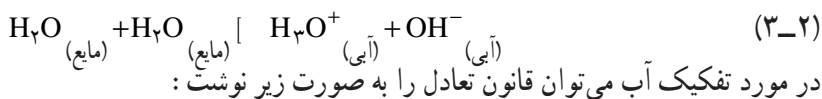
- ۱- مفهوم اسید و باز را تعریف نماید.
- ۲- اسید و باز قوی و ضعیف را توضیح دهد.
- ۳- به تشریح مقیاس pH بپردازد.
- ۴- کاربرد مقیاس pH را توضیح دهد.
- ۵- واکنش خنثی شدن را تشریح نماید.
- ۶- کاربرد واکنش خنثی شدن را توضیح دهد.
- ۷- با توجه به انتخاب شناساگر و دامنه‌ی تغییر آن کاربرد آن را توضیح دهد.
- ۸- کاربرد اثر یون مشترک را تشریح نماید.
- ۹- فرآیند هیدرولیز را از نظر کاربردی توضیح دهد.
- ۱۰- محلولهای تامپون و اهمیت آن را تشریح نماید.
- ۱۱- کاربرد محلول تامپون را توضیح دهد.

۳-۱- تفکیک یونی آب

آب مقطر جریان الکتریسیته را به خوبی هدایت نمی‌کند. با وجود این دستگاه‌های فوق‌العاده حسّاس نشان می‌دهند که حتی خالص‌ترین آب هم کمی رسانا است. برای اینکه آب خاصیت رسانایی داشته باشد، باید به مقدار بسیار کم تفکیک شود و یون‌های H^+ (آبی) و OH^- (مابع) تولید کند.



چون یون H^+ به صورت H_3O^+ آبیوشیده وجود دارد، بنابراین، می‌توان معادله‌ی ۳-۱ را به صورت زیر نوشت.

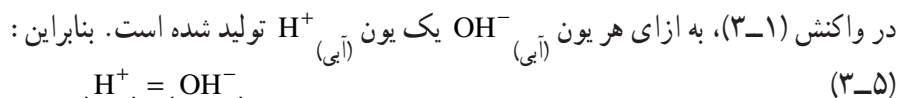


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (3-3)$$

مقدار K را می‌توان از راههای مختلفی حساب کرد که مقدار آن در دماهای مختلف متفاوت است، و در دمای 25°C این مقدار برابر $10^{-14} \times 3/34$ گزارش شده است. غلظت مولی آب در این شرایط برابر با $55/4 = \frac{994}{18}$ (وزن یک لیتر آب خالص در دمای 25°C برابر 994 گرم می‌باشد) مول در لیتر است. بنابراین :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3/24 \times 10^{-14} (55/4)^2 = 1/10 \times 10^{-14} = K_{\text{آب}} \quad (3-4)$$

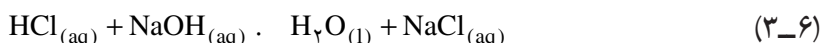
مقدار 10^{-14} ، که با $K_{\text{آب}}$ نشان داده می‌شود، ثابت تفکیک و یا حاصل ضرب یونی آب^۱، نامیده می‌شود.



اکنون می‌توانیم رسانایی کم آب مقطر را در نتیجه تفکیک آب به مقدار بسیار کم به یونهای H^+ (آبی) و OH^- (آبی) بدانیم غلظتهای یونی H^+ (آبی) و OH^- (آبی) در حال تعادل 10^{-7}M در دمای 25°C می‌باشد، یعنی آب یک الکترولیت بسیار ضعیف است.

۳-۲- تعاریف مختلف اسید و باز

بشر از زمان قدیم با اسید و باز سروکار داشته است و مزه ترش و دیگر خواص اسیدهایی مانند جوهر سرکه (استیک اسید) و جوهر لیمو (سیتریک اسید) را تجربه کرده است. از دیر زمان اسید را ترکیبی هیدروژنی می‌دانستند که می‌تواند به‌طور کامل و یا جزئی توسط بعضی از فلزها جایگزین شود و نمک تشکیل دهد برای مثال در واکنش زیر، HCl به عنوان اسید شناخته می‌شود زیرا فلز جایگزین هیدروژن آن شده است :



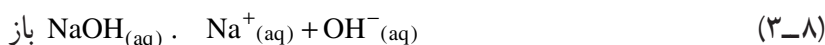
^۱— Ion Product of water

نظریه‌های مربوط به اسید و باز

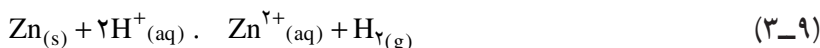
۱- نظریه آرنیوس: در سال ۱۸۸۷ میلادی آرنیوس ضمن بیان نظریه تفکیک یونی تعریف

زیر را برای اسیدها و بازها ارائه داد :

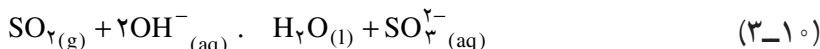
اسیدها ترکیباتی هستند که در حلال آب یونهای H^+ تولید می‌کنند و بازها نیز ترکیباتی هستند که در آب یونهای OH^- تولید می‌کنند.



پس خواص مشترک اسیدها مانند داشتن مزه ترش به وجود یون H^+ نسبت داده می‌شود. واکنش اسیدها با دیگر مواد، نتیجه‌ی واکنش H^+ با آن مواد شناخته می‌شود. واکنش فلز روی را با بعضی اسیدها، که منجر به آزاد شدن گاز هیدروژن می‌شود، می‌توان چنین نوشت :



با همین روش خواص مشترک بازها (مزه‌ی گس داشتن) از خواص OH^- ناشی می‌شود. برای نمونه واکنش گاز SO_2 با بازها را می‌توان چنین نوشت :



بنابراین واکنش خنثی شدن اسیدها با بازها نتیجه واکنش H^+ با OH^- است.



نظریه آرنیوس درباره‌ی اسیدها و بازها دو ویژگی مهم دارد :

۱- خواص مشترک اسیدها و بازها را توجیه می‌کند.

۲- مقیاسی برای محاسبه و مقایسه قدرت اسیدها ارائه می‌دهد. به این معنی که اسید ضعیف، آن است که به‌طور جزئی به یون تفکیک می‌شود. در صورتی که اسید قوی تقریباً به‌طور کامل تفکیک می‌یابد. اما باید اذعان داشت که نظریه آرنیوس به رغم صحیح بودن، حاوی نارسایی‌هایی است. مهمترین ضعف نظریه آرنیوس آن است که تنها حلال (محیط واکنشی) را آب در نظر می‌گیرد.

۲- نظریه بروئنستد^۱ و لاری^۲: در سال ۱۹۲۳ بروئنستد و لاری، تعریفی برای اسید و باز

مستقل از محیط واکنشی (حلال) ارائه نمودند. بر طبق این نظریه، اسید یک گونه شیمیایی (مولکول، کاتیون و آنیون) است که در یک محیط واکنشی مستقل از ماهیت حلال می‌تواند تولید H^+ نماید.



۱- Brönsted, Johannes

۲- Lowry, Thomas



و باز یک گونه شیمیایی است که مستقل از ماهیت حلال می تواند ذره ی H^+ را بر روی خود تثبیت کند.



چون واکنش تولید پروتون توسط یک اسید، یک واکنش تعادلی است و واکنش تثبیت پروتون بر روی یک باز هم یک واکنش تعادلی است. بنابراین، می توان گفت هر اسید با از دست دادن پروتون تولید باز می کند و باز با تثبیت پروتون تولید اسید می کند. پس می توان تعادل بین اسید و باز را مستقل از ماهیت حلال براساس تعادل زیر در نظر گرفت :



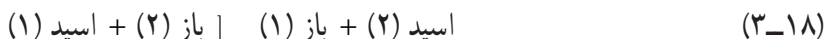
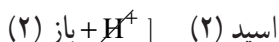
در این شرایط می توان نوشت :



باز اسید

به HF اسید مزدوج باز F^- و به F^- باز مزدوج اسید HF و به مجموعه HF/F^- یک زوج اسید و باز گفته می شود.

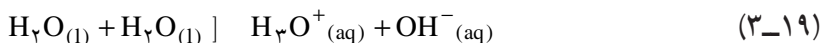
تبادل پروتون: H^+ به حالت آزاد موجود نیست، برای این که اسیدی بتواند در یک محیط واکنشی، تولید پروتون نماید باید در حضور بازی قرار گیرد که لیاقت تثبیت پروتون داشته باشد.



بر طبق واکنش (3-18) در یک واکنش تبادل پروتون با دو زوج اسید و باز مواجه می باشیم

$$\frac{\text{اسید (۱)}}{\text{باز (۱)}} \text{ یک زوج و زوج دیگر } \frac{\text{اسید (۲)}}{\text{باز (۲)}} \text{ می باشد. اگر واکنش (3-18) به سمت راست}$$

هدایت گردد واکنش به سمت چپ هدایت نخواهد شد. پس بدیهی است باز (۱)، بازی ضعیف و اسید (۲) اسیدی ضعیف است بنابراین در یک زوج اسید و باز اگر اسیدی قوی باشد باز مزدوج آن ضعیف است و متقابلاً در یک زوج اسید و باز اگر باز قوی باشد اسید مزدوج آن ضعیف است. مثلاً در تفکیک یونی آب طبق واکنش (3-2).



