

۳ بخش

در جهان امروز انسان‌های بسیاری از کمبود آب آشامیدنی، غذا، بهداشت و محیط‌زیست سالم رنج می‌برند. از سوی دیگر مصرف بی‌رویه منابع گوناگون و در پی آن ورود حجم انبوهی از آلاینده‌ها به هوا، کره، آب کره و سنگ کره چرخه‌های طبیعی را برهم زده است. به‌طوری‌که زندگی بر روی این کره خاکی با چالش‌های بزرگی مانند باران‌های اسیدی، آلودگی منابع آب، فرآورده‌های غیرطبیعی و ... مواجه است. آیا این مسائل و چالش‌ها با واژه‌ها و مفاهیم اسید و باز ارتباطی دارند؟ آیا آشنایی و درک ویژگی‌های این ترکیب‌ها و بررسی واکنش میان آنها می‌تواند در حل یا کاهش این مشکلات، جوامع بشری را یاری رساند؟

اسیدها و بازها



گل‌ادرپسی در خاک اسیدی به رنگ آبی و در خاک بازی به رنگ صورتی شکوفا می‌شود.

واحد یادگیری ۱۶

موضوع : اسیدها و بازها
از صفحه ۵۹ تا صفحه ۶۴ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با برخی از مواد دارای خاصیت اسیدی و بازی آشنا شود.
- ۲- نقش اسیدها و بازها را در زندگی روزمره درک کند.
- ۳- با نظریه آرنیوس درباره اسید و باز آشنا شود.
- ۴- با ویژگی مواد آمفوتر آشنا شود.
- ۵- اکسید اسیدی و اکسید بازی را بشناسد و توانایی تعیین آنها در یک واکنش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با نظریه لوری - برونستد آشنا شود.
- ۷- توانایی تشخیص اسید و باز لوری - برونستد را در واکنش‌های شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- با مفهوم اسید و باز مزدوج آشنا شود.
- ۹- توانایی تعیین اسید و باز مزدوج را در یک واکنش شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- با معادله خود یونش آب آشنا شود.



واحد یادگیری ۱۷

موضوع : اسیدهای ضعیف و قوی
از صفحه ۶۴ تا صفحه ۶۶ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- واکنش‌پذیری اسیدها را مبنای قدرت اسیدی بدانند.
- ۲- ارتباط بین واکنش‌پذیری اسیدها با غلظت یون هیدرونیوم را درک کند.
- ۳- با میزان یونش اسیدها آشنا شود.
- ۴- توانایی دسته‌بندی اسیدها را به دو گروه ضعیف و قوی براساس واکنش‌پذیری داشته باشد.
- ۵- درک صحیحی از یونش اسیدهای قوی و ضعیف در آب داشته باشد.
- ۶- با درصد یونش آشنا شود و توانایی محاسبه آن را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- مفهوم K_a را درک کند و بتواند برای یونش اسیدها در آب رابطه K_a را بنویسد.
- ۸- از K_a برای مقایسه قدرت اسیدی اسیدها استفاده کند.
- ۹- بداند که مقدار K_a به دما و غلظت بستگی دارد.

واحد یادگیری ۱/۱

موضوع : اسیدهای چند پروتون دار و K_w

از صفحه ۶۷ تا صفحه ۷۰ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم اسید تک پروتون دار و چند پروتون دار آشنا شود.
- ۲- رابطه بین تعداد پروتون‌ها و مراحل تفکیک را درک کند.
- ۳- دلیل کاهش قدرت اسیدی را در اسیدهای چند پروتون دار درک کند.
- ۴- درباره غلظت گونه‌های مختلف در انحلال یک اسید چند پروتون دار در آب نظر دهد.
- ۵- با کاربردهای فسفریک اسید به عنوان یک اسید چند پروتونی آشنا شود.
- ۶- با ثابت یونش آب (K_w) آشنا شود.
- ۷- توانایی محاسبه غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از مقدار K_w کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- برابر بودن غلظت H_3O^+ و OH^- در آب خالص را درک کند.
- ۹- به وجود رابطه عکس بین $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ در محلول‌ها پی ببرد.



واحد یادگیری ۱۹

موضوع : غلظت هیدرونیوم و pH
از صفحه ۷۰ تا صفحه ۷۴ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم pH آشنا شود.
- ۲- با مزیت استفاده از pH به جای غلظت یون هیدرونیوم آشنا شود.
- ۳- دلیل گستره pH بین ۰ تا ۱۴ را درک کند.
- ۴- توانایی تخمین مقدار pH محلول‌های اسیدی را با توجه به رنگ شناساگرها کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- کاربرد pH سنج‌ها را دریابد.
- ۶- شناساگرهای اسیدی - بازی را بشناسد.
- ۷- کاربرد شناساگرها را درک کرده و بتواند از شناساگرهای مناسب در محلول‌ها استفاده کند.
- ۸- مهارت محاسبه pH یک محلول را با توجه به غلظت یون هیدرونیوم کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۰

موضوع : محاسبه pH اسیدهای قوی و ضعیف

از صفحه ۷۴ تا صفحه ۷۶ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی محاسبه pH اسیدهای قوی با استفاده از غلظت اسید را کسب و در خود تقویت کند.
- ۲- به درک صحیحی از ارتباط pH اسیدهای قوی با غلظت یون هیدرونیوم برسد.
- ۳- بتواند pH اسیدهای ضعیف را محاسبه کند.
- ۴- مفهوم درصد یونش و نقش آن در محاسبه pH اسیدهای ضعیف را درک کند.
- ۵- توانایی محاسبات کمی با توجه به جرم و مول برای محاسبه pH اسیدهای قوی و ضعیف را کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۱

موضوع: کربوکسیلیک اسیدها از صفحه ۷۶ تا صفحه ۷۸ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با اسیدهای آلی (کربوکسیلیک اسیدها) آشنا شود.
- ۲- متانویک و اتانویک اسید را به عنوان ساده‌ترین و آشناترین اسیدها بشناسد.
- ۳- با نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۴- اثر تعداد کربن را در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها بداند.
- ۵- با اثر جانشین شدن گروه‌های هالوژن در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۶- توانایی مقایسه قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با پایداری اسیدها و پایداری باز مزدوج آنها آشنا شود.
- ۸- با نام‌گذاری باز مزدوج کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۹- بنزویک اسید را به عنوان یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک بشناسد.

واحد یادگیری ۲۲

موضوع : بازهای قوی و ضعیف
از صفحه ۷۹ تا صفحه ۸۲ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با قدرت بازی بازها و ارتباط آن با میزان تفکیک آنها در آب آشنا شود.
- ۲- بازهای معروفی چون NaOH و ... را به عنوان باز قوی بشناسد.
- ۳- با ثابت یونش بازها آشنا شده و مهارت نوشتن رابطه ثابت یونش بازها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۴- آمین‌ها را به عنوان بازهای ضعیف بشناسد.
- ۵- با نام‌گذاری آمین‌های ساده آشنا شود.
- ۶- نقش گروه‌های آمین و طول زنجیره کربنی را بر قدرت بازی آمین‌ها درک کند.
- ۷- توانایی مقایسه قدرت بازی آمین‌ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی محاسبه $[\text{OH}^-]$ برای بازهای قوی را کسب کند.
- ۹- توانایی محاسبه pH برای بازهای قوی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- با آمینواسیدها آشنا شود و آنها را به عنوان واحد سازنده پروتئین‌ها بشناسد.
- ۱۱- ویژگی‌های آمینواسیدها را با آمین‌ها و اسیدها مقایسه کند.



واحد یادگیری ۲۳

موضوع: نمک‌های اسیدی، بازی و خنثی

از صفحه ۸۳ تا صفحه ۸۵ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم آبکافت نمک‌ها آشنا شود.
- ۲- مهارت نوشتن معادله آبکافت نمک‌های مختلف در آب را کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- اثر آبکافت نمک‌ها در تغییر pH آب را درک و توجیه کند.
- ۴- توانایی تعیین نوع محلول (اسیدی - بازی - خنثی) را پس از حل شدن یک نمک در آب کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی دسته‌بندی نمک‌ها برحسب اسیدی، بازی یا خنثی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با برخی از اسیدهای قوی و ضعیف آشنا شود.

واحد یادگیری ۲۴

موضوع: استرها و صابون

صفحه ۸۵ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با ساختار استرها آشنا شود.
- ۲- با واکنش تهیه صابون از استرها آشنا شود.
- ۳- صابون را نمک بازی بداند و توانایی توجیه خاصیت بازی آنها را داشته باشد.
- ۴- با واکنش تشکیل استرها از اسید و الکل آشنا شود.
- ۵- توانایی تشخیص اسید و الکل تشکیل‌دهنده یک استر را کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

تهیه صابون جامد در آزمایشگاه و بررسی خاصیت بازی آن.



هدف‌های آموزشی

- ۱- با pH خون و اهمیت تنظیم pH خون آشنا شود.
- ۲- با اهمیت ثابت ماندن pH خون در اثر استفاده از مواد اسیدی و بازی آشنا شود.
- ۳- محلول‌های بافری را بشناسد و ویژگی آنها را درک کند.
- ۴- خون را به عنوان یک سامانه بافری بشناسد.
- ۵- با ویژگی‌های محلول‌های بافری آشنا شود.
- ۶- توانایی تشخیص محلول‌های بافری را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با نقش pH خاک در کشاورزی آشنا شود.
- ۸- عوامل مؤثر در اسیدی شدن خاک و آب را بشناسد.
- ۹- به عنوان یک شهروند مسئول در کاهش عوامل مؤثر در اسیدی شدن خاک و آب تلاش کند.
- ۱۰- با تأثیرات مخرب ورود فاضلاب‌ها به زمین‌های کشاورزی آشنا شده و در جهت کاهش آنها تلاش کند.



مقدمه

یکی از ویژگی‌های بسیار مهم محلول‌های آبی، اسیدی یا بازی بودن آنها است. کشاورزان با تنظیم میزان اسیدی بودن خاک، رشد محصولات خود را افزایش می‌دهند. باغبانان به نیاز گیاهانی همچون توت‌فرنگی و آزالیا برای داشتن یک خاک اسیدی توجه دارند. اگر خاک به قدر کافی اسیدی نباشد، این گیاهان نمی‌توانند از مواد مغذی خاک حتی در صورت غنی بودن آن استفاده نمایند. بسیاری از گیاهان در خاکی با pH خنثی یا کمی اسیدی رشد بهتری دارند زیرا میکروارگانیسم‌هایی که نقش کلیدی در جذب مواد مغذی دارند، در چنین خاک‌هایی رشد می‌کنند.

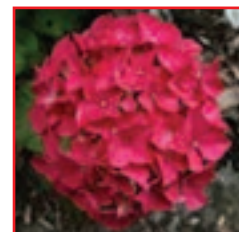
رنگ گل‌های ادریسی به pH خاک بستگی دارد. توانایی این گیاهان در جذب یون‌های آلومینیم و برهمکنش این یون‌ها با مولکول‌های رنگدانه‌ای به نام آنتوسیانین، تحت تأثیر میزان اسیدی بودن خاک قرار می‌گیرد.

یون‌های آلومینیم در محلول اسیدی، حل می‌شوند و رنگ گل‌های ادریسی که در خاک‌های اسیدی رشد می‌کنند، آبی رنگ است. یون‌های آلومینیم در خاک‌هایی با pH خنثی و کمی بازی به صورت آلومینیم هیدروکسید رسوب کرده و در دسترس گیاه قرار نمی‌گیرند. گل‌های ادریسی رشد کرده در چنین خاکی، شکوفه‌های صورتی می‌دهند.

میزان اسیدی یا قلیایی بودن خاک و آب‌های سطحی بستگی به مواد معدنی موجود در آنها و همچنین ویژگی آب باران آن ناحیه دارد. با ورود اکسیدهای نیتروژن و گوگرد به هوا که اغلب فراورده‌های جانبی سوخت‌های فسیلی هستند، زمینه تشکیل باران اسیدی فراهم می‌گردد. انحلال‌پذیری NO_x و SO_2 در آب نسبت به CO_2 بیشتر است. غلظت یون هیدروژن در باران اسیدی تشکیل شده از هوای دارای NO_x و SO_2 ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر بیشتر از زمانی است که تنها CO_2 در آب باران حل شود.

