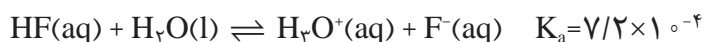


مثال: محاسبه pH محلول HF 10^{-4} و $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $K_a = 7/2 \times 10^{-4}$

با توجه به ثابت یونش اسیدی کوچک برای هیدروفلوئوریک اسید می توان نتیجه گرفت که یونش این اسید به میزان کمی انجام می شود و گونه های اصلی موجود در محلول، HF و H_2O خواهند بود. معادله یونش این دو ماده به صورت زیر است:



مقایسه دو مقدار K_a و K_w نشان می دهد که اگرچه HF یک اسید ضعیف به شمار می رود اما نسبت به آب، اسیدی بسیار قوی تر است. بنابراین یونش مولکول های HF ، منبع اصلی تولید یون هیدرونیوم می باشد و می توان از مقدار جزئی یون های هیدرونیوم تولید شده در خود یونش آب، صرف نظر کرد. در این شرایط معادله یونش HF ، رابطه تعادلی اصلی برای محاسبه pH خواهد بود.



غلظت آغازی	°	°	°	10^{-4} M
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	$10^{-4} - x$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7/2 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{10^{-4} - x}$$

از آنجا که مقدار K_a برای HF کوچک است، مقدار یونیده شدن اسید کم بوده و مقدار x نیز کوچک خواهد بود و می توان تقریب زیر را برای آن به کار برد.

$$10^{-4} - x \approx 10^{-4} \quad 7/2 \times 10^{-4} = x^2 \quad x = \sqrt{7/2} \times 10^{-2}$$

اکنون این پرسش طرح می شود که آیا تقریب $10^{-4} - x = 10^{-4} \text{ M}$ معتبر است؟ اعتبار این تقریب، بستگی به میزان دقتی دارد که ما برای محاسبات اسید و باز و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ در نظر می گیریم. برای مثال مقادیر K_a برای اسیدها در حدود $\pm 5\%$ می باشد. بنابراین به کار بردن همین تقریب برای محاسبه $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نیز معقول به نظر می رسد. حال در مثال بالا با محاسبه درصد یونش می توان اعتبار تقریب به کار رفته را بررسی کرد:

$$\text{درصد یونش} = \frac{(\text{mol.L}^{-1}) \text{ مقدار اسید یونیده شده}}{(\text{mol.L}^{-1}) \text{ غلظت آغازی اسید}} \times 100$$

یا

$$\text{درصد یونش} = \frac{x}{[\text{HA}]_0} \times 100$$

اگر پاسخ درصد یونش کمتر از 5% بود، مقدار x آن قدر کوچک است که می توان

تساوی $[HA]_0 - x = [HA]$ را به کار برد. اعتبار عدد به دست آمده برای محلول $1/0$ MHF به صورت زیر است:

برای اسیدهای ضعیف
که غلظت آغازی اسید
زیاد است، می توان
نوشت:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HA]_0}$$

$$[HF]_0 = 1/0 \text{ mol.L}^{-1} \quad x = 2/7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\frac{2/7 \times 10^{-2}}{1/0} \times 100 = 2.7\% < 5\%$$

پس تقریب به کار رفته در محاسبه، درست می باشد.

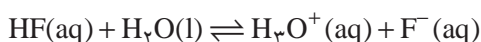
$$x = [H_3O^+] = 2/7 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(2/7 \times 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 1.57$$

باید دقت شود که اگر غلظت اسید حل شده در آب، کم باشد، نمی توان از تقریب

$[HA]_0 - x = [HA]$ استفاده نمود.

مثال: محاسبه pH محلول 0.05 M HF



غلظت آغازی	0.05	-	0	0
تغییر غلظت	-x	-	+x	+x
غلظت تعادلی	0.05-x	-	x	x

$$K_a = 7/2 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.05 - x} \approx \frac{x^2}{0.05}$$

$$x^2 = 0.00035 \times 10^{-4}, \quad x = 6 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = [F^-] = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

با محاسبه درصد یونش، اعتبار تقریب به کار رفته را بررسی می کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HF]_0} \times 100 = \frac{6 \times 10^{-3} \text{ M}}{0.05 \text{ M}} \times 100 = 12\%$$

از آنجا که 12٪ از دقت در نظر گرفته شده یعنی 5٪ بیشتر است پس نمی توان تقریب

مورد نظر را به کار گرفت و باید معادله درجه 2 حل شود.

$$\frac{x^2}{0.05 - x} = 7/2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 - 7/2 \times 10^{-4} x - 3/6 \times 10^{-5} = 0$$

با توجه به رابطه کلی $ax^2 + bx + c = 0$ داریم:

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

$$\begin{cases} x = 5/6 \times 10^{-3} \\ x = -6/4 \times 10^{-3} \end{cases}$$

برای اسیدهای ضعیف
که غلظت آغازی اسیدی
کم است، رابطه $[H_3O^+]$
و K_a به صورت زیر است:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a ([HA]_0 - x)}$$



عدد منفی به دست آمده قابل قبول نمی باشد. پس:

$$x = 5/6 \times 10^{-3} = [H_3O^+] = [F^-]$$

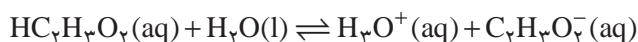
$$[HF] = 0.05 - 5/6 \times 10^{-3} = 0.044 M$$

$$pH = -\log(5/6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

برای هر اسید ضعیف معین، مقدار درصد یونش با رقیق شدن محلول افزایش می یابد. درصد یونش محلول ۰/۱ M استیک اسید به طور معناداری بزرگ تر از محلول یک مولار آن است. محاسبات زیر این ویژگی را به خوبی نشان می دهد.

محاسبه درصد یونش استیک اسید در محلول های ۰/۱ M و ۰/۰۱ M:

از آنجا که این اسید ضعیف است پس گونه های مهم در محلول آن، $HC_2H_3O_2$ و H_2O می باشند و با توجه به آنکه استیک اسید، اسیدی به مراتب قوی تر از آب است، پس تنها معادله مورد بررسی برای محاسبه $[H_3O^+]$ ، معادله یونش استیک اسید در آب می باشد.



غلظت آغازی	۰	۰	-	۱/۰۰
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	۱/۰۰-x

$$K_a = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x^2}{1/00 - x} \approx \frac{x^2}{1/00}$$

$$\Rightarrow x = [H_3O^+] = 4/2 \times 10^{-3} M$$

تقریب به کار رفته معتبر است زیرا:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} \times 100 = \frac{4/2 \times 10^{-3}}{1/00} \times 100 = 0.42\% < 5\%$$

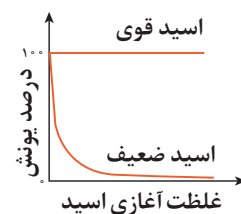
در محلول ۰/۱ M به روشی مشابه خواهیم داشت:

$$K_a = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1} \quad x = [H_3O^+] = 1/3 \times 10^{-3}$$

$$\text{درصد یونش} = \frac{1/3 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = 0.3\%$$

بررسی دقت تقریب

نتایج محاسبه های بالا نشان می دهد که غلظت یون H_3O^+ در محلول رقیق تر (۰/۱ M) کمتر است اما درصد یونش محلول رقیق تر بیشتر می باشد. برای هر اسید ضعیف HA، غلظت یون هیدرونیوم با کاهش غلظت اسید کم می شود اما درصد یونش



شکل ۱۱- وابستگی درصد یونش به غلظت آغازی اسید، در غلظت های بسیار کم همه اسیدها (ضعیف و قوی) به طور کامل یونیده می شوند.

افزایش می‌یابد. برای توضیح بهتر این پدیده، فرض کنید حجم محلول اسید HA با غلظت آغازی $[HA]_0$ را با افزودن آب، ده برابر کنیم. غلظت ذره‌ها در محلول جدید برابر است با:

$$[H_3O^+] = [A^-] = \frac{x}{10} \quad [HA] = \frac{[HA]_0}{10}$$

خارج قسمت واکنش تعادلی عبارت است از:

$$Q = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{x}{10} \times \frac{x}{10}}{\frac{[HA]_0}{10}} = \frac{1}{10} \frac{x^2}{[HA]_0} = \frac{1}{10} K_a$$

از آنجا که $Q < K_a$ است پس تعادل اولیه به سمت راست جابه‌جا می‌شود و میزان

$$K_a = M \cdot \alpha^2$$

یونش افزایش می‌یابد.

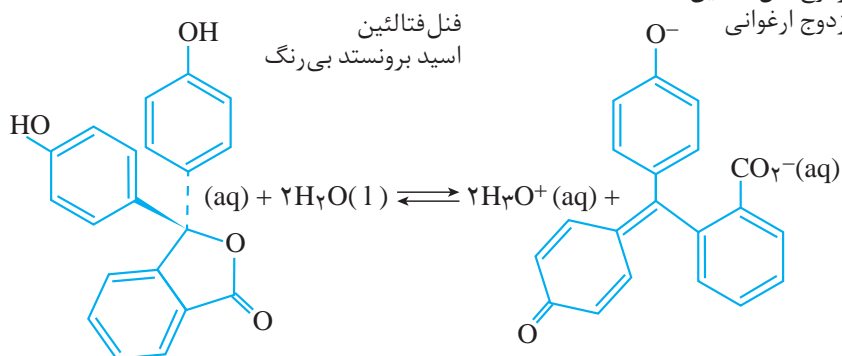


تأثیر غلظت بر درصد یونش و $[H^+]$ در محلول یک اسید ضعیف

شناساگرها

شناساگرهای اسید و باز، مولکول‌های آلی با خصلت اسیدی یا بازی هستند که اغلب رنگی متفاوت با رنگ باز مزدوج یا اسید مزدوج خود دارند. بنابراین رنگ آنها در محلول اسیدی و بازی یکسان نیست.

شناساگر اسیدی یک پروتون‌دار، HIn را در نظر بگیرید. کارایی این شناساگر در صورتی مؤثر است که رنگ گونهٔ مولکولی (HIn) با رنگ باز مزدوج (In^-) متفاوت باشد.



با ورود این شناساگر به محلول اسیدی، طبق اصل لوشاتلیه، تعادل بالا به سمت چپ جابه‌جا می‌شود و رنگ غالب شناساگر به رنگ شکل یونیده نشدهٔ آن تغییر می‌کند. در محیط بازی تعادل در جهت راست جابه‌جا می‌شود و رنگ محلول وابسته به رنگ باز مزدوج خواهد بود. در برآوردی کلی می‌توان نسبت‌های غلظتی زیر را برای پیشگویی رنگ شناساگر به کار گرفت:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \text{ رنگ اسیدی غالب است}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0.1 \text{ رنگ بازی غالب است}$$



شکل ۱۲- رنگ شناساگر عمومی در محلول‌هایی از $pH=12$ ، $pH=1$



جدول ۱۰- چند شناساگر مهم و گستره تغییر رنگ آنها (در قدرت یونی ۰/۱)

نام شناساگر	گستره تغییر pH	pK _a	تغییر رنگ	نوع شناساگر
آبی تیمول	۱/۲-۲/۸	۱/۶۵	زرد - قرمز	اسیدی
	۸/۰-۹/۶	۸/۹۶	آبی - زرد	
آبی متیل	۲/۹-۴/۰		زرد - قرمز	بازی
نارنجی متیل	۳/۱-۴/۴	۳/۴۶	نارنجی - قرمز	بازی
سبز بروموکروزول	۳/۸-۵/۴	۴/۶۶	آبی - زرد	اسیدی
قرمز متیل	۴/۲-۶/۳	۵/۰۰	زرد - قرمز	بازی
ارغوانی بروموکروزول	۵/۲-۴/۶	۶/۱۲	ارغوانی - زرد	اسیدی
آبی بروموتیمول	۶/۲-۷/۶	۷/۱۰	آبی - زرد	اسیدی
قرمز فنول	۶/۸-۸/۴	۷/۸۱	قرمز - زرد	
ارغوانی کروزل	۷/۶-۹/۲		ارغوانی - زرد	اسیدی
فنول فتالین	۸/۳-۱۰/۰		ارغوانی - بی رنگ	اسیدی
تیمول فتالین	۹/۳-۱۰/۵		آبی - بی رنگ	اسیدی
زرد آلزارین	۱۰-۱۲		زرد - بی رنگ	بازی

در بین دو محدوده، رنگ شناساگر مخلوطی از شکل مولکولی و بازی خواهد بود. معمولاً برای هر شناساگر یک گستره مقداری از pH وجود دارد که نقطه پایانی واکنش های خنثی شدن و یا اکسایش - کاهش در این گستره قرار می گیرد (جدول ۱۰).



از آنجا که اغلب شناساگرها، اسیدها و بازهای ضعیف هستند، با استفاده از ثابت یونش اسیدی آنها می توان نقطه پایانی واکنش (آغاز تغییر رنگ شناساگر) را تعیین کرد. برای مثال بروموتیمول شناساگری با $K_a = 1/0 \times 10^{-7}$ می باشد. این شناساگر در شکل مولکولی به رنگ زرد و در حالت یونیده شده (In^-) به رنگ آبی دیده می شود. چنانچه چند قطره از این شناساگر را به محلول یک اسید قوی بیفزاییم و آن را با محلول سدیم هیدروکسید خنثی کنیم. می توان به روش زیر pH ی که اولین تغییر رنگ در این شناساگر دیده می شود را محاسبه کرد:

$$K_a = 1/0 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

فرض می کنیم زمانی تغییر رنگ مشاهده می شود که $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 10$ باشد.

$$K_a = 1/0 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+](10)}{(10)} \quad (10)$$

$$[\text{H}^+] = 1/0 \times 10^{-6}, \quad \text{pH} = 6/00$$

محدوده ای از pH که در آن یک شناساگر تغییر رنگ می دهد. در اثر دما، قدرت یونی محلول و حضور حلال های آلی و ذره های کلوئیدی تغییر می کند. به ویژه دو عامل آخر می تواند موجب جابه جایی گستره تغییر رنگ شناساگر به اندازه یک واحد یا بیشتر شود.

بنابراین اولین لحظه تغییر رنگ در $pH=6$ دیده می‌شود. همچنین از معادله هندرسون - هاسل نیز می‌توان برای نقطه pH تغییر رنگ شناساگرها کمک گرفت. برای شناساگر فرضی HIn داریم:

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1 \quad \text{و با فرض غالب بودن اسید:}$$

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{1}{1}\right) \quad , \quad pH = pK_a + 1$$

و اگر فرض تغییر رنگ در شکل بازی شناساگر در نظر گرفته شود:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{1}$$

$$pH = pK_a - \log 1 \quad , \quad pH = pK_a - 1$$

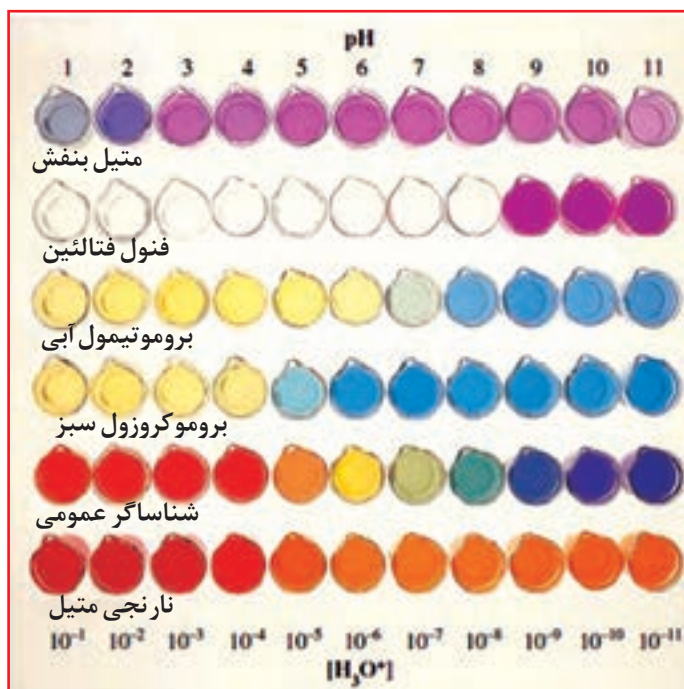
به طور کلی گستره تقریبی تغییر رنگ یک شناساگر به صورت زیر است:

$$pH \text{ گستره} = pK_a \pm 1$$

بروموتیمول با $pK_a = 7$ اغلب زمانی به طور کامل تغییر رنگ مشاهده می‌شود که pH محلولی که در آن حل شده است از ۶ به ۸ تغییر کند. شکل (۱۳) گستره تغییر رنگ برخی شناساگرها را نشان می‌دهد.

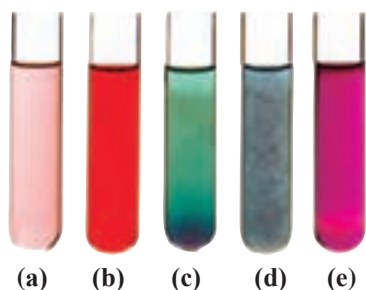


سه رنگ بروموتیمول



شکل ۱۳- گستره تغییر رنگ برخی شناساگرها

ترکیب‌های آلی موجود در برگ‌ها و گل‌ها نیز با تغییر pH محیط تغییر رنگ می‌دهند. گلبرگ گل رز و عصاره کلم قرمز از این جمله‌اند. گل رز یک شناساگر طبیعی است. رنگدانه موجود در گلبرگ‌های این گل را می‌توان با اتانول استخراج کرد. تصویر زیر تغییر رنگ عصاره گل رز سرخ را با افزودن محلول‌های متفاوت نشان می‌دهد.