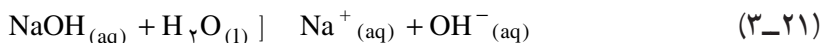
باز (۲) اسید (۱) باز (۱)

دو زوج اسید و باز شرکت کننده در تعادل $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (یک زوج) و $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (زوج دیگر) می باشند.

پس نتیجه می گیریم که حلال آب در برابر اسیدها به عنوان باز و در برابر بازها به عنوان اسید عمل می کند.

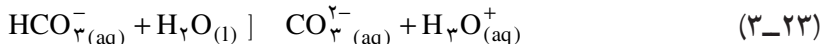
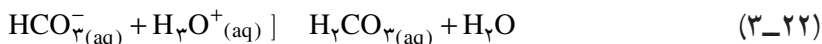


اسید (۲) باز (۱) اسید (۱) باز (۲)



باز (۲) اسید (۱) اسید (۱) باز (۲)

در این شرایط به ترکیباتی مانند آب که هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز عمل می نمایند، «آمفولیت»^۱ گویند. مانند HCO_3^- و H_2PO_4^-



۳-۳-۳ اسیدها و بازهای قوی و ضعیف

قدرت اسیدها و بازها به ساختار مولکولی آنها و نوع حلال بستگی دارد. قدرت اسید و باز، بستگی به ثابت تعادل تفکیک یونی آن اسید و باز دارد. هرچه ثابت تعادل بزرگتر باشد، اسید یا باز قوی تر است (ثابت تعادل اسید را با K_a و ثابت تعادل باز را با K_b نمایش می دهند).

اسیدهایی چون HNO_3 ، HClO_4 ، HSCN ، HI ، HBr ، HCl و H اول سولفوریک اسید در حلال آب اسیدهای قوی می باشند و دارای K_a خیلی بزرگ هستند و مقدار عددی معمولاً برای آن معرفی نمی شود. بنابراین بازهای Cl^- ، Br^- ، I^- ، SCN^- ، ClO_4^- ، NO_3^- و HSO_4^- بازهای بی نهایت ضعیف هستند.

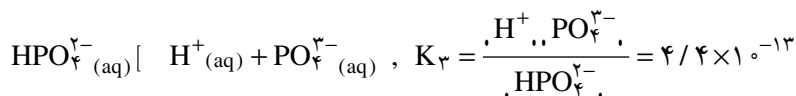
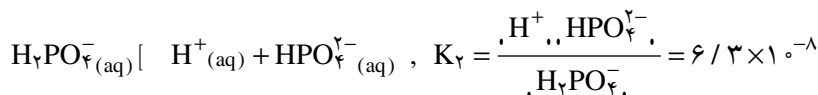
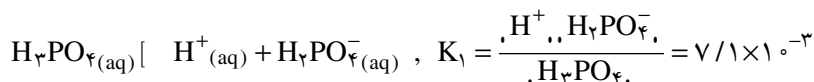
بنابراین اگر برای اسیدی $K_a = 10^{-m}$ معرفی شد دلیل مسلم است که آن اسید در حلال آب اسید قوی نیست.

بازهایی چون LiOH ، KOH ، NaOH در حلال آب بازهای قوی می باشند بنابراین اسیدهای

^۱ - Ampholyte

مزدوج بازهای ذکر شده یعنی $\text{Li}^+(\text{aq})$ ، $\text{K}^+(\text{aq})$ ، $\text{Na}^+(\text{aq})$ اسیدهای بی‌نهایت ضعیف هستند و دارای K_b خیلی بزرگ و مقدار عددی معمولاً برای آن معرفی نمی‌شود. بنابراین اگر برای بازی $K_b = 10^{-m}$ معرفی شد دلیل مسلم است که آن باز در حلال آب باز قوی نیست. باید دانست که K_b ، K_a فقط بستگی به دما دارند؛ اما درجه تفکیک (.) بستگی به غلظت دارد. **نوع حلال در قدرت اسید و باز مؤثر است:** اگر نوع حلال تغییر کند امکان دارد یک اسید و باز قوی، ضعیف محسوب شوند و برعکس. به عنوان مثال، HCl در آب اسیدی است قوی و در اتانول اسیدی است ضعیف.

اسیدهای چند پروتونی (چند ظرفیتی) اسیدهایی هستند که، یک مولکول آنها در محلولهای آبی می‌تواند دو یا چند پروتون از دست بدهند و تفکیک آنها در چند مرحله صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در مورد فسفریک اسید می‌توان نوشت:



چنان‌که ملاحظه می‌کنید، در مراحل متوالی قدرت اسیدی ضعیف‌تر می‌شود.

۳-۴- مقیاس pH و کاربرد آن

آب خالص (آب مقطر) به مقدار بسیار ناچیز، رسانای جریان الکتریسیته است. زیرا همان‌طور که قبلاً ملاحظه کردید، آب به مقدار بسیار کم مطابق واکنش تعادلی زیر، تفکیک می‌شود. (تفکیک خودبه‌خودی آب^۲)



و یا به اختصار



۱- p به جای کلمه‌ی دانمارکی یوثر (توان) و H به جای هیدروژن به کار می‌رود.

۲- Autoionization of water



تعیین pH یک محلول به وسیله‌ی دستگاه pH سنج



تعیین pH یک محلول با کاغذ pH. کد رنگ، pH محلول را برابر ۱۰ نشان می‌دهد.

شکل ۳-۲

شکل ۳-۱

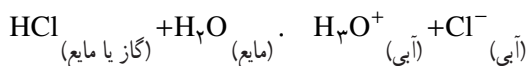
ضمناً مشاهده نمودید که آب خالص، خنثی می‌باشد. و برای آن در 25°C 10^{-7} mol/L $\text{H}^+ = \text{OH}^-$ ، حال اگر به آب خالص اسید اضافه شود، H^+ ، در آن افزایش یافته و از 10^{-7} mol/L بیشتر می‌شود و به مقادیری مانند 10^{-5} ، 10^{-4} ، 10^{-3} و ... mol/L می‌رسد.

به دلیل اینکه واکنش $3-24$ یا $3-25$ یک واکنش تعادلی است، با افزایش غلظت یونهای H^+ یا H_3O^+ ، غلظت یونهای OH^- کاهش یافته و از 10^{-7} mol/L کمتر می‌شود و به مقادیری، مانند 10^{-9} ، 10^{-10} ، 10^{-11} و ... mol/L می‌رسد. به‌طوری که همیشه حاصل ضرب H^+ ، OH^- ، ثابت می‌ماند. یعنی در دمای 25°C داریم:

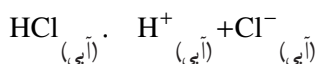
$$\text{H}^+ \cdot \text{OH}^- = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2} \quad (3-26)$$

حال به مثالهای زیر توجه نمایید که کاربرد رابطه‌ی میان H^+ و OH^- را نشان می‌دهند.
مثال: محلولی از HCl در دمای 25°C با مولاریته‌ی 10^{-1} mol/L در دست است. مقدار H^+ و OH^- موجود در آن را تعیین کنید.

حل: محلول HCl یک الکترولیت قوی است که در محلول به یونهای H^+ (آبی) و Cl^- (آبی) تفکیک می‌شود.



یا



با توجه به واکنش فوق، روشن است که هریک از غلظتهای H^+ و Cl^- با HCl برابر است.

بنابراین:

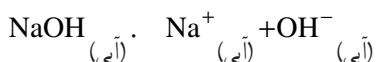
$$[H^+] = 0.0001 = 10^{-4} \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H^+], [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{در دمای } 25^\circ\text{C} \text{ داریم،}$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \cdot [H^+] = 1.0 \times 10^{-14} \cdot 10^{-4} = 10^{-18} \text{ mol/L}$$

مثال: یک محلول 0.001 M سدیم هیدروکسید موجود است. غلظت یونهای H^+ و OH^- (آبی) را در این محلول تعیین کنید.

حل: سود یک باز قوی است و یک مول آن در آب به ۱ مول Na^+ و ۱ مول OH^- تفکیک می شود یعنی:



بنابراین در محلول 0.001 mol/L مولار آن 0.001 mol/L از یونهای OH^- وجود دارد.

$$[OH^-] = 0.001 = 10^{-3} \text{ mol/L}, [H^+], [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-14} \cdot [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \cdot 10^{-3} = 10^{-17} \text{ mol/L}$$

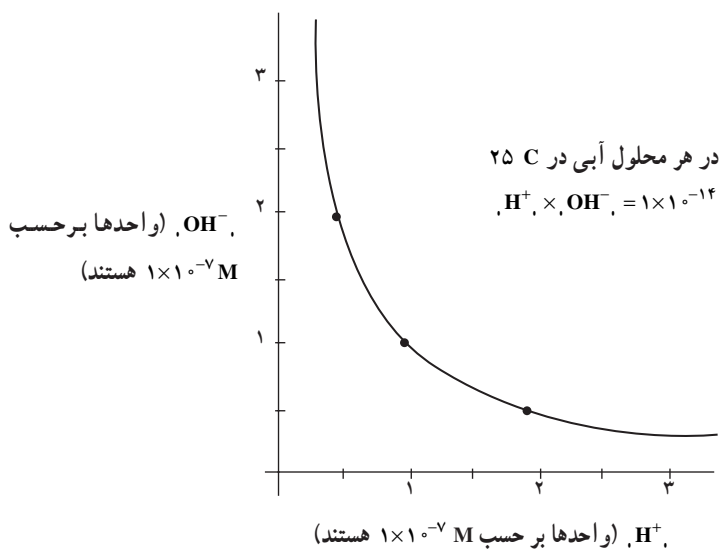
در شکل ۳-۳ بستگی میان H^+ و OH^- مطابق رابطه ی (۳-۲۶) رسم شده است.