اسیدی‌تر شدن آب باران تعادل شیمیایی در خاک را تغییر داده و برفرایند غذاسازی در گیاه تأثیر می‌گذارد و در نهایت گیاهان رشد خوبی نخواهند داشت یا از بین می‌روند.

از سوی دیگر کربن دی‌اکسید و ترکیب‌های کربنات، نقش مهمی در تعیین میزان اسیدی یا قلیایی بودن سیستم‌های زیستی بازی می‌کنند. انسان‌ها هنگام تنفس و در هر بازدم، کربن دی‌اکسید تولید کرده و آن را در هوا کره منتشر می‌کنند. تنفس ما یک توازن نسبی در اسیدی و بازی بودن را با کنترل میزان کربن دی‌اکسید حل شده در بدن ما، ایجاد می‌کند. نیاز ما به کنترل



گل ادریسی با دو pH



گیاه در خاک اسیدی

مقدار CO_2 بیش از O_2 است. کربن دی اکسید حل شده در مایع های اطراف سلولی به ویژه در خون، موجب پایداری تعادل حیاتی اسید و باز می شود.

این تعادل، حیاتی است زیرا اگر یون های هیدروژن با مولکول های آمینواسید واکنش دهند، نوعی تغییر بار در پروتئین ها ایجاد می گردد و این تغییر بار، ساختار عمل پروتئین ها را مختل می سازد. بدن تنها می تواند تغییر کوچکی در غلظت یون هیدروژن خون را تحمل کند و انحراف از این محدوده طبیعی، فرد را به سمت کما و مرگ می کشاند.



مرجان در لیوان

آب اقیانوس ها اغلب قلیایی هستند و غلظت یون هیدروژن تقریباً 10^{-8} برابر کمتر از غلظت این یون در پلاسما ی انسان است. در این محیط قلیایی، نرم تنانی همچون صدف های خوراکی قادرند پوسته های کلسیم کربنات جامد تشکیل دهند و مرجان ها نیز می توانند تپه های مرجانی زیبا از جنس کلسیم کربنات را خلق کنند. اگر آب اقیانوس ها به دلیل انحلال بیشتر کربن دی اکسید یا دیگر اکسیدهای اسیدی، کمی اسیدی تر شود، انحلال پذیری کلسیم کربنات افزایش یافته و نتایج فاجعه آمیزی برای زندگی دریایی به بار خواهد آورد. تعادل میان اسیدی و بازی بودن آب باران، آب های جاری و آب دریاها، به وضوح تأثیر مستقیم یا غیر مستقیم بر همه اشکال زندگی خواهد داشت.



مواد غذایی و شوینده های اسیدی و بازی

با نگاهی به محیط اطراف می توان به اهمیت روز افزون اسیدها و بازها در صنعت، زندگی و محیط زیست پی برد. کاربرد تجاری این مواد از تولید فولاد و کودهای شیمیایی گرفته تا تولید پارچه، دارو، پاک کننده ها، چاشنی غذاها، آشامیدنی ها و ... بسیار گسترده است. جدول ۱، مثال هایی از اسیدها و بازهای مورد استفاده در زندگی روزمره را نشان می دهد.

جدول ۱- برخی اسیدها و بازهای مورد استفاده در زندگی روزمره

نام متداول	نام شیمیایی	نام متداول	نام شیمیایی
آمونیاک (تمیز کننده خانگی)	آمونیاک	سرکه	استیک اسید
تمیز کننده مسیر فاضلاب	سدیم هیدروکسید	(۸-۶) % آب لیمو	سیتریک اسید
جوش شیرین	سدیم هیدروژن کربنات	آسپرین	استیل سالیسیلیک اسید
شیر منیزی (شربت معده)	منیزیم هیدروکسید	ویتامین ث	اسکوربیک اسید

تاریخچه و نظریه های اسید و باز

اسیدها و بازها از جمله مواد شیمیایی هستند که از عهد کیمیاگری مورد استفاده قرار می گرفتند و احتمالاً خواص آنها هزاران سال پیش تر نیز شناخته شده بود و کاربرد داشت. امروزه این ترکیب ها نه تنها نقش مهمی در آزمایشگاه های صنعتی و علمی دارند بلکه کاربرد گسترده ای نیز در خانه ها پیدا کرده اند.



برخی از اسیدها همچون استیک اسید دارای مزه ترش هستند. در واقع ترشی، ویژگی بارز این مواد از قرن هفدهم است. در آن دوره، اسید ماده‌ای بود که مزه ترش داشت، با فلزهای فعال همچون آلومینیم و روی واکنش می‌داد و گاز هیدروژن تولید می‌کرد و رنگ برخی ترکیب‌های آلی معینی را تغییر می‌داد.

یک باز، ماده‌ای تعریف می‌شد که مزه تلخ داشت و احساس لزجی بر روی پوست ایجاد می‌کرد و همان ترکیب‌های آلی خاص را به رنگ متفاوتی نمایان می‌ساخت. همچنین دریافته بودند که در صورت واکنش اسید با باز، خواص هر یک، در فرایندی به نام خنثی شدن، تغییر می‌کند. اما این تعاریف محدود، توسط طیف گسترده‌تری از نظریه و براساس مشاهدات پدیده‌های جدید کامل گردید.

(آ) علم باستان: در زمان یونانیان باستان تنها درک مبهمی از اسیدها و بازها وجود داشت. در تلاش برای دسته‌بندی مواد و سعی در توجیه تعادل، هماهنگی و کمال جهان، آزمایش‌های مختلفی برای شناسایی انواع مواد به کار گرفته شد. یکی از آزمایش‌ها، مزه بود. یونانیان مواد را براساس ترشی، تلخی، شوری و شیرینی تقسیم‌بندی می‌کردند. با گذشت زمان تمرکز بر مواد ترش همچون سرکه و آب لیمو به عنوان یک اسید، افزایش یافت. واژه اسید و استیک، هر دو از واژه لاتین (acere) به معنای مزه ترش گرفته شده است. در این زمان برای بازها مطالعات چندانی صورت نگرفت، اگر چه از این مواد به عنوان خنثی کننده اسیدها نام برده می‌شد. تعریفی که در راستای عقیده آنها بر ماده‌ای که تعادل و هماهنگی در جهان ایجاد می‌کند به رسمیت شناخته شده بود. واژه باز از واژه عربی al - gily که معادل (کباب شدن) roasting در زبان انگلیسی است، گرفته شده است.

(ب) اسیدها و بازها، ابزار کیمیاگران: گذر علم از عصر طلایی اسلامی و رنسانس، آغازی بود برای بررسی بیشتر خواص اسیدها. کیمیاگران دریافتند که محلول‌های قوی‌تری از این مواد، قادرند سرعت خوردگی فلزها و انحلال سنگ‌های خاص را افزایش دهند. حدود سال ۱۳۰۰ یک محقق اسپانیولی به نام آرنالد (Arnaldus de villa Nova) از لیتموس برای مطالعه اسیدها و بازها استفاده کرد. این ترکیب از گل‌سنگ استخراج می‌گردید و به عنوان رنگ، مورد استفاده قرار می‌گرفت. آرنالد اولین محقق شناخته شده بود که از لیتموس به عنوان آزمایش شناسایی اسیدها بهره گرفت. این ایده توسط رابرت بویل گسترش یافت، او دریافت که از گیاهان خاصی، موادی استخراج می‌شود که در حضور بازها و اسیدها تغییر رنگ می‌دهند. از دیگر گیاهان مورد استفاده، گل بنفشه بود. عصاره این گل در pH خنثی، آبی است، در محیط بازی به رنگ سبز در می‌آید و هنگام مخلوط شدن با اسیدها، قرمز می‌شود. این آزمایش‌ها با چنین شناساگرهایی افق تازه‌ای فرا روی شیمیدانان قرار داد. آنها دریافتند که با واکنش نسبت‌های معینی از اسیدها و بازها طی فرایند خنثی شدن و با توجه به رنگ



مشاهده شده، می‌توانند قدرت نسبی اسیدها و بازها را مقایسه کنند.

پ) عصر روشنگری - طبقه‌بندی اسیدها و بازها: لاوازیه شیمیدان فرانسوی افزون بر تلاش در طبقه‌بندی عنصرها و درک ماهیت گرما، به مطالعه دقیق‌تر اسیدها و بازها نیز می‌پرداخت. شیمیدان‌ها در این دوره، باز را ماده‌ای می‌دانستند که می‌تواند اسیدها را خنثی کرده و آب و نمک تشکیل دهد.

لاوازیه در سال ۱۷۷۶ زمانی که تحت تأثیر مطالعاتی بر روی خواص گازها بود، تلاش کرد جزئی که مسئول ویژگی‌های منحصر به فرد اسیدهاست را شناسایی کند. در این زمان از تاریخ علم، باور متداول آن بود که خواص اسیدها و بازها باید به ماده یا اتم خاصی مربوط باشد. لاوازیه سوختن فسفر و گوگرد را مورد مطالعه قرار داد و معتقد بود که این عناصر با چیزی در هوا ترکیب شده‌اند. او در یافته بود که فرآورده حل شدن اکسیدهای گوگرد و فسفر در آب، محلول اسیدی است. او همچنین می‌دانست که از ترکیب نیتروژن هوا با اکسیژن، ماده‌ای حاصل می‌شود که از انحلال آن در آب، نیتریک اسید به دست می‌آید. با توجه به چنین آزمایش‌ها و مشاهداتی، نتیجه گرفت که اکسیژن، آن جزئی است که مسئول خواص کلی اسیدها است.

جوزف پریستلی (Joseph Priestley) در سال ۱۷۷۲ موفق شد گاز هیدروژن کلرید را از واکنش سولفوریک اسید غلیظ با سدیم کلرید کشف کند. با حل کردن این گاز در آب، یک محلول اسیدی تشکیل گردید که موریاتیک اسید (Muriatic acid) نامیده شد (از واژه لاتین muria به معنای آب شور گرفته شده است).

در ۱۷۷۴ کارل شل از واکنش هیدروژن کلرید گرم با منگنز دی‌اکسید، گاز خفه‌کننده و زرد رنگی به دست آورد. محلول آبی این گاز در نور خورشید گاز اکسیژن آزاد می‌کرد و محلول باقی‌مانده موریاتیک اسید بود. در سال ۱۷۸۵ برتولت (Berthollet) این ماده جدید را اکسی موریاتیک اسید نامید اگر چه هیچ نوع خصلت اسیدی از آن مشاهده نمی‌شد.

دیوی در سال ۱۸۱۰ اکسی موریاتیک اسید را به عنوان یک عنصر جدید معرفی کرد و نام فعلی آن یعنی کلر را بر آن نهاد. لاوازیه بر این عقیده بود که در ساختار موریاتیک اسید، اکسیژن وجود دارد و همین امر به این ماده خصلت اسیدی می‌بخشد.

دیوی با آزمایش‌های خود، به مرحله جدیدی از تعریف اسیدها گام نهاد. او بسیاری از فلزها و نافلزها را با اکسی موریاتیک اسید واکنش داد و هرگز اکسیژن و ترکیب اکسیژن‌داری به دست نیاورد. وی زغال چوب را تا دمای سفید شدن در حضور گاز اکسی موریاتیک اسید گرم کرد اما واکنشی روی نداد و اکسیژنی تولید نشد. او پس از تکرار این آزمایش اعلام کرد که این ماده یعنی اکسی موریاتیک اسید، فاقد اکسیژن است. دیوی با آزمایش و مقایسه ترکیب‌های هیدروژن‌داری چون هیدروژن سولفید و هیدروژن تلوروید و بررسی خصلت اسیدی آنها به این نتیجه رسید که جزء اصلی و مشترک تمام اسیدها، هیدروژن است.