- a - رنگ طبیعی عصاره گل رز سرخ
b - پس از افزودن یک قطره ۶M HCl، رنگ محلول به سرخ روشن تغییر می‌کند.
c - افزودن دو قطره محلول ۶M NH_3 به رنگ سبز تغییر می‌کند.
d - افزودن یک قطره از هر دو محلول HCl و NH_3 و تولید محلول بافر به رنگ آبی در می‌آید.
e - افزودن چند میلی گرم $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ به رنگ ارغوانی پررنگ دیده می‌شود.

از دیگر شناساگرهای طبیعی، عصاره برگ کلم قرمز است. تغییر رنگ این شناساگر در محلول‌های با pH گوناگون در (شکل ۱۴) نمایش داده شده است.

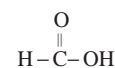


شکل ۱۴ - تغییر رنگ عصاره کلم قرمز از رنگ قرمز در محیط اسیدی تا رنگ زرد در محلول‌های بازی

کربوکسیلیک اسیدها

کربوکسیلیک اسیدها حضور پررنگ در فراورده‌های غذایی و صنعتی دارند. یکی از مهم‌ترین اسیدهای آلی زنجیری، استیک اسید است. محلول ۵٪ آن در آشپزی و در تهیه مواد خوراکی همچون ترشی، سس گوجه‌فرنگی و چاشنی سالاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. استیک اسید همچنین ماده‌ای صنعتی است. از این ماده به عنوان حلال و کاتالیزگر برای گستره وسیعی از واکنش‌ها استفاده می‌شود.

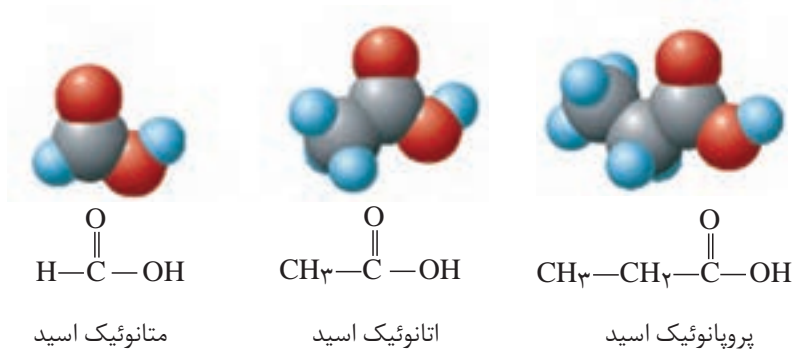
کربوکسیلیک اسید، ترکیبی آلی است که دارای گروه عاملی کربوکسیل ($-\text{COOH}$) می‌باشد. ساختار کلی کربوکسیلیک اسیدهای زنجیری و آروماتیک به صورت $\text{R}-\text{COOH}$



از متانوئیک اسید به عنوان جرم‌گیر استفاده می‌شود، این اسید با کلسیم کربنات واکنش می‌دهد.

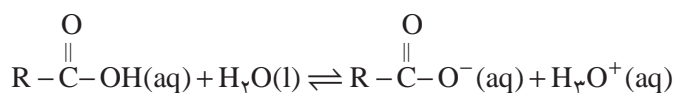
و Ar-COOH است. کربوکسیلیک اسید حلقوی وجود ندارد (قرار گرفتن گروه کربوکسیل در حلقه با پنج پیوندی شدن کربن آن همراه است).

آدیپیک اسید در تهیه نایلون کاربرد دارد.



این مواد در محلول آبی نقش اسید لوری - برونستد دارند و تولید H_3O^+ می کنند.

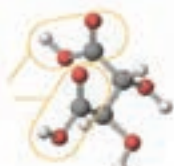
ایزومرهای فتالیک اسید در ساخت پلی استرها به کار می روند.



کربوکسیلیک اسیدها همانند اسیدهای معدنی، ممکن است یک پروتون دار یا چند پروتون دار باشند. جدول (۱۱) نام شیمیایی و نام متداول چند دی کربوکسیلیک اسید را نشان می دهد.

جدول ۱۱

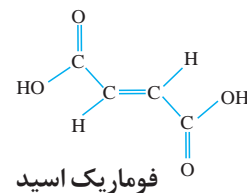
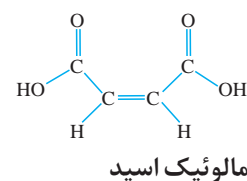
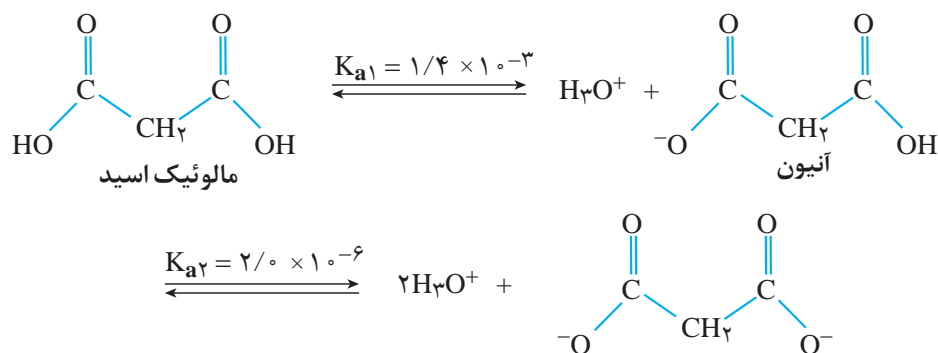
فرمول شیمیایی	نام متداول	نام آیوپاک
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	اگزالیک	اتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	مالونیک	پروپان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	ساکسنیک	بوتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	گلو تاریک	پنتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	آدیپیک	هگزان دی اوئیک اسید
$\text{cis-HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	پایملیک	مالئیک سیس - ۲- بوتان دی اوئیک اسید
$\text{trans-HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	فوماریک	ترانس - ۲- بوتن دی اوئیک اسید
$1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	فتالیک	بنزن - ۱ و ۲- دی کربوکسیلیک اسید
$1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	ایزوفتالیک	بنزن - ۱ و ۳- دی کربوکسیلیک اسید
$1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	ترفتالیک	بنزن - ۱ و ۴- دی کربوکسیلیک اسید



شکل ۱۵- تارتاریک اسید، یک اسید دو پروتون دار است. این اسید و نمک پتاسیم آن در انگور و دیگر میوه ها یافت می شود.



دی کربوکسیلیک اسیدها، طی دو مرحله در آب یونش می‌یابند و برای هر مرحله، ثابت یونش ویژه‌ای دارند.



ساختار دو دی‌کربوکسیلیک اسید سیر نشده

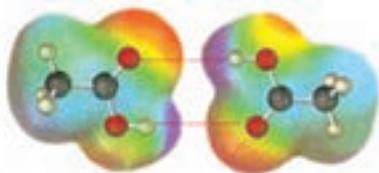
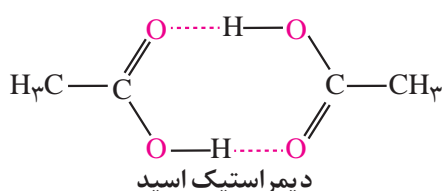
کربوکسیلیک اسیدها با زنجیر هیدروکربنی بلند، اسید چرب نامیده می‌شوند که ماده اصلی سازنده تمام سلول‌ها هستند. اسیدهای چرب حیوانی دارای زنجیر کربنی سیر شده هستند در حالی که بسیاری از اسیدهای چرب گیاهی سیر نشده هستند. اکتادکانوئیک اسید (استئاریک اسید) در چربی حیوانی یافت می‌شود و در ساخت شمع و صابون کاربرد دارد (شکل زیر).



نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها: نقطه جوش این مواد به طور قابل توجهی از الکل‌ها، کتون‌ها و آلدهیدهایی با جرم مولی مشابه، بالاتر است.

CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
bp=118°C	bp=97°C	bp=49°C

بالا بودن نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها نتیجه تشکیل دimer با پیوند هیدروژنی پایدار می‌باشد. این دimer یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌کند که جرم مولی را برای بخار تقریباً دو برابر می‌سازد (شکل ۱۶).



شکل ۱۶- تشکیل دimer در کربوکسیلیک اسیدها به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی

نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها با افزایش تعداد کربن در مولکول این مواد، افزایش می‌یابد.

نقطه ذوب

کربوکسیلیک اسیدهایی با بیش از ۱۸ اتم کربن اغلب جامد هستند مگر اینکه سیر نشده باشند. حضور پیوند دوگانه (به‌ویژه با ساختار سیس) در طول زنجیر کربنی

طویل، مانع از تشکیل شبکه بلور پایدار می‌گردد و نتیجه آن، نقطه ذوب کمتر خواهد بود. برای مثال استئاریک اسید و لینولئیک اسید (سیس، سیس-۹ و ۱۲ اکتادی کادیوئیک اسید) هر دو دارای ۱۸ اتم کربن هستند اما دمای ذوب این دو به ترتیب 7°C و -5°C می‌باشد.



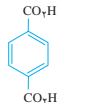
نقطه ذوب و جوش تعدادی از کربوکسیلیک اسیدهای یک پروتون دار در جدول (۱۲) آمده است.

جدول ۱۲- نام و خواص فیزیکی برخی اسیدهای آلی

نام آیوپاک	نام متداول	فرمول شیمیایی	mp ($^{\circ}\text{C}$)	bp ($^{\circ}\text{C}$)	انحلال پذیری (g/100 g H ₂ O)
متانوئیک	فرمیک	HCOOH	۸	۱۰۱	(miscible)
اتانوئیک	استیک	CH ₃ COOH	۱۷	۱۱۸	∞
پروپانوئیک	پروپیونیک	CH ₃ CH ₂ COOH		۱۴۱	∞
۲- پروپنوئیک	اکریلیک	H ₂ C=CH-COOH	۱۴	۱۴۱	∞
بوتانوئیک	بوتیریک	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-۶	۱۶۳	∞
۲- متیل پروپانوئیک	ایزوبوتیریک	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-۴۶	۱۵۵	۲۳/۰
ترانس- ۲- بوتنوئیک	کروتونیک	CH ₃ -CH=CH-COOH	۷۱	۱۸۵	۸/۶
پنتانوئیک	والریک	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-۳۴	۱۸۶	۳/۷
۳- متیل بوتانوئیک	ایزوالریک	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-۲۹	۱۷۷	۵/۰
۲ و ۲- دی متیل پروپانوئیک	پیوالیک	(CH ₃) ₂ C-COOH	۳۵	۱۶۴	۲/۵
هگزانوئیک	کاپروئیک	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	-۴	۲۰۶	۱/۰
اکتانوئیک	کاپرولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	۱۶	۲۴۰	۰/۷
دکانوئیک	کاپریک	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	۳۱	۲۶۹	۰/۲
دی دکانوئیک	لوریک	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	۴۴		i
تترا دکانوئیک	مریستیک	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	۵۴		i
هگزادکانوئیک	پالمیتیک	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	۶۳		i
اکتا دکانوئیک	استئاریک	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	۷۲		i
سیس- ۹- اکتادکانوئیک	اولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	۱۶		i
سیس، سیس- ۹، ۱۲- اکتادکانوئیک	لینولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-۵		i
سیکلو هگزان کربوکسیلیک	c-C ₆ H ₁₁ COO	۳۱	۲۳۳	۰/۲
بنزوئیک	بنزوئیک	C ₆ H ₅ COOH	۱۲۲	۲۴۹	۰/۳
۲- متیل بنزوئیک	اورتوئیک	o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۰۶	۲۵۹	۰/۱
۳- متیل بنزوئیک	متا بنزوئیک	m-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۱۲	۲۶۳	۰/۱
۴- متیل بنزوئیک	پارا بنزوئیک	p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۸۰	۲۷۵	۰/۰۳

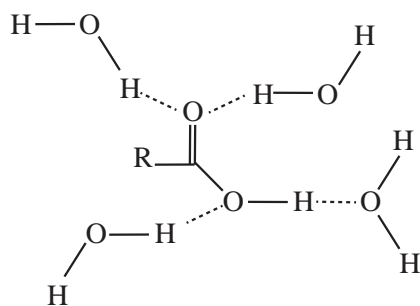
نقطه ذوب دی کربوکسیلیک اسیدها به نسبت بالاتر است. به دلیل وجود دو گروه کربوکسیل در هر مولکول، نیروهای پیوند هیدروژنی قوی تری تشکیل می شود و دمای بیشتری برای سست کردن این پیوندهای هیدروژنی در شبکه بلور و ذوب آن لازم است (جدول ۱۳).

جدول ۱۳- نام و ساختار برخی اسیدهای آلی دو عاملی

ساختار	نام متداول	mp (°C)
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	اکسالیک اسید	۱۸۹
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	مالونیک اسید	۱۳۶
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	ساکسینیک اسید	۱۸۷
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	گلوئاریک اسید	۹۸
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	آدپیک اسید	۱۵۳
$\text{cis-HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}$	مالئیک اسید	۱۳۱
$\text{trans-HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}$	فوماریک اسید	۲۸۷
	فتالیک	۲۰۶-۲۰۸
	ایزوفتالیک اسید	۳۴۵-۳۴۸
	ترفتالیک اسید	

انحلال پذیری

به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول های اسید و آب، اسیدهایی با جرم مولی کمتر (تا چهار اتم کربن) در آب به خوبی حل می شوند. با افزایش تعداد کربن، انحلال پذیری در آب نیز کاهش می یابد.



شکل ۱۷

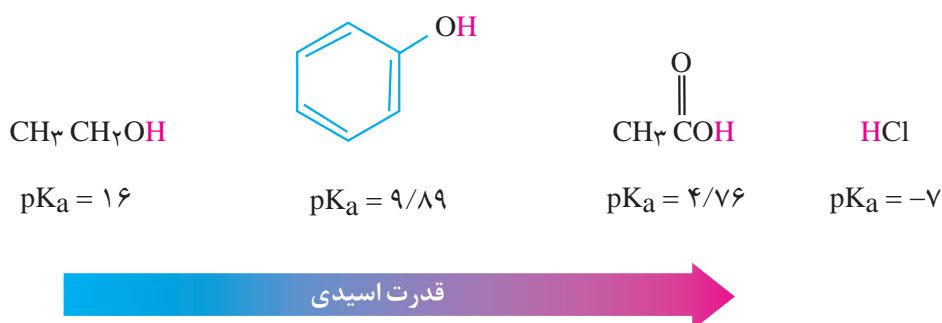
کربوکسیلیک اسیدها در الکل به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی، به خوبی حل می شوند. از آنجا که میزان قطبیت الکل ها از آب کمتر است، انحلال پذیری اسیدهایی با زنجیر کربنی بلندتر در الکل نسبت به آب بیشتر است، کربوکسیلیک اسیدها در حلال هایی با قطبیت کمتر همچون کلروفرم، اتر و بنزن محلولند زیرا

اسیدهای آلی در این حلال ها به شکل دimer وجود دارند. درواقع پیوندهای هیدروژنی دimer حلقه ای هنگام حل شدن در یک حلال ناقطبی، گسسته نمی شود. شکل (۱۷)

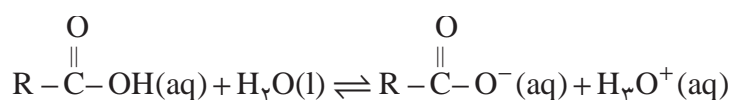
قدرت اسیدی

همان طور که گفته شد، حل شدن کربوکسیلیک اسیدها در آب همراه با افزایش غلظت یون هیدرونیوم می باشد. این اسیدها برخلاف اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید، اغلب اسیدهایی ضعیف هستند اما قدرت اسیدی آنها از فنول و الکل ها بیشتر است.

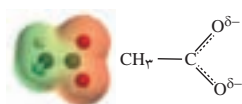
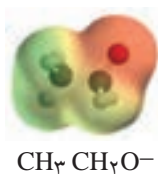
در محلول یک اسید آلی با غلظت معین، بیش از ۹۹٪ مولکول های اسید (یونیده نشده) در محلول وجود دارند. هرچند این اسیدها با یک باز قوی به طور کامل واکنش داده و نمک و آب تولید می کنند.



وجود خصلت اسیدی در کربوکسیلیک اسیدها را می توان با توجه به تأثیر گروه کربونیل و اثر آن در پایداری یون کربوکسیلات حاصل توضیح داد.



$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

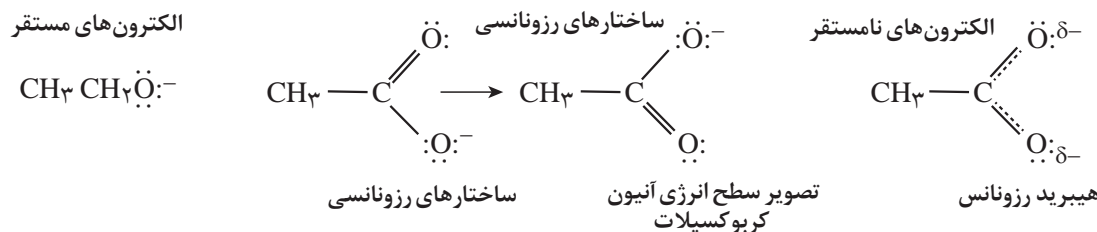


نقشه های پتانسیلی، چگالی الکترون را روی اتم های اکسیژن در یون کربوکسیلات (ناحیه نارنجی) و آنیون اتواکسید (ناحیه قرمز) نشان می دهد.