مقادیر OH^- ، روی محور عمودی و مقادیر H^+ ، بر روی محور افقی قرار دارند. توجه نمایید که این دو کمیت با یکدیگر نسبت عکس دارند.

هرگاه در محلولی غلظت یون OH^- (آبی) زیاد باشد (طرف چپ منحنی)، غلظت H^+ (آبی) در آن کم است. در طرف راست منحنی، یعنی جایی که H^+ بزرگ است، OH^- کوچک است.

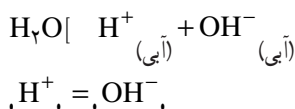
با استفاده از معادله ی $1 \times 10^{-14} = [H^+], [OH^-]$ ، همه ی محلولهای آبی را می توان به سه نوع

تقسیم کرد:



شکل ۳-۳ در محلولهای آبی، غلظت یونهای هیدروژن و هیدروکسید، به طوری که در شکل نشان داده شده است، با یکدیگر ارتباط معکوس دارند. با داشتن غلظت یکی از این یونها، غلظت یون دیگر را می توان از روی منحنی یا با دانستن اینکه حاصل ضرب دو غلظت باید 10^{-14} باشد، پیدا کرد.

۱- در آب خالص یا در محلولهای آبی خنثی، غلظت یونهای H^+ (آبی) و OH^- (آبی) برابر است.



۲- در یک محلول آبی اسیدی، تعداد یونهای H^+ بیشتر از یونهای OH^- است: برای اینکه یک محلول آبی اسیدی شود، باید ماده ای مانند HCl، به آن اضافه گردد، تا یون H^+ فراهم شود. این ماده موجب می شود که غلظت یون H^+ در آب بیشتر از مقدار اولیه آن یعنی $10^{-7} M$ شود. چون H^+ با OH^- نسبت عکس دارد، بنابراین، هنگامی که H^+ افزایش یابد، OH^- باید کم شود. بنابراین، غلظت یونهای OH^- در محلول اسیدی باید کمتر از غلظت آن در آب خالص، یعنی کمتر از $10^{-7} M$ باشد.

۳- در یک محلول آبی بازی، غلظت یونهای OH^- ، بیش از غلظت یونهای H^+ (آبی) است: فرض کنید ترکیبی مانند NaOH را به آب اضافه کنیم؛ این کار OH^- را افزایش می دهد و در عین حال H^+ را کاهش می دهد. با بیانی دقیق تر، فرض کنید با اضافه کردن مقداری NaOH

به آب OH^- ، برابر 10^{-5}M می شود. یعنی:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{M}$$

حال با استفاده از معادله $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ خواهیم داشت:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{M}$$

در این محلول غلظت یونهای OH^- (آبی)، برابر غلظت یونهای H^+ (آبی) است. به عبارت دیگر در مقابل هر 10000 یون OH^- یک یون H^+ وجود دارد. بنابراین، این محلول خواص بازی از خود نشان می دهد. جدول ۱-۳ مقادیر $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ را در یک دسته محلولهای آبی مختلف نشان می دهد. سه محلول سمت راست اسیدی هستند. در هر یک از این محلولها: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

جدول ۱-۳- رابطه میان $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ در محلولهای آبی در محدوده $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ مولار تا

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ مولار در } 25^\circ \text{C}$$

محلول	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
$[\text{H}^+]$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-11}	10^{-13}
$[\text{OH}^-]$	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

در محلولهای اسیدی (۱، ۲، ۳) غلظت $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{M}$ ؛ $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{M}$ می باشد. محلول ستون وسط جدول خنثی است.

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

سه محلول طرف چپ جدول ۱-۳ بازی هستند. یعنی:

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

در محلولهای بازی (۵، ۶ و ۷):

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{M}؛ [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{M}$$

مثال: در یک محلول آبی، $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-6} \text{M}$ می باشد.

الف - $[\text{H}^+]$ چقدر است؟

ب - آیا این محلول اسیدی است یا بازی یا خنثی؟

حل: الف - با توجه به معادله ی ۴-۳

$$[H^+] = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{2/0 \times 10^{-7}} = 0/50 \times 10^{-7}$$

یا

$$5/0 \times 10^{-8} M$$

ب- واضح است که عدد $2/0 \times 10^{-7}$ بزرگتر از عدد $0/50 \times 10^{-7}$ می باشد. بنابراین، $[OH^-]$ بیشتر از $[H^+]$ است، و محلول باید بازی باشد. مانند همه ی محلولهای بازی:

$$[OH^-] > 10^{-7} M; [H^+] < 10^{-7} M$$

با توجه به اینکه حاصل ضرب $[H^+]$ ، $[OH^-]$ در یک دمای ثابت، مقدار ثابتی است. می توان میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول را همیشه با دانستن غلظت یون H^+ (آبی) یا غلظت یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، توصیف کرد.

برای توصیف میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول از کمیتی به نام pH استفاده می شود. pH یک محلول به صورت لگاریتم عکس مولاریته ی غلظت یون H^+ و یا منهای لگاریتم مولاریته ی یون H^+ است.

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log 1 - \log [H^+]$$

$$= 0 - \log [H^+]$$

از آنجا

$$pH = -\log [H^+] \quad (27-3)$$

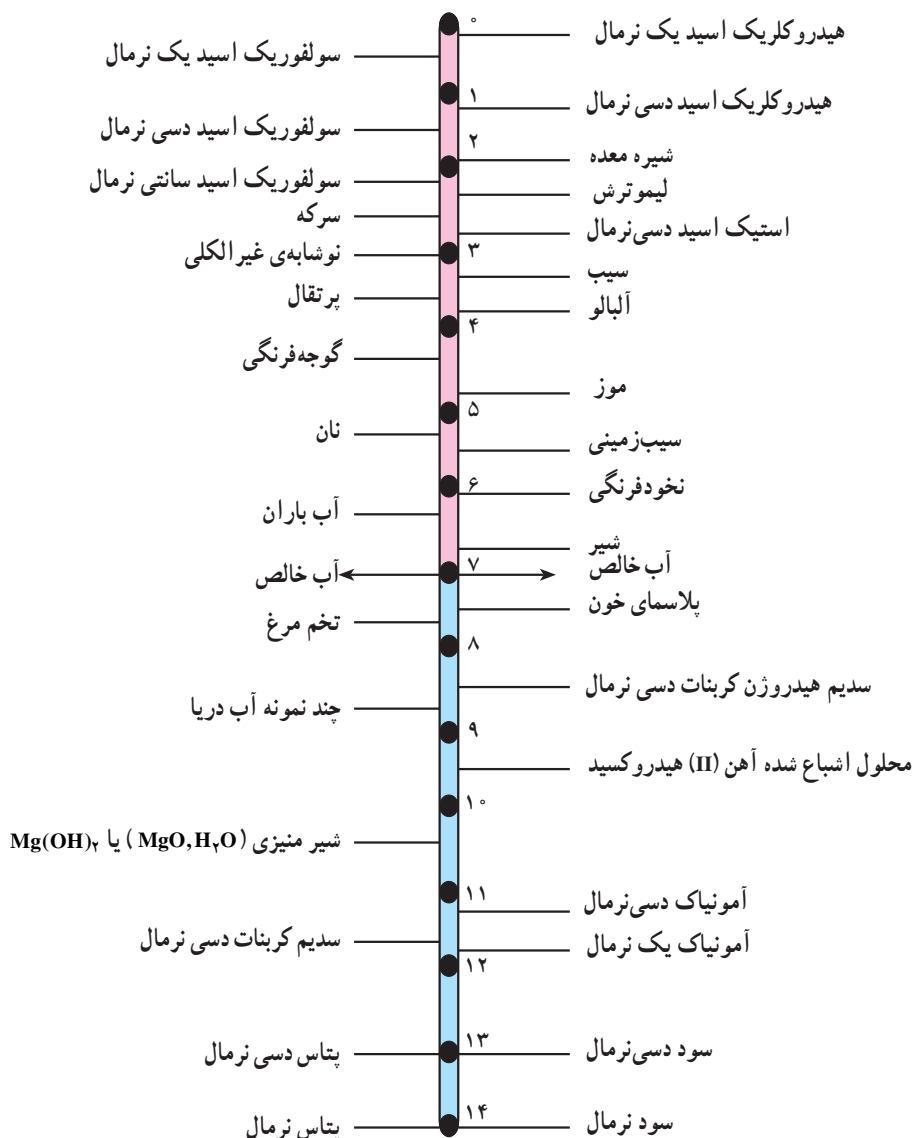
با استفاده از معادله ی بالا می توانیم pH هر محلول آبی را که $[H^+]$ آن معلوم باشد، تعیین کنیم. به عنوان مثال ممکن است pH برابر ۴ یا ۷/۲ و یا ۱۱/۵ باشد. و این اعداد میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول را نشان می دهند. برای اسید ۱ تا ۷ و قلیا ۷ تا ۱۴ است. برای نشان دادن نحوه ی کاربرد مقیاس pH شکل ۴-۳ را در نظر بگیرید. در اینجا به عنوان مثال اگر $[H^+] = 10^{-1} M$ باشد برای آن می توان نوشت:

$$\log 10^{-1} = -1 \quad \text{و لذا}$$

۱- اصطلاح pH در سال ۱۹۰۹ میلادی توسط سورنسن، Soren P.L. Sorensen به عنوان مخفف کلمه ی قدرت هیدروژن بیان شده است.