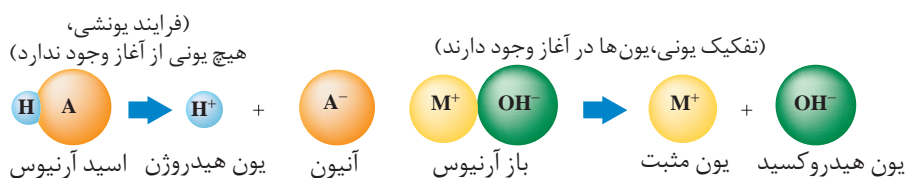
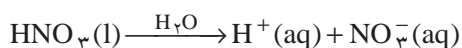


در طول عصر روشنگری، دانشمندان از کشورهای گوناگون در فعالیت‌های علمی نقش داشتند.

در آلمان لیبیگ (J.F. Van Liebig) دیگر شیمیدان خلاق، استدلال کرد که اسیدها مواد هیدروژن داری هستند که در واکنش با فلزها، این هیدروژن با یون‌های فلزی جایگزین می‌شود. او هیدروژن را عنصر مشترک همهٔ اسیدها معرفی کرد. این تعریف بیش از ۵۰ سال تا ورود آرنیوس پا برجا بود. در واقع این تعریف با مفاهیم مدرن از اسید، سازگار است. لیبیگ هیچ تعریف نظری متناظری برای بازها ارائه نکرد و به تعریف تجربی از بازها یعنی ماده‌ای که اسیدها را خنثی می‌کند، بسنده کرد.

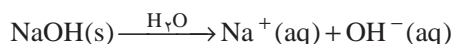
نظریه آرنیوس

در سال ۱۸۸۴ شیمیدان سوئدی سوانت آرنیوس (Svante Arrhenius) تعریفی روشن از اسید و باز براساس نظریهٔ تفکیک یونی الکترولیت‌ها ارائه نمود. وی بیان کرد که الکترولیت‌هایی چون اسیدها، بازها و نمک‌ها در محلول‌های آبی به یون‌های سازنده تبدیل می‌شوند. آرنیوس با بررسی رسانایی الکتریکی محلول اسیدها و بازها استدلال کرد که مولکول‌های اسید باید در آب یونیده شده و یون‌های H^+ تولید کنند. اسید آرنیوس ترکیب هیدروژن داری است که با حل شدن در آب تولید یون هیدروژن می‌کند. باز آرنیوس ترکیبی هیدروکسیددار است که با حل شدن در آب یون هیدروکسید تولید می‌کند. بنابراین عامل اسیدی یون هیدروژن و عامل بازی یون هیدروکسید می‌باشد. نیتریک اسید و گاز هیدروژن کلرید، مثال‌هایی از اسیدهای آرنیوس هستند:

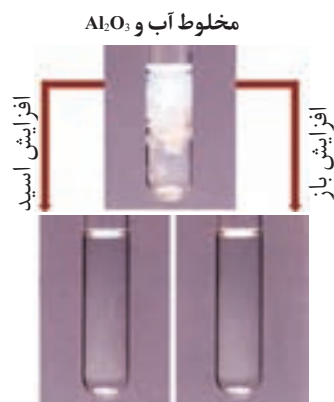


شکل ۱. فرایند یونش و تفکیک یونی در اسید و باز آرنیوس

آرنیوس قدرت اسیدی را نیز برهمین مبنا تعریف کرده به عقیدهٔ او اسید قوی در محلول‌های آبی به‌طور کامل یونیده می‌شود، در صورتی که میزان یونش اسید ضعیف کمتر است. اسید آرنیوس در حالت خالص خود (و نه در محلول) یک ترکیب مولکولی است و یون H^+ ندارد. این یون پس از حل شدن اسید در آب، تشکیل می‌گردد. مثال متداول از بازهای آرنیوس، سدیم هیدروکسید می‌باشد.



یونش به فرایند تشکیل یون‌های مثبت و منفی از یک ترکیب مولکولی در اثر انحلال در آب گفته می‌شود.



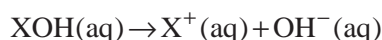
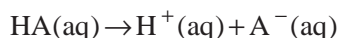
تفکیک یونی فرایندی است که در آن یون‌های مثبت و منفی تشکیل دهنده یک ترکیب یونی در محلول رها می‌شوند.



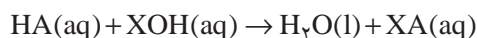
شکل ۲. کاغذ لیتموس در محلول اسیدی قرمز و در محلول بازی آبی می‌شود.

برخلاف اسیدها، بازهای آرنیوس ترکیب‌های یونی هستند که با حل شدن در آب، یون‌ها از شبکه بلور جدا شده و در آب پراکنده می‌شوند. اسیدهای آرنیوس مزه ترش دارند کاغذ لیتموس آبی را قرمز می‌کنند و برای اغلب مواد، خورنده هستند. بازهای آرنیوس تلخ مزه‌اند، کاغذ لیتموس قرمز را آبی می‌کنند و به هنگام لمس، صابونی (لیز) هستند.

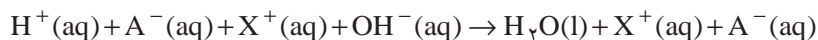
اگر بر مبنای تعریف آرنیوس فرمول عمومی اسید را HA و باز آرنیوس را XOH در نظر بگیریم، این دو ماده طبق معادله‌های زیر در آب حل می‌شوند.



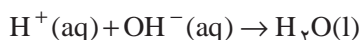
از واکنش اسید و باز طی فرایند خنثی شدن، نمک و آب تشکیل می‌شود.



از آنجا که هر سه ماده اسید، باز و نمک یونیده می‌شوند، می‌توان نوشت:



با حذف یون‌های تماشاچی داریم:



واکنش بالا به معادله اصلی خنثی شدن معروف است. با توجه به این نظریه، دلیل یکسان بودن گرمای همه واکنش‌های خنثی شدن، قابل توضیح است. $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ برای تمامی این واکنش‌ها صرف نظر از نوع اسید و باز قوی و نوع نمک حاصل، یکسان و حدود -56kJ به ازای تشکیل هر مول آب است. زیرا واکنش واقعی یکسان بوده و به صورت زیر است:



به عبارت دیگر نمک حل شده در واکنش خنثی شدن، تأثیری بر ΔH° ندارند و تنها به صورت یون‌های آب پوشیده جدا از هم درون محلول وجود دارند. با وجود اهمیت این نظریه در تعریف اسید و باز، اما محدودیت‌هایی نیز به چشم می‌خورد:

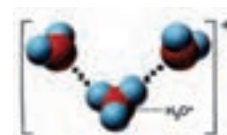
۱- شیمی‌دان‌ها دریافته‌اند که برخی مواد که در ساختار خود عامل OH^- ندارند، رفتاری همچون باز دارند. برای مثال انحلال NH_3 و K_2CO_3 در آب تولید یون OH^- کرده و محلول آنها بازی است.

۲- یون H^+ (پروتون لخت) در آب وجود ندارد. آنتالپی پروتون خواهی آب طی واکنش زیر حدود $799 \frac{kJ}{mol}$ - است. این امر بدین معنی است که واکنش تشکیل یون هیدرونیوم از یون هیدروژن پیشرفت زیادی دارد.

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

غلظت پروتون آزاد (H^+) در آب خالص حدود $10^{-14} M$ تخمین زده می‌شود. مقداری به واقع غیر طبیعی که نشان از پیشرفت واکنش دارد.

وقوع چنین فرایندی با توجه به ویژگی یون H^+ قابل توضیح است. به دلیل کوچکی یون H^+ ، چگالی بار این یون بسیار زیاد است. در محلول آبی با تشکیل پیوند کووالانسی میان مولکول‌های آب و این یون، گونه H_3O^+ تولید می‌شود که خود توسط دیگر مولکول‌های آب با تشکیل پیوند هیدروژنی به شدت احاطه شده است. در شکل ۳ یون H_3O^+ نمایش داده شده است.

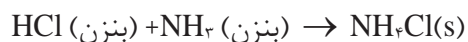


شکل ۳. تولید یون H_3O^+ در آب

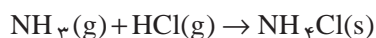
۳- واکنش‌های بسیاری وجود دارند که در محلول‌های آبی یا دیگر حلال‌ها و یا حتی بدون حضور حلال انجام می‌شوند و مشخصات یک واکنش اسید و باز را دارند، اما با این نظریه قابل توجیه نیستند. برای مثال محلول‌های هیدروکلریک اسید و آمونیاک با هم واکنش می‌دهد.



واکنش مشابهی بین گازهای هیدروژن کلرید و آمونیاک در بنزن روی می‌دهد و همان فراورده حاصل می‌شود.



این دو ماده حتی در فاز گازی بدون حضور حلال، ترکیب می‌شوند.



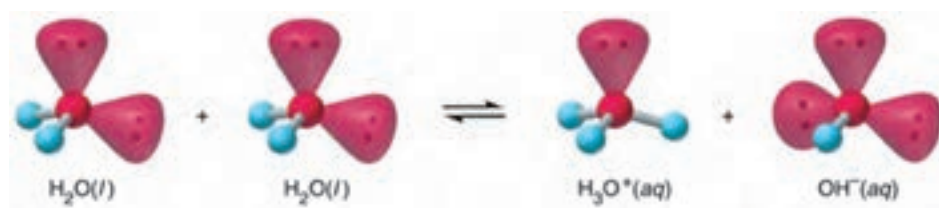
۴- نظریه آرنیوس به نقش دیگر حلال‌ها توجهی ندارد. هیدروژن کلرید در آب یک اسید است و رفتاری متناسب با تعریف آرنیوس دارد. اگر همین گاز در بنزن حل شود، یونش روی نداده و انحلال HCl مولکولی خواهد بود. ماهیت حلال نقش کلیدی در خواص اسیدی-بازی یک ماده دارد.

خودیونش آب

آب الکترولیتی بسیار ضعیف است. رسانایی الکتریکی ناچیز آب به دلیل یونش بسیار کم این مولکول‌ها به یون‌های H_3O^+ و OH^- ، طبق معادله زیر که خودیونش آب نامیده می‌شود، صورت می‌گیرد.



آب ترکیبی آمفوتر است
و می‌تواند مانند اسیدها،
دهنده پروتون و مانند بازها
گیرنده پروتون باشد.



همانند هر فرایند تعادلی، خود یونش آب نیز دارای ثابت تعادلی است.

$$K_C = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

مقدار K_C را می‌توان به روش رسانایی الکتریکی اندازه‌گیری کرد. در $25^\circ C$ مقدار $K_C = 3/24 \times 10^{-18}$ می‌باشد. این مقدار نشان از پیشرفت کم واکنش بالا دارد. تعداد مول‌های آب تفکیک نشده در یک لیتر آب خالص ($997g H_2O$) در دمای $25^\circ C$ ثابت است.

$$997g H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18g H_2O} = 55.4 \text{ mol } H_2O$$

بنابراین

$$K_C [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] \rightarrow 3/24 \times 10^{-18} (55.4/4)^2 = [OH^-][H_3O^+]$$

$$K_w = [OH^-][H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-14}$$

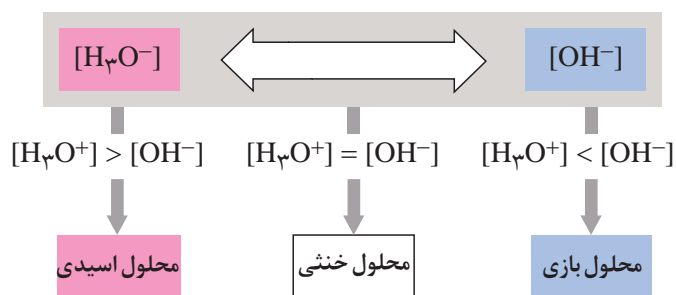
حال غلظت یون‌های موجود را در این دما می‌توان محاسبه کرد.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7} M$$

هر دو یون H_3O^+ و OH^- در تمام محلول‌های آبی وجود دارند. غلظت این دو در هیچ محلولی صفر نمی‌شود.

غلظت تعادلی آب (55.4 mol.L^{-1}) بیانگر آن است که از هر ۵۵۴ میلیون مولکول آب تنها یک مولکول به یون تبدیل می‌شود. این ویژگی رسانایی الکتریکی بسیار ناچیز آب را توضیح می‌دهد.

با توجه به تعادل خود یونش آب و اصل لوشاتلیه، تغییر در غلظت هر یک از گونه‌های H_3O^+ و OH^- در دمای ثابت، موجب جابه‌جایی تعادل و تغییر در غلظت گونه‌های دیگر خواهد شد. اما مقدار K_w را تغییر نخواهد داد.



ثابت یونش آب نیز مانند هر ثابت تعادل دیگر به دما بستگی دارد و با تغییر دما تغییر می‌کند، اما در هر دمایی در آب خالص همواره $[H_3O^+] = [OH^-]$ می‌باشد. در دو جدول زیر مقدار ثابت یونش و pK_w را بین صفر تا $100^\circ C$ نشان می‌دهد.

$^\circ C$	۰	۱۰	۲۰	۲۵	۴۵	۶۰	۱۰۰
$(10^{-14})K_w$ (*)	۰/۱۳	۰/۳۲	۰/۶۳	۱/۰۰	۳/۲۰	۱۰	۶/۳
pK_w	۱۴/۹	۱۴/۵	۱۴/۲	۱۴/۰	۱۳/۵	۱۳/۰	۱۲/۲

بنابراین pH آب نیز برحسب دما تغییر می‌کند.

$^\circ C$	۰	۱۰	۲۰	۲۵	۴۵	۶۰	۱۰۰
pH	۷/۴۵	۷/۲۵	۷/۱۰	۷/۰۰	۶/۷۵	۶/۵۰	۶/۲۰

با توجه به جدول بالا گستره نوار pH نیز قابل تعیین است. pH ناحیه خنثی در دمای $25^\circ C$ برابر با ۷ است. بنابراین گستره $7-0^\circ$ ، ناحیه اسیدی و $14-7$ ، ناحیه بازی را نشان می‌دهد. اما در دمای $60^\circ C$ ، که pH آب خالص (محیط خنثی) $6/5$ است. گستره $6/5-0^\circ$ ، ناحیه اسیدی و $13-6/5$ ، ناحیه بازی را برای محلول‌ها در این دما نشان می‌دهد.

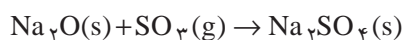
اسید و باز لوویس

بسیاری از کتاب‌های نفیس و قدیمی با گذشت زمان شکننده می‌شوند. مشکل به کاغذ اسیدی این کتاب‌ها باز می‌گردد. در گذشته کتاب‌ها از پارچه و کتان تهیه می‌شد، اما از قرن ۱۹ به بعد با افزایش روز افزون کاغذ ارزان، سازندگان به فکر استفاده از خمیر کاغذ افتادند. در این روش مقادیر زیادی $Al_2(SO_4)_3$ اضافه می‌گردید. از آنجا که یون آلومینیم آبپوشی شده، اسیدی است. ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $K_a = 10^{-5}$) چنین کاغذهایی کاملاً اسیدی هستند و با گذشت زمان، این ویژگی اسیدی موجب تخریب کاغذ می‌گردد. امروزه روش‌هایی برای جلوگیری از این تخریب ارائه شده است. در یکی از روش‌ها با تزریق گازهای بازی همچون آمین‌ها یا دی اتیل روی، خصلت اسیدی را از بین می‌برند.



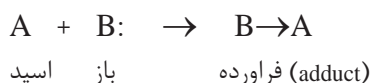
شکل ۴. تخریب کاغذ با گذشت زمان

واکنش‌هایی وجود دارند که گرچه مشخصات اسید و باز را دارا هستند اما نمی‌توان آنها را براساس مدل لوری و برونستد توجیه کرد. مثال دیگر واکنش اکسید بازی Na_2O و اکسید اسیدی SO_2 است، در این فرایند پروتونی مبادله نمی‌شود.

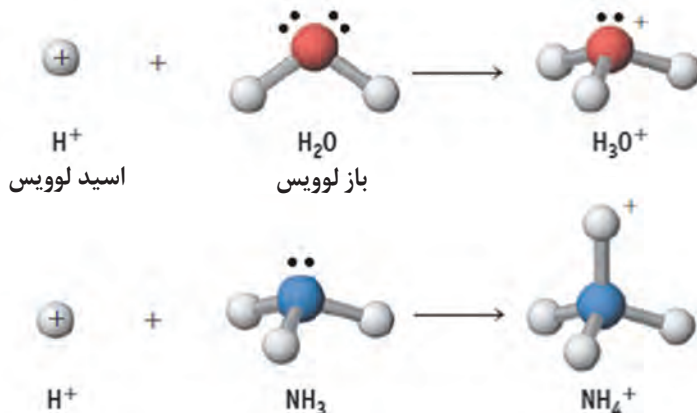


در چنین مواردی باید تعریف جامع‌تری از اسید و باز را به کار گرفت. لوویس (Gilbert.N.Lewis) شیمیدان آمریکایی مفهوم دیگری برای اسید و باز ارائه کرد که براهمیت زوج الکترون لایه ظرفیت تأکید دارد. لوویس تئوری زوج الکترون پیوند کووالانس را مطرح کرد. این تعریف نه تنها واکنش‌های انتقال پروتون را توضیح می‌دهد بلکه واکنش اکسیدهای اسیدی و بازی و دیگر موارد را نیز شامل می‌شود.

برطبق تئوری لوویس، اسید گونه‌ای است که می‌تواند با پذیرفتن زوج الکترون از دیگر ذره‌ها، پیوند کووالانسی تشکیل دهد و باز لوویس گونه‌ای است که می‌تواند با دادن زوج الکترون به اتم دیگر چنین پیوندی را به وجود آورد. واکنش اسید و باز لوویس را می‌توان به صورت معادله زیر نمایش داد.

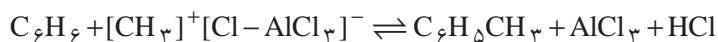
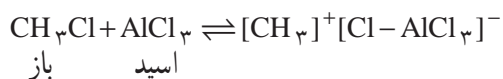


فراورده را معمولاً adduct می‌نامند. پیوند تشکیل شده میان گونه اسیدی و بازی، پیوند کووالانسی- کوئوردینانسی (داتیو) می‌باشد. دو مثال معروف از اسید و باز لوویس، تشکیل یون هیدرونیوم و آمونیوم می‌باشد.

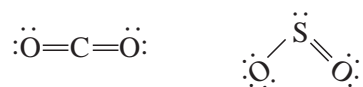


در برخی اسیدهای مولکولی لوویس، اتم مرکزی به آرایش هشت تایی نرسیده است. از مهمترین این اسیدها می‌توان از ترکیب‌های مولکولی عنصرهای گروه ۱۳ همچون آلومینیم و بور نام برد. انحلال پذیری غیر منتظره آلومینیم کلرید را گاهی به دلیل تشکیل ترکیب‌هایی براساس نظریه لوویس توضیح می‌دهند. این رفتار اسیدی هالیدهای بور و آلومینیم در نشر بسیاری از ترکیب‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای مثال تولوئن که حلال مهمی در واکنش‌های آلی است، از واکنش CH_2Cl و بنزن در حضور AlCl_3 تهیه می‌شود.

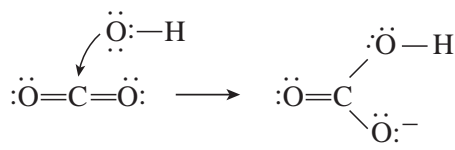




بسیاری از اکسیدهای نافلزی می‌توانند نقش اسید لوویس را داشته باشند. دو مثال مهم از این مواد، کربن دی‌اکسید و گوگرد دی‌اکسید می‌باشد.



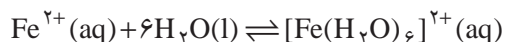
به دلیل الکترون‌گاتیوی زیاد اکسیژن الکترون‌های پیوندی از کربن دور شده و این اتم کمی بار مثبت پیدا می‌کند. بازهای لوویس با بار منفی همچون یون هیدروکسید (OH^-) می‌توانند به اتم کربن حمله کرده و یون بی‌کربنات تشکیل دهند.



در واکنشی مشابه، مولکول گوگرد دی‌اکسید نیز با یون هیدروکسید واکنش داده و یون HSO_3^- را تشکیل می‌دهد.

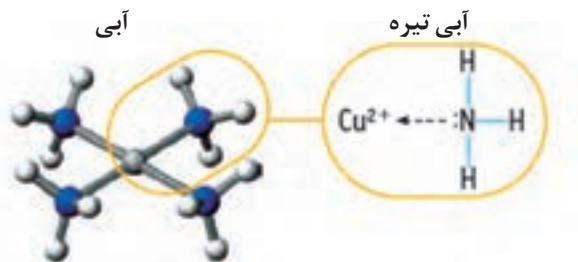
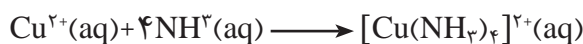
اسیدهای لوویس کاتیونی

برهمکنش کاتیون‌های فلزی با مولکول‌های آب، منجر به تشکیل کاتیون‌های آبپوشیده می‌گردد. در این کاتیون‌های آبپوشی شده، میان کاتیون و زوج الکترون اتم اکسیژن در آب، پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی تشکیل می‌گردد. برای مثال یون آهن (II) می‌تواند شش پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی با آب تشکیل دهد.



ترکیب‌های مشابه تشکیل شده توسط کاتیون‌های فلزهای واسطه، اغلب رنگی هستند.

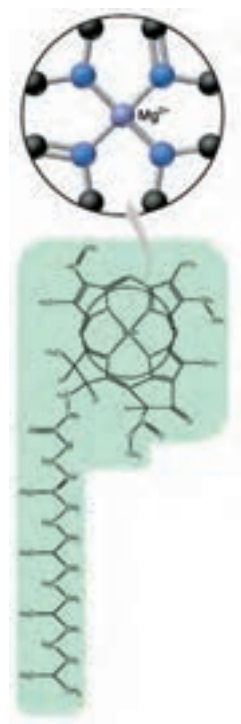
مولکول آمونیاک نیز همانند آب، یک باز لوویس است که می‌تواند با کاتیون‌های فلزی ترکیب شود. این ترکیب‌ها نیز اغلب رنگی هستند. برای مثال کاتیون مس (II) که در محلول آبی به رنگ آبی روشن است در واکنش با آمونیاک ترکیبی به رنگ آبی پررنگ تولید می‌کند.



پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی مس آمونیاک



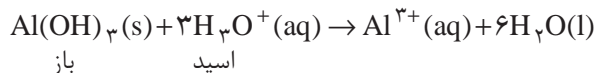
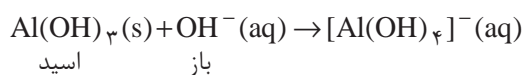
شکل ۵- یون کمپکس
اسید- باز لوویس
[Cu(NH₃)₄]^{۲+}



اسیدهای لوویس در سامانه‌های بیولوژیکی نیز به چشم می‌خورند. یون Mg^{2+} در ساختار کلروفیل همچون اسید لوویس عمل می‌کند.

ویتامین B_{۱۲} نیز با یون مرکزی Co^{3+} و همچنین هموگلوبین با اتم مرکزی Fe^{2+} ، مشابه کلروفیل هستند. یون‌های دیگری مانند Cu^{2+} ، Mo^{2+} ، Zn^{2+} در مرکز فعال آنزیم‌ها پیوند داده و نقش اسید لوویس را در عملکرد کاتالیزتی دارند.

یون هیدروکسید یکی دیگر از بازهای لوویس مهم است که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهد. یکی از جنبه‌های مهم شیمی برخی هیدروکسیدهای فلزی، آمفوتر بودن آنهاست. یک هیدروکسید فلزی آمفوتر می‌تواند هر دو رفتار اسید و بازی را داشته باشد. یکی از این مواد آلومینیم هیدروکسید است.