با از دست دادن پروتون امکان تشکیل رزونانس و توزیع چگالی بار منفی روی گروه کربونیل در آنیون کربوکسیلات فراهم می گردد. این امر به پایداری باز مزدوج حاصل کمک می کند. هر عاملی که این پایداری را افزایش دهد موجب پیشرفت تعادل در مسیر رفت شده و قدرت اسیدی را زیاد می کند.

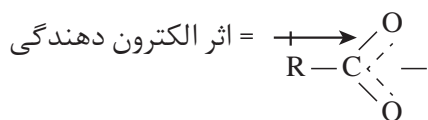
همین اثر باعث افزایش قدرت اسیدی اسیدهای آلی نسبت به الکل ها می گردد. در واقع باز مزدوج کربوکسیلات به دو دلیل نسبت به باز مزدوج یک الکل، پایدارتر است. نخست وجود گروه کربونیل در اسیدهای آلی است. اثر القایی اکسیژن گروه کربونیل (اثر الکترون کشندگی) موجب کاهش چگالی ابرالکترونی روی آنیون می شود. از طرفی عدم تمرکز ابرالکترونی روی آنیون، این پایداری را بیشتر می کند. در شکل رزونانسی، الکترون ها به یک اتم اکسیژن تعلق ندارند و محدود به یک پیوند خاص میان دو اتم

نیستند. در شکل هیبرید رزونانس، بار منفی به طور یکسان میان دو اتم اکسیژن توزیع می شود به طوری که آنتالپی و طول هر دو پیوند C-O در آنیون کربوکسیلات یکسان است. برخلاف آنیون کربوکسیلات، بار منفی در باز مزدوج یک الکل (RO⁻) تنها روی یک اتم اکسیژن متمرکز است.



عوامل مؤثر بر قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها

۱- طول زنجیر کربنی: تفاوت در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها به اختلاف در میزان پایداری آنیون کربوکسیلات آنها باز می گردد. گروه های آلکیل متصل به عامل اسیدی، دارای اثر القایی مثبت هستند. به عبارت دیگر چگالی ابرالکترونی را اندکی بر روی گروه مجاور خود افزایش می دهند. هر چه طول زنجیر کربنی در اسیدهای آلی بلندتر باشد، این اثر قوی تر و پایداری باز مزدوج (آنیون کربوکسیلات) کمتر خواهد بود. این ویژگی، تعادل یونش اسید در آب را به سمت چپ جابه جا می کند. معنای این جابه جایی، کاهش قدرت اسیدی است.



جدول ۱۴ قدرت اسیدی گروهی از کربوکسیلیک اسیدها را نشان می دهد.

جدول ۱۴- مقادیر K_a و pK_a برای برخی کربوکسیلیک اسیدها

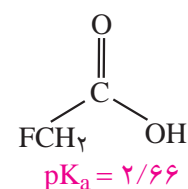
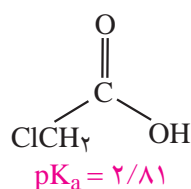
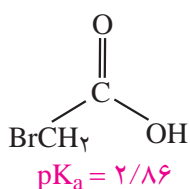
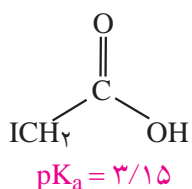
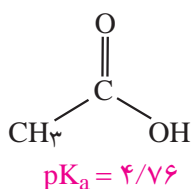
فرمول شیمیایی	نام	K _a (at ۲۵°C)	مقادیر
HCOOH	متانوئیک اسید	۱/۷۷ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۷۵
CH ₂ COOH	اتانوئیک اسید	۱/۷۶ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۷۴
CH ₃ CH ₂ COOH	پروپانوئیک اسید	۱/۳۴ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۷
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	بوتانوئیک اسید	۱/۵۴ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۲
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	پنتانوئیک اسید	۱/۵۲ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۱
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	هگزانوئیک اسید	۱/۳۱ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۸
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	اکتانوئیک اسید	۱/۲۸ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۹
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	دکانوئیک اسید	۱/۴۳ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۴
C ₆ H ₅ COOH	بنزوئیک اسید	۶/۴۶ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۱۹
p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	پاراتولوئیک اسید	۴/۳۳ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۳۶
p-ClC ₆ H ₄ COOH	پاراکلروبنزوئیک اسید	۱/۰۴ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۹۸
p-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	پارانیتروبنزوئیک اسید	۳/۹۳ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۴۱

تأثیر زنجیر کربنی بر قدرت اسیدی را می‌توان در دی کربوکسیلیک‌ها نیز مشاهده کرد. مقایسه pK_a چهار اسید در جدول ۱۵ نشان می‌دهد که افزایش تعداد کربن در زنجیر اصلی اسید، قدرت نسبی این اسیدها را نیز کاهش می‌دهد.

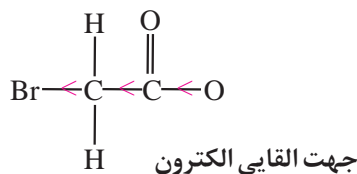
جدول ۱۵- مقایسه قدرت اسیدی چند اسید دو عاملی

اسید دو عاملی	pK_{a1}	pK_{a2}
 اگزالیک اسید	۱/۱۹	۴/۲۱
 مالوئیک اسید	۱/۱۹	۵/۷
 سوکسینیک اسید	۴/۲	۵/۶
 گلوئاریک اسید	۴/۴	۵/۴

۲- جایگزینی اتم هالوژن در ساختار اسید: همه کربوکسیلیک اسیدهای زیر، دارای یک پروتون اسیدی و تعداد اتم‌های کربن یکسان هستند اما قدرت اسیدی آنها متفاوت است.



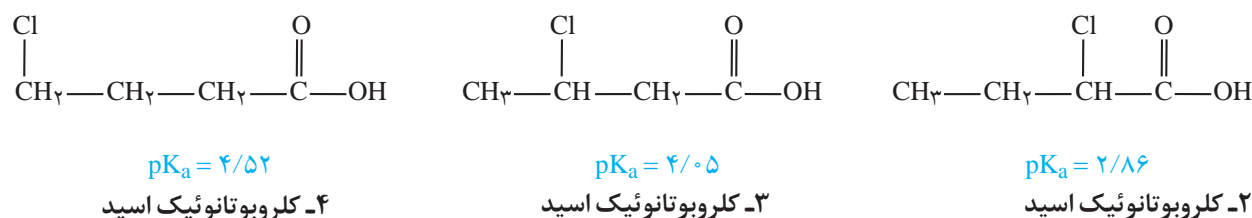
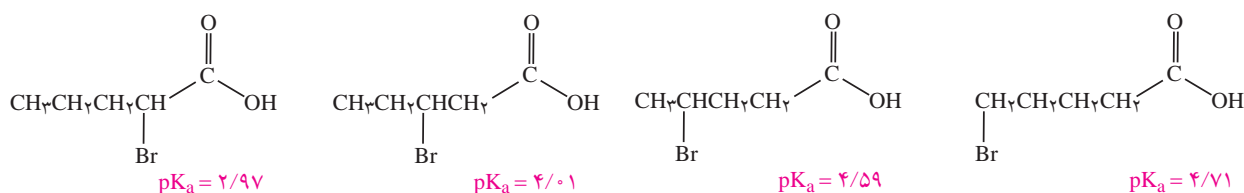
مقدار pK_a نشان می‌دهد که جایگزینی اتم هالوژن به جای گروه CH_3 در استیک اسید، روی قدرت اسیدی آن تأثیر می‌گذارد. هالوژن‌ها، اتم‌هایی الکترون‌گاتیوتر از هیدروژن و کربن هستند از این‌رو جاذبه و کشش آنها بر روی الکترون‌های پیوندی زیاد است. در واقع هالوژن‌ها دارای اثر القایی منفی می‌باشند این اثر، باعث پایداری باز مزدوج می‌شود زیرا چگالی الکترون را روی اتم اکسیژن کاهش می‌دهد. افزایش پایداری باز مزدوج به معنای افزایش قدرت اسیدی اسید می‌باشد.



هرچه الکترون‌گاتیوی هالوژن و در نتیجه اثر القایی آن بیشتر باشد، قدرت اسیدی به دلیل افزایش پایداری باز مزدوج، بیشتر می‌شود.



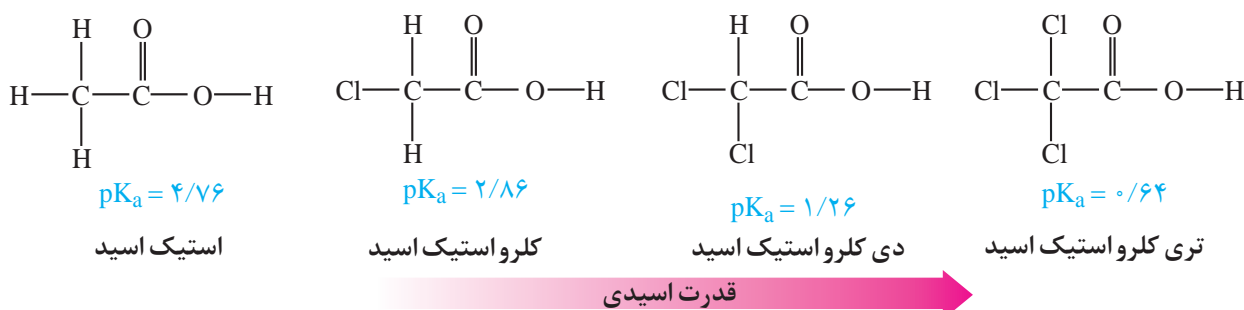
از سوی دیگر موقعیت اتم هالوژن جایگزین شده (فاصله آن) نسبت به گروه کربوکسیل نیز می تواند بر قدرت اسیدی تأثیرگذار باشد.



وجود اتم هالوژن متصل به کربن آلفا بیشترین اثر را بر قدرت اسیدی دارد. هرچه فاصله هالوژن از گروه کربوکسیل بیشتر باشد، اثر القایی آن کمتر و قدرت اسیدی نیز کمتر است.

به کربن متصل به گروه عامل کربوکسیل، کربن آلفا گفته می شود.

افزایش تعداد اتم های هالوژن، قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها را افزایش می دهد. این ویژگی با افزایش اثر القایی و کاهش چگالی الکترون بر روی اتم های اکسیژن باز مزدوج و افزایش پایداری آنها همراه است.



جدول ۱۶- تأثیر گروه های مختلف بر قدرت اسیدی را نشان می دهد.

جدول ۱۶- اسیدهای آلی و اثر گروه‌های مختلف بر قدرت اسیدی

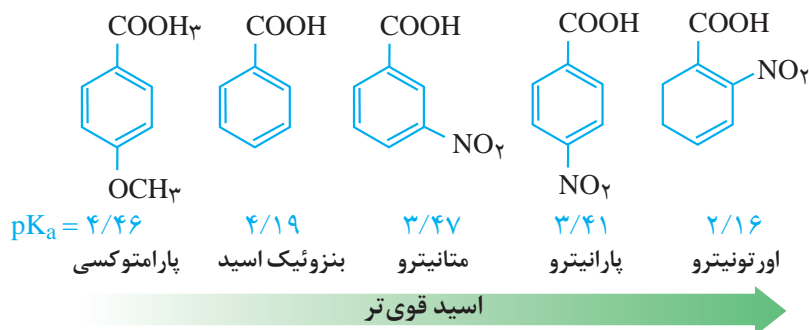
فرمول شیمیایی	K_a	pK_a
F_3CCOOH	$5/9 \times 10^{-1}$	۰/۲۳
Cl_3CCOOH	$2/3 \times 10^{-1}$	۰/۶۴
$Cl_2CHCOOH$	$5/5 \times 10^{-2}$	۱/۲۶
O_2N-CH_2COOH	$2/1 \times 10^{-2}$	۱/۶۸
$NCCH_2COOH$	$3/4 \times 10^{-3}$	۲/۴۶
FCH_2COOH	$2/6 \times 10^{-3}$	۲/۵۹
$ClCH_2COOH$	$1/4 \times 10^{-3}$	۲/۸۶
$CH_2CH_2CHClCOOH$	$1/4 \times 10^{-3}$	۲/۸۶
$BrCH_2COOH$	$1/3 \times 10^{-3}$	۲/۹۰
ICH_2COOH	$6/7 \times 10^{-4}$	۳/۱۸
$HC \equiv CCH_2COOH$	$4/8 \times 10^{-4}$	۳/۳۲
CH_2OCH_2COOH	$2/9 \times 10^{-4}$	۳/۵۴
$HOCH_2COOH$	$1/5 \times 10^{-4}$	۳/۸۳
$CH_2CHClCH_2COOH$	$8/9 \times 10^{-5}$	۴/۰۵
$C_6H_5CH_2COOH$	$4/9 \times 10^{-5}$	۴/۳۱
$CH_2 \equiv CHCH_2COOH$	$4/5 \times 10^{-5}$	۴/۳۵
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	$3/0 \times 10^{-5}$	۴/۵۲
CH_3COOH	$1/8 \times 10^{-5}$	۴/۷۴
$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1/5 \times 10^{-5}$	۴/۸۲
CH_3CH_2COOH	$1/3 \times 10^{-5}$	۴/۸۷

↑ قدرت اسیدی

کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک اغلب قدرت اسیدی بیشتری نسبت به نوع آلیفاتیک دارند زیرا حلقه بنزنی، گروهی الکترون گیرنده محسوب می‌شود، پس قدرت اسیدی بنزوئیک اسید از استیک اسید بیشتر است.

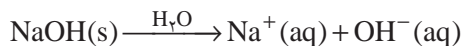


قدرت اسیدی بنزوئیک اسید با وجود گروه‌های الکترون کشنده همچون $-NO_2$ و هالوژن‌ها افزایش می‌یابد. در مقابل، قرار گرفتن گروه‌های الکترون دهنده‌ای چون $-OCH_3$ ، $-CH_3$ ، $-OH$ ، $-NH_2$ از قدرت اسیدی آن می‌کاهد. این اثر در موقعیت اورتو و پارا بیشتر مشاهده می‌شود.



بازهای قوی و ضعیف و محاسبه pH

دیدید که بر طبق نظریه آرنیوس، یک باز ماده‌ای است که در محلول آبی یون هیدروکسید تولید می‌کند. بازهایی مانند سدیم هیدروکسید به خوبی تعریف آرنیوس از باز را دارا هستند.



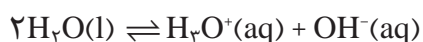
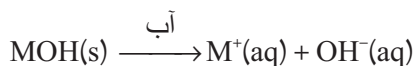
برخی بازها همچون سدیم هیدروکسید به طور کامل در آب تفکیک می‌شوند و در محلول آبی آنها هیچ گونه حل شده‌ای به صورت NaOH وجود ندارد. به این مواد، باز قوی گفته می‌شود. جدول زیر فهرستی از بازهای قوی را نشان می‌دهد.

گروه ۱	گروه ۲
LiOH	Ca(OH) _۲
NaOH	Ba(OH) _۲
KOH	Sr(OH) _۲
RbOH	
CsOH	

در هیدروکسیدهای گروه ۱ تنها از NaOH و KOH به عنوان واکنش گرهای اصلی در آزمایشگاه استفاده می‌شود زیرا دیگر هیدروکسیدهای این گروه گران قیمت هستند. انحلال پذیری هیدروکسیدهای فلزهای قلیایی خاکی کامل نیست ($K_{sp} = 2 \times 10^{-2}$)، Mg(OH)_2 تنها زمانی استفاده می‌شوند که عامل انحلال پذیری اهمیت چندانی نداشته باشد.

البته انحلال پذیری کم این بازها یک مزیت نیز است. برای مثال بسیاری از آنتی اسیدها، سوسپانسیون‌های هیدروکسیدهای فلزی همچون آلومینیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید می‌باشند. انحلال پذیری کم این ترکیب‌ها مانع از تولید مقدار زیاد OH^- می‌گردد اگرچه این سوسپانسیون‌ها مقدار OH^- کافی و لازم برای واکنش با اسید معده را فراهم می‌سازد. غلظت بالای این یون می‌تواند به بافت‌های دهان، مری و معده آسیب برساند.

درصد یونش بازهای قوی همانند اسیدهای قوی به ویژه در محلول‌های رقیق و بسیار رقیق ۱۰٪ می‌باشد و تفکیک یونی این بازها در آب کامل است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که غلظت یون هیدروکسید حاصل از تفکیک یونی باز با غلظت آغازی باز حل شده برابر خواهد بود. همچنین در فرایند خود یونش آب نیز مقداری یون هیدروکسید تولید می‌شود. باز قوی و یک عاملی MOH را در نظر بگیرید.



کلسیم هیدروکسید به طور گسترده در صنعت به دلیل فراوانی و ارزانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از کاربردهای این ماده در نرم کردن آب و حذف یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} می‌باشد که مانع از عمل پاک کننده‌ها می‌شوند.

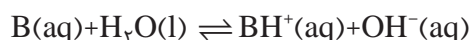
اگر غلظت مولی باز قوی حل شده را M در نظر بگیریم، برای بازهای قوی یک عاملی، $[\text{OH}^-] = M$ و در بازهای قوی دو عاملی همچون باریم هیدروکسید $[\text{OH}^-] = 2M$ خواهد بود.