هرچه محلول اسیدی تر باشد، عدد pH آن کوچکتر است. غلظت یونهای H^+ در محلولی با pH برابر ۴، بیشتر از غلظت یونهای H^+ در محلولی با pH برابر ۶ می باشد و خاصیت اسیدی در آن محلول بیشتر است. هرچه محلول بازی تر باشد، pH آن بیشتر است. غلظت یونهای OH^- محلولی با pH برابر ۱۰ بیشتر از غلظت یونهای OH^- محلولی با pH برابر ۸ می باشد.

pH تقریبی برخی مواد معمولی در $25^\circ C$



شکل ۵-۳- بیشتر محلولهای آبی خنثی نیستند، چون بیشتر مواد حل شده خواص اسیدی یا بازی دارند.

اهمیت pH در صنایع غذایی و شیمیایی

کنترل pH فراورده‌های غذایی بسیار اهمیت دارد. برای مثال، در مورد صنایع تبدیلی در مورد شیر، نه تنها اندازه‌گیری اسید آزاد لازم است، بلکه تعیین مقدار pH نیز ضروری است. رنگ و طعم کره به pH آن بستگی دارد. طعم اسیدی برای $3-1$ pH، طعم عالی و خوشایند برای $9-6$ pH است.

تبدیل شیر به پنیر، تحت تأثیر آنزیمهای اسیدی و بازی که فعالیت آنها به pH محیط بستگی دارد انجام می‌شود. برای هر نوع پنیر یک دامنه‌ی مساعد و مناسب pH وجود دارد، که خارج از این دامنه، جنس پنیر بسیار نامرغوب خواهد شد.

در صنایع قندسازی، یکی از روشهای خالص‌سازی و جداسازی شیریه‌ی نیشکر این است که ابتدا عصاره‌ی نیشکر را با دمیدن گاز گوگرد دیوکسید، SO_2 ، بی‌رنگ می‌کنند و سپس گاز SO_2 اضافی را به وسیله‌ی آهک به صورت کلسیم سولفیت، $CaSO_3$ ، رسوب می‌دهند. pH شیریه‌ی خام را که در ابتدا در حدود ۵ می‌باشد، با اضافه کردن گاز SO_2 ، به $3/8$ می‌رسانند. آن‌گاه به کمک آهک، pH محیط را برای رسوب‌گیری به $7/2$ افزایش می‌دهند. بنابراین، کنترل دقیق pH در بهبود محصول و بازده محصول مؤثر است، و از مصرف بیهوده‌ی گاز SO_2 و آهک جلوگیری می‌کند. تنظیم pH در صنایع چرم‌سازی نیز حائز اهمیت است. برای تهیه‌ی چرم نرم، قبل از دباغی پوست، ابتدا چربی غیرقابل تبدیل را با شستشو با یک محلول مخصوص، حذف می‌کنند. برای این عمل pH محلول باید بین $8/5-7/5$ ثابت بماند. رنگ چرم نیز به pH محلول شستشو دهنده و محلول دباغی بستگی دارد.

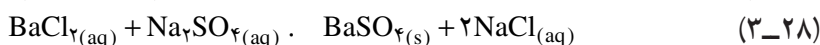
آب دیگهای بخار در کارخانه‌های صنایع شیمیایی باید دارای pH معینی باشد تا از خوردگی دیگ جلوگیری شود.

۵-۳- اسیدسنجی و قلیاسنجی (خنثی‌شدن) و کاربرد آن

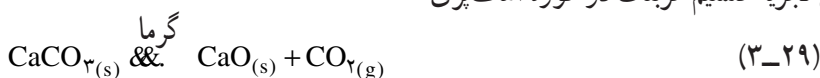
به‌خاطر دارید که محلول تیتره یا سنجیده محلولی است که غلظت آن معلوم باشد. در آزمایشگاه وقتی که غلظت محلول اسیدی مانند HCl مجهول باشد می‌توان به کمک یک محلول سودسنجیده (محلول سودی که غلظت آن معلوم باشد) غلظت محلول هیدروکلریک اسید را تعیین نمود. اما به‌خاطر داشته باشید که به هنگام سنجش باید واکنش سنجش کامل (کمی) باشد. بنابراین ابتدا به شرح واکنشهای کامل می‌پردازیم:

تحت یک قاعده‌ی کلی، واکنشی که ثابت تعادل آن خیلی بزرگ باشد، یک واکنش کامل یا کمی است (اما هرگز در شیمی هیچ واکنشی صددرصد کامل یا کمی نیست). اکنون به طرز کیفی به شرح واکنشهای کامل یا کمی می‌پردازیم. به طور کیفی باید یکی از شرایط زیر برای برقراری واکنش کامل موجود باشد:

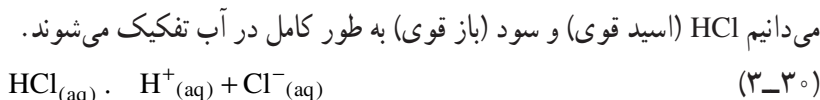
الف - هر واکنشی که در آن یک ماده نامحلول تشکیل شود کامل است (بعداً خواهید دید که هرچه K_{sp} ترکیب کم محلول کوچکتر باشد واکنش کمی تر است). مانند واکنش باریم کلرید با سدیم سولفات.



ب - هر واکنشی که در آن یک ماده به صورت گاز یا بخار خارج شود کامل است. مانند واکنش تجزیه کلسیم کربنات در کوره آهک‌پزی



ج - هر واکنشی که در آن یک ترکیب غیر یونی مانند آب به وجود آید کامل است. مانند واکنش خنثی شدن اسید - باز. مثلاً واکنش اثر هیدروکلریک اسید بر سود:



پس عملاً واکنش بین $\text{H}^+_{(aq)}$ و $\text{OH}^-_{(aq)}$ است.



در واکنش اثر هیدروکلریک اسید بر سود، یک ترکیب غیر یونی (یعنی آب) بوجود آمده است پس واکنش کامل است. که اگر ثابت تعادل را برای واکنش ۳-۳۲ بنویسیم، برای یک مول آب خواهیم داشت:

$$K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{آب}}} = \frac{1}{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{14}$$

حال واکنش سنجش هیدروکلریک اسید به وسیله محلول سودسنجیده را مورد بحث قرار می‌دهیم. فرض می‌کنیم $50^\circ/\text{و}$ میلی لیتر محلول $1.0^\circ/\text{و}$ HCl را با محلول $1.0^\circ/\text{و}$ NaOH سنجش می‌کنیم. بخاطر داشته باشید وقتی که به عنوان مثال 7 میلی لیتر محلول NaOH به $50^\circ/\text{و}$ میلی لیتر محلول HCl اضافه شود حجم محلول حاصل در حدود $7 + 50^\circ/\text{و}$ میلی لیتر خواهد بود.

غلظت H^+ در $50/^\circ$ میلی لیتر اسید اولیه در ظرف سنجش $M/100^\circ$ است پس :

$$pH = -\log H^+ = -\log 10^{-1} = 1$$

متذکر می شویم که برای روشن شدن نحوه ی تغییرات pH در حین واکنش خنثی شدن، ما به محاسبه ی pH به ازای افزایش هر $10/^\circ$ میلی لیتر NaOH به ظرف واکنشی می پردازیم اما عملاً در آزمایشگاه محلول سود سنجیده را قطره قطره (در صورت داشتن معرف رنگی) و یا یک میلی لیتر یک میلی لیتر (در صورت استفاده از دستگاه pH متر) اضافه می کنند (به استثنای حدود نقطه هم ارزی یا نقطه پایان واکنش). پس از افزودن $10/^\circ$ میلی لیتر $N/100^\circ$ NaOH، حجم کل محلول $60/^\circ$ میلی لیتر است در این شرایط چون محلولهای نرمال با حجم های مساوی بر هم اثر می کنند پس $10/^\circ$ میلی لیتر از محلول $N/100^\circ$ HCl خنثی شده است و $40/^\circ$ میلی لیتر هیدروکلریک اسید $N/100^\circ$ اولیه باقی مانده است. اما حجم کل محلول $60/^\circ = 10 + 50$ میلی لیتر است. در این شرایط غلظت محلول HCl در حجم جدید برابر است با :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 40/0 = N_2 \times 60$$

$$N_2 = 0/0667 \quad N_2 = C_M$$

$$pH = -\log H^+ = -\log 0/0667 = 1/18$$

بنابراین

اکنون $10/^\circ$ میلی لیتر دیگر محلول سود اضافه می کنیم در این شرایط خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 30 = N_2 \times 70$$

$$N_2 = 0/0429 \quad N$$

$$pH = -\log H^+ = -\log 0/0429 = 1/37$$

بنابراین

به همین طریق وقتی که 30° میلی لیتر و 40° میلی لیتر محلول سود اضافه می کنیم ؛ با در نظر گیری محاسبات فوق : pH به ترتیب برابر با $1/60$ و $1/96$ خواهد بود.