شکل ۶. ساختار کلروفیل

جدول زیر واکنش برخی هیدروکسیدهای آمفوتر را در محیط اسیدی و بازی نشان

می‌دهد.

جدول ۲- برخی هیدروکسیدهای آمفوتری

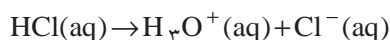
هیدروکسید	واکنش همانند یک باز	واکنش همانند یک اسید
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$

بهترین توصیف برای کاتیون‌های فلز آبپوشیده شده به صورت $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$ است.

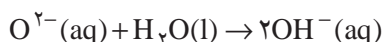
قدرت اسیدی و اثر همتراز کنندگی (Leveling effect)

همهٔ اسیدهای قوی‌تر از H_3O^+ به طور کامل در آب یونیده می‌شوند، به طوری که صرف‌نظر از مقدار K_a ، قدرت همهٔ آنها در محلول آبی یکسان است. به عبارتی، گفته می‌شود که آب این اسیدها را همتراز می‌کند. اثر همتراز کنندگی به این معنی است که تمام اسیدهای قوی‌تر از H_3O^+ در محلول آبی، قدرت برابر با H_3O^+ دارند. بنابراین یون H_3O^+ قوی‌ترین اسید موجود در آب است.

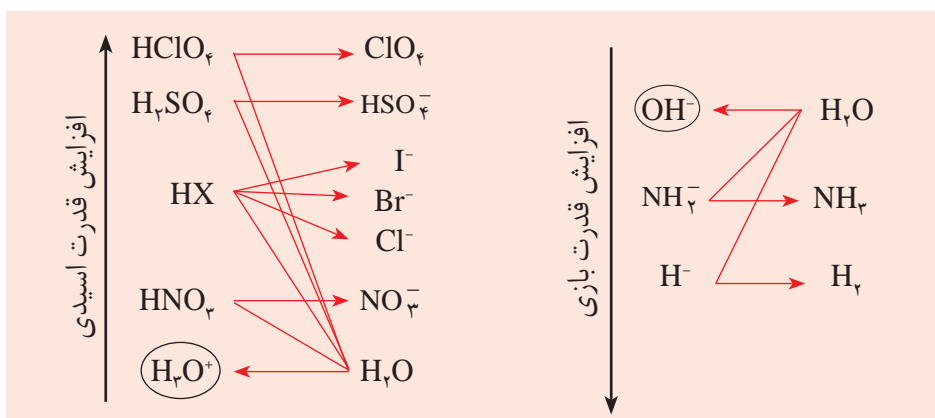
اثر همتراز کنندگی آب به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالا و تمایل زیاد این مولکول در جذب پروتون است. یک مول نیتریک اسید به طور کامل در آب به یک مول H_3O^+ و یک مول NO_3^- یونیده می‌شود و تقریباً هیچ مولکولی از HNO_3 در محلول وجود ندارد. این پدیده در محلول هیدروکلریک اسید نیز مشاهده می‌شود.



در شرایط یکسان این دو اسید در آب قدرت برابری دارند و هیچ تفاوتی بین این دو در توانایی انتقال یون H^+ به آب وجود ندارد. به عبارت دیگر قدرت آنها همتراز شده است. توانایی انتقال پروتون در اسیدهای ضعیف، متفاوت است. بنابراین قدرت اسیدی آنها در آب یکسان نیست. این اسیدها همتراز نمی‌شوند. اثر همتراز کنندگی در محلول بازهای قوی‌تر از OH^- نیز دیده می‌شود. می‌دانید که قوی‌ترین باز در محلول آبی یون هیدروکسید (OH^-) می‌باشد. هر بازی قوی‌تر از OH^- توسط مولکول‌های آب آبکافت شده و به یون هیدروکسید (OH^-) تبدیل می‌شود. بنابراین در محلول آبی هیچ باز قوی‌تر از یون هیدروکسید وجود ندارد. برای مثال یون اکسید (O^{2-}) در واکنش با آب به سرعت به یون هیدروکسید تبدیل می‌شود.



اثر همتراز کنندگی آب برای اسیدها و بازهای قوی در نمودار نمایش داده شده است.



نمودار ۱- اثر همتراز کنندگی آب

اثر همتراز کنندگی در همهٔ حلال‌های پروتون‌دار (Protonic Solvent) به چشم می‌خورد. برای مثال در محلول آمونیاک، همهٔ اسیدها با قدرت یون آمونیوم و همهٔ بازها با قدرت یون آمید همتراز می‌شوند.



لازم به ذکر است که بسیاری از اسیدها که در محلول آبی به عنوان اسید ضعیف عمل می‌کنند، ممکن است در آمونیاک مایع، یک اسید قوی باشند، زیرا قدرت این اسیدها از یون آمونیوم بیشتر است. از طرفی همهٔ بازهایی که در محلول آبی قوی هستند الزاماً در محلول آمونیاک قوی نیستند. بر مبنای برهمکنش پروتونی حلال‌ها به چهار گروه تقسیم می‌شوند:

۱- Protophilic Solvent حلال‌هایی که تمایل به جذب پروتون دارند. مانند آب،

اتانول و آمونیاک مایع.

۲- Protogenic Solvent حلال‌هایی که تمایل به تولید پروتون دارند. مانند آب،

هیدروژن کلرید مایع و استیک اسید گلاسیال.

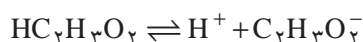
۳- Amphiprotic Solvent حلال‌هایی که هم می‌توانند پروتون تولید و هم جذب

کنند مانند آب، آمونیاک مایع و اتانول.

۴- Aprotic Solvent حلال‌هایی که پذیرنده و تولید کنندهٔ پروتون نیستند. مانند

بنزن، کربن تتراکلرید و کربن دی سولفید.

زمانی می‌توان تفاوت میان اسیدهای قوی و یا بازهای قوی را اندازه‌گیری کرد که حلال آب نباشد. در واقع باید از حلالی که باز ضعیف‌تر از آب است استفاده شود، حلالی که قدرت پروتون‌گیری آن کمتر از آب باشد. استیک اسید گلاسیال، حلال پروتون‌داری است که دارای اثر همتراز کنندگی می‌باشد.



با استفاده از این حلال می‌توان نشان داد که قدرت اسیدی هیدروژن کلرید از پرکلرید

اسید کمتر است. همچنین قدرت اسیدی هیدروهاالیک اسیدها را مقایسه کرد:

اسید مزدوج باز مزدوج باز اسید



به دلیل کمتر بودن خصلت بازی استیک اسید نسبت به آب، سه هیدروهاالیک اسید، آن را به یک اندازه پروتون‌دار نمی‌کنند. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که قدرت پروتون‌دار کردن HI بیشترین و HCl کمترین است. بنابراین در استیک اسید خالص داریم:



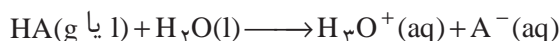
به طریقی مشابه قدرت نسبی بازهای قوی نیز در حلالی مانند آمونیاک مایع که اسیدی

ضعیف‌تر از آب است، سنجیده می‌شود.



اسیدهای قوی و ضعیف

قدرت اسیدها و بازها در آب براساس مقدار یون H_3O^+ یا OH^- تولید شده به ازای انحلال یک مول از این مواد سنجیده می‌شود و گستره متفاوتی دارد. اسیدها و بازها را براساس مقدار یونش یا تفکیک یونی در آب به دو گروه ضعیف و قوی طبقه‌بندی می‌کنند. محلول آبی اسیدها و بازها، الکترولیت است و طبقه‌بندی آنها براساس قدرت نیز با نوع الکترولیت آنها در ارتباط است. می‌دانید که الکترولیت‌های قوی در آب تقریباً به طور کامل یونیده می‌شوند و انحلال یونی دارند اما تفکیک یونی و یونش الکترولیت‌های ضعیف، جزئی است. اسیدهای قوی نیز تقریباً به طور کامل در آب یونش می‌یابند.



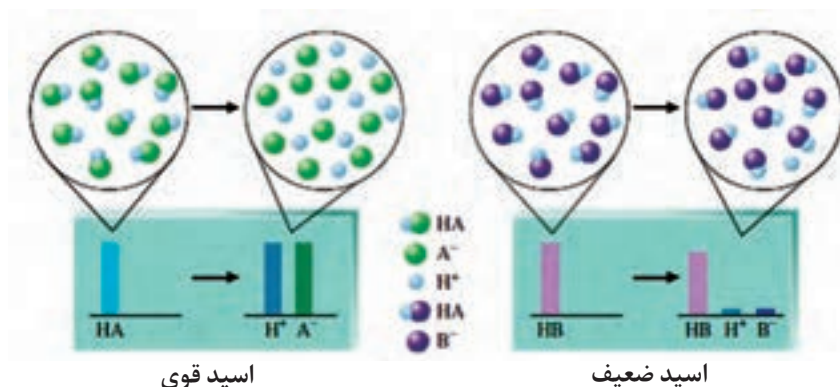
در واقع در محلول رقیق یک اسید قوی تقریباً هیچ ذره‌ای به فرمول HA وجود ندارد. بنابراین $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}]$ به عبارت دیگر $[\text{HA}]_{\text{aq}} \approx 0$ و مقدار K_c بسیار بزرگ است.

$$Q_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad \text{در تعادل: } Q_c = K_c \gg 1$$

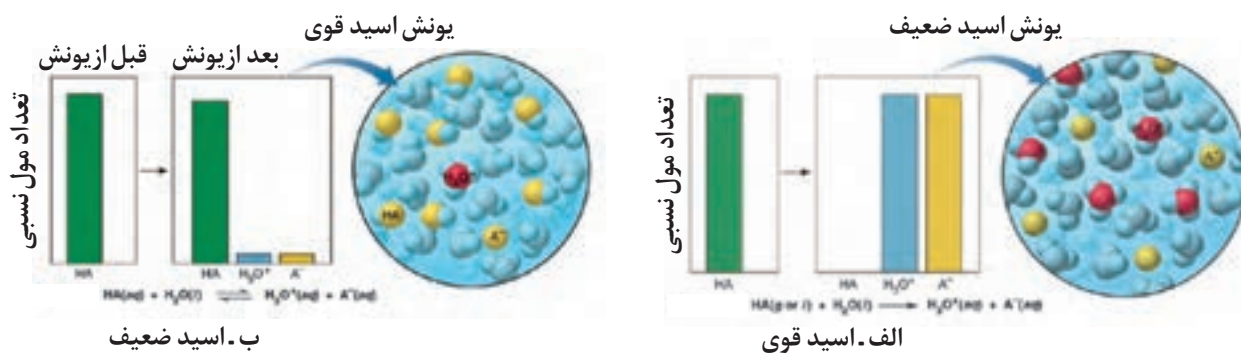
در چنین محلول‌هایی درجه یونش برابر با یک و درصد یونش، 100% خواهد بود.

$$\text{درجه یونش} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = 1 \quad \text{و} \quad \text{درصد یونش} = 1 \times 100\% = 100\%$$

شکل (۷) نمایی از غلظت گونه‌ها را پیش و پس از انحلال نشان می‌دهد.



شکل ۷. نمایی از غلظت گونه‌ها پیش و پس از انحلال را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۸. ارتفاع نمودارها، مقدار نسبی مول گونه‌ها، پیش و پس از انحلال و یونیده شدن اسید در آب را نشان می‌دهد.

اسیدهای ضعیف در آب به میزان کمی یونیده می‌شوند.



در محلول رقیق یک اسید ضعیف، اغلب مولکول‌های HA به صورت یونیده نشده وجود دارند. در محلول این اسیدها، گونه غالب، مولکول HA می‌باشد. یعنی داریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_0 \Rightarrow [\text{HA}]_{\text{aq}} \approx [\text{HA}]_0$$

برای این اسیدها، مقدار K_C بسیار کوچک است. هیدروسیانیک اسید مثالی از اسیدهای ضعیف است:



$$Q_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HCN}]} \quad \text{و} \quad \text{در تعادل: } Q_C = K_C \ll 1$$

برای هر اسید، ثابت تعادل ویژه‌ای در نظر گرفته می‌شود. برای اسیدی با فرمول مولکولی HA می‌توان نوشت:

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

از آنجا که $[\text{H}_2\text{O}]$ بسیار بزرگ‌تر $[\text{HA}]$ و مقداری ثابت است:

$$K_C[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

همانند دیگر تعادل‌ها، مقدار K_a به دما وابسته است و میزان پیشرفت واکنش در تولید فراورده‌ها و به عبارت دیگر میزان یونیده شدن اسید را نشان می‌دهد. بزرگی مقدار ثابت یونش یک اسید ضعیف می‌تواند اطلاعات کلی در مورد کسری از مولکول‌های HA که در آب یونیده شده‌اند را نمایان سازد. (جدول ۳)



جدول ۳- مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) و درصد یونش برای محلول یک مولار چند اسید ضعیف در دمای 24°C

درصد یونش	K_a	فرمول شیمیایی	نام
۸/۳	$7/5 \times 10^{-3}$	H_3PO_4	فسفریک اسید
۲/۶	$6/8 \times 10^{-4}$	HF	هیدروفلوئوریک اسید
۲/۱	$4/5 \times 10^{-4}$	HNO_2	نیترواسید
۰/۴۲	$1/8 \times 10^{-5}$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	استیک اسید
۰/۰۶۵	$4/3 \times 10^{-7}$	H_2CO_3	کربنیک اسید
۰/۰۲۵	$6/2 \times 10^{-8}$	H_2PO_4^-	یون دی هیدروژن فسفات
۰/۰۰۲۲	$4/9 \times 10^{-10}$	HCN	هیدروسیانیک اسید
۰/۰۰۰۷۵	$5/6 \times 10^{-11}$	HCO_3^-	یون هیدروژن کربنات
۰/۰۰۰۰۶۵	$4/2 \times 10^{-13}$	HPO_4^{2-}	یون هیدروژن فسفات

بنابراین برای محلول‌هایی از اسیدهای ضعیف با فرمول عمومی HA در دما و غلظت برابر، هر چه مقدار K_a کوچک‌تر باشد، درصد یونش اسید نیز کمتر بوده و اسید ضعیف‌تر است.

با توجه به فرمول مولکولی اسیدها می‌توان در مورد قدرت آنها قضاوت کرد.

اسیدهای قوی:

۱- هیدروهالیک اسیدها: $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}$

۲- اکسی اسیدهایی که تعداد اتم‌های اکسیژن نسبت به تعداد پروتون‌های قابل یونش $2 \leq$

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

اسیدهای ضعیف:

۱- هیدروهالیک اسید: HF

۲- اسیدهایی که هیدروژن به اتم‌های اکسیژن یا هالوژن متصل نیست. $\text{HCN}, \text{H}_2\text{S}$

۳- اکسی اسیدهایی که تعداد اتم اکسیژن از تعداد پروتون قابل یونش، یک واحد

بیشتر است.

$\text{HClO}, \text{HNO}_2, \text{H}_2\text{PO}_4$

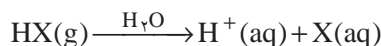
۴- کربوکسیلیک اسیدها: $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COOH}$

ساختار مولکولی و قدرت اسیدی

عوامل گوناگونی چون ماهیت حلال، دما و ساختار مولکولی اسید بر قدرت اسیدی یک ماده اثر می‌گذارد. برای مقایسه اسیدها، عواملی مانند نوع حلال و دما را ثابت و یکسان در نظر می‌گیرند و قدرت اسیدها را در غلظت یکسان گزارش می‌دهند.

آ) هیدرواسیدها

هیدروهالیک/اسیدها: هالوژن ها اسیدهای دو تایی با نام عمومی هیدروهالیک اسید تشکیل می دهند. معادله واکنش یونش این اسیدها (به جز هیدروفلوئوریک اسید) در آب به صورت زیر است:



دو عامل بر میزان یونیده شدن این مواد تأثیر دارد:

۱- قدرت پیوند H - X ۲- قطبیت پیوند H - X

آنتالپی پیوند و قدرت اسیدی این مواد در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۴- رابطه آنتالپی پیوند و قدرت اسیدی در هالیدهای هیدروژن

قدرت اسیدی	آنتالپی پیوند	پیوند
ضعیف	۵۶۸/۲	H-F
قوی	۴۳۱/۹	H-Cl
قوی	۳۶۶/۱	H-Br
قوی	۲۹۸/۳	H-I

همانگونه که در جدول مشاهده می شود با کاهش آنتالپی پیوند H - X، قطبیت مولکول نیز کاهش می یابد اما از آنجا که قطبش پذیری پیوند در آب با افزایش حجم هالوژن، زیاد می شود، در نتیجه درجه یونش و در پی آن قدرت اسیدی افزایش می یابد.

از طرفی قطبیت پیوند از HF به HI به دلیل کاهش اختلاف الکترونگاتیوی، کم می شود. به دلیل آنکه چگالی بار مثبت و منفی بر روی اتم های H و F بیشتر است، انتظار می رود HF قوی ترین هیدروهالیک اسید باشد. در این شرایط دو عامل آنتالپی پیوند و قطبیت پیوند با یکدیگر در تعیین قدرت اسیدی رقابت می کنند. قوی بودن HI و ضعیف بودن HF نشان می دهد که عامل آنتالپی پیوند، عاملی غالب در تعیین قدرت اسیدی اسیدهای دوتایی است. بنابراین ترتیب قدرت اسیدی هیدروهالیک اسیدها به صورت زیر است:



افزایش الکترونگاتیوی، افزایش قدرت اسیدی

افزایش قدرت اسیدی کاهش انرژی پیوند	۶A (۱۶)	۷A (۱۷)
	H ₂ O	HF
	H ₂ S	HCl
	H ₂ Se	HBr
	H ₂ Te	HI

جدول ۵- تأثیر خواص مولکولی و اتمی بر قدرت اسیدی هیدرید نافلزها

قدرت اسیدی محلول غلیظ HF در آب نسبت به محلول رقیق آن برخلاف انتظار بیشتر است. علت را می توان در تشکیل مولکول دیمر H₂F₂ دانست که بهتر از مولکول HF یونیده می شود.



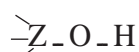
ثابت تشکیل یون HF⁻ نسبتاً بزرگ و این یون پایدار است:



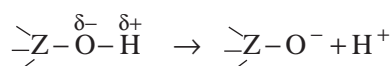
محلول های آبی HBr، HCl و HI به دلیل اثر هم تراز کنندگی آب، قدرت اسیدی یکسانی دارند.

جدول ۴ واقعیتی دیگر درباره هیدریدهای نافلزی را نشان می‌دهد. در یک دوره، قدرت اسیدی هیدرید نافلز افزایش می‌یابد. هر چه الکترون‌گاتیوی نافلز مرکزی بیشتر باشد، چگالی ابرالکترونی روی اتم هیدروژن کمتر شده و پیوند آن با اتم مرکزی قطبی‌تر می‌شود. این امر آزاد شدن یون H^+ و انتقال آن به آب را آسان‌تر ساخته، قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که محلول‌های آبی هیدریدهای گروه‌های ۱۳ و ۱۵، خصلت اسیدی ندارند اما نوعی افزایش قدرت اسیدی در گروه‌های ۱۶ و ۱۷ به چشم می‌خورد.

ب- اکسی اسیدها: در ساختار مولکولی این ترکیب‌ها، اتم‌های هیدروژن، اکسیژن و یک عنصر دیگر به عنوان اتم مرکزی وجود دارد. ساختار لوویس چند اکسی اسید در جدول (۳) آورده شده است. این اسیدها دارای یک یا چند پیوند $O-H$ در ساختار خود هستند. ساختار کلی اغلب اکسی اسیدها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



اگر Z اتمی الکترون‌گاتیو یا با حالت اکسایش بالا باشد، الکترون‌های پیوند $O-H$ را بیشتر به سمت خود جذب کرده و این پیوند را قطبی‌تر می‌کند. این امر تمایل اسید برای دادن هیدروژن به صورت یون H^+ را افزایش می‌دهد.



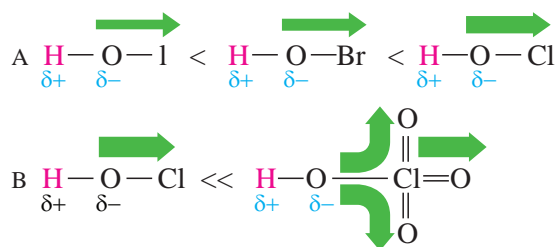
جدول ۶- چند اکسی اسید و مقدار K_a آنها

اکسی اسید	ساختار	K_a
$HClO_4$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{Cl}}$	$(\sim 10)^7$
$HClO_3$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{Cl}}$	$\sim 10^0$
$HClO_2$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{Cl}-O$	$1/2 \times 10^{-2}$
$HClO$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{Cl}$	$3/5 \times 10^{-8}$
H_2SO_4	$H-O-\overset{\overset{O-H}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}$	
H_2SO_3	$H-O-\overset{\overset{O-H}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}$	$1/5 \times 10^{-2}$
HNO_3	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{N}}$	
HNO_2	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{N}}$	$4/5 \times 10^{-4}$

قدرت نسبی اکسی اسیدها

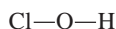
افزایش الکترون‌گاتیوی

افزایش قدرت اسیدی



برای مقایسه قدرت اسیدی می‌توان این اسیدها را به دو گروه تقسیم کرد.

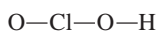
۱- اکسی اسیدهایی با اتم مرکزی متفاوت اما از یک گروه جدول تناوبی، عدد اکسایش اتم مرکزی در این اکسی اسیدها یکسان است. در این شرایط هرچه الکترون‌گاتیوی اتم مرکزی بیشتر باشد، اسید قوی‌تر است.



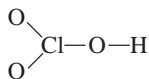
چگالی الکترون



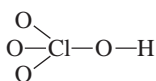
$$K_a = 2/9 \times 10^{-8} \quad K_a = 2/3 \times 10^{-9} \quad K_a = 2/3 \times 10^{-11}$$



چگالی الکترون



چگالی الکترون



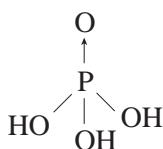
چگالی الکترون

۲- اکسی اسیدهایی با اتم مرکزی یکسان اما با تعداد گروه‌های متصل متفاوت در این دسته از اسیدها با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن (دارای پیوند داتیو) قدرت اسیدی نیز بیشتر می‌شود. زیرا اثر القایی منفی اکسیژن، موجب جابه‌جایی الکترون‌های پیوندی و افزایش قطبیت پیوند O-H می‌گردد. از طرفی با افزایش تعداد اکسیژن در ساختار مولکولی اسید، عدد اکسایش اتم مرکزی افزایش می‌یابد و بر قدرت اسیدی می‌افزاید.

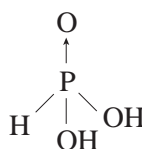
جدول ۷- مقایسه قدرت اسیدی اکسی اسیدهای کلر

اسید	Ka
HClO ₄	> 10 ⁷
HClO ₃	10
HClO ₂	1/2 × 10 ⁻²
HClO	3/5 × 10 ⁻⁸

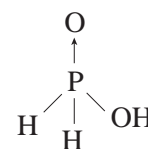
۳- برخی عناصر اکسی اسیدهایی با تعداد گروه OH متفاوت تشکیل می‌دهند. در این اسیدها، تعداد اکسیژن داتیو متصل به اتم مرکزی یکسان است. برای مثال فرمول ساختاری سه نوع اسید فسفر به صورت زیر است:



فسفریک اسید



فسفرو اسید



هیپوفسفرو اسید

بررسی فرمول ساختاری این سه اسید نشان می‌دهد که فسفریک اسید یک اسید سه پروتون دار فسفرو اسید، اسیدی دو پروتون دار و هیپوفسفرو اسید، یک پروتون دار است. زیرا تنها هیدروژن پیوند OH که از بار مثبت کافی برخوردار است و می‌تواند در آب یونیده شده و به صورت H⁺ آزاد شود.

ثابت‌های یونش این سه اسید نشان می‌دهد که هیپوفسفرو اسید قوی‌تر است.

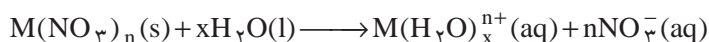
تعداد اتم‌های اکسیژنی که با فسفر پیوند داتیو تشکیل داده‌اند و همچنین اثر القایی

اسید	اولین مرحله K _a
H ₃ PO ₄	7/1 × 10 ⁻³
H ₂ PO ₄ ⁻	1/6 × 10 ⁻³
HPO ₄ ²⁻	8 × 10 ⁻³

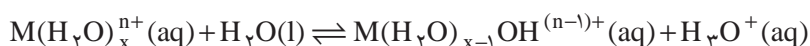
منفی آن در هر سه اسید، برابر است. اما این اثر در فسفریک اسید بین سه عامل OH، در فسفر و اسید بین دو عامل تقسیم می‌شود. اما در هیپوفسفر و اسید، این اثر به یک عامل OH منتقل می‌گردد. در نتیجه این گروه در هیپوفسفر و اسید قطبی‌تر بوده و در آب بهتر یونیده می‌شود.

قدرت اسیدی یون‌های فلزی آبپوشیده

اغلب محلول آبی یون‌های فلزی، اسیدی هستند زیرا یون‌های فلزی آبپوشیده، غلظت یون H^+ را در محلول آبی افزایش می‌دهد. نمک نیتрат فلز M را در نظر بگیرید. معادله انحلال این ترکیب یونی به صورت زیر است:



اگر یون M^{n+} دارای حجم کم و بار زیاد باشد، چگالی بار یون M^{n+} زیاد بوده و پیوند O-H در مولکول‌های آب آنقدر قطبی می‌شود که می‌تواند یون H^+ آزاد کند. به همین دلیل کاتیون آبپوشیده $M(H_2O)_x^{n+}$ همانند یک اسید لوری-برونستد عمل می‌کند.



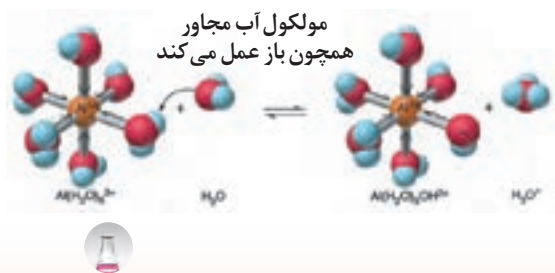
جدول (۷) ثابت اسید برخی از این یون‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۸- مقدار K_a برای برخی یون‌های آبپوشیده در دمای $25^\circ C$

یون آزاد	یون آبپوشیده شده	K_a
Fe^{3+}	$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq)$	6×10^{-3}
Sn^{2+}	$Sn(H_2O)_6^{2+}(aq)$	4×10^{-4}
Cr^{3+}	$Cr(H_2O)_6^{3+}(aq)$	1×10^{-4}
Al^{3+}	$Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$	1×10^{-5}
Cu^{2+}	$Cu(H_2O)_6^{2+}(aq)$	3×10^{-8}
Pb^{2+}	$Pb(H_2O)_6^{2+}(aq)$	3×10^{-8}
Zn^{2+}	$Zn(H_2O)_6^{2+}(aq)$	1×10^{-9}
Co^{2+}	$Co(H_2O)_6^{2+}(aq)$	2×10^{-10}
Ni^{2+}	$Ni(H_2O)_6^{2+}(aq)$	1×10^{-10}

↑ قدرت اسیدی

برای مثال یون Al^{3+} دارای حجم کم و بار زیاد است. با حل شدن نمک آلومینیم همانند آلومینیم نیترات، یون‌های آلومینیم آبپوشیده همانند یک اسید عمل می‌کنند.



شکل ۹- رفتار اسیدی یون Al^{3+} آبپوشیده

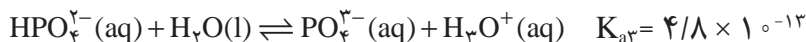
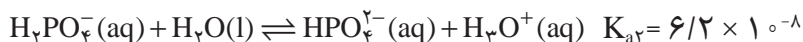
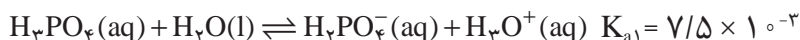
اسیدهای چند پروتون دار

برخی اسیدهای مهم همانند سولفوریک اسید (H_2SO_4) و فسفریک اسید (H_3PO_4) بیش از یک پروتون اسیدی دارند. به اینگونه اسیدها، اسیدهای چند پروتون دار گفته می‌شود. این اسیدها به صورت مرحله‌ای یونش می‌یابند و در هر مرحله یک پروتون آزاد می‌کنند. مقادیر K_a برای تعادل یونش هر مرحله را با نماد K_{a1} ، K_{a2} و ... نمایش می‌دهند (جدول ۹).

جدول ۹- ثابت یونش مرحله‌ای برای برخی اسیدگر چند پروتون دار

نام	فرمول شیمیایی	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
فسفریک اسید	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
آرسنیک اسید	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
کربنیک اسید	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
سولفوریک اسید	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
سولفورواسید	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1×10^{-7}	
هیدروسولفوریک اسید	H_2S	1×10^{-7}	1×10^{-14}	
اکزالیک اسید	$H_2C_2O_4$	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
اسکوربیک اسید (ویتامین ث)	$H_2C_6H_4O_6$	7.9×10^{-2}	1.6×10^{-12}	

فسفریک اسید، دارای سه پروتون اسیدی است که طبق مراحل زیر یونش می‌یابد.



برای هر اسید چند
پروتون دار داریم
 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots$

با توجه به مقدار ثابت یونش هر مرحله، قدرت اسیدی پی در پی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر از دست دادن اولین پروتون راحت‌تر و آزاد کردن سومین پروتون از دو مرحله دیگر سخت‌تر است. این ویژگی به دو دلیل می‌باشد.

۱- با افزایش بار منفی بر روی گونه اسیدی، جدا شدن کاتیون H^+ سخت‌تر می‌شود.

۲- تولید یون H^+ حاصل از مرحله نخست، طبق اصل لوشاتلیه باعث جابه‌جایی

تعادل‌های یونش مرحله دوم و سوم می‌گردد و یونش گونه‌های اسید در این مرحله‌ها را کاهش می‌دهد.

با توجه به نسبت مقدار دو ثابت یونش متوالی برای فسفریک اسید می‌توان قدرت نسبی گونه‌های اسیدی موجود در محلول را مقایسه کرد.

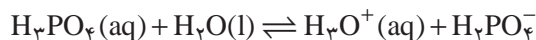
$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{7.5 \times 10^{-3}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.2 \times 10^5$$

$$\frac{K_{a2}}{K_{a3}} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{4.8 \times 10^{-13}} = 1.3 \times 10^5$$



بنابراین $\text{H}_3\text{PO}_4 \gg \text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{HPO}_4^{2-}$ قدرت اسیدی

نتیجه بالا به این معنی است که در محلول آبی فسفریک اسید، تنها یونش مرحله اول است که سهم مهمی در تولید یون H^+ دارد. این ویژگی محاسبه pH محلول چنین اسیدهایی را آسان تر می سازد. محلول 0.5M فسفریک اسید را در نظر بگیرید. با توجه به کوچک بودن مقدار K_a برای هر سه مرحله، گونه های غالب در محلول H_2O و H_3PO_4 می باشند و تعادل اصلی در محاسبه کمی، مرحله نخست در نظر گرفته می شود.



غلظت آغازی	°	°	-	°
تغییر غلظت	+X	+X	-	-X
غلظت تعادلی	X	X	-	°-X

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{0.5 - x} \approx \frac{x^2}{0.5}$$

$$x = 1.9 \times 10^{-1}$$

از آنجا که 1.9×10^{-1} کمتر از ۵٪ غلظت H_2PO_4^- (0.5M) است، پس تقریب اعمال شده قابل قبول است.

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.19\text{M}, \quad \text{pH} = 0.72$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5 - x = 0.4\text{M}$$

غلظت یون HPO_4^{2-} را می توان با استفاده از K_{a2} محاسبه نمود.

$$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.19\text{M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}\text{M}$$

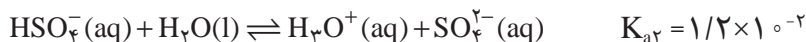
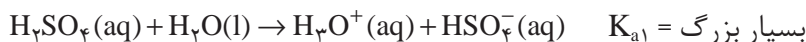
برای محاسبه غلظت یون فسفات از ثابت تعادل سوم کمک می گیریم.

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow 4.8 \times 10^{-13} = \frac{0.19[\text{PO}_4^{3-}]}{6.2 \times 10^{-8}}$$

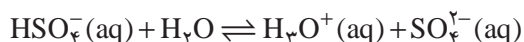
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.6 \times 10^{-9}\text{M}$$

محاسبات بالا ثابت می کند که دومین و سومین مرحله یونش، سهم مهمی در تولید یون هیدرونیوم ندارند. این ویژگی ناشی از این واقعیت است که مقدار بسیار کم یعنی 6.2×10^{-8} مول بر لیتر HPO_4^{2-} در فرایند یونش تشکیل می گردد. یکی دیگر از اسیدهای چند پروتون دار مهم، سولفوریک اسید است. این اسید در

اولین مرحله یونش، یک اسید قوی و برای مرحله دوم، یک اسید ضعیف به شمار می‌رود.



محلول یک مولار سولفوریک اسید را در نظر بگیرید. از آنجا که مرحله نخست یونش به طور کامل صورت می‌گیرد. انتظار می‌رود غلظت یون هیدرونیوم حداقل 10^{-1} M باشد. حال این پرسش پیش می‌آید که آیا HSO_4^- آنقدر یونیده می‌شود که سهم مهمی در تولید پروتون و تغییر غلظت آن داشته باشد؟ برای پاسخ به این پرسش باید غلظت تعادلی گونه‌ها را برای واکنش یونش HSO_4^- محاسبه کنیم.



غلظت آغازی	°	1/°	-	1/°
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	1/°+x	-	1/°-x

$$K_{a2} = 1/2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(1/°+x)(x)}{(1/°-x)} \approx \frac{(1/°)(x)}{1/°}$$

$$x = 1/2 \times 10^{-2}$$

با توجه به آنکه $1/2 \times 10^{-2}$ تعادل، $1/2\%$ مقدار $1/°$ می‌باشد. پس طبق قاعده ۵٪،

تقریب به کار برده شده، معتبر است.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/°+x = 1/° \text{ M} + (1/2 \times 10^{-2}) \text{ M} = 1/° \text{ M}$$

بنابراین می‌توان گفت یونش HSO_4^- سهم معناداری در غلظت یون هیدرونیوم ندارد.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/° \text{ M} \quad , \quad \text{pH} = °$$

در محلول‌های رقیق‌تر (برای مثال $10^{-1} \text{ M H}_2\text{SO}_4$) یونش HSO_4^- مهم بوده و

باید معادله درجه ۲ را حل کرد.

$$K_{a2} = 1/2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(10^{-1}+x)(x)}{(10^{-1}-x)}$$

اگر تقریب $10^{-1}+x \approx 10^{-1}$ و $10^{-1}-x \approx 10^{-1}$ را به کار بگیریم. مقدار x برابر 10^{-2} و

به دست می‌آید که بزرگ‌تر از 10^{-1} می‌باشد. پس تقریب درست نیست.

$$(1/2 \times 10^{-2})(10^{-1}-x) = (10^{-1}+x)x \quad x^2 + (1/2 \times 10^{-2})x - (1/2 \times 10^{-4}) = 0$$

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

$$a=1, b=1/2 \times 10^{-2}, c=-1/2 \times 10^{-4}$$

$$x = 4/5 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} + x = 10^{-1} + 4/5 \times 10^{-3} = 10^{-1} 45$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-1} 45 = 1/84$$



همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار یون هیدرونیوم تولید شده در مرحله دوم، نصف مقدار یون H^+ تولید شده از مرحله نخست است.

مقیاس pH

دو روش متداول آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری pH، استفاده از دستگاه pH سنج و شناساگرهای اسید-باز می‌باشد.

از آنجا که $[H^+]$ در محلول‌های آبی و دمای اتاق در گستره‌ای از $10^{-14} M$ تا $10^{-1} M$ تغییر می‌کند، بنابراین مقیاس pH، روشی مناسب برای نمایش میزان اسیدی بودن محلول فراهم می‌سازد. این روش توسط سورن سورنسون (Soren Sorenson) بیوشیمی‌دان دانمارکی در سال ۱۹۰۹ ارائه گردید. pH، لگاریتم در مبنای ده می‌باشد.

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{یا} \quad pH = -\log[H_3O^+]$$

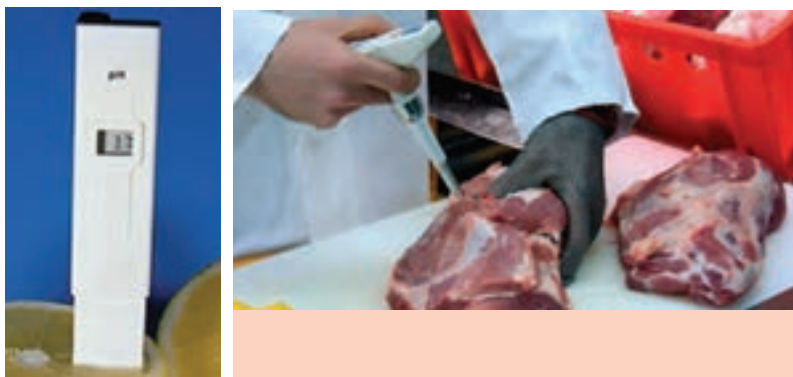
ضروری است تعداد ارقام اعشاری قرار داده شده در رابطه لگاریتم با تعداد ارقام با معنی در عدد اولیه برابر باشد.

$$pH = 9.00 \quad \text{دو رقم معنی‌دار} \\ [H^+] = 1.0 \times 10^{-9} M \quad \text{دو رقم اعشار}$$

لگاریتم‌های مشابهی نیز برای $[OH^-]$ و K_a بیان می‌شود.

$$pOH = -\log[OH^-] \quad pK_a = -\log K_a$$

برای اندازه‌گیری pH یک محلول، اغلب از دستگاه pH سنج استفاده می‌شود. ابزاری الکترونیکی با یک ردیاب که در محلولی با pH مجهول قرار داده می‌شود. ردیاب شامل یک محلول اسیدی است که توسط یک غشاء شیشه‌ای ویژه که عبور انتخابی نسبت به یون‌های H^+ دارد، احاطه شده است. اگر pH محلول مجهول با pH محلول ردیاب متفاوت باشد، به دلیل اختلاف غلظت میان دو محلول، یک پتانسیل الکتریکی ایجاد می‌گردد و بر روی دستگاه ثبت می‌شود.



شکل ۱۰- به کارگیری pH سنج برای اندازه‌گیری pH مواد غذایی

می‌دانید که در دمای 25°C و در آب خالص $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ و از طرفی

داریم:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

با اعمال لگاریتم در دو طرف رابطه بالا:

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

$$\text{p}K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

نتیجه روابط بالا آن است که در دمای 25°C ، گستره pH از صفر تا 14 متغیر است

و مقدار pH نمایانگر غلظت یون هیدرونیوم در محلول می‌باشد. بنابراین اسیدی یا بازی بودن یک محلول را می‌توان با توجه به مقدار pH تعیین کرد. برای دمای 25°C داریم:

محلول		
خنثی	بازی	اسیدی
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{M}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}\text{M}$
$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$	$\text{pH} < 7$

روابط بالا نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون هیدرونیوم، pH کاهش می‌یابد. توجه نمایید که تعریف pH و تمامی محاسبات انجام شده برای غلظت یون های H_3O^+ و OH^- در معرض خطا قرار دارند. زیرا فرض ما رفتار ایده آل محلول‌ها است. در واقع تشکیل جفت یون و دیگر برهمکنش‌های بین مولکولی می‌تواند بر غلظت واقعی گونه‌ها در محلول تأثیرگذار باشد.

غلظت واقعی یا مؤثر یک حل شونده ممکن است با آنچه که ما بر مبنای مقدار آغازی ماده حل شونده انتظار داریم، یکسان نباشد، بنابراین همانند معادله‌های واندروالس برای گازهای غیرایده آل (حقیقی) باید روش‌هایی نیز برای محلول‌های غیرایده آل در نظر گرفته شود. یکی از این راه‌ها جایگزین کردن فعالیت یون به جای غلظت آن است. در واقع در این عمل غلظت مؤثر یون محاسبه می‌گردد.

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

a_{H^+} فعالیت یون هیدرونیوم را نشان می‌دهد. برای هر محلول ایده آل مقدار عددی غلظت هر یون با فعالیت آن برابر است و در محلول‌های حقیقی این دو، تفاوت محسوس دارند. به جز محلول‌های رقیق، pH اندازه‌گیری شده معمولاً با آنچه که از محاسبات فرمولی به دست می‌آید، برابر نیست. زیرا غلظت یون H^+ بر حسب مول بر لیتر



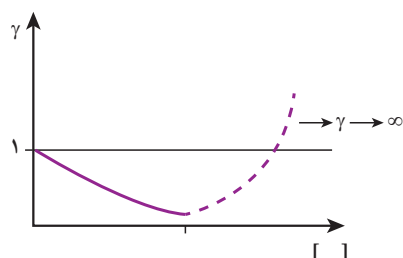
با مقدار فعالیت آن یکسان نیست.

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+]$$

محلول‌های بسیار رقیق همچون محلول‌های ایده‌آل رفتار می‌کنند. بنابراین

$$\gamma_{H^+} = 1 \quad a_{H^+} = [H^+]$$

با افزایش غلظت یون H^+ ، مقدار γ_{H^+} کمتر شده و حاصلضرب آنها عددی ثابت می‌شود. این ویژگی تا $a_{H^+} = 1$ ادامه می‌یابد. به عبارت دیگر قوی‌ترین اسیدها در فعالیت ۱ M دیده می‌شوند و در فعالیت بیش از ۱ M، مقدار ضریب فعالیت یون هیدروژن و هر یون دیگری به دلیل نیروهای دافعه بین ذره‌ای افزایش می‌یابد. نمودار روبه‌رو این ارتباط را نمایش می‌دهد.



۱ M دیده می‌شوند و در فعالیت بیش از ۱ M، مقدار ضریب فعالیت یون هیدروژن و هر یون دیگری به دلیل نیروهای دافعه بین ذره‌ای افزایش می‌یابد. نمودار روبه‌رو این ارتباط را نمایش می‌دهد.

pH یک مقیاس لگاریتم در مبنای ۱۰ است. یک واحد در تغییر pH به معنای یک واحد تغییر در توان ۱۰ است. برای مثال غلظت یون H^+ در محلولی با pH=۳ ده برابر غلظت این یون در محلولی با pH=۴ می‌باشد. در مسایل عددی می‌توان با توجه به روابط میان غلظت گونه‌های موجود در محلول pH آن را به دست آورد.

مثال: pH نمونه‌ای از خون انسان در دمای ۳۵°C برابر ۷/۴۱ می‌باشد.

pOH، $[H^+]$ و $[OH^-]$ را برای این نمونه خون محاسبه کنید.

$$pH + pOH = 14 \quad , \quad pOH = 14 - 7/41 = 6/59$$

با توجه به رابطه‌های $pH = -\log[H^+]$ و $pOH = -\log[OH^-]$ می‌توان نوشت

$$\log[H^+] = -7/41 \quad \log[OH^-] = -6/59$$

برای به دست آوردن $[H^+]$ و $[OH^-]$ باید آنتی لگاریتم دو عدد ۷/۴۱ و ۶/۵۹ را

داشته باشیم.

$$\text{antilog}(-7/41) = 10^{-7/41} = [H^+] = 3/9 \times 10^{-8} M$$

$$\text{antilog}(-6/59) = 10^{-6/59} = [OH^-] = 2/6 \times 10^{-7} M$$

برای برخی اعداد متداول می‌توان غلظت یون‌های هیدروژن و هیدروکسید را

به روش زیر به دست آورد.

مثال: محاسبه غلظت یون هیدرونیوم در محلول‌های با pH=۳/۵ و pH=۴/۱۵

$$pH = 3/5 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3/5} = 10^{-0/5} \times 10^{-4} = 3 \times 10^{-4}$$

$$pH = 4/15 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4/15} = 10^{-0/15} \times 10^{-5} = 7 \times 10^{-5}$$

تعداد ضریب فعالیت (γ)

به عواملی چون غلظت یون در محلول، بار یون و اندازه یون بستگی دارد.

$$\text{antilog}(n) = 10^n$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$\log 2 = 0/3 \rightarrow 2 = 10^{0/3}$$

$$\log 3 = 0/47 \approx 0/5 \rightarrow 3 = 10^{0/47}$$

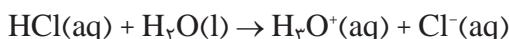
$$\log 5 = 0/7 \rightarrow 5 = 10^{0/7}$$

$$\log 7 = 0/85 \rightarrow 7 = 10^{0/85}$$

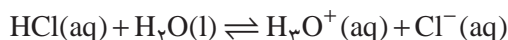
محاسبه pH اسیدهای قوی

دیدید که یونش اسیدهای قوی در آب به ویژه محلول های رقیق کامل است بنابراین انتظار می رود در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ تمام مولکول های این اسید به شکل یون های هیدرونیوم و کلرید حل شوند. آنچه که در محاسبات مربوط به اسید و باز باید در نظر گرفته شود، انتخاب درست گونه هایی است که بیشترین غلظت را در محلول دارند. در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ ، توجه به غلظت سه ذره H_3O^+ ، OH^- و H_2O اهمیت دارد. در محلول های اسیدی، یون H_3O^+ از دو منبع تولید می شود. یکی یونش اسید و دیگری فرایند خود یونش آب.

در محلول اسیدهای قوی $[\text{OH}^-]$ موجود در محلول بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن است.



می دانید که در دمای 25°C و در آب خالص $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/^\circ \times 10^{-7} \text{M}$ می باشد. در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ غلظت تولیدی این یون از واکنش خود یونش آب، حتی از این مقدار نیز کمتر است زیرا طبق اصل لوشاتلیه با انحلال HCl و یونیده شدن آن، تعادل یونش آب به سمت چپ جابه جا می شود. نتیجه کل آنکه می توان از مقدار یون H_3O^+ تولید شده از واکنش خود یونش آب در مقابل مقدار H_3O^+ حاصل از یونش HCl صرف نظر کرد. بنابراین در محلول اسیدهای قوی همچون محلول هیدروکلریک اسید داریم:



$1/^\circ \text{M}$	-	°	°	غلظت آغازی
$-1/^\circ \text{M}$	-	$+1/^\circ \text{M}$	$+1/^\circ \text{M}$	تغییر غلظت
°	-	$1/^\circ \text{M}$	$1/^\circ \text{M}$	غلظت نهایی

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/^\circ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

بررسی غلظت یون هیدرونیوم در محلول اسیدهای قوی نشان می دهد که:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] = \text{M}$$

محاسبه pH اسیدهای ضعیف

گستره زیادی از اسیدها، ضعیف هستند. این اسیدها به میزان کمی در آب یونیده می شوند بنابراین معادله واکنش آنها با آب با توجه به انحلال یونی - مولکولی، تعادلی خواهد بود. انحلال اسید ضعیف HA را می توان با معادله زیر نشان داد.