مقدار یون هیدروکسید تولید شده از انحلال باز بسیار بیشتر از مقداری است که در خود یونش آب تولید می گردد. همچنین طبق اصل لوشاتلیه با انحلال باز و افزایش غلظت یون OH^- ، تعادل یونش آب به چپ جابه جا می شود.

بنابراین منبع اصلی تولید یون هیدروکسید، انحلال باز می باشد. برای مثال در محلول $5 \times 10^{-2} \text{M}$ سدیم هیدروکسید داریم:

$$[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-2}} \\ \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-13} \text{mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad \text{pH} = 12.7$$

مواد بسیاری وجود دارند که در اثر انحلال در آب، غلظت یون هیدروکسید را افزایش می دهند اما درصد یونش آنها کمتر از 10^{-2} می باشد. این مواد باز ضعیف نامیده می شوند. سامانه تعادلی زیر انحلال باز ضعیف B را در آب نشان می دهد.



رابطه ثابت تعادل برای سامانه بالا به صورت زیر است:

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

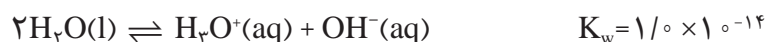
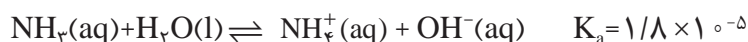
با ادغام دو عدد ثابت $[\text{H}_2\text{O}]$ و K_C ، ثابت جدیدی به نام ثابت یونش بازی حاصل می شود.

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

با وجود نام ثابت یونش بازی، اما هیچ مولکول بازی در این فرایند همچنان که از معادله واکنش پیداست، یونیده نشده است. روش مورد استفاده برای یافتن pH محلول یک باز مولکولی ضعیف، مشابه روشی است که در مورد اسیدها به کار گرفته می شود.

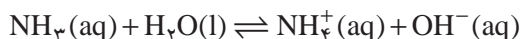
$$\text{مثال: محاسبه pH محلول } \text{NH}_3 \text{ } 0.05 \text{ mol.L}^{-1} \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

ثابت یونش بازی کوچک آمونیاک، بیانگر ضعیف بودن این باز است. بنابراین اغلب مولکول های آمونیاک حل شده در آب به شکل مولکولی (NH_3) باقی می مانند. از این رو گونه های اصلی در محلول، H_2O و NH_3 خواهند بود.



از آنجا که $K_b \gg K_w$ است. تعادل اصلی در محاسبه pH، تعادل نخست می باشد.





غلظت آغازی	°	°	-	۱۵/°
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	۱۵/°-x

با قرار دادن مقادیر ردیف آخر در رابطه ثابت یونش بازی خواهیم داشت:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{15/^\circ - x} \approx \frac{x^2}{15/^\circ}, \quad x = 1/6 \times 10^{-2}$$

بررسی درصد یونش نشان می دهد که تقریب به کار رفته معتبر است.

$$\text{درصد یونش} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \times 100 = \frac{1/6 \times 10^{-2} \text{ M}}{15/^\circ \text{ M}} \times 100 = 0.11\% < 5\%$$

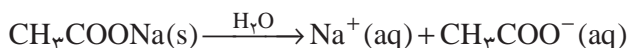
بنابراین:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 6/3 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \text{و} \quad \text{pH} = 12/2^\circ$$

محاسبه بالا یادآور این نکته است که اگرچه بر روی شیشه حاوی محلول ۱۵M NH₃

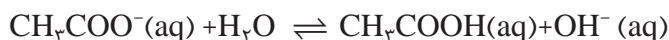
نوشته می شود ۱۵M NH₃OH اما بیان ۱۵M NH₃ توصیف بسیار دقیق تری از محتویات درون شیشه ارائه می دهد.

گروه بزرگی از بازهای لوری - برونستد آنیون اسیدهای ضعیف هستند. برای مثال یون استات حاصل از یونش استیک اسید یک باز ضعیف است. چگونه می توان pH محلول چنین بازهایی را محاسبه کرد؟ محلول ۰/۲۵ مولار سدیم استات را در نظر بگیرید. این نمک در آب محلول است و به طور کامل تفکیک می شود.



یون سدیم، یون تماشاچی بوده و با آب واکنش نمی دهد. اما یون استات (AC⁻)

طبق معادله زیر با آب واکنش می دهد.



واکنش بالا آبکافت (هیدرولیز) یون استات را نشان می دهد. ثابت یونش تعادل بالا،

به ثابت هیدرولیز یون استات معروف است که با K_h نمایش داده می شود.

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ثابت هیدرولیز (K_h) هم ارز با ثابت یونش بازی آنیون (K_b) می باشد، اگر صورت و

مخرج رابطه K_h را در $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ضرب کنیم خواهیم داشت:

واکنش یک آنیون یا کاتیون با آب را آبکافت یا هیدرولیز می گویند.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{1}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad \text{یا} \quad K_h \cdot K_a = K_w$$

رابطه نهایی بالا را به صورت $K_b \cdot K_a = K_w$ نیز می توان نوشت. برای محلول ۰/۲۵M

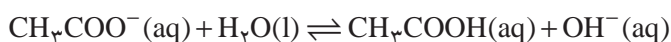
سدیم استات داریم.

$$\text{p}K_h = \text{p}K_b = 14 - K_a$$

$$K_b = K_h = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 1.25 \times 10^{-10}$$

از آنجا که $K_b > K_w$ است پس منبع اصلی تولید یون هیدروکسید آبکافت یون استات

می باشد.



غلظت آغازی	۰	۰	-	۰/۲۵
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	۰/۲۵-x

$$K_b = K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.25 - x}$$

با در نظر گرفتن فرض $0.25 - x \approx 0.25$

$$1.25 \times 10^{-10} = x^2 \quad \text{و} \quad x = 1.2 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-]$$

با امتحان اعتبار فرض به کار رفته، درستی آن تأیید می شود.

$$\text{درصد یونش} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.25 \text{ M}} \times 100 = 0.48\% < 0.5\%$$

حال می توان $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را به دست آورد.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1.2 \times 10^{-5}} = 8.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.08$$

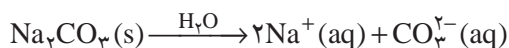
محاسبه pH بازهای چند عاملی

همانند اسیدهای چند پروتون دار، بازهای ضعیف چند عاملی نیز طی چند مرحله

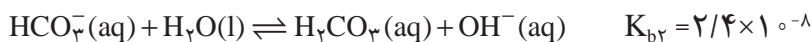
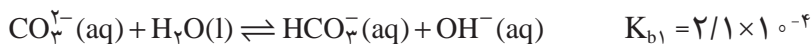
در آب واکنش می دهند. هر مرحله K_b مخصوص به خود را داشته و $K_{b1} > K_{b2} > \dots$ می باشد. در این بازها نیز مرحله اول به عنوان منبع اصلی تولید یون OH^- در نظر گرفته



می‌شود و به دلایل مشابه با اسیدها، از غلظت OH^- تولید شده در دیگر مراحل صرف نظر می‌شود. محلول 0.1 M سدیم کربنات را در نظر بگیرید. این نمک به طور کامل در آب یونیده می‌شود.



یون کربنات حاصل، در دو مرحله با آب واکنش می‌دهد.



ثابت یونش مرحله نخست بسیار بزرگ‌تر از ثابت یونش مرحله دوم است.

بنابراین غلظت یون هیدروکسید موجود در محلول به دلیل یونش اولین مرحله می‌باشد.



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

از آنجا که K_{b1} عددی کوچک است می‌توان تقریب $0.1^\circ - x \approx 0.1^\circ$ را به کار گرفت.

$$K_{b1} = 2.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{0.1^\circ - x}$$

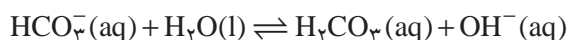
$$x = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = \sqrt{(2.1 \times 10^{-4})(0.1^\circ)} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2.34 \quad \text{pH} = 11.66$$

با محاسبه غلظت یون CO_3^{2-} باقی مانده به نظر می‌رسد تقریب به کار رفته درست باشد.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1^\circ - 0.0046 \approx 0.0954 \approx 0.1^\circ \text{ M}$$

یون هیدروژن کربنات (HCO_3^-) تولید شده از اولین مرحله با گرفتن پروتون از آب به H_2CO_3 تبدیل می‌شود و می‌تواند بر مقدار pH محلول اثرگذار باشد. آیا این فرایند اثر معناداری بر pH محلول دارد؟ محاسبه‌های زیر این ویژگی را ثابت می‌کند.



غلظت آغازی	°	°	-	4.6×10^{-3}
تغییر غلظت	+y	+y	-	-y
غلظت تعادلی	$4.6 \times 10^{-3} + y$	y	-	$4.6 \times 10^{-3} - y$

K_{b2} بسیار کوچکتر از K_b می باشد. بنابراین پیشرفت مرحله دوم بسیار کمتر از مرحله نخست انجام می شود و می توان $4/6 \times 10^{-3} + y \approx 4/6 \times 10^{-3}$ و $4/6 \times 10^{-3} - y \approx 4/6 \times 10^{-3}$ در نظر گرفت.

$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

$$2/4 \times 10^{-8} = \frac{(y)(4/6 \times 10^{-3})}{4/6 \times 10^{-3}}$$

$$y = [OH^-] = [H_2CO_3] = 2/4 \times 10^{-8} M$$

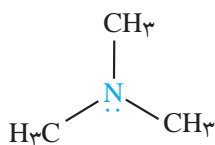
همانند بازهای چند عاملی
برای هر اسید چند پروتون دار
داریم:

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots$$

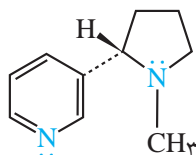
عدد به دست آمده نشان می دهد که می توان از مقدار یون هیدروکسید تولید شده در مرحله دوم صرف نظر کرد.

آمین ها

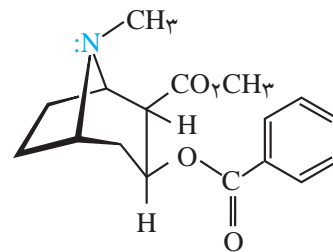
آمین ها دسته مهمی از ترکیب های آلی تشکیل دهنده جهان زیستی هستند. تری متیل آمین در بافت حیوانی یافت می شود و دلیل بوی خاص ماهی به دلیل وجود این ماده است. نیکوتین یافت شده در تنباکو و کوکائین که نوعی محرک است و از بوته کوکا به دست می آید، هر دو آمین هستند. آمین های حلقوی از اجزای اصلی نوکلئیک اسیدها می باشند.



تری متیل آمین



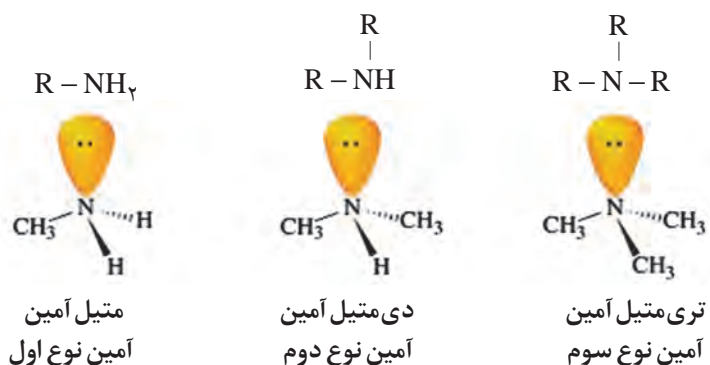
نیکوتین



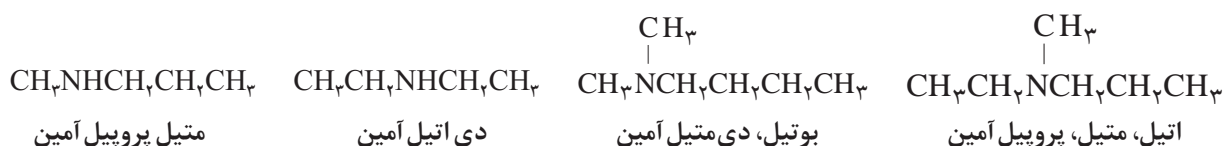
کوکائین



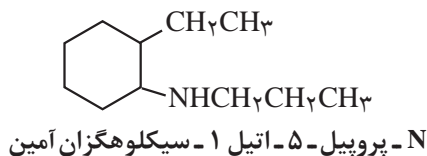
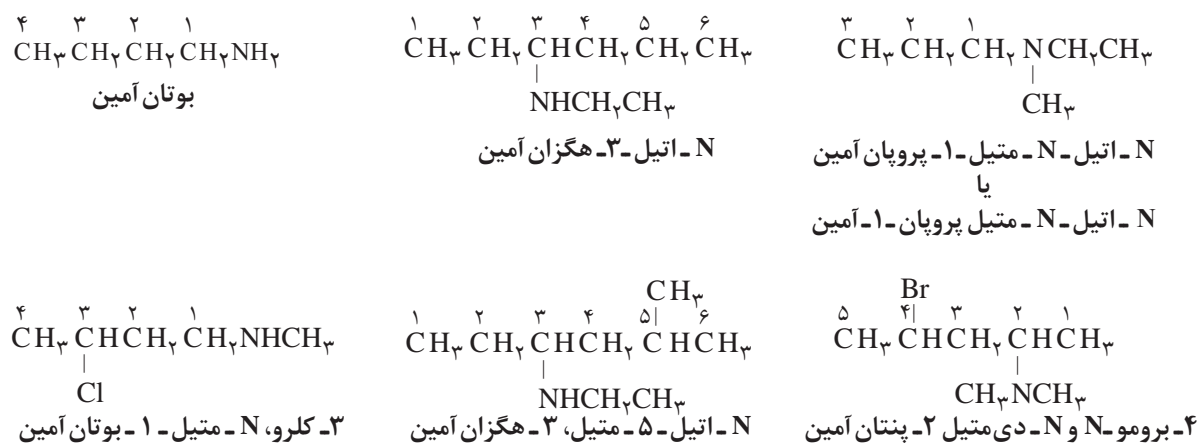
آمین‌ها ساختار هندسی آمونیاک را دارند با این تفاوت که یک، دو یا سه هیدروژن آمونیاک با گروه‌های آلکیل جایگزین شده است. تعداد هیدروژن جایگزین شده توسط گروه آلکیل، تعیین کننده نوع آمین می‌باشد.



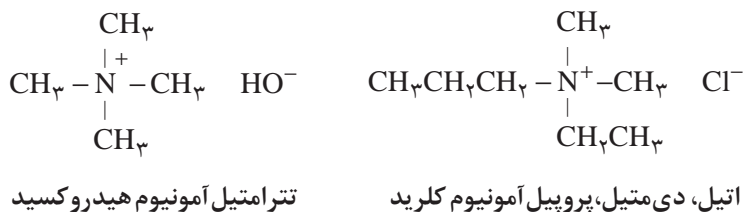
نام متداول یک آمین را برحسب گروه آلکیل متصل به نیتروژن و با توجه به تقدم حروف الفبایی و با افزودن واژه آمین می‌خوانند.



در سیستم آیوپاک واژه آمین به آخر نام هیدروکربن اضافه می‌شود. در آمین‌های نوع دوم و سوم، بلندترین زنجیر کربنی به عنوان هیدروکربن اصلی در نظر گرفته می‌شود و گروه‌های آلکیل دیگر را با اضافه کردن حرف N به اول نام آنها، می‌خوانیم.



ترکیب‌های نیتروژن دار با چهار گروه آلکیل متصل به نیتروژن، نمک آمونیوم نوع چهارم نامیده می‌شوند. اتم نیتروژن در این ترکیب‌ها دارای بار مثبت است. برای نامیدن این دسته از ترکیب‌ها، (اسید مزدوج آمین‌ها) نام گروه‌های آلکیل را برحسب تقدم حروف الفبایی آورده و به آن واژه آمونیوم اضافه می‌شود.



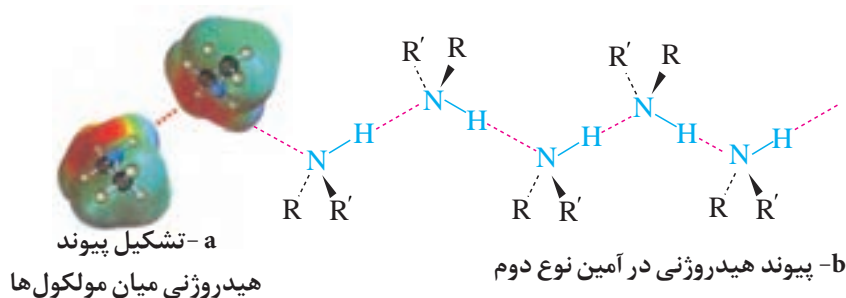
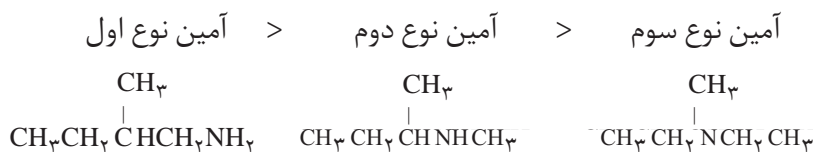
نقطه جوش آمین‌ها

نقطه جوش اغلب ترکیب‌های هم‌خانواده، با افزایش جرم مولی افزایش می‌یابد. این ویژگی با افزایش قدرت نیروهای بین مولکولی وان دروالس همراه است.