در لحظه ای که $49/^\circ$ میلی لیتر سود اضافه شود، بنابراین یک میلی لیتر هیدروکلریک اسید $N/100^\circ$ هنوز خنثی نشده است اما حجم کل محلول $99/^\circ$ میلی لیتر است بنابراین pH برابر است با :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 1/0 = N_2 \times 99/0$$

$$N_2 = 0.0010 \text{ N}$$

$$\text{pH} = -\log H^+ = -\log 0.0010 = 3.00 \quad \text{بنابراین}$$

زمانی که ۴۹/۹ میلی لیتر سود اضافه شود، مطابق محاسبات فوق خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 0.1 = N_2 \times 49.9$$

$$N_2 = 0.0001$$

$$\text{pH} = -\log H^+ = -\log 0.0001 = 4$$

وقتی ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سود اضافه شود، اصطلاحاً گوئیم به نقطه‌ی پایانی تیتراژ کردن یا نقطه پایان واکنش (نقطه‌ی هم ارزی) رسیده‌ایم در این صورت تمام اسید خنثی شده است و می‌دانیم $\text{pH} = 7.00$ آب، است. وقتی که ۵۰/۱ میلی لیتر اضافه کنیم در این شرایط ۰/۱ میلی لیتر سود ۱۰۰/۱ اولیه در ظرف سنجش باقی می‌ماند که با در نظر گرفتن اینکه حجم کل محلول ۱۰۰/۱ میلی لیتر است در این شرایط برای محاسبه‌ی pH به طریق زیر عمل می‌کنیم :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 0.1 = N_2 \times 100.1$$

$$N_2 = 0.0001 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log OH^- = -\log 0.0001 = 4 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

حال لحظه‌ای را در نظر می‌گیریم که ۵۱/۰ میلی لیتر سود اضافه شده باشد در این شرایط خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 1.0 = N_2 \times 101.0$$

$$N_2 = 0.00099 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log OH^- = -\log 0.001 = 3 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

اینک خود به محاسبه‌ی pH هنگامی که از بدو آزمایش ۶۰/۰، ۷۰/۰، ۸۰/۰ و ۹۰/۰ میلی لیتر سود اضافه شود بپردازید، زمانی که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول سود اضافه شود محاسبه‌ی pH چنین است :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 50.0 = N_2 \times 150$$

$$N_T = 0.0333 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log, \text{OH}^- = -\log 0.0333 = 1.48$$

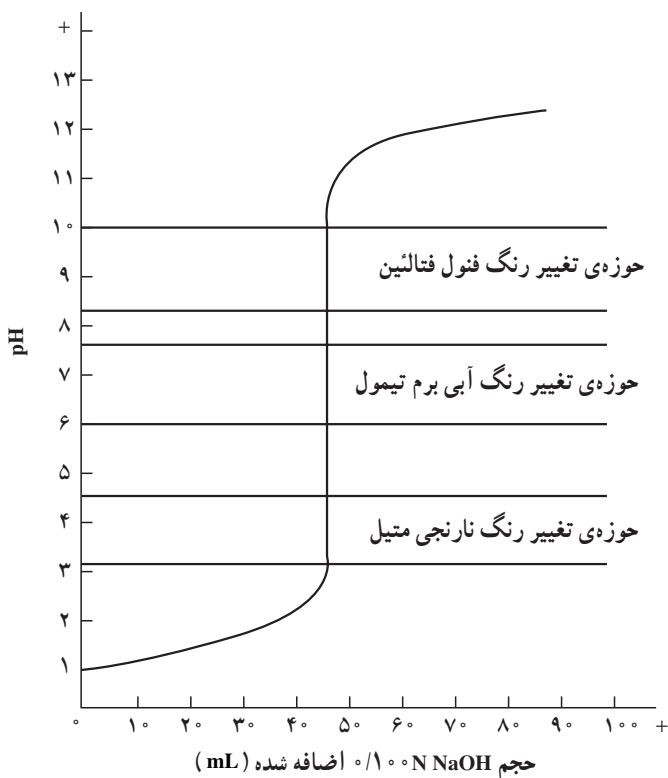
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.48 = 12.52$$

ارقام جدول ۲-۳ تمام محاسبات فوق را در برمی گیرد.

جدول ۲-۳- تیتراژ کردن ۵۰/۰ ml ۰/۱۰۰ N HCl با ۰/۱۰۰ N NaOH

حجم ۰/۱۰۰ N NaOH اضافه شده (ml)	pH
۰/۰	۱/۰۰
۱۰/۰	۱/۱۸
۲۰/۰	۱/۳۷
۳۰/۰	۱/۶۰
۴۰/۰	۱/۹۶
۴۹/۰	۳/۰۰
۴۹/۹	۴/۰۰
۵۰/۰	۷/۰۰
۵۰/۱	۱۰/۰۰
۵۱/۰	۱۱/۰۰
۶۰/۰	۱۱/۹۶
۷۰/۰	۱۲/۲۲
۸۰/۰	۱۲/۳۶
۹۰/۰	۱۲/۴۶
۱۰۰/۰	۱۲/۵۲

حال منحنی تغییرات pH به ازای میلی لیتر سود ۰/۱۰۰ N افزوده را رسم می کنیم (شکل ۳-۶). ملاحظه می شود که این منحنی در ناحیه ی حدود نقطه ی هم ارزی به سرعت بالا می رود و بر طبق محاسبات بالا در حالی که ۴۹/۹ میلی لیتر اول از محلول NaOH اضافه شده موجب می شود که pH به اندازه ی ۳ واحد تغییر کند. ۰/۲ میلی لیتر اضافه شده ی بعدی یعنی وقتی که ۵۰/۱ میلی لیتر سود اضافه نموده ایم، موجب ۶ واحد تغییر در pH است (۶ = ۴ - ۱۰).



شکل ۳-۶- تیترا کردن ۵۰/۰mL HCl ۰/۱۰۰N با NaOH ۰/۱۰۰N

با در دست داشتن منحنی (میلی لیتر سود اضافه شده) $\text{pH} = f$ می‌توان نقطه‌ی هم ارزی را تمیز داد. در این شرایط نقطه‌ی عطف منحنی، نقطه هم‌ارزی ($\text{pH} = 7$) است و برای تشخیص آن در آزمایشگاه می‌توان از دستگاه pH متر استفاده نمود اما می‌توان در آزمایشگاه از معرف‌های رنگی pH استفاده کرد و نقطه‌ی هم‌ارزی را به طریقه چشمی تمیز داد. در این حالت شناساگری برای تشخیص نقطه‌ی پایان به کار برده می‌شود. هر شناساگری را که در حوزه‌ی pH مربوط به قسمت راست منحنی تغییر رنگ دهد می‌توان به کار برد. در حدود این نقطه افزایش یک قطره از محلول NaOH موجب افزایش سریع pH می‌شود. در این مورد هر یک از سه شناساگری که در شکل ۳-۶ نشان داده شده‌اند، رضایت بخش خواهند بود.

متذکر می‌شود که در هر سنجش اسید توسط باز و یا بالعکس نقطه‌ی هم‌ارزی همواره برابر با $\text{pH} = 7$ نخواهد بود، که بحث در این مورد فراتر از سطح این کتاب درسی است. برای تعیین pH محیط از کاغذهای pH، همچنین از دستگاه pH متر می‌توان استفاده نمود.

۳-۶- شناساگرهای رنگی اسید و باز

اسیدهای ضعیف آلی که به صورت‌های مولکولی (یعنی HIn) و یونی (یعنی In^-) دو رنگ متمایز از یکدیگر دارند. اسید ضعیف آلی و یا نمک‌های سدیم و پتاسیم آنها به عنوان شناساگرهای رنگی اسید و باز در آزمایشگاه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اساس استفاده از یک شناساگر رنگی اسید و باز براساس اختلاف رنگی است که بین فرم مولکولی و یونی آن شناساگر موجود است و تعادل این دو فرم در محیط آبی مطابق تعادل زیر است:



اسید (۲) باز (۱) اسید (۱)

پس شناساگرهای اسید و باز پروتون مبادله می‌کنند. حال اگر K_a مربوط به HIn را بنویسیم و H_3O^+ را به H^+ نمایش دهیم، خواهیم داشت:

$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (3-34)$$

رابطه ی ۳-۳۵ را به صورت زیر می‌توان نوشت:

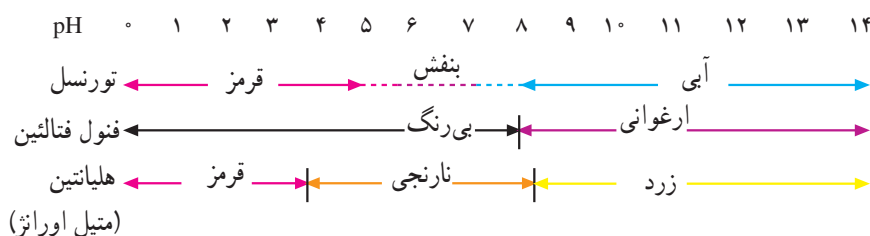
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \quad (3-35)$$

ملاحظه می‌کنید نسبت غلظت فرم مولکولی به غلظت فرم یونی فقط تابع غلظت H^+ و یا pH محلول خواهد بود. یکی از معروفترین شناساگرهای رنگی تورنسل است که برای شناسایی اسیدها و بازها به کار می‌رود. این ماده در محیط اسیدی قرمز رنگ، در محیط قلیایی آبی رنگ و در حدود خنثی (pH بین ۵/۵ تا ۸) بنفش رنگ است. شاید تعجب کنید که چرا pH حدود ۵ تا ۹ را معمولاً منطقه‌ی خنثی در نظر می‌گیریم. علت آن است که افزودن مقدار خیلی کمی اسید یا باز به آب خالص کافی است که pH محیط را ۲ تا ۳ واحد به طرف اسید یا قلیایی ببرد. برای مثال اگر بخواهیم pH آب خالص ($\text{pH} = 7$) را به ۴ برسانیم، در این محیط باید غلظت یونی H^+ مساوی 10^{-4} مولار یا 10^{-4} مول در لیتر باشد. برای این منظور در حدود 0.000365 گرم (تقریباً 0.0004 گرم) HCl خالص یا تقریباً 0.1 گرم (کمتر از یک قطره) محلول غلیظ هیدروکلریک اسید آزمایشگاه لازم داریم تا به یک لیتر آب اضافه کنیم.

معرف دیگری که بیشتر برای بازها قابل استفاده است فنول فتالئین است. فنول فتالئین ماده‌ای

است جامد و سفید رنگ که در آزمایشگاه محلول ۱٪ الکلی آن را به کار می‌برند، این محلول در محیط اسیدی، بی‌رنگ و در محیط قلیایی رقیق، ارغوانی رنگ است^۱. سومین معرف معروف آزمایشگاه هلیانتین یا متیل اورانژ^۲ (نارنجی متیل) که محلول آن در محیط خنثی نارنجی است. این معرف در محیط اسیدی قرمز و در محیط بازی زرد رنگ است. چهارمین معرف آبی برم تیمول است. این معرف در محیط اسیدی زرد رنگ ($\text{pH} < 6$) و در محیط بازی آبی رنگ ($\text{pH} > 7.6$) است. جدول ۳-۳ دامنه‌ی تغییر رنگ سه معرف نخست را در محیط‌های گوناگون نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳ دامنه‌ی تغییر رنگ شناساگرهای سه‌گانه‌ی معروف در pHهای مختلف



۳-۷ اثر یون مشترک^۳ از نظر کاربردی

برای محاسبه‌ی کمی در مورد یک واکنش تعادلی از قانون اثر جرم استفاده می‌شود. برای واکنش تعادلی زیر:



هنگامی تعادل وجود دارد که با تغییر زمان مواجه با تغییر غلظت گونه‌های شرکت کننده در تعادل نباشیم؛ در این شرایط می‌توان ثابت تعادل را چنین نوشت:

$$K = \frac{C \cdot D}{A \cdot B} \quad (3-37)$$

لوشاتلیه در میان اطلاعات آزمایشی بسیاری که درباره‌ی واکنشهای تعادلی به دست آورده بود نظام‌هایی یافت و آن‌ها را به صورت کلی زیر که به اصل لوشاتلیه معروف است، مطرح کرد:

تغییر هر یک از عواملی که در حالت تعادل مؤثرند سبب می‌شود تعادل در جهتی هدایت شود که با آن تغییر مخالفت نماید.

۱- باید در نظر داشت که فنول فتالین در محلول قلیایی غلیظ بی‌رنگ است.

۲- Methyl orange

۳- Common ion effect

فرض کنید می‌خواهیم در دمای C ۲۵ یک محلول آبی اشباع از NaCl بسازیم. این کار را با ریختن مقدار اضافی از نمک جامد در آب و به هم زدن محلول انجام می‌دهیم تا زمانی که دیگر مقدار بیشتری از جامد حل نشود. تعادل زیر برقرار می‌شود:



حال فرض کنید به این محلول، HCl غلیظ، ۱۲M، بیفزاییم. محلول غلیظ HCl دارای یونهای H^+ و Cl^- است.

با این کار غلظت یون Cl^- را در محلول زیاد کرده‌ایم. این افزایش، تعادل بالا را برهم می‌زند. بنابراین لوشتاتیه، یونهای اضافی Cl^- که با یونهای موجود در محلول مشترک است، به سیستم تحمیل شده است. برای جبران این تغییر به ناچار باید تعدادی از یونهای Cl^- از محیط عمل خارج شود. بنابراین تعدادی از یونهای Cl^- اضافه شده با یونهای Na^+ موجود در محلول جذب یکدیگر شده و مقداری سدیم کلرید جامد، رسوب می‌کند.

حال اگر به جای محلول غلیظ HCl از محلول غلیظ NaOH استفاده کنیم و آن را به محلول اشباع NaCl بیفزاییم، این عمل نیز تعادل را برهم می‌زند. در این حال، غلظت یونهای Na^+ بیشتر از غلظت اولیه‌ی این یونها می‌شود. تعدادی از این یونهای Na^+ با یونهای Cl^- در محلول جذب یکدیگر شده و NaCl جامد تشکیل می‌دهند.

آزمایشهای توصیف شده‌ی فوق اثر یون مشترک را نشان می‌دهند. یون مشترک یونی است که قبلاً در محلول اشباع وجود داشته است. در اینجا در مورد اول یون مشترک Cl^- و در مورد دوم Na^+ است.

با افزایش غلظت هریک از این یونها تعادل حلالیت برهم می‌خورد. در نتیجه، بر میزان رسوب جامد افزوده می‌شود و تعادل به سمتی جابه‌جا می‌شود که اثر عامل برهم‌زننده‌ی تعادل را تعدیل کند. اثر یون مشترک غالباً به گونه‌ای دیگر بیان می‌شود. می‌گوییم که حلالیت یک ترکیب یونی در محلولی که یون مشترک با آن داشته باشد، به شرط اینکه واکنشی در بین نباشد، نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. برای مثال:

حلالیت NaCl در محلول NaOH یا HCl نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. حلالیت Ca(OH)_2 در محلول KOH یا CaCl_2 نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. **تمرین:** به یک لیتر محلول استیک اسید با غلظت ۰/۱ M ($K_a = 1/82 \times 10^{-5}$)، مقدار ۸/۲۰ گرم سدیم استات بدون آب اضافه کردیم. افزایش این مقدار سدیم استات چه اثری بر درصد

تفکیک یونی اسید دارد؟

پاسخ، . از ۱/۳۵٪ به ۰/۱۸٪ کاهش می یابد.

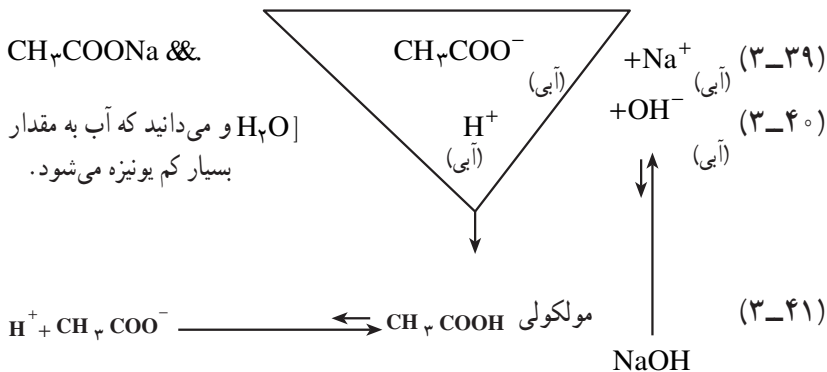
۸-۳- فرآیند هیدرولیز^۱ و کاربرد آن

در آزمایشگاه دو لوله‌ی آزمایش انتخاب نموده، در یکی محلول سدیم استات و در دیگری محلول آبی آلومینیم کلرید بریزید و به هر کدام چند قطره تورنسل اضافه کنید، مشاهده می‌نمایید که در اوّلی رنگ آبی و در دومّی رنگ قرمز ظاهر می‌شود.

در صورتی که در فرمول سدیم استات و آلومینیم کلرید، هیچکدام عامل اسید H^+ ، و عامل بازی، OH^- وجود ندارد و هر دو نمک می‌باشند.

اینجا نقش آب و هیدرولیز ظاهر می‌شود (آب هم اسید است و هم باز، چرا؟). یعنی حل شدن سدیم استات و آلومینیم کلرید در آب یک حلّ شیمیایی است. سدیم استات و آلومینیم کلرید هر دو به‌طور جداگانه با آب در یک واکنش شیمیایی شرکت می‌کنند.

در مورد سدیم استات می‌توان نوشت :



عمل متقابل یونهای حاصل از واکنشهای ۳-۳۹ و ۳-۴۰ احتمالاً به‌شرح زیر است.

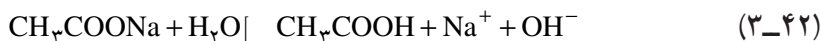
الف- برخورد میان یونهای Na^+ و OH^- : واکنش بین این دو یون پیشرفت نمی‌کند.

زیرا $NaOH$ یک باز قوی می‌باشد و به‌طور کامل به یونهای Na^+ و OH^- تبدیل می‌شود.

ب- برخورد میان یونهای H^+ (آبی) و CH_3COO^- (آبی) : از برخورد این یونها مطابق

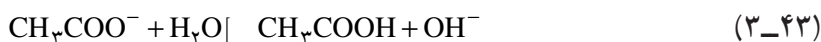
واکنش ۳-۴۱ مولکولهای CH_3COOH حاصل می‌شود که اسید ضعیفی است و به‌مقدار کم

تفکیک می‌شود. به‌علت آنکه یون H^+ (آبی) در واکنش $3-40$ مصرف می‌شود، در نتیجه واکنش تعادلی $3-39$ به سمت راست پیشرفت نموده و تعداد بیشتری از مولکولهای آب تفکیک می‌شود و غلظت یون OH^- افزایش می‌یابد. نتیجه آنکه محلول خاصیت بازی پیدا می‌کند. از جمع واکنشهای $3-35$ ، $3-36$ و $3-37$ واکنش $3-42$ نتیجه می‌شود.