آمین‌ها نقطه جوش بالاتری از ترکیب‌های غیر قطبی با جرم مولکولی مشابه دارند. اما نقطه جوش آنها از الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها کمتر است.

آمین	نقطه جوش (°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱۶/۶
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	۴۷/۸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	۷۷/۸

تشکیل پیوند هیدروژنی در آمین‌های نوع اول و دوم موجب افزایش نقطه جوش این دسته از آمین‌ها می‌شود. از آنجا که در آمین‌های نوع اول، دو هیدروژن متصل به نیتروژن وجود دارد، پیوند هیدروژنی مؤثری میان مولکول‌های این مواد دیده می‌شود. مولکول‌های آمین نوع سوم قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر نیستند زیرا در ساختار این آمین‌ها، هیدروژن متصل به نیتروژن وجود ندارد. ترتیب دمای جوش آمین‌ها با جرم مولکولی برابر به صورت زیر است.



آمین‌ها در حلال‌هایی با قطبیت کمتر مانند اترها، الکل‌ها و بنزن، نامحلول می‌باشند.

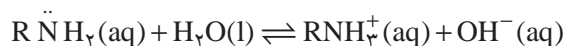
انحلال‌پذیری: آمین‌هایی با جرم مولی کم (کمتر از ۵ اتم کربن) به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب، در آب محلول‌اند. ترتیب انحلال‌پذیری سه نوع آمین با جرم مولی برابر به صورت زیر است:

آمین نوع سوم > آمین نوع دوم > آمین نوع اول

انحلال‌پذیری آمین‌های نوع اول به امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر با مولکول‌های آب باز می‌گردد. زوج الکترون ناپیوندی روی نیتروژن در آمین‌های نوع سوم می‌تواند با هیدروژن مولکول‌های آب، جاذبه هیدروژنی برقرار کند. اما انحلال‌پذیری این دسته از آمین‌ها به اندازه نوع اول و دوم نیست.

خاصیت بازی آمین‌ها

وجود زوج الکترون ناپیوندی روی اتم نیتروژن در آمین‌ها، سبب می‌شود این مواد پذیرنده پروتون بوده و به عنوان باز عمل کنند.



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$



هر تغییری در ساختار که باعث پایداری یون آمونیوم شود، تعادل بالا را به سمت راست جابه‌جا می‌کند و از آمین، باز قوی‌تری می‌سازد. قدرت بازی آمین‌ها از آمونیاک بیشتر است. این امر به دلیل وجود گروه‌های آلکیل متصل به نیتروژن که اثر القایی مثبت دارند (الکترون‌دهنده هستند) می‌باشد.

این گروه‌ها به پایداری بار مثبت بر روی نیتروژن کمک می‌کنند. نتیجه آن، پایداری بیشتر و کاهش انرژی پتانسیل کاتیون آمونیوم می‌باشد. این پایداری، قدرت بازی آمین را نسبت به آمونیاک افزایش می‌دهد.

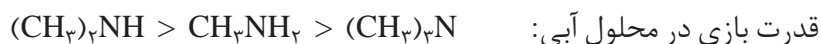
اگرچه انتظار می‌رود که قدرت بازی آمین نوع سوم از آمین نوع دوم و آن هم از آمین نوع اول بیشتر باشد اما این پیش‌بینی تنها در فاز گازی صادق است.



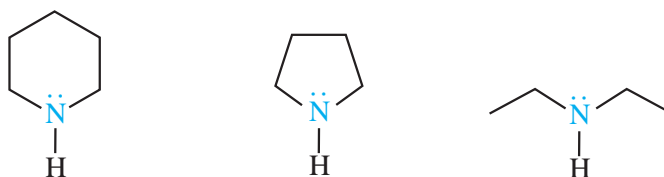
اما این روند در محلول به دلیل اثر حلال‌پوشی، کمی متفاوت است. به دلیل باردار بودن یون آمونیوم، این یون به شدت با مولکول‌های آب، آب‌پوشیده می‌شود و انرژی حلال‌پوشی در پایداری آن دخالت می‌کند. به دلیل افزایش گروه‌های آلکیل در یون‌های آمونیوم مرتبط با آمین نوع دوم، سوم و همچنین کاهش تعداد هیدروژن متصل به اتم

در عمل اغلب مقدار K_b برای مقایسه آمین مورد استفاده قرار نمی‌گیرد بلکه قدرت بازی یک آمین را با تحلیل میزان اسیدی بودن یون آمونیوم مربوطه توصیف می‌کنند.

نیتروژن، تعداد مولکول‌های آبی که امکان نزدیک شدن و احاطه یون آمونیوم را دارند؛ کم می‌شود. در نتیجه حلالپوشی ضعیف یون آمونیوم تشکیل شده از یک آمین نوع سوم، اثر القایی مثبت گروه‌های آلکیل را بی‌اثر کرده و قدرت بازی آمین‌های نوع سوم را نسبت به نوع دوم کاهش می‌دهد.

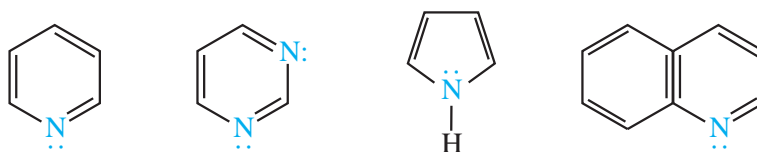


قدرت بازی آمین‌های هتروسیکلیک غیرآروماتیک مشابه آمین‌های غیرحلقوی است.



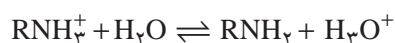
pK_a یون‌های آمونیوم

قدرت بازی آمین‌های هتروسیکلیک آروماتیک همچون پیریدین، پیرامیدین و پیرول در محلول آبی بسیار کمتر از آمین‌های غیرآروماتیک یا آمونیاک است. هرچند در فاز گازی، پیریدین و پیرول قدرت بازی بیشتری از آمونیاک دارند. در این مورد هم اثر حلالپوشی نقش بسیار مهمی در قدرت بازی این مواد دارد.



pK_a یون‌های آمونیوم

پیش از این گفته شد، معیار قدرت بازی یک آمین، به میزان اسیدی بودن یون آمونیوم مربوطه وابسته می‌باشد.

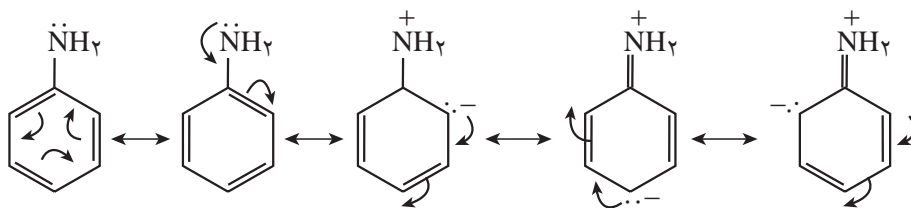


$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}, \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

بنابراین با معلوم بودن K_a برای هر یون آمونیوم می‌توان K_b آمین مرتبط را، به دست آورد.



قدرت اسیدی بزرگ‌تر یون آنیلینیوم در مقایسه با یون‌های آمونیوم زنجیری به دلیل پایداری بیشتر باز مزدوج آن می‌باشد. این پایداری نتیجه عدم استقرار الکترون و ایجاد شکل‌های رزونانسی است.



خواص فیزیکی برخی آمین‌ها در جدول (۱۷) ارائه شده است.

جدول ۱۷- خواص فیزیکی آمین‌ها

نام شیمیایی	ساختار	mp(°C)	bp (°C)	انحلال پذیری در آب	یون آمونیوم
آمین‌های نوع اول					
متیل آمین	CH_3NH_2	-۹۴	-۶	بسیار محلول	۱۰/۶۴
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-۸۱	۱۷	بسیار محلول	۱۰/۷۵
ایزو پروپیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	-۱۰۱	۳۳	بسیار محلول	۱۰/۷۳
سیکلو هگزیل آمین	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	-۱۸	۱۳۴	کم محلول	۱۰/۶۴
بنزیل آمین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱۰	۱۸۵	کم محلول	۹/۳۰
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-۶	۱۸۴	۳/۷	۴/۵۸
۴- متیل آنیلین	$\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	۴۴	۲۰۰	کم محلول	۵/۰۸
۴- نیترو آنیلین	$\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	۱۴۸	۳۳۲	نامحلول	۱/۰۰
آمین‌های نوع دوم					
دی‌متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-۹۲	۷	بسیار محلول	۱۰/۷۲
دی‌اتیل آمین	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-۴۸	۵۶	بسیار محلول	۱۰/۹۸
دی‌فنیل آمین	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	۵۳	۳۰۲	نامحلول	۰/۸۰
آمین‌های نوع سوم					
تری‌متیل آمین	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-۱۱۷	۹/۲	بسیار محلول	۹/۷۰
تری‌اتیل آمین	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-۱۱۵	۹۰	۱۴	۱۰/۷۶
N و N- دی‌متیل آمین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	۳	۱۹۴	کم محلول	۵/۰۶

آمینواسیدها

پروتئین‌های مختلفی در اندام موجودات زنده یافت می‌شوند و دارای کارکردهای زیستی متفاوتی هستند. کراتین در پوست و ناخن، فیبرون در ابریشم و تارهای عنکبوت و بیش از ۵۰,۰۰۰ آنزیمی که واکنش‌های زیستی را کاتالیز می‌کنند، همگی پروتئین

هستند. صرف نظر از عملکرد آنها، تمام پروتئین‌ها دارای ساختار بنیادی مشابه بوده و از شمار زیادی آمینواسید متصل به هم تشکیل شده‌اند.

ساختار، حروف مخفف و مقادیر pK_a برای بیست آمینواسید که اغلب در ساختار پروتئین‌ها یافت می‌شوند، در جدول (۱۸) آمده است. تمام ترکیب‌های جدول از نوع α -آمینواسید بوده و در میان آنها ۱۹ آمینواسید، آمین نوع اول هستند. بدن انسان قادر است تنها ۱۱ آمینواسید طبیعی را بسازد. به ۹ آمینواسید دیگر آمینواسیدهای ضروری گفته می‌شود که در گیاهان و میکروارگانیسم‌ها بیوسنتز می‌شوند و باید در رژیم غذایی قرار گیرند.

آمینواسیدها را اغلب با نام‌های متداول آنها بیان می‌کنند. برای مثال نام گلی‌سین از مزه شیرین آن گرفته شده است (گلی کوز، glykos در یونانی به معنای شیرین است). والین همانند والریک‌اسید دارای پنج اتم کربن است و تیروسین از پنیر جدا شده است. (تیروس: Tyros، در زبان یونانی به معنای پنیر است).

جدول ۱۸ - K_a آمینواسیدها

	$-\text{COOH}_{(a)} (pK_{a1})$	$-\text{NH}_3^+_{(a)} (pK_{a2})$	R (residue)
glycine	۲/۳۴	۹/۶۰	-
arginine	۲/۱۷	۹/۰۴	۱۲/۴۸
lysine	۲/۱۸	۸/۹۵	۱۰/۵۳
tyrosine	۲/۲۰	۹/۱۰	۱۰/۱۰
cysteine	۱/۸۰	۱۰/۸۰	۸/۳۰
histidine	۱/۸۲	۹/۱۷	۶/۰۰
glutamic acid	۲/۱۹	۹/۶۷	۴/۲۵
aspartic acid	۱/۸۸	۹/۶۰	۳/۶۵

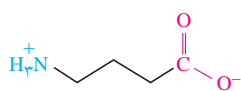
آمینواسیدها بسته به موقعیت گروه آمینی در زنجیر کربنی دارای گروه کربوکسیل، به سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند.

۱) α - آمینواسید، همانند گلی‌سین $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$

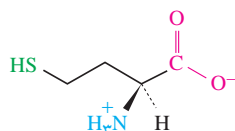
۲) β - آمینواسید، مانند آمینوپروپانویک اسید (β - آلانین)

$^+\text{NH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

۳) γ - آمینواسید مانند γ - آمینوبوتیریک اسید $^+\text{NH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

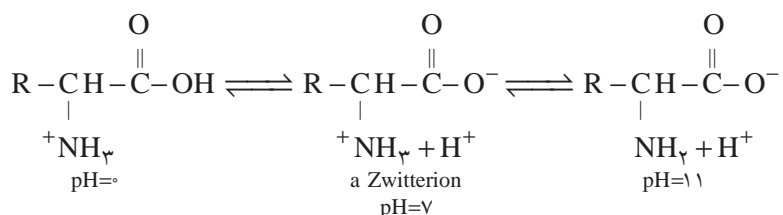


γ - آمینوبوتیریک اسید در مغز یافت می‌شود و به‌عنوان انتقال‌دهنده خنثی عمل می‌کند.

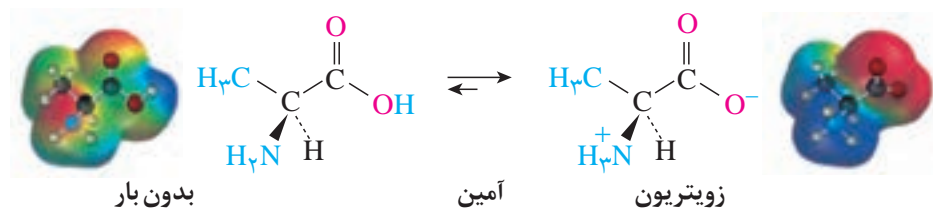


هموسیستائین در خون یافت می‌شود و با ناخوشی قلبی کرونری در ارتباط است.

همان طور که از نام آمینواسیدها پیداست در ساختار این مواد هم گروه بازی (آمینی) و هم گروه اسیدی (کربوکسیل) وجود دارد. هر گروه بسته به pH محلول در ساختار دیده می شود. pK_a گروه کربوکسیل آمینواسید حدود ۲ است و گروه پروتون دار شده عامل آمینی pK_a حدود ۹ دارد. هر دو گروه در شکل اسیدی خود در $pH \approx 0$ دیده می شوند و در محلولی با $pH = 7$ که از pK_a گروه کربوکسیل بزرگ تر و از pK_a گروه آمینی پروتون دار شده کمتر است، گروه اسیدی در شکل بازی و گروه آمینی در شکل اسیدی خود دیده می شوند. در محلول باز قوی ($pH \approx 12$) هر دو گروه در شکل بازی وجود دارند.



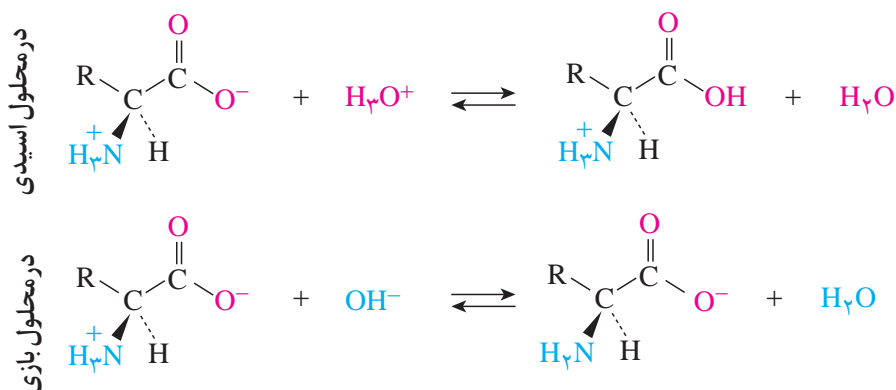
دقت کنید که یک آمینواسید به صورت خنثی وجود ندارد. بنابر این در pH فیزیولوژیکی ($pH = 7/3$) یک آمینواسید به صورت یون دوقطبی (ساختار یونی) دیده می شود. این مواد به دلیل داشتن هم زمان دو عامل اسیدی و بازی، می توانند واکنش های درون مولکولی اسید و باز انجام دهند. در اصل آمینواسیدها در محلول آبی به شکل یون های دوقطبی وجود دارند. به این یون ها زوئتریون (Zwitterion) گفته می شود که از واژه آلمانی Zwitter به معنای هیبرید گرفته شده است. یک زوئتریون ترکیبی است که دارای بار منفی روی یک اتم و بار مثبت روی اتم غیر مجاور می باشد. فرایند زیر تشکیل زوئتریون در آلانین را نشان می دهد.



از آنجا که شبکه بلوری آمینواسیدها از زوئتریون ها تشکیل شده است، این مواد علاوه بر پیوندهای هیدروژنی و دیگر نیروهای بین مولکولی مورد انتظار، از برهم کنش های یونی قوی نیز برخوردارند. به همین علت بسیاری از خواص فیزیکی آنها مشابه نمک ها (ترکیب های یونی) می باشد. نقطه ذوب این مواد بلوری، نسبتاً بالا ($30^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) است. آمینواسیدها به طور نسبی در آب محلول و در هیدروکربن ها و اغلب حلال های آلی نامحلول هستند. این ویژگی به دلیل وجود زوئتریون ها می باشد. برهم کنش قوی یون - دوقطبی بین این مواد و مولکول های آب، موجب انحلال پذیری بالای آنها می گردد. عدم ایجاد برهم کنش مناسب میان حلال های ناقطبی همچون هیدروکربن ها و زوئتریون ها،

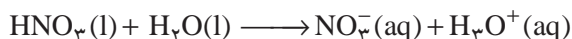
مانع از انحلال آنها در چنین حلال هایی می شود. بدون وجود این برهم کنش قوی، انرژی لازم برای جدا شدن ذرات از شبکه بلور تأمین نمی شود. میزان انحلال پذیری آمینواسیدها بستگی به اندازه و ماهیت زنجیرهای جانبی در مولکول دارد.

آمینواسیدها ترکیب هایی آمفوتر هستند. به این معنی که در شرایط معین هم با اسیدها و هم با بازها واکنش می دهند. زوئتریون ها در محلول اسیدی، گیرنده پروتون بوده و به عنوان باز عمل می کنند و در محلول بازی، نقش اسید را ایفا می کنند.



خاصیت اسیدی و بازی محلول نمک ها

هنگامی که نمکی در آب حل می شود، یکی یا هر دو یون تولید شده، ممکن است با آب واکنش داده و pH آب را تغییر دهند. به چنین فرایندی، آبکافت گفته می شود. محلول آبی یک نمک شامل آنیون یک اسید قوی و کاتیون یک باز قوی، خنثی است زیرا چنین آنیونی، پروتون و کاتیون آن تمایلی به جذب یون هیدروکسید ندارد در نتیجه چنین یون هایی با آب واکنش نمی دهند به عبارت دیگر آبکافت نمی شوند و تغییری در pH آب نیز به وجود نمی آورند. انحلال یک اسید قوی همچون نیتریک اسید در آب را در نظر بگیرید. این اسید به طور کامل در آب یونیده می شود.



آب، باز قوی تری از NO_3^- است بنابراین واکنش به طور کامل پیشرفت می کند. در بیانی کلی می توان گفت، آنیون یک اسید قوی، باز ضعیف تری از آب است و چنین آنیونی توسط مولکول های آب، فقط آبیوشی می شود اما واکنشی میان یون با آب روی نمی دهد. به دلیلی مشابه، کاتیون های بازهای قوی همچون یون Na^+ در آب آبیوشیده شده و آبکافت نمی شوند.

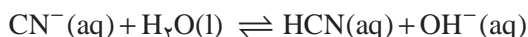
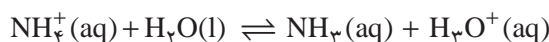
چنانچه نمکی شامل کاتیون و آنیونی باشد که بتواند همچون اسید و باز عمل کرده و با آب واکنش دهد، pH آب در اثر انحلال آن تغییر کرده و ممکن است در گستره اسیدی و بازی قرار گیرد. بر این اساس، نمک ها مطابق جدول (۱۹) به سه گروه تقسیم می شوند.



جدول ۱۹- خاصیت اسیدی یا بازی برخی نمک‌ها

NaBr و Ba(NO ₃) ₂	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای قوی و آنیون اسیدهای قوی	نمک خنثی
NH ₄ Cl و Fe(NO ₃) ₂	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای ضعیف و آنیون اسیدهای قوی	نمک اسیدی
CH ₃ COONa	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای قوی و آنیون اسیدهای ضعیف	نمک بازی

خصلت اسیدی یا بازی محلول بستگی به قدرت نسبی اسید (K_a) یا قدرت باز (K_b) یون‌های موجود دارد. یون‌های حاصل از تفکیک نمک آمونیوم سیانید با آب واکنش می‌دهند.



برای بررسی خصلت محلول، باید ثابت یونش اسیدی یون NH₄⁺ را با ثابت یونش بازی یون سیانید مقایسه کنیم. K_a و K_b برای هیدروسیانیک اسید و آمونیاک در منابع موجود است، پس باید K_a و K_b را برای یون‌های آمونیوم و سیانید به دست آوریم.

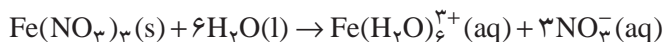
$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

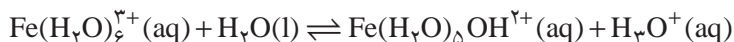
بزرگی K_b برای یون سیانید بیانگر آن است که تعادل دوم یعنی واکنش یون سیانید با آب، پیشرفت بیشتری به سمت راست داشته و بنابراین محلول NH₄CN، خصلت بازی خواهد داشت.

نمک‌هایی که دارای کاتیون فلزهای واسطه هستند نیز در فرایند آبکافت شرکت می‌کنند. کاتیون این نمک‌ها همچون اسید عمل می‌کنند. برای مثال محلول آبی آهن(III) نیتрат، اسیدی است زیرا یون Fe³⁺ همانند یک اسید ضعیف عمل می‌کند.

تفکیک یونی و آبپوشی:



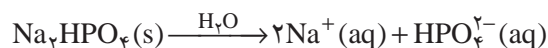
یونش اسید ضعیف:



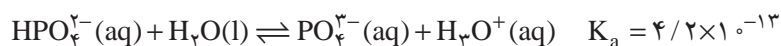
محلول نمک‌هایی با آنیون‌های آمفوتری

گروه دیگری از نمک‌ها، آنهایی هستند که دارای کاتیون باز قوی بوده اما آنیون آنها از اسیدهای چند پروتون دار گرفته شده است. این آنیون‌ها به دلیل داشتن هیدروژن‌های قابل یونش می‌توانند در آب همچون اسید لوری - برونستد عمل نمایند و از طرفی به دلیل

توانایی در جذب پروتون، همچون باز رفتار می کنند. برای تعیین نوع خصلت محلول چنین نمک هایی باید K_a و K_b آنیون را با یکدیگر مقایسه کرد. نمک سدیم هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4) را در نظر بگیرید.



رفتار اسیدی:



رفتار بازی:



$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{1/10 \times 10^{-14}}{6/3 \times 10^{-8}} = 1/6 \times 10^{-7}$$

از آنجا که برای یون هیدروژن فسفات $K_b > K_a$ است، بنابراین محلول Na_2HPO_4 خصلت بازی دارد.

مثال	منشأ یون	pH	نمونه محلول های نمک خنثی
-	کاتیون از باز قوی آنیون از اسید قوی	7/0	NaCl , KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
کاتیون	کاتیون از باز ضعیف آنیون از اسید قوی $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	<7/0	اسیدی NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$
کاتیون	کاتیون شعاع کم و بار زیاد آنیون از اسید قوی $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	<7/0	اسیدی $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CrBr_3 , BeCl_2
کاتیون و آنیون	کاتیون از باز ضعیف یا کاتیون شعاع کم و بار زیاد آنیون اسید ضعیف $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$	<7/0 اگر $K_a > K_b$ >7/0 اگر $K_a < K_b$	اسیدی / بازی NH_4ClO_4 , NH_4CN , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
آنیون	کاتیون از باز قوی آنیون از اسید چند پروتون دار $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$	اگر $K_a > K_b$ <7/0 اگر $K_b > K_a$ >7/0	NaH_2PO_4 , KHCO_3 , NaHSO_3

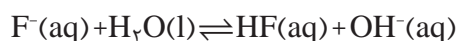


محاسبه pH و درصد آبکافت محلول نمک‌ها

دیدید که اسیدی یا بازی بودن محلول یک نمک و بنابراین میزان pH محلول آن، توسط قدرت اسیدی یا بازی کاتیون و آنیون نمک تعیین می‌گردد. در چنین محلول‌هایی با تعیین غلظت یون هیدرونیوم یا هیدروکسید در یک سامانه تعادلی، می‌توان مقدار pH محلول را به دست آورد. در ادامه چگونگی محاسبه pH محلول دو نمک آورده شده است.

$$\text{آ - محاسبه pH محلول NaF } 0.3 \text{ M} \quad K_a(\text{HF}) = 7.3 \times 10^{-4}$$

هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است بنابراین یون فلوئورید (F^-) توانایی کافی برای واکنش با آب و جذب پروتون نشان می‌دهد.



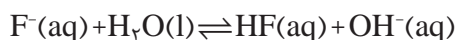
ثابت یونش بازی این یون به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

مقدار K_b را می‌توان با توجه به مقدار K_a برای هیدروفلوئوریک اسید به دست آورد.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.3 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-11}$$

غلظت‌های تعادلی گونه‌ها طبق جدول زیر به دست می‌آید.



غلظت آغازی	0.3	-	0	~0
تغییر غلظت	-x	-	+x	+x
غلظت تعادلی	0.3-x	-	x	x

$$K_b = 1.4 \times 10^{-11} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{(x)(x)}{0.3-x} = \frac{x^2}{0.3}$$

$$x = 2.0 \times 10^{-6}$$

تقریب ۵٪ معتبر است پس:

$$[\text{OH}^-] = x = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.69, \quad \text{pH} = 14 - 5.69 = 8.31$$

همان‌طور که انتظار می‌رفت، این محلول خصلت بازی دارد.

از آنجا که به ازای هر یون فلوئورید آبکافت شده، یک یون هیدروکسید تولید می‌شود،

می‌توان درصد آبکافت را براساس این دو معیار به دست آورد.

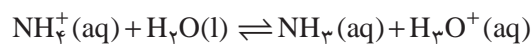
$$\text{درصد آبکافت} = \frac{[F^-]_{\text{آبکافت شده}}}{[F^-]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

$$= \frac{[OH^-]_{\text{تعادلی}}}{[F^-]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

$$\text{درصد آبکافت} = \frac{2/0 \times 10^{-6}}{0/3} \times 100 = 6/67 \times 10^{-4}$$

ب) محاسبه pH محلول (0/1 M NH_4Cl) $K_b(NH_3) = 1/8 \times 10^{-5}$

از آنجا که تنها یون آمونیوم با آب واکنش می دهد پس برای تعیین pH محلول باید از تعادل زیر استفاده شود.

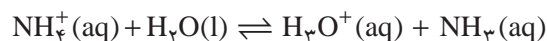


$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

با توجه به مقدار ثابت یونش بازی آمونیاک می توان ثابت یونش اسیدی یون آمونیوم را به دست آورد.

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/6 \times 10^{-10}$$

اگرچه براساس ثابت یونش به دست آمده، یون آمونیوم یک اسید بسیار ضعیف محسوب می شود اما قوی تر از آب بوده و تعیین کننده مقدار یون هیدرونیوم در محیط است و pH محلول نیز با توجه به تعادل یونش این یون تعیین می گردد.



غلظت آغازی	0/1	-	~0	0
تغییر غلظت	-x	-	+x	+x
غلظت تعادلی	0/1 - x	-	x	x

$$5/6 \times 10^{-10} = K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0/1 - x} \approx \frac{x^2}{0/1}$$

با فرض تقریب 5% داریم:

$$[H_3O^+] = x = 7/5 \times 10^{-6} \quad pH = 5/13$$



درصد آبکافت این یون عبارتست از:

$$\text{درصد آبکافت} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{تعادلی}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

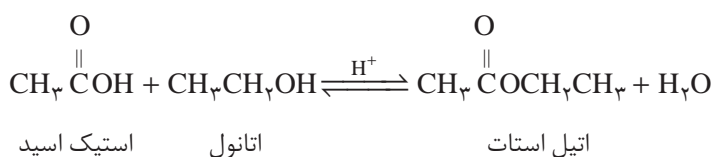
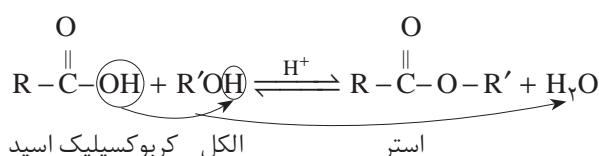
$$\text{درصد آبکافت} = \frac{7/5 \times 10^{-6}}{0/1} \times 100 = 7/5 \times 10^{-3} \%$$

استرها

استرها اغلب از واکنش الکل‌ها یا فنول‌ها با اسیدهای آلی یا مشتقات آنها تهیه می‌شوند. این واکنش که استری شدن نامیده می‌شود، یک واکنش کند و برگشت پذیر است. به همین دلیل آن را در حضور کاتالیزگر (اسید قوی) انجام می‌دهند.



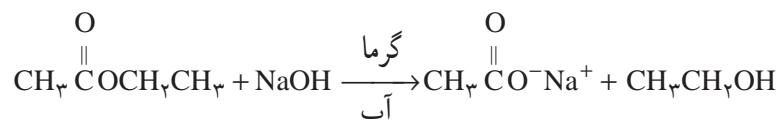
بو و روغن گیاهی موجود در بسیاری از میوه‌ها چون موز و توت‌فرنگی دارای استر هستند.



$$K = \frac{[\text{آب}] [\text{استر}]}{[\text{اسید}] [\text{الکل}]}$$

از آنجا که سامانه این واکنش، تعادلی است، بنابراین با افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها می‌توان تعادل را در جهت راست و تشکیل استر جابه‌جا کرد. در مقابل، با افزایش آب، تعادل در جهت مصرف شدن استر پیش می‌رود. افزایش دما، سامانه‌های تعادلی را در جهت گرماگیر و کاهش دما، آنها را در جهت واکنش گرماده جابه‌جا می‌کند. واکنش استری شدن و آبکافت آن با تغییر دمای محسوسی همراه نیست، از این رو افزایش یا کاهش دما در جابه‌جایی تعادل استری شدن، تأثیر قابل توجهی ندارد. اما با توجه به آنکه افزایش دما، سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت را زیاد می‌کند، از این رو زمان رسیدن به تعادل را کاهش می‌دهد.

یکی از واکنش‌های مهم استرها، آبکافت (هیدرولیز) آنها می‌باشد. این واکنش که عکس فرایند استری شدن است، در حضور بازهایی همچون سدیم هیدروکسید انجام می‌شود. فرآورده چنین واکنشی، نمک سدیم کربوکسیلیک اسید و الکل می‌باشد.



$$\text{CH}_r\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}^-\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_r\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq})$$
$$\begin{array}{ccc} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{R COR}' + \text{H}_2\text{O} & \xrightleftharpoons{\text{H}^+} & \text{R COH} + \text{R}'\text{OH} \end{array}$$


جدول (۲۰) برخی استرهای متداول و اسید و الکل سازنده آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۲۰

اسانس	فرمول	نام استر
موز	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	ایزو آمیل استات
آناناس	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	اتیل بوتیرات
زردآلو	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	امیل بوتیرات
پرتقال	$\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	اُکتیل استات
سیب	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	ایزو امیل ایزو وارات
روغن همیشه بهار	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOCH}_3)$	متیل سالیسیلات
انگور	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOCH}_3)$	متیل آنترنیلات

برخی اسید، الکل سازنده استرها

اسانس استر	استر	الکل	اسید
موز	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \text{۳- متیل بوتیل استات} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \text{۳- متیل - ۱- بوتانول} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ استیک اسید
آناناس	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{بوتیل بوتانوات} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ۱- بوتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ بوتانویک اسید
گل سرخ	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11} \end{array}$ بنزیل بوتانوات	 بنزیل الکل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ بوتانویک اسید

استرهایی با جرم مولکولی کم، جدول‌های خوبی برای مواد ناقطبی به شمار می‌روند. اتیل استات یک حلال عالی است که بوی خاص بسیاری از پاک‌کننده‌های لاک ناخن به دلیل وجود این ماده است. همچنین از این ماده برای حذف کافئین از قهوه نیز استفاده می‌شود.

نقطه جوش استرهایی با جرم مولکولی کم، مشابه آلدهیدها و کتون‌هایی با تعداد اتم کربن برابر است. استرها مولکول‌هایی قطبی دارند بنابراین علاوه بر نیروهای نثری وان دروالس، برهم‌کنش دوقطبی - دوقطبی تشکیل می‌دهند.

دمای جوش استرها به دلیل عدم تشکیل پیوند هیدروژنی از اسیدهای آلی با جرم مولکولی یکسان، کمتر است.

مولکول	ترکیب	نقطه جوش (°C)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	استر	۷۷/۱
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	اسید آلی	۱۶۴

اغلب با افزایش تعداد کربن در استرها، دمای ذوب و جوش افزایش می‌یابد.

جدول ۲۱

فرمول ساختاری	نام	جرم مولی	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Aroma
HCOOCH_3	متیل فرمات	۶۰	-۹۹	۳۲	
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل فرمات	۷۴	-۸۰	۵۴	rum
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	متیل استات	۷۴	-۹۸	۵۷	
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل استات	۸۸	-۸۴	۷۷	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	متیل بوتیرات	۱۰۲	-۸۵	۱۰۲	apple
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل بوتیرات	۱۱۶	-۱۰۱	۱۲۱	pineapple
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	ایزوپنتیل استات	۱۳۰	-۷۱	۱۴۸	pear
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	بنزیل استات	۱۵۰	-۵۱	۵۱۵	jasmine
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	پنتیل بوتیرات	۱۵۸	-۷۳	۱۸۵	apricot
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	اُکتیل استات	۱۷۲	-۳۹	۲۱۰	orange

استرهایی با تعداد اتم کم، در آب محلول هستند اما با افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال‌پذیری آنها کاسته می‌شود.