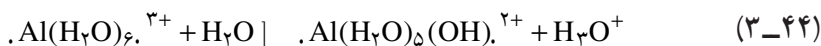
باز قوی اسید ضعیف

که اگر واکنش $3-42$ را به‌صورت یونی بنویسیم، واکنش یونی $3-43$ را خواهیم داشت:



به همین دلیل است که محلول آبی سدیم استات، شناساگرهای فنول فتالئین را به‌رنگ ارغوانی و تورنسل را به‌رنگ آبی درمی‌آورد.

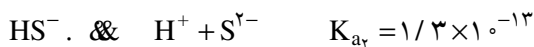
یون Al^{3+} در محلول آبی به‌صورت آبپوشیده است و برای این یون تعادل زیر برقرار است:



در نتیجه محلول به‌علت هیدرولیز آلومینیم کلرید، خاصیت اسیدی دارد و شناساگر تورنسل در این محلول به‌رنگ قرمز در می‌آید. یون Al^{3+} آبپوشیده $Al(H_2O)_6^{3+}$ یک اسید پروتشد است.

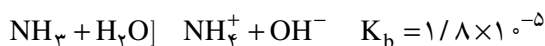
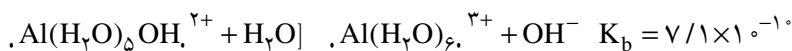
شرط ئیدرولیز

۱- هر آنیون مشتق از یک اسید ضعیف (پس باز مزدوج قوی است)^۱ در فرآیند ئیدرولیز شرکت می‌کند. به هر میزانی که اسید مربوط به آنیون موردنظر ضعیف‌تر باشد، شدت ئیدرولیز بر آن آنیون بیشتر است برای مثال F^- (آبی) و S^{2-} (آبی) هر دو در ئیدرولیز شرکت می‌کنند اما شدت ئیدرولیز برای S^{2-} بارها، از F^- بیشتر است، زیرا HS^- اسید بسیار ضعیف‌تری می‌باشد تا HF .



هر کاتیون مشتق از یک باز ضعیف (پس اسید مزدوج قوی است) نیز در فرآیند ئیدرولیز شرکت می‌کند. هر اندازه باز مربوط به کاتیون موردنظر ضعیف‌تر باشد شدت ئیدرولیز در آن بیشتر است. برای مثال یون $Al(H_2O)_6^{3+}$ بیشتر از یون NH_4^+ ئیدرولیز می‌شود زیرا باز مربوط به اولی

۱- شایان ذکر است که بین K_a و K_b در مورد یک زوج اسید و باز (مثلاً K_b مربوط به آمونیاک و K_a مربوط به NH_4^+) در حلال آب رابطه‌ی $K_a \times K_b = 1/0 \times 10^{-14}$ برقرار است.



تمرین

۱- واکنش یونی هیدرولیز پتاسیم سولفید را در آب نوشته و علت قلیایی بودن محلول آن را توضیح دهید.

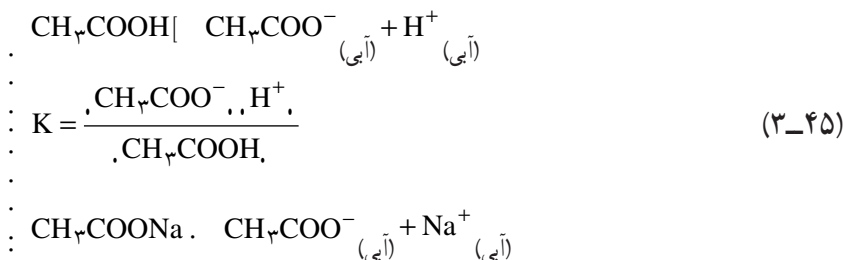
۲- واکنش هیدرولیز آمونیوم استات را در آب بنویسید. با توجه به اینکه برای استیک اسید $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$ و برای آمونیاک $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ است، توضیح دهید که محلول حاصل اسیدی است یا قلیایی؟

۳- واکنش هیدرولیز آمونیوم فلورید را در آب بنویسید. با توجه به اینکه برای هیدروفلوریک اسید $K_a = 6/8 \times 10^{-4}$ و برای آمونیاک $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ است. توضیح دهید که محلول حاصل اسیدی است یا قلیایی؟

۹-۳- محلولهای تامیون^۱ (بافر) - اهمیت و کاربرد آنها

تاکنون با اصطلاحات زیادی در مورد واکنشهای اسید – باز برخورد نموده‌اید برای مثال، با اصطلاح pH، هیدرولیز، K_a ، K_b و ... آشنا شده‌اید. حال با اصطلاح جدید محلولهای تامپون یا بافر آشنا می‌شوید.

هرگاه محلولی از یک اسید ضعیف مانند استیک اسید در اختیار داشته باشید و به آن محلول نمکی از این اسید مانند CH_3COONa که از واکنش استیک اسید با یک باز قوی حاصل شده است اضافه نمایید پدیده‌ی اثر یون مشترک را خواهید داشت :



به دلیل اینکه یک الکترولیت قوی تقریباً به طور کامل تفکیک می شود، بنابراین، مقدار زیادی

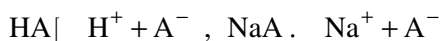
یون مشترک استات، CH_3COO^- ، وارد محلول استیک اسید می‌شود. مطابق اصل لوشاتلیه مقداری از یونهای استات، با یونهای H^+ ترکیب شده و مولکولهای استیک اسید را تولید می‌کنند، در نتیجه غلظت یون H^+ محلول استیک اسید کاهش می‌یابد. چنین محلولی را که شامل یک اسید ضعیف و نمک آن اسید با یک قلیای قوی می‌باشد، خصوصیات ویژه‌ای دارد. یعنی pH این محلول در مقابل اضافه کردن اندکی اسید یا باز مقاومت می‌کند و تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. می‌توانید این آزمایش را در آزمایشگاه به شرح زیر انجام دهید.

۵۰ mL محلولی از مخلوط استیک اسید و سدیم استات (که بهتر است با غلظت مولی برابر باشند) در یک بشر کوچک تهیه کنید، و در یک بشر کوچک دیگر (۵۰ mL) آب مقطر بریزید. pH هر دو را به کمک کاغذ pH و یا با استفاده از دستگاه pH سنج اندازه بگیرید. سپس چند قطره از یک اسید قوی مانند HCl در هر یک از دو بشر بریزید و pH آنها را بسنجید. خواهید دید که تغییر pH در آن دو بسیار متفاوت از یکدیگر می‌باشد.

علت اینکه محلول اول در مقابل تغییرات pH مقاومت می‌کند، آن است که بیشتر یونهای H^+ (آبی) که از خارج وارد محلول شده با یونهای CH_3COO^- (آبی) که به فراوانی در محلول وجود دارد، ترکیب شده و مولکولهای استیک اسید را پدید می‌آورند که به مقدار کم تفکیک می‌شود. بنابراین، pH محلول یاد شده تقریباً ثابت می‌ماند و تغییر چندانی نمی‌کند.

به‌طور کلی محلولی که از مخلوط شدن یک اسید ضعیف و نمک آن (باز مزدوج آن اسید ضعیف) و یا از یک باز ضعیف و نمک آن (اسید مزدوج آن باز ضعیف) تهیه شده باشد، و نسبت به تغییرات pH مقاومت نماید، محلول تامپون (بافر یا محافظ)، نامیده می‌شود. به عبارت دیگر، محلولهای تامپون محلولهایی هستند که pH آنها در برابر افزایش مقدار کمی اسید یا باز، تغییر محسوسی نمی‌کند و به همین ترتیب اگر آنها را رقیق کنیم، در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کنند.

حال می‌توانیم pH یک محلول بافر را که از اسید ضعیف HA و نمک سدیم آن NaA، تهیه می‌شود، به شرح زیر به دست آوریم:



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

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

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} \quad (pK_a = -\log k_a) \quad (3-46)$$

نظر به اینکه نمک NaA یک الکترولیت قوی است و اسید HA هم اسید ضعیفی است، می‌توان با تقریب قبول کرد که تمام آنیونهای A^- ، در تعادل بالا مربوط به نمک می‌باشد و با توجه به این موضوع می‌توان نوشت:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{نمک}}{\text{اسید}}$$

به مثال زیر که مربوط به محاسبه‌ی pH یک محلول بافر می‌باشد توجه نمایید.

مثال: سه محلول شامل استیک اسید ($K_a = 1/8 \times 10^{-5}$) با غلظت ۱M و سدیم استات با غلظت الف - ۱M، ب - ۲M و ج - ۵M موجود هستند. مقادیر pH هریک از این سه محلول را به دست آورید.

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{نمک}}{\text{اسید}} \quad \text{حل:}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1/8 \times 10^{-5}) = 4/75$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{1}{1} = 4/75 \quad \text{در محلول (الف)}$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{2}{1} = 4/75 + 0/3 = 5/05 \quad \text{در محلول (ب)}$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{5}{1} = 4/75 + 0/7 = 5/45 \quad \text{در محلول (ج)}$$

برای محاسبه‌ی تغییر pH یک محلول بافر با افزایش اسید یا باز به آن به مثال زیر توجه نمایید.

مثال: تغییر pH حاصل از افزایش

الف - ۱ mL هیدروکلریک اسید ۱M

ب - ۱ mL محلول سدیم هیدروکسید ۱M را به یک لیتر از محلول بافری که نسبت به هریک از دو ترکیب استیک اسید و سدیم استات ۱/۰ مولار است به دست آورید.

$$pK_b = -\log K_b - 1$$

حل:

الف - مقدار هیدروکلریک اسید اضافه شده برابر با:

$$\frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1 \text{ M} = 0.01 \text{ mol}$$

چون محلول HCl یک اسید قوی است، تقریباً در محلول به شکل یونهای H^+ و Cl^- است. بنابراین، ۰/۰۱ مول از آن دارای ۰/۰۱ مول H^+ است. یونهای H^+ وقتی در محلول دارای استیک اسید و سدیم استات وارد می‌شوند با یونهای استات ترکیب شده و تشکیل مولکولهای استیک اسید غیر یونیزه (۱/۴٪) را می‌دهند. بنابراین غلظت یونهای استات به اندازه‌ی ۰/۰۱ mol/L کاهش می‌یابد.



و مقدار استیک اسید تقریباً به اندازه ۰/۰۱ mol/L افزایش پیدا می‌کند. بنابراین خواهیم داشت:

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.01}{0.01 + 0.01}$$

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.09}{0.11} = 4.66$$

بنابراین، pH نسبت به مثال (الف) به اندازه‌ی ۰/۰۹ کاهش می‌یابد

$$4.75 - 4.66 = 0.09$$

که چندان قابل ملاحظه نیست. شایان ذکر است که افزایش ۰/۰۹ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱ M به یک لیتر آب مقطر با pH برابر ۷ ما را مواجه با کاهشی به میزان ۵ واحد pH می‌نماید.

ب - مقدار یون OH^- اضافه شده برابر با:

$$\frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1 \text{ M} = 0.01 \text{ mol}$$

۰/۰۱ مول یونهای هیدروکسید، OH^- ، با ۰/۰۱ مول اسید ضعیف واکنش می‌دهند و ۰/۰۱ مول از آنیونهای CH_3COO^- اضافی را تشکیل می‌دهند. بنابراین غلظت استیک اسید ۰/۰۱ مول کاهش و غلظت سدیم استات ۰/۰۱ مول افزایش می‌یابد. حال با توجه به غلظتهای جدید اسید و نمک داریم:

$$\text{pH} = 4/75 + \log \frac{0/1 + 0/01}{\frac{1010}{0/1 - 0/01}} \\ = 4/75 + \log \frac{0/11}{0/09}, \quad \boxed{\text{pH} = 4/84}$$

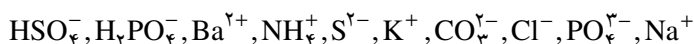
و تغییرات pH برابر با: $4/84 - 4/75 = 0/09$ است.
در اینجا pH به اندازه $0/09$ واحد افزایش می‌یابد که باز هم قابل ملاحظه نیست.
همچنین افزایش 10 میلی لیتر 1M NaOH به یک لیتر آب مقطر با pH برابر 7 ما را مواجه با افزایشی به میزان 5 واحد pH می‌نماید.

کاربرد و اهمیت محلولهای تامپون و کنترل pH: محلولهای تامپون ارزش بسیار زیادی در تجزیه‌ی شیمیایی دارند و در برخی از واکنشهای شیمیایی دارای نقش اساسی هستند. بعضی از واکنشها در pH معینی قابل انجام است، عده‌ای از اجسام اکسید کننده در pH ویژه‌ای فعالیت خوبی دارند. برخی از ترکیبات کمپلکس^۱ در pH معینی تشکیل می‌شوند و سرانجام ته نشینی بعضی از نمکها در pH معینی امکان‌پذیر است. علاوه بر این، غلظت یونهای H^+ محیط، روی فعالیت آنزیمها (کاتالیزگرهای حیاتی) تأثیر دارد. pH در شیمی محیطهای زنده نقش اساسی دارد. تمام واکنشهای زیست‌شناختی در گستره‌ی معینی از pH انجام می‌شوند و خارج از آن زندگی تمام موجودات از میکروارگانیسمهای^۲ ساده گرفته تا انسان، مختل و متوقف می‌شود. و از این دیدگاه، محیطهای زیست‌شناختی باید دارای خاصیت تامپونی باشند.

تمرین

۱- $\text{Al}(\text{OH})_3$ یک ماده‌ی آمفولیت است. واکنش اثر آن را بر یک اسید و یک باز به صورت معادله‌ی شیمیایی بنویسید.

۲- کدام یک از یونهای زیر در آب هیدرولیز می‌شوند؟ معادله‌ی واکنش هیدرولیز آنها را بنویسید و توضیح دهید کدام یون در مولاریته‌ی یکسان بیشتر هیدرولیز می‌شود.



۳- پیش‌بینی کنید که pH محلول نمکهای NH_4Cl ، Na_2CO_3 ، Na_2S ، KHCO_3 ،

^۱— Complex Compounds

^۲— Micro Organisms

KNO_3 و AgNO_3 ، K_2SO_4 بیش از ۷ یا کمتر یا مساوی ۷ است. چرا؟

۴- واکنش هیدرولیز آمونیوم سیانید را در آب بنویسید و با مراجعه به جدول ثابت یونیزاسیون پایان کتاب، معین کنید محلول حاصل چه خاصیتی دارد؟

۵- برای آنکه pH آب مقطر از ۷ به ۲ برسد، چه مقدار نیتریک اسید باید در یک لیتر محلول وجود داشته باشد؟

۶- برای آنکه pH آب خالص از ۷ به ۱۰ برسد، چه مقدار NaOH باید در یک لیتر محلول موجود باشد؟

۷- درجه‌ی تفکیک یونی یک اسید یک پروتونی در محلول ۰/۱N برابر ۰/۱ است. pH محلول را تعیین کنید.

۸- اگر فرض کنیم که جرم حجمی آب خالص در دمای C ۲۵ برابر ۱g/mL باشد :
الف - هر لیتر آب مقطر C ۲۵ شامل چند مول می‌باشد؟
ب - مقدار K را در رابطه تعادلی زیر به دست آورید.

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

ج- با افزایش دما چه تغییری در H^+ و pH آب داده می‌شود؟ آیا در این حالت آب خالص حالت خنثی دارد؟ (تفکیک یونی آب گرماگیر است).

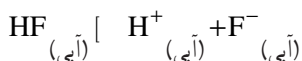
۹- معادلات شیمیایی واکنشهایی را بنویسید که هریک از ترکیبات زیر در آنها به عنوان اسید برونشتد باشد.



۱۰- معادلات شیمیایی واکنشهایی را بنویسید که هریک از ترکیبات زیر در آنها، نقش باز برونشتد را دارا باشد.



۱۱- هیدروژن فلوئورید در آب حل می‌شود و اسید نسبتاً ضعیفی پدید می‌آورد. هرگاه واکنش تفکیک آن را به صورت زیر بنویسیم :



توضیح دهید که چگونه هریک از تغییرات زیر بر غلظت یون H^+ اثر می‌گذارد؟

الف - محلول را گرم می کنیم مقداری از HF به صورت گاز خارج می شود.

ب - مقداری NaF به محلول اضافه می کنیم.

ج - مقداری کلسیم کلرید در محلول می ریزیم (می دانید که کلسیم فلوئورید در آب خیلی کم حل می شود).

۱۲- به محلول استیک اسید در آب، شناساگر متیل اورانژ افزودیم، رنگ محلول قرمز شد. سپس به این محلول مقدار کافی محلول سدیم استات اضافه نمودیم، آن گاه رنگ محلول نارنجی شد. علت را توضیح دهید؟

۱۳- $\frac{1}{2}$ مول از یک اسید می تواند ۱۰۰ mL محلول نرمال سود را خنثی کند ظرفیت اسید را تعیین کنید.

۱۴- کدام یک از محلولهای زیر بازی هستند؟

الف - $\text{pH} = 9$ ب - $\text{pH} = 4/6$

ج - $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-14}$ د - $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-2}$

۱۵- pH محلولهای A، B و C به ترتیب ۲، ۷ و ۹ است. در هر محلول، H^+ بیشتر است

یا $[\text{OH}^-]$ ؟

۱۶- فرمول شیمیایی شش اسید قوی متداول را با مراجعه به جدول ثابت تفکیک یونی اسیدها بنویسید.

۱۷- قوی بودن یا ضعیف بودن هریک از اسیدهای زیر را مشخص کنید.

الف - HCl ب - HF ج - HNO_2 د - HNO_3 ه - HCOOH

۱۸- رابطه ی کلی اولین ثابت یونیزاسیون H_2CO_3 را بنویسید.

۱۹- یک معادله ی شیمیایی بنویسید که در آن رابطه ی K_a به صورت زیر باشد.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

۲۰- ثابت یونیزاسیون HNO_3 باید کدام یک از مقادیر زیر باشد؟

الف - صفر ب - یک ج - عددی بسیار کوچک د - عددی بیشتر از یک

۲۱- هریک از ترکیبات زیر را به عنوان اسید قوی، اسید ضعیف، باز قوی یا باز ضعیف

دسته‌بندی کنید.

الف - NaOH ب - HClO_4 ج - HClO

د - HNO_2 ه - Ba(OH)_2 و - NH_3

۲۲- K_a برای استیک اسید $10^{-5} \times 1/8$ است.

الف - رابطه‌ی K_a را بنویسید.

ب - هرگاه $\text{CH}_3\text{COOH} = 1\text{M}$ و $\text{CH}_3\text{COO}^- = 0/1\text{M}$ ، باشد H^+ ، را به‌دست

آورید.

۲۳- معادلات موازنه شده‌ی واکنشهای زیر را بنویسید.

الف - واکنش NH_3 با H_2O

ب - واکنش NH_3 با محلولی از H_2SO_4

ج - واکنش محلولهای NaOH و HF