نام استر	فرمول ساختاری	انحلال‌پذیری $\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$
اتیل متانوات	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	۱۰/۵
اتیل اتانوات	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	۸/۷
اتیل پروپانوات	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	۱/۷

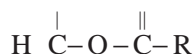
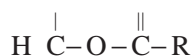
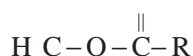
علت تغییر در انحلال‌پذیری آن است که اگرچه استرها نمی‌توانند با یکدیگر پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، اما امکان برقراری برهم‌کنشی قوی با مولکول‌های آب وجود دارد. تشکیل این جاذبه‌ها، انرژی لازم برای جدا شدن مولکول‌های آب از یکدیگر و مولکول‌های استر از هم را فراهم می‌سازد. با افزایش طول زنجیر کربنی، بخش هیدروکربنی به سختی لابه‌لای مولکول‌های آب قرار می‌گیرد و موجب شکستن پیوندهای هیدروژنی نسبتاً قوی میان مولکول‌های آب می‌شود بدون آنکه یک جاذبهٔ پرانرژی جایگزین آن کند. بنابراین فرایند انحلال از لحاظ انرژی، اثر بخش نخواهد بود. علاوه بر این مولکول‌های آب آرایش منظمی در طول زنجیر کربنی پیدا می‌کنند و آنتروپی سامانه کاهش می‌یابد. این پدیده فرایند را از نظر ترمودینامیکی نامساعد می‌سازد و انحلال را کم می‌کند.



روغن و چربی

چربی‌ها و روغن‌ها همراه با بسیاری از مواد دیگر در بافت‌های گیاهی و حیوانی یافت می‌شوند. این مواد در بدن، کارکردهای بسیاری به عهده دارند که یکی از آنها ذخیره‌سازی انرژی است. از چربی‌های مهم و معروف می‌توان به چربی شیر و پیه اشاره کرد. روغن سویا، پنبه‌دانه، گل آفتاب‌گردان، پالم و روغن نارگیل نیز از جمله معروف‌ترین روغن‌ها هستند.

چربی‌ها و روغن‌ها، استرهای سه‌عاملی تشکیل شده از گلیسرول (۱ و ۲ و ۳- پروپان تری آل) و سه مول کربوکسیلیک اسید می‌باشند. این اسیدها ممکن است یکسان یا متفاوت باشند.



کربوکسیلیک اسیدهای تشکیل‌دهنده چربی‌ها و روغن‌ها را اسید چرب می‌نامند که دارای یک زنجیر بلند کربنی می‌باشد که دارای ۱۲ تا ۱۸ اتم کربن هستند. زنجیر هیدروکربنی ممکن است سیرشده یا دارای یک یا چند پیوند دوگانه باشد. نام و ساختار چند اسید چرب در جدول (۲۲) آمده است.

جدول ۲۲

اسیدهای سیرشده	فرمول ساختاری
بوتیریک	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
لوریک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
میرستیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
پالمیتیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
استئاریک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
اسیدهای سیرنشده	
اولئیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
لینولیک	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
ریسینولئیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

تفاوت چربی و روغن در نقطه ذوب استر تشکیل‌دهنده آنها می‌باشد. اگر نقطه ذوب، پایین‌تر از دمای اتاق باشد، استر مایع بوده و روغن است و اگر دمای ذوب بالاتر از دمای اتاق باشد، جامد شده و چربی نامیده می‌شود.



موم زنبور عسل نیز یک استر است و فرمول مولکولی آن $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_3\text{H}_7$ می‌باشد.



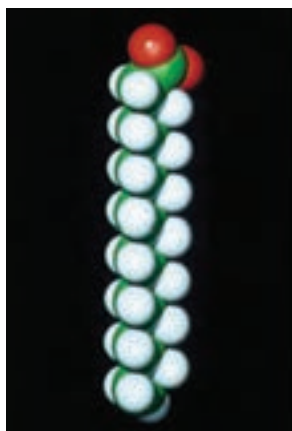
حدود ۹۴٪ از اسیدهای چرب در روغن زیتون سیر نشده دارای یک پیوند دوگانه است. اصلی ترین اسید چرب آن اولیک اسید است.

بسیاری از روغن ها و چربی های گیاهی طبیعی شامل استرهای اسیدهای چرب سیر نشده سیس می باشند. مشکلات سلامتی مرتبط با اسیدهای چرب سیر شده را می توان با خوردن کمتر چربی های حیوانی و کره کاهش داد. ناراحتی های ناشی از اسیدهای چرب ترانس از طریق اجتناب از هیدروژن دار شدن چربی های گیاهی، قابل کاهش است.

چربی ها و روغن های سیر شده، بیشتر در فراورده های حیوانی وجود دارند، در حالی که نوع سیر نشده این مواد اغلب در گیاهان دیده می شوند. به طور کلی چربی هایی که شامل اسید چرب سیر شده هستند در دمای اتاق، جامد بوده و آنهایی که اسیدهای چرب سیر نشده دارند، مایع می باشند. تفاوت در نقطه ذوب اسیدهای چرب به ساختار مولکولی بستگی دارد. مولکول ترکیب هایی با پیوند یگانه کربن - کربن در اسیدهای چرب سیر شده، به یکدیگر نزدیک تر بوده و بر هم کنش های وان دروالسی مؤثرتری تشکیل می دهند. پیوندهای دوگانه در اسیدهای چرب سیر نشده، نوعی پیچ خوردگی (ایزومر سیس و ترانس) را نشان می دهند که انعطاف پذیری (چرخش حول پیوند $C=C$) در گروه هیدروکربنی را کمتر می کند و این ویژگی نزدیکی مولکول ها را سخت تر می سازد.

شرکت های غذایی، روغن های گیاهی را به منظور کاهش درجه سیرندگی آنها، هیدروژن دار می کنند. مبنای شیمیایی این کار آن است که پیوندهای دوگانه واکنش پذیرتر بوده و ترکیب های سیر نشده برای اکسایش مستعدتر هستند. نتیجه این اکسایش، ایجاد بوهای ناخوشایند است.

شکل (۱۸) مدل ساختاری اسیدهای چرب بلند زنجیر را نشان می دهد. اسیدهای چرب سیر شده، خطی بوده و به راحتی کنار یکدیگر قرار می گیرند و توده های جامدی را در رگ های خونی ایجاد می کنند و موجب گرفتگی آنها می شوند. اسیدهای چرب سیر نشده ترانس کمی Z شکل بوده، اما اساساً مولکول های خطی هستند. این خمیدگی مانع از انباشته شدن آنها در رگ های خونی می شود.



(a)



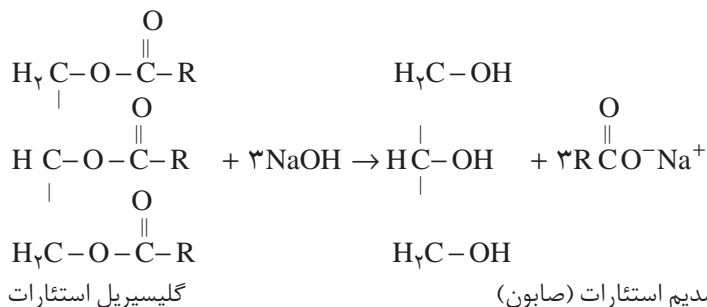
(b)

شکل ۱۸ - ساختار یک اسید چرب سیر شده (a) و اسید چرب سیر نشده (b)

همانند دیگر استرها، روغن ها و چربی ها نیز می توانند آبکافت شوند. این واکنش در بدن توسط آنزیم ها کاتالیز می شود. در صنعت، واکنش آبکافت توسط محلول آبی سدیم هیدروکسید یا پتاسیم هیدروکسید انجام می گیرد. در این عمل مخلوطی از گلیسرول و



نمک سدیم اسید چرب به دست می آید. این واکنش، صابونی شدن نامیده می شود.



اثر یون مشترک و محلول بافر

برای بسیاری از سیستم های بیولوژیکی همچون خون، معده و بزاق دهان و فرآورده های صنعتی مانند صابون و مواد آرایشی، ثابت ماندن pH به منظور کارکرد بهتر این بخش ها و مواد، از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

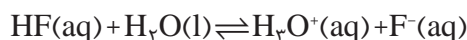
pH پوست طبیعی برابر با ۵/۵ است که به دلیل ترکیبی از چربی پوست و عرق بدن می باشد. این پوشش اسیدی، پوست را از حمله باکتری ها و قارچ ها در امان نگاه می دارد. صابون ترکیبی قلیایی است که با برداشتن این پوشش اسیدی، در آغاز نوعی احساس تازگی و تمیزی به پوست می بخشد. بافری شدن برخی صابون ها برای ماندن در pH=۵/۵، باعث کنترل میزان قلیایی بودن آنها می شود.

محلول بافر، محلولی است که در مقابل تغییر pH مقاومت می کند. عامل کلیدی در عملکرد محلول های بافر، اثر یون مشترک می باشد.

محلولی شامل هیدروفلوئوریک اسید ($K_a = 7 \times 10^{-4}$ و HF) و نمک آن سدیم فلوئورید را در نظر بگیرید. می دانید که این نمک در آب به طور کامل به یون های سازنده تفکیک می شود و محلول الکترولیت قوی است.



از آنجا که هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است، به طور جزئی یونیده می شود.



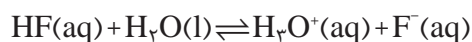
یون مشترک در این محلول، یون F^- است که هم از تفکیک یونی نمک و هم از یونش اسید حاصل می شود.

تأثیر سدیم فلوئورید حل شده بر میزان یونش HF چیست؟ برای پاسخ به این پرسش باید مقدار یونش اسید را پیش و پس از افزایش سدیم فلوئورید بررسی کنیم.

دو محلول جدا را در نظر بگیرید اولی شامل $1 \times 10^{-2} \text{ M HF}$ و دومی مخلوطی از دو محلول $1 \times 10^{-2} \text{ M HF}$ و $1 \times 10^{-2} \text{ M NaF}$ است. طبق اصل لوشاتلیه به دلیل وجود یون فلوئورید

اضافی در محلول دوم، تعادل یونش اسید به سمت چپ جابه‌جا می‌شود و میزان یونش اسید در حضور NaF کاهش می‌یابد. یون مشترک فلوئورید عامل اصلی در کاهش قدرت اسیدی محلول می‌باشد.

اثر یون مشترک در جابه‌جایی تعادل یونش اسید را می‌توان با محاسبه $[H_3O^+]$ نیز نشان داد. در محلولی شامل $NaF\ 1\ M$ و $HF\ 1\ M$ ، گونه‌های اصلی موجود عبارتند از F^- ، Na^+ ، H_2O و HF . از آنجا که یون Na^+ آبکافت نمی‌شود و آب نیز یک اسید یا باز بسیار ضعیف است، بنابراین ذره‌های مهم و تأثیرگذار، مولکول‌های HF و یون‌های فلوئورید خواهند بود. با توجه به واکنش تعادلی زیر می‌توان غلظت یون هیدرونیوم را به دست آورد.



غلظت تعادلی	غلظت آغازی
$[HF] = 1/0 - x$	$[HF]_0 = 1/0\ M$
$[F^-] = 1/0 + x$	$[F^-]_0 = 1/0\ M$
$[H_3O^+] = x$	$[H_3O^+]_0 = 0$

$$K_a = 7/2 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(1/0 + x)}{(1/0 - x)}$$

از آنجا که غلظت اسید زیاد و ثابت یونش کوچک است، x بسیار کوچک خواهد بود.

$$7/2 \times 10^{-4} = \frac{(x)(1/0)}{1/0} \quad \text{و} \quad x = 7/2 \times 10^{-4}$$

عدد به دست آمده، فرض بالا را تأیید می‌کند.

درصد یونش در این محلول برابر است با:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HF]} \times 100 = \frac{7/2 \times 10^{-4}\ M}{1/0\ M} \times 100 = 0/072\%$$

در صورتی که برای محلول $1\ M\ HF$ که در آن غلظت یون هیدرونیوم $2/7 \times 10^{-2}\ M$ است، درصد یونش $2/7\%$ به دست می‌آید. تفاوت بزرگ درصد یونش در دو محلول بالا نشان می‌دهد که حضور یون مشترک F^- حاصل از انحلال NaF به شدت بر یونش اسید اثر می‌گذارد و تعادل یونش را در جهت چپ جابه‌جا می‌کند.

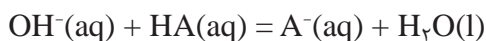
بافر

یکی از مهم‌ترین کاربردهای محلول‌های اسید و باز با یک یون مشترک، فرایند بافری شدن است. محلول بافر، محلولی است شامل یک اسید ضعیف و نمک آنکه با افزودن



اندکی اسید یا باز، pH آن تغییر محسوسی نمی کند. محلول های بافر بازی نیز از آمیختن باز ضعیف و نمک محلول (اسید مزدوج) آن تهیه می شوند.

محلول بافری شامل مقدار قابل توجهی از اسید ضعیف HA و باز مزدوج آن، A^- را در نظر بگیرید. با افزودن یون هیدروکسید به محلول و با توجه به اینکه بهترین منبع پروتون در محلول اسید ضعیف HA است، واکنش زیر انجام می شود.



نتیجه نهایی جذب یون OH^- و تولید A^- است. با بررسی ثابت یونش اسیدی می توان ثابت ماندن pH را توضیح داد.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

غلظت تعادلی یون H_3O^+ و در پی آن pH محلول توسط نسبت $\frac{[HA]}{[A^-]}$ تعیین می گردد. اگر تعداد HA و A^- آغازی محلول در مقایسه با یون OH^- افزوده شده بسیار بزرگ تر باشد، تغییر مقدار $\frac{[HA]}{[A^-]}$ کوچک خواهد بود.

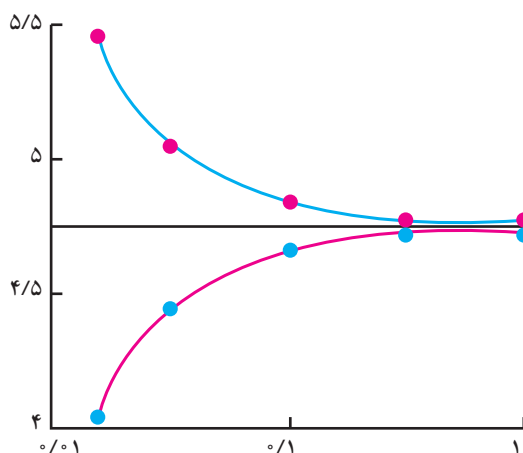
برای مثال در فرایند افزودن ۱٪ مول سدیم هیدروکسید به یک لیتر محلول بافر شامل استیک اسید ۵٪ مولار و سدیم استات ۵٪ مولار، تغییر ایجاد شده در نسبت بالا بسیار کوچک بوده و بنابراین pH تقریباً ثابت می ماند.

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5\%}{5\%} = 1 \quad \text{در محلول بافر}$$

پس از افزودن محلول ۱٪ مولار سدیم هیدروکسید

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{49\%}{51\%} = 0.96$$

تغییر ایجاد شده بسیار کوچک است. بنابراین مقدار pH تقریباً ثابت می ماند.



محاسبه pH محلول‌های بافر

با توجه به رابطه ثابت یونش اسیدی می‌توان غلظت یون هیدرونیوم و pH محلول را به دست آورد. برای مثال محلول بافری شامل هیدروفلوئوریک اسید 0.1 M و سدیم فلوئورید 0.3 M را در نظر بگیرید.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.1}{0.3} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

روش دیگر محاسبه pH، استفاده از \log - دو طرف رابطه بالا می‌باشد.

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{F}^-]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

با برعکس کردن کسر:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]} \right)$$

رابطه بالا به معادله هندرسون - هاسل باخ معروف است و برای محاسبه pH مشخص بودن $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ مفید می‌باشد. دقت نمایید که در استفاده از این معادله فرض شده است که غلظت‌های تعادلی A^- و HA برابر با غلظت آغازی این دو گونه است به عبارت دیگر:

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_0 + x \approx [\text{A}^-]_0$$

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - x \approx [\text{HA}]_0$$

از آنجا که مقدار آغازی اسید و باز مزدوج آن در محلول نسبت به مقدار H_3O^+ و OH^- افزوده شده بزرگ هستند، فرض در نظر گرفته شده قابل قبول است.

تغییر pH در محلول‌های بافر

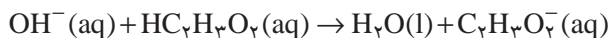
بسیاری از واکنش‌های بیوشیمیایی در فرایند بقای موجود زنده همچون تنفس، سوخت و ساز، انتقال پیام‌های عصبی و انقباض و انبساط ماهیچه‌ها تنها در محدوده pH خاصی روی می‌دهند. از آنجا که بسیاری از این واکنش‌ها به تغییر pH حساس هستند، پس نباید pH چنین سامانه‌هایی در شرایط گوناگون محیطی و غذایی تغییر محسوسی کند. با مثال زیر می‌توان عدم تغییر pH یک سامانه بافری را توضیح داد.

یک لیتر محلول بافر شامل استیک اسیدی 0.5 M و سدیم استات 0.5 M را در نظر بگیرید. به این محلول 0.1 M مول سدیم هیدروکسید افزوده می‌شود. یون هیدروکسید

در یک سامانه بافری خاص،
برای تمام محلول‌هایی که
نسبت $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ یکسان است،
pH نیز یکسان خواهد بود.

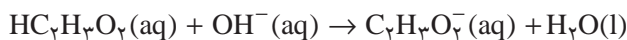


افزوده شده با اسید موجود در محلول که منبع اصلی پروتون است، واکنش می‌دهد.



اگرچه استیک اسید، اسیدی ضعیف است اما به علت قوی بودن باز OH^{-} ، واکنش

بالا تا مرز کامل شدن پیش می‌رود. تغییر غلظت گونه به صورت زیر است.

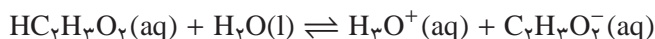


پیش از واکنش	$1 \text{ L} \times 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}$	0.1 mol	$1 \text{ L} \times 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}$	-
پس از واکنش	$0.5 - 0.1 = 0.4 \text{ mol}$	0 mol	$0.5 + 0.1 = 0.6 \text{ mol}$	-

پس از واکنش میان $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و یون هیدروکسید، گونه‌های اصلی موجود

در محلول شامل H_2O ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}$ ، $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، Na^{+} می‌باشد. جدول زیر تغییر غلظت و

غلظت‌های تعادلی این گونه‌ها را نشان می‌دهد.



غلظت آغازی	0.49	-	0	0.51
تغییر غلظت	$-x$	-	$+x$	$+x$
غلظت تعادلی	$0.49 - x$	-	x	$0.51 + x$

توجه نمایید که غلظت‌های آغازی، مقادیر غلظت برای گونه‌ها پس از واکنش اسید

با سدیم هیدروکسید و پیش از رسیدن به تعادل جدید می‌باشند.

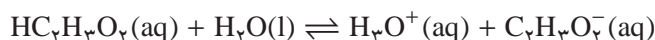
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{x(0.51 + x)}{0.49 - x}$$

با اعمال فرض ۵٪ اعتبار:

$$x = 1/7 \times 10^{-5}, [\text{H}_3\text{O}^{+}] = x = 1/7 \times 10^{-5}, \text{pH} = 4.76$$

حال با محاسبه pH محلول بافر استیک اسید 0.5 M و سدیم استات

0.5 M می‌توان pH آن را با حالت قبل مقایسه کرد.



غلظت آغازی	0.5 M	-	0	0.5 M
غلظت تعادلی	$0.5 \text{ M} - x$	-	x	$0.5 + x$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{x(0.5 + x)}{0.5 - x} = \frac{x(0.5)}{0.5}$$

$$x = 1/8 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^{+}], \text{pH} = 4.74$$

بنابراین تغییر در pH با افزودن ۱٪ مول سدیم هیدروکسید عبارت است از:

$$4/76 - 4/74 = 0.02$$

این تغییر را می‌توان با pH آب هنگامی که ۱٪ مول سدیم هیدروکسید به آن

اضافه می‌شود، مقایسه کرد.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 12 \quad pH \text{ تغییر} = 12 - 7 = 5$$

تهیه محلول بافر با pH معین

اگر در رابطه هندرسون، هاسل باخ، غلظت اسید و باز مزدوج آن یکسان باشد،

خواهیم داشت:

$$\log \frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]} = 0 \Rightarrow pH = pK_a$$

حال برای تهیه یک محلول بافر، می‌توان مسیر برعکس را طی کرد. به این صورت که ابتدا

اسیدی که pK_a آن به pH بافر مورد نظر نزدیک است را انتخاب می‌کنیم. با قراردادن pH و pK_a

در معادله هندرسون، هاسل باخ، نسبت $\frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]}$ به دست می‌آید. این نسبت، مقدار مولی مواد

برای تهیه محلول بافر را مشخص می‌کند. برای مثال، بافر فسفات که pH آن حدود ۷/۴۰

باشد را می‌توان به روش زیر تهیه کرد. فسفریک اسید یک اسید سه پروتون دار است و در

آب طی سه مرحله یونش می‌یابد.

$$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3} \quad pK_{a_1} = 2.12$$

$$K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} \quad pK_{a_2} = 7.21$$

$$K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13} \quad pK_{a_3} = 12.32$$

مناسب‌ترین سامانه بافری، زوج $\frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^-}$ می‌باشد زیرا pK_a آن به pH

مورد نظر نزدیک‌تر است. با قراردادن این عدد در معادله هندرسون - هاسل باخ خواهیم داشت:

$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19 \quad \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-1.9} = 1/5$$



بنابراین یکی از راه‌های تهیهٔ بافر فسفات با $\text{pH} = 7/4^\circ$ می‌تواند حل کردن دی‌سدیم هیدروژن فسفات و سدیم دی‌هیدروژن فسفات به نسبت مولی $1/5:1/^\circ$ در آب باشد. برای مثال با حل کردن $1/5$ مول Na_2HPO_4 و یک مول NaH_2PO_4 در مقدار کافی آب و رساندن حجم مولی به یک لیتر می‌توان چنین بافری تهیه کرد. لازم به ذکر است بافر مناسب، بافری است که pK_a اسید آن در محدودهٔ $\text{pH} \pm 1$ قرار گیرد. با توجه به معادله هندرسون - هاسل باخ در صورتی این امر محقق می‌شود که غلظت اسید و باز مزدوج آن از $1:1^\circ$ تا $1:1^\circ$ متغیر باشد. در این شرایط، هر دو گونه برای ثابت نگاه داشتن pH به میزان کافی در دسترس هستند.

بیشترین تأثیر یک بافر برای مقاومت در برابر تغییر pH زمانی است که نسبت اسید به باز مزدوج $1:1$ باشد ($\text{pH} = \text{pK}_a$)

ظرفیت بافر و گسترهٔ عملکرد آن

نمودار ستونی نشان داده شده، تغییر pH محلول بافری $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ با pH آغازی یکسان و برابر $4/74$ اما با غلظت‌های متفاوت از سازنده‌ها را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار معین از یک باز قوی، pH محلول افزایش می‌یابد. طول هر ستون متناسب با میزان افزایش pH محلول می‌باشد. این نمودار نشان می‌دهد که هرچه بافر غلیظ‌تر باشد، ظرفیت آن بیشتر و میزان تغییر pH کمتر خواهد بود.



ظرفیت یک بافر، میزان توانایی آن برای مقاومت در برابر تغییر pH را نشان می‌دهد و به غلظت‌های نسبی و مطلق اجزای بافر بستگی دارد. به بیانی دیگر هرچه غلظت اسید و باز مزدوج بیشتر باشد، ظرفیت بافر بیشتر است. در این حالت مقدار بیشتری H_2O^+ یا OH^- مورد نیاز است تا pH یک بافر با ظرفیت بالا (غلظت) را به اندازه یک بافر با ظرفیت کمتر (دقیق) را تغییر دهد و افزودن مقدار یکسان از یون هیدروکسید یا هیدرونیوم به بافرهایی با ظرفیت متفاوت، باعث ایجاد تغییر کمتری در بافری با غلظت بالاتر خواهد شد. همان‌طور که گفته شد ظرفیت بافر به غلظت‌های نسبی اجزای بافر بستگی دارد. طی عمل بافر، غلظت یک گونه نسبت به جزء دیگر افزایش می‌یابد. از آنجا که نسبت این غلظت‌ها، تعیین‌کننده مقدار pH بافر است، هرچه تغییر این نسبت کمتر باشد، تغییر pH محلول بافر نیز کمتر خواهد بود. محلول بافری را در نظر بگیرید که $[A^-] = [HA] = 1/0 M$ می‌باشد، با افزودن $1/0$ مول یون OH^- به این محلول خواهیم داشت:

$$\frac{[A^-]_0}{[HA]_0} = \frac{1/0 M}{1/0 M} = 1 \quad \frac{[A^-]_{\text{نهای}}}{[HA]_{\text{نهای}}} = \frac{1/0 \cdot 1 M}{0/99 M} = 1/02$$

$$\text{درصد تغییر} = \frac{1/02 - 1/0}{1/0} \times 100 = 2\%$$

حال اگر نسبت اجزای بافر را به صورت $[HA] = 0/25 M$ و $[A^-] = 1/75 M$ تغییر دهیم و $1/0$ مول یون هیدروکسید به یک لیتر محلول بافر بیفزاییم:

$$\frac{[A^-]_0}{[HA]_0} = \frac{1/75 M}{0/25 M} = 3$$

$$\frac{[A^-]_{\text{نهای}}}{[HA]_{\text{نهای}}} = \frac{1/76 M}{0/24 M} = 3/17$$

$$\text{درصد تغییر} = \frac{3/17 - 3}{3} \times 100 = 4/7\%$$

همان‌گونه که مشاهده می‌کنید هرچه اختلاف میان غلظت‌های آغازی اجزای بافر بیشتر باشد، تغییر نسبت غلظت‌ها بیشتر خواهد بود و محدوده تغییر pH نیز بیشتر است.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۲

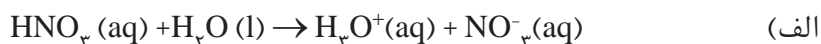
۱- SO_3 و N_2O_5 اسید آرنیوس هستند زیرا هنگام حل شدن در آب یون H^+ تولید کرده‌اند.

K_2O و BaO بازهای آرنیوس هستند زیرا با انحلال در آب یون OH^- تولید کرده‌اند.

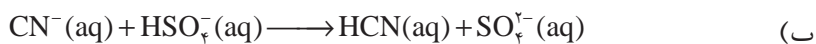
۲- Li_2O اکسید فلزی است و هنگام حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید را افزایش می‌دهد.

CO_2 اکسید نافلزی بوده و با حل شدن در آب یون H^+ تولید می‌کند.

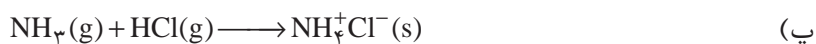
پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۳



باز مزدوج اسید مزدوج باز اسید



باز مزدوج اسید مزدوج اسید باز



باز مزدوج اسید مزدوج اسید باز

۲-

اسید مزدوج	باز	باز مزدوج	اسید
HCN	CN^-	CH_3COO^-	CH_3COOH
H_3O^+	H_2O	OH^-	H_2O
HCl	Cl^-	HSO_4^-	H_2SO_4

پاسخ فکر کنید صفحه ۶۳

الف) بله زیرا این واکنش همراه با تبادل پروتون میان دو مولکول آب انجام پذیرفته است.

ب) آب هم اسید و هم باز است. در واقع آب ماده‌ای آمفوتر است. یکی از مولکول‌های آب دهنده پروتون و دیگری گیرنده پروتون است. پس آب می‌تواند نقش باز و اسید را داشته باشد. به چنین ماده‌ای که هر دو ویژگی اسیدی و بازی را دارد آمفوتر می‌گویند.

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۷

الف) HF زیرا ثابت یونش اسیدی آن بیشتر است.

ب) HOCl ثابت یونش اسیدی آن بیشتر است. در اکسی اسیدهایی با فرمول مولکولی یکسان، هر چه هالوژن الکترو نگاتیوتر باشد، اسیدی قوی تر است.

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۸

۱- H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} زیرا این دو یون در یک معادله نقش اسید و در معادله دیگر نقش باز را دارند.

۲- سومین پروتون. هرچه بار آنیون بیشتر می شود، یونش آن گونه سخت تر انجام می شود. یون هیدرونیوم حاصل از دو مرحله قبل، طبق اصل لو شاتلیه، پیشرفت مرحله سوم را کاهش می دهد.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۹

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] &= 1.0 \times 10^{-14} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \times 4.0 \times 10^{-4} &= 1.0 \times 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.5 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

در محلول های اسیدی همچون اسید معده و آب گازدار $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ و در محلول های بازی مانند محلول آمونیاک همواره $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ است. همچنین در هر محلول آبی در دمای 25°C همواره حاصل ضرب مقدار دو یون هیدروکسید و هیدرونیوم 10^{-14} می باشد.

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۷۱

$$\begin{aligned} ۱- \quad [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= -\log 10^{-4} = 4 \\ ۲- \quad \text{pH} &= 2.7 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-2.7} = 10^{-3} \times 10^{0.3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۷۶

الف) هیدروکلریک اسید، اسیدی قوی است پس صد در صد یونیده می شود.

$$[H_3O^+] = [HCl]_{\text{آغازی}} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 8 \times 10^{-2} = (-\log 8) + (-\log 10^{-2})$$

$$pH = -0.9 + 2 = 1.1$$

$$\% \alpha = \% / 100 \Rightarrow \alpha = 2 \times 10^{-4} \quad (\text{ب})$$

$$[H_3O^+] = [HCN]_{\text{آغازی}} \times \alpha = 8 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log 16 \times 10^{-6} = -4 \log 2 - \log 10^{-6} = -1/2 + 6 = 4/8$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۷۶

الف) 10^{-13} زیرا پیشرفت واکنش های تعادلی گرماگیر با افزایش دما بیشتر شده و تعادل به سمت راست جابه جا می شود. غلظت یون های هیدرونیوم و هیدروکسید افزایش یافته و بنابراین مقدار حاصل ضرب آنها عدد بزرگ تری می شود.

ب) چون طبق معادله خود یونش آب همواره به ازای یونش هر مولکول آب، یک یون هیدروکسید و یک یون هیدرونیوم تولید می شود. پس در هر دمایی $[H_3O^+] = [OH^-]$ است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۷۹

قدرت بازی: متیل آمین > دی متیل آمین

یونش بازی دی متیل آمین بیشتر است. این امر به دلیل افزایش تعداد گروه های هیدروکربنی می باشد.

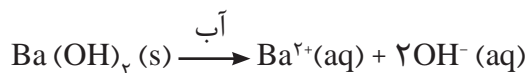
قدرت بازی: متیل آمین > اتیل آمین

در آمین های یک گروه، (نوع اول در اینجا) هرچه طول زنجیر کربنی بیشتر باشد، یونش باز بیشتر و ثابت یونش بازی نیز افزایش می یابد.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۸۲

۱- باریم هیدروکسید باز قوی است و در آب به طور کامل یونیده می شود.



به ازای هر مول باریم هیدروکسید، دو مول یون هیدروکسید تولید می شود.

$$[\text{OH}^{-}] = 2[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{آغازی}} = 2 \times 4/0 \times 10^{-3} = 8/0 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = -\log 8 \times 10^{-3} = -0/9 + 3 = 2/1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 11/9$$

$$\text{pH} = 11 \Rightarrow \text{pOH} = 3 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-\text{pOH}} \quad -2$$

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۸۲

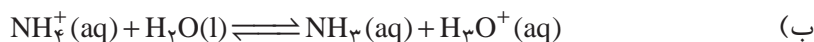
آمینو اسیدها به دلیل تبادل پروتون درون مولکولی و داشتن دو گروه با بارهای مثبت و منفی، رفتاری همچون ترکیب های یونی نشان می دهند بنابراین نیروهای بین مولکولی آنها قوی تر و دمای ذوب آنها بیشتر است. این قطبیت بالا سبب می شود در حلال هایی با قطبیت کم همچون اتانول، حل نشوند. وجود گروه هیدروکربنی (بخش ناقطبی) در بوتیل آمین و پروپانویک اسید، انحلال آنها را در الکل امکان پذیر می سازد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۸۳

الف) محلول NaCl، خنثی - محلول NH_4Cl ؛ اسیدی - محلول CH_3COONa ؛

بازی

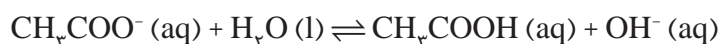
ب) در محلول شماره ۲ وجود یون آمونیوم باعث اسیدی شدن محلول شده است.



واکنش یون آمونیوم با آب باعث افزایش غلظت یون هیدرونیوم در نتیجه اسیدی

شدن محلول می شود.

ت) یون استات ($\text{CH}_3\text{COO}^{-}$)



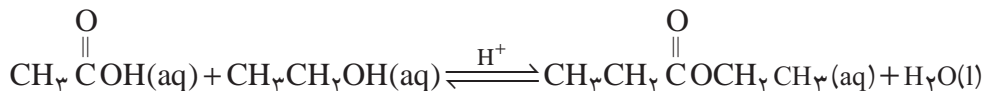
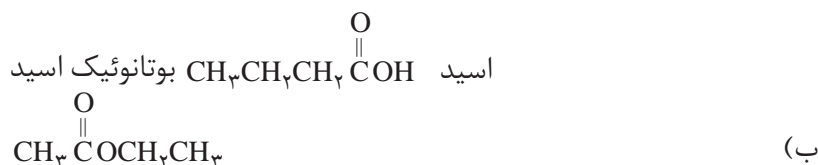
یون هیدروکسید تولید شده باعث افزایش pH می گردد.



پاسخ فکر کنید صفحه ۸۵

۱- چون نمک یک اسید آلی (اسید ضعیف) و باز قوی می باشد. محلول آن بازی بوده و فنول فتالئین در چنین محلولی ارغوانی است.
یا می توان گفت یون سدیم در آب، آبکافت نمی شود، اما بخش آنیونی در واکنش با آب شرکت کرده و با جذب پروتون آب، غلظت یون هیدروکسید را افزایش داده و محلول را بازی می کند.

۲- الف) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ اتیل الکل (اتانول)
ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ اسید بوتانوئیک



پاسخ خود را بیاز مایید صفحه ۸۸

الف) با مصرف غذاهای اسیدی، غلظت یون H_3O^+ بیشتر شده و تعادل به سمت چپ جابه جا می شود.
ب) تغییر محسوسی نمی کند، چون خون خاصیت بافری دارد.
پ) مقدار بیشتری از CO_2 تولید شده در اثر تنفس در آب درون خون حل شده تعادل بالا را به سمت راست جابه جا می کند. H_3O^+ بیشتری تولید شده و در نتیجه pH کاهش می یابد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۹۰

الف) pH آن کاهش می یابد. زیرا یون های فلزهای واسطه همچون آهن با آب واکنش داده و غلظت یون هیدرونیوم را افزایش می دهند.



ب) با افزودن کمی آهک می توان خاک را خنثی کرد. واکنش های حذف اثرات یون آهن به صورت زیر است:

