

The Scope of Potentiometric Titration

Proton Acids – Bases and Lewis Acids – Bases

Scale of Acidity and Basicity

Factors affecting on acidity and basicity of compounds

- (1) Resonance Effect : (Drawing Resonance Structures and the Conditions for Resonance)
- (2) Inductive and Electronic Effect
- (3) Effect of Hybridization
- (4) Steric Effect
- (5) Effect of Hydrogen Bonding

પ્રસ્તાવના :

કાર્બનિક રસાયણમાં થતી મોટાભાગની પ્રક્રિયાઓ 'એસિડ / બેઈઝ' પ્રક્રિયાઓ હોય છે અથવા પ્રક્રિયાના કોઈ તબક્કામાં એસિડ-બેઈઝ પ્રક્રિયા સંકળાયેલી હોય છે. એસિડ-બેઈઝ અંગેનું જ્ઞાન આપણને 'અણુઓના બંધારણ' અને તેઓની 'ક્રિયાશીલતા' વચ્ચેનો સંબંધ સમજવામાં તથા પ્રક્રિયાઓની ક્રિયાવિધિ અને કાર્બનિક રસાયણની બીજી કેટલીક બાબતો સમજવામાં મદદરૂપ થાય છે.

✱ એસિડ અને બેઈઝ :

સંયોજનને એસિડ અને બેઈઝમાં વર્ગીકૃત કરવા માટે જુદા જુદા વૈજ્ઞાનિકોએ જુદા જુદા મતો/સિદ્ધાંતો રજૂ કર્યાં. એસિડ અને બેઈઝને વ્યાખ્યાયિત કરવાના મુખ્ય ત્રણ સિદ્ધાંતો નીચે મુજબ છે.

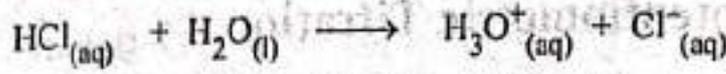
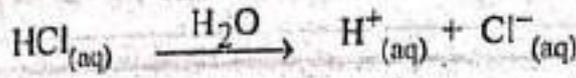
[A] આર્હેનિયસ એસિડ-બેઈઝ :

આર્હેનિયસ એસિડ-બેઈઝ સિદ્ધાંત મુજબ,

- (i) જે પદાર્થ જલીય દ્રાવણમાં તુરત જ વિયોજન પામી હાઈડ્રોજન આયન (H^+) આપે તે એસિડ કહેવાય.
- (ii) જે પદાર્થ જલીય દ્રાવણમાં તુરત જ વિયોજન પામી હાઈડ્રોક્સાઈડ આયન (OH^-) આપે તે બેઈઝ કહેવાય.

આર્હેનિયસ એસિડ જલીય દ્રાવણમાં પ્રોટોન (H^+ આયન)ની સાંદ્રતામાં વધારો કરે છે.

દા.ત., પાણીમાં HCl નું વિયોજન થતા H^+ અને Cl^- આયન ઉત્પન્ન થાય છે. આથી H^+ ની સાંદ્રતામાં વધારો થાય છે. આથી HCl એસિડ છે.

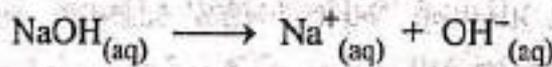


આમ, પ્રોટોન ધરાવતા નીચેના સંયોજનોને આર્હેનિયસ સિદ્ધાંત અનુસાર એસિડ તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય છે.

- (1) હાઈડ્રોક્લોરિક એસિડ (HCl)
- (2) નાઈટ્રિક એસિડ (HNO_3)
- (3) સલ્ફ્યુરિક એસિડ (H_2SO_4)
- (4) ફોસ્ફોરિક એસિડ (H_3PO_4)
- (5) કાર્બોનિક એસિડ (H_2CO_3)
- (6) એસેટિક એસિડ (CH_3COOH)

આર્હેનિયસ બેઈઝ જલીય દ્રાવણમાં હાઈડ્રોક્સાઈડ આયન (OH^-)ની સાંદ્રતામાં વધારો કરે છે.

દા.ત., જલીય દ્રાવણમાં સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ ($NaOH$)નું ખૂબ જ ઝડપથી સોડિયમ આયન (Na^+) અને હાઈડ્રોક્સાઈડ આયન (OH^-) માં વિયોજન થાય છે. આથી દ્રાવણમાં OH^- ની સાંદ્રતામાં વધારો થાય છે. આથી $NaOH$ બેઈઝ છે.

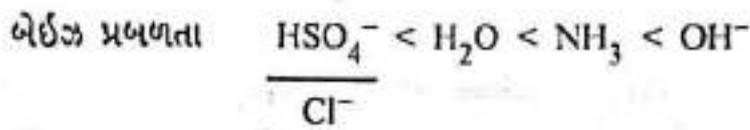
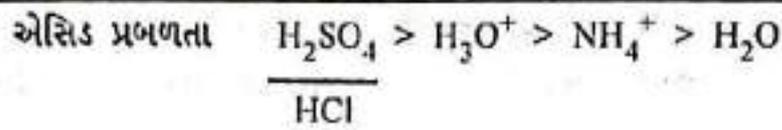


આમ, OH^- આયન ધરાવતા નીચેના સંયોજનોને આર્હેનિયસ સિદ્ધાંત અનુસાર બેઈઝ તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય.

- (1) સોડિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ ($NaOH$)
- (2) પોટેશિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ (KOH)
- (3) કેલ્શિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ [$Ca(OH)_2$]
- (4) મેગ્નેશિયમ હાઈડ્રોક્સાઈડ [$Mg(OH)_2$]

✳ આર્હેનિયસ એસિડ-બેઈઝ સિદ્ધાંતની મર્યાદાઓ :

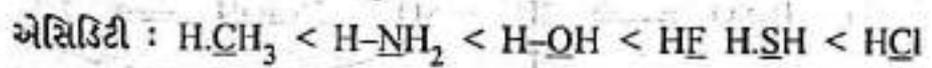
- (1) આર્હેનિયસ સિદ્ધાંત મુજબ એસિડ-બેઈઝ ગુણધર્મ માટે પાણીની હાજરી આવશ્યક છે. આ અનુસાર પ્રાય HCl એસિડ તરીકે વર્તી શકે નહિ. તેને પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે ત્યારે જ તે એસિડ તરીકે વર્તી શકે બીજા દ્રાવકમાં ઓગાળવામાં આવે ત્યારે નહિ.



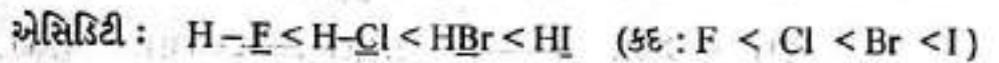
- ❖ લોરી-બ્રોન્સ્ટેડના અર્થમાં પદાર્થ એસિડિક હોવા માટે હાઈડ્રોજન ધરાવતો હોવો જોઈએ. પરમાણુ કેટલા પ્રમાણમાં હાઈડ્રોજન પકડી રાખે છે તેના પર એસિડિકતા નક્કી થાય છે. એટલે કે, હાઈડ્રોજન આપન છૂટો પડ્યા પછી પાછળ રહેલા ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મને અણુ કેટલે અંશે પકડી રાખે છે તેના પર એસિડિકતા અવલંબે છે. ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મ પકડી રાખવાની આ ક્ષમતા પરમાણુની ઇલેક્ટ્રોન ઋણતા અને કદ પર આધાર રાખે છે.

જેમ કે, આવર્ત કોષ્ટકમાં,

- (1) કોઈ ચોક્કસ હાર (row) માં ઇલેક્ટ્રોન ઋણતા વધવા સાથે એસિડિટી વધે છે.



- (2) કોઈ ફેમીલી-ગ્રેડીમાં કદ વધવા સાથે એસિડિટી વધે છે.



- ❖ લેવિસના સંદર્ભમાં એસિડિક હોવા માટે અણુ ઇલેક્ટ્રોન ખામીયુક્ત એટલે કે ઇલેક્ટ્રોન અષ્ટક ધરાવતો હોવો જોઈએ.
- ❖ લેવિસના સંદર્ભમાં કે લોરી બ્રોન્સ્ટેડના સંદર્ભમાં અણુમાં ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મ શેરિંગ માટે પ્રાપ્ય હોય તે બેઈઝ છે. આ ક્ષમતા તેની ઇલેક્ટ્રોન ઋણતા, કદ અને ચાર્જ પર આધારિત છે.

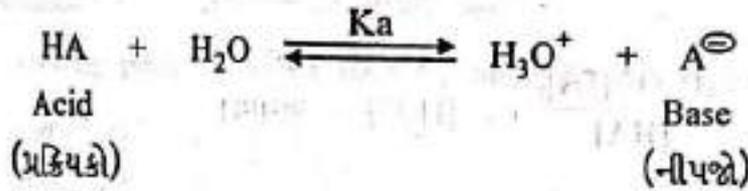
❖ એસિડ / બેઈઝ પ્રબળતાનું માપ (Strength of Acid - Base) :

એસિડનું જલીય દ્રાવણમાં જેટલે અંશે વિયોજન (અધિક) થાય તેટલે અંશે તે પ્રબળ એસિડ ગણાય. તેવી જ રીતે બેઈઝની પ્રબળતા તેની પ્રોટોન સ્વિકારવાની ક્ષમતાથી નક્કી થાય છે. પ્રબળ એસિડ તેની પ્રોટોન આપવાની વધુ ક્ષમતાને કારણે પૂરેપૂરા વિભાજિત થાય છે, તેથી તેમના પૂરક બેઈઝ પ્રોટોનને મજબૂત રીતે પકડી રાખતા ન હોવાથી તેઓ નિર્બળ હોય છે. આમ,

- ❖ જો એસિડ પ્રબળ હોય તો, તેનો 'પૂરક બેઈઝ' નિર્બળ હોય છે. દા.ત. HCl પ્રબળ એસિડ છે. તેનો પૂરક બેઈઝ Cl^- નિર્બળ છે.
- ❖ જો એસિડ નિર્બળ હોય તો તેનો 'પૂરક બેઈઝ' પ્રબળ હોય છે. દા.ત. CH_3COOH નિર્બળ એસિડ છે. તેનો પૂરક બેઈઝ CH_3COO^- પ્રબળ છે.

પ્રોટોન વિનિમય દ્વારા મળતી એસિડ-બેઇઝ પ્રક્રિયા સામાન્ય રીતે ઘણી જ ઝડપી હોય છે. જેથી સંતુલન તુરંત જ સ્થપાય છે. સક્રિય જથ્થાના નિયમને આધારે સંતુલન અચળાંક જલીય દ્રાવણમાં નીચે મુજબ સમજાવી શકાય.

- ❖ એસિડની પ્રબળતા (Strength)ને તેની પાણીમાં આયનીકરણ પામવાની ક્ષમતા, વડે દર્શાવી શકાય છે. કાલ્પનિક એસિડ (HA)ની પાણી સાથેની પ્રક્રિયા માટેનું સામાન્ય સમીકરણ નીચે દર્શાવ્યા મુજબ છે.



આ પ્રક્રિયા માટેના સંતુલન અચળાંકને 'નીપજોની સાંદ્રતા' તથા 'પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા'ના ભાગાકાર વડે દર્શાવી શકાય છે. પાણીની સાંદ્રતા અવગણવામાં આવે છે. કારણ કે, પાણી દ્રાવક તરીકે ઉપયોગમાં લેવાય છે, અને તેની સાંદ્રતા લગભગ અચળ હોય છે.

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

K_a ને એસિડીકતાનો અચળાંક કહેવાય છે, અને તેની માત્રા (મૂલ્ય, કદ) એસિડની સાપેક્ષ પ્રબળતાને દર્શાવે (સૂચવે) છે. જો એસિડ પ્રબળ હશે તો તે વધુ પ્રમાણમાં 'વિઘટિત' (dissociate) થશે અને તે K_a નું વધુ (મોટું) મૂલ્ય આપશે. પ્રબળ એસિડ પાણીમાં, લગભગ સંપૂર્ણપણે આયનીકરણ (વિઘટીત) પામે છે અને તેનો 'વિયોજન અચળાંક' (Dissociation Constant) 1 કરતાં વધુ હોય છે.

"મોટાભાગના કાર્બનિક એસિડો નિર્બળ એસિડો છે કે જેમનાં K_a નાં મૂલ્યો 10^{-4} કરતાં ઓછાં હોય છે." ઘણાં કાર્બનિક સંયોજનો અતિ નિર્બળ એસિડ હોય છે. દા.ત. મિથેન અને ઈથેન, તેના K_a નું મૂલ્ય 10^{-40} કરતાં પણ ઓછું હોવાથી 'બિનએસિડિક' છે.

રસાયણવિદો મોટેભાગે એસિડીકતાના અચળાંક, K_a ને તેના ઋણ લઘુગુણાંક, pK_a દ્વારા દર્શાવે છે, કે જે હાઈડ્રોનિયમ આયનની સાંદ્રતાના ઋણ લઘુગુણાંક, જે pH છે, સાથે સામ્યતા ધરાવે છે.

$$pK_a = -\log K_a$$

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

પ્રબળ એસિડનાં pK_a નાં મૂલ્યો સામાન્ય રીતે શૂન્ય(0) ની આસપાસનાં હોય છે, જ્યારે નિર્બળ એસિડ, (મોટા ભાગે કાર્બનિક એસિડો) ની pK_a નાં મૂલ્યો 4 કરતા વધુ હોય છે. અહીં નોંધનીય છે કે, K_a નાં મૂલ્યો વધતાં pK_a નાં મૂલ્યો ઘટે છે, અને K_a નાં મૂલ્યો ઘટતાં pK_a નાં મૂલ્યો વધે છે. i.e. pK_a નું મૂલ્ય વધુ હશે તો, તે એસિડ નિર્બળ હશે. (જો K_a વધુ તો પ્રબળ એસિડ, pK_a વધુ તો નિર્બળ એસિડ)

એસિડ-બેઇઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

- ❖ pKa ની કિંમત જેમ ઓછી તેમ એસિડ પ્રબળ બને છે.
- ❖ pKa ની કિંમત જેમ વધુ તેમ બેઇઝ પ્રબળ બને છે.

$$\therefore \text{એસિડની પ્રબળતા} \propto \frac{1}{pKa} \quad \text{બેઇઝની પ્રબળતા} \propto pKa$$

સૈદ્ધાંતિક રીતે એસિડ-બેઇઝ પ્રક્રિયા પ્રતિવર્તી હોય છે. તેથી સંતુલન અચળાંક Ke દર્શાવવા pKa ની કિંમત pKa(A) અને pKa(B) ના તફાવતથી આપી શકાય. ઇ.ત.



$$\therefore Ke = \frac{[:A][HB]}{[AH][:B]} = \frac{Ka(A)}{Ka(B)}$$

$$-\log Ke = -\log Ka(A) - (-\log Ka(B))$$

$$\therefore pKe = pKa(A) - pKa(B)$$

- ❖ જો દ્રાવણમાં એસિડ અને તેના પૂરક બેઇઝનું સાંદ્રણ સરખું હોય તો દ્રાવણની pH એસિડના pKa જેટલી હોય છે.

$$Ka = [H^+ \cdot \text{દ્રાવક}] \cdot \frac{[:\bar{A}]}{[HA]}$$

સાંદ્રતા સરખી હોવાથી,

$$[HA] = [:\bar{A}]$$

$$\therefore \frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \text{ થાય.}$$

$$\therefore Ka = [H^+ \cdot \text{દ્રાવક}] \dots \dots (1)$$

$$\therefore -\log Ka = -\log[H^+ \cdot \text{દ્રાવક}]$$

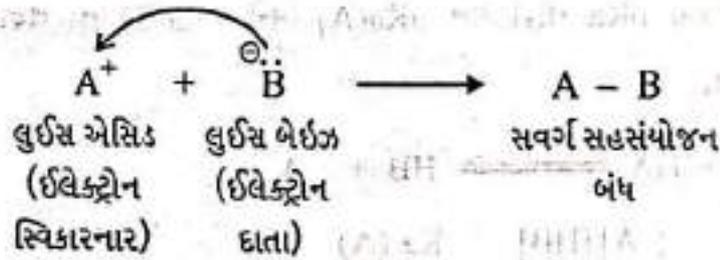
$$\therefore pKa = pH \dots \dots (2)$$

આમ, (1) પરથી Ka વધુ તો દ્રાવણમાં H⁺ ની સાંદ્રતા વધુ \therefore Strong acid પરંતુ, pKa વધુ તો

(2) પરથી pH વધુ થશે જે base તરફ દોરી જાય છે. i.e. નિર્બળ એસિડને દર્શાવે છે.

[C] લુઈસ (Lewis) એસિડ-બેઈઝ સંકલ્પના :

ઈ.સ. 1930 માં જી.એન.લુઈસે એસિડ-બેઈઝને વ્યાખ્યાયિત કરવા એક વૈકલ્પિક થીયરી આપી. લુઈસ સંકલ્પનામાં પ્રોટોનની લેવડ-દેવડને બદલે ઈલેક્ટ્રોનનો લેવડ-દેવડને ગણતરીમાં લઈને સંયોજનને એસિડ-બેઈઝમાં વર્ગીકૃત કરવામાં આવે છે. આ થીયરી અનુસાર રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમ્યાન જે ઘટક ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મનું દાન કરે તે બેઈઝ તરીકે જ્યારે જે ઘટક ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મને સ્વીકારે તે એસિડ તરીકે વર્તે છે. આર્હેનિયસ અને બ્રોન્સ્ટેન્ડ-લોરી વ્યાખ્યા કરતા આ સંકલ્પના સંપૂર્ણ હોવાને લીધે હવે કેમીસ્ટ્રી એસિડ-બેઈઝ પ્રક્રિયાઓમાં એસિડ-બેઈઝને સહેલાઈથી વ્યાખ્યાયિત કરી ઓળખી શકે છે.



* લુઈસ એસિડ :

- લુઈસ એસિડ ખાલી કક્ષક ધરાવતો અને ઈલેક્ટ્રોન ઉણપ ધરાવતો ઘટક (એટલે કે ઈલેક્ટ્રોન અનુરાગી - Electrophile) છે જે ઈલેક્ટ્રોન સ્વીકારે છે.
- લુઈસ એસિડ ઈલેક્ટ્રોન અનુરાગી હોવાથી ઈલેક્ટ્રોનને આકર્ષે છે અને પોતાની LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ને વાપરી બેઈઝના ઈલેક્ટ્રોન દ્વારા બંધન કરે છે.
- વિવિધ પ્રકારના ઘટકો લુઈસ એસિડ તરીકે વર્તે છે. બધા કેટાયન (ધનઆયન) ઈલેક્ટ્રોન મેળવવાની ક્ષમતા ધરાવતા હોવાથી લુઈસ એસિડ છે. (દા.ત., Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , વિ.)
- અપૂર્ણ ઈલેક્ટ્રોનીય અષ્ટક ધરાવતા પરમાણુ, આયન કે અણુ લુઈસ એસિડ તરીકે વર્તે છે. (દા.ત., BF_3 , AlF_3 , AlCl_3 વિ.)
- (1) → મધ્યસ્થ પરમાણુમાં 8 થી વધુ સંયોજકતા ઈલેક્ટ્રોન ધરાવતા અણુઓ પણ ઈલેક્ટ્રોન સ્વીકારી શકે તેમ હોઈ લુઈસ એસિડ તરીકે વર્તે છે. (દા.ત., SiBr_4 , SiF_4 વિ.)
- (2) → દ્વિબંધ કે ત્રિબંધ ધરાવતા અને વિદ્યુતઋણતામાં તફાવતવાળા પરમાણુ ધરાવતા અણુઓ લુઈસ એસિડ તરીકે વર્તે છે. (દા.ત., CO_2 , SO_2)

* લુઈસ બેઈઝ :

- લુઈસ બેઈઝ એ લોન-પેર ઈલેક્ટ્રોન ધરાવતો ઈલેક્ટ્રોન સમૃદ્ધ ઘટક (એટલે કે કેન્દ્રાનુરાગી- Nucleophile) છે જે ઈલેક્ટ્રોનનું દાન કરે છે.

- લુઈસ બેઈઝ ઈલેક્ટ્રોનનું દાન કરે છે. તે કેન્દ્રાનુરાગી હોવાથી ઈલેક્ટ્રોન ઉણપ ધરાવતા ધન વીજભાર પર પોતાના લોન-પેર ઈલેક્ટ્રોન વડે આક્રમણ કરે છે. આ વખતે તે પોતાની HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) વાપરી બંધન કરે છે.
- લોન-પેર ઈલેક્ટ્રોન ધરાવતા પરમાણુ, આયન કે અણુ ઈલેક્ટ્રોન સમૃદ્ધ હોવાથી લુઈસ બેઈઝ તરીકે વર્તે છે. નીચેના દરેક એનાયન કે અણુ તેમના ઈલેક્ટ્રોન એસિડને દાન કરે છે. દા.ત., OH^- , CN^- , CH_3COO^- , NH_3 , N_2O , CO વિગેરે.

પ્રક્રિયા દરમ્યાન લુઈસ બેઈઝની HOMO લુઈસ એસિડની LUMO સાથે આંતરક્રિયા કરી બંધકારક આણ્વિક કક્ષકનું નિર્માણ કરે છે.

008972

એસિડીકતા - બેઝીકતાનો માપકમ (THE SCALE OF ACIDITY AND BASICITY) :

pH નું મૂલ્ય દ્રાવણમાંના હાઈડ્રોજન આયનની સાંદ્રતાને દર્શાવે છે. pH માપકમનો વિસ્તાર 0 થી 14 સુધીનો હોય છે. 'દ્રાવણની pH જેટલી ઓછી હશે, દ્રાવણ તેટલું જ વધુ acidic હશે'. દ્રાવણની pH, દ્રાવણમાં એસિડ કે બેઈઝનું દ્રાવણ ઉમેરી ફેરફાર કરી શકાય છે. (બેઈઝ ઉમેરવાથી એટલે કે દ્રાવણમાંથી પ્રક્રિયાના પરિણામ સ્વરૂપ પાણી ઉત્પન્ન થવાથી, પ્રોટોન દૂર થાય છે અને દ્રાવણની pHમાં વધારો થાય છે).

- ❖ pKa એ, ચોક્કસ સંયોજનની, ગલનબિંદુ કે ઉત્કલનબિંદુની માફક, લાક્ષણિકતા છે. તે આપેલ સંયોજન કેટલા ઝડપથી/સરળતાથી પ્રોટોન આપશે તે વિશે માહિતી આપે છે.
- ❖ pH માપકમ દ્રાવણની એસિડીકતાનું વર્ણન કરવા માટે ઉપયોગી છે, pKa સંયોજનની એસિડીકતાનું વર્ણન કરે છે.

* એસિડિકતા - બેઝિકતા સ્કેલ (Scale of Acidity - Basicity) :

કાર્બનિક એસિડ અને બેઈઝની પ્રબળતાની સાપેક્ષ તુલના pKa ની કિંમતને આધારે દર્શાવી શકાય છે. જેમ pKa ની કિંમત વધુ તેમ બેઝિકતા વધારે અને pKa ની કિંમત ઓછી તેમ એસિડિકતા વધારે. આમ એક જ માપદંડ વડે એસિડિકતા તેમજ બેઝિકતાની તુલના કરી શકાય છે.

$$\left(\text{આમ, } pK_a \propto \frac{1}{\text{એસિડીકતા}} \right) \text{ અને } pK_a \propto \text{બેઝીકતા}$$

નોંધ જો $pK_a < 0$ (એસિડ) અથવા $pK_a > 14$ (બેઈઝ) હોય તો દ્રાવ્યનું (એસિડ-બેઈઝ)નું લગભગ વિયોજન થાય છે અને એસિડ-બેઈઝ સંતુલન સ્થપાતું નથી. પરિણામે $pK_a < 0$ અથવા $pK_a > 14$ જલીય દ્રાવણમાં માપી શકાય નહીં. જો કે પ્રવાહી NH_3 , SO_2 , HF જેવા દ્રાવકો વાપરીને $pK_a > 14$ અને $pK_a < 0$ માપી શકાય છે.

સંયોજનની 'એસિડીકતા' અને 'બેઝીકતા' પર અસર કરતાં પરિબળો

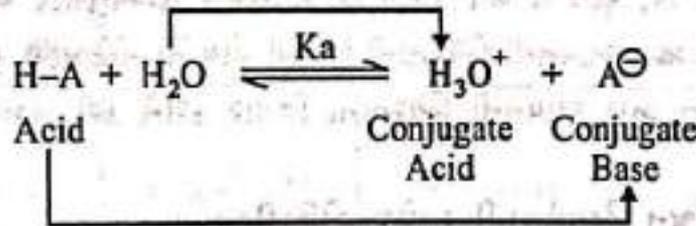
(FACTORS AFFECTING ON ACIDITY & BASICITY OF COMPOUNDS) :

એસિડ-બેઇઝ પ્રક્રિયાઓ કાર્બનિક, અકાર્બનિક તેમજ જૈવ-રસાયણશાસ્ત્રમાં ખૂબ જ મહત્વ ધરાવે છે. ઉપરાંત હાઇડ્રોજન ધરાવતા સંયોજનોની એસિડીકતા એક સંયોજનથી બીજા સંયોજનમાં નોંધનીય પ્રમાણમાં જુદી (ભિન્ન) હોય છે. એસિડીકતાની આ વર્તણૂકને સમજવા માટે આપણે પાંચ મુખ્ય 'બંધારણીય-અસર'નો વિચાર કરીશું.

❖ બંધારણીય અસર :

- ❖ કોઈ પરિબળ બંધારણીય ફેરફારથી પૂરક બેઇઝની સ્થિરતા વધારે તો તેના મૂળ એસિડનું વિયોજન વધારે થાય છે અને એસિડીક પ્રબળતા વધે એટલે pKa ઘટશે. (બેઇઝ નિર્બળ અને એસિડ પ્રબળ બને છે.)
- ❖ જો કોઈ પરિબળ બંધારણીય ફેરફારથી પૂરક બેઇઝની સ્થિરતા ઘટાડે તો મૂળ એસિડનું વિયોજન ઓછું થાય અને એસિડીક પ્રબળતા ઘટે એટલે pKa વધશે. (એસિડ નિર્બળ અને બેઇઝ પ્રબળ બને છે.)

આ માટે નીચેના એસિડ HAના વિયોજન (વિઘટન : dissociation)નો વિચાર કરીએ.



આપણે એવાં પરિબળો, કે જે 'વિઘટન (વિયોજન)ની તરફેણ કરતાં હોય' એટલે કે 'એસિડીકતામાં વધારો કરતાં હોય' તેનો વિચાર કરવાનો છે. (જેમાં પ્રક્રિયક અસ્થાયી બનવો જોઈએ તથા નીપજ સ્થાયી બનવી જોઈએ) આ પૈકી "બંધ પ્રબળતા અસર" (Bond Strength Effect) એક છે. નબળો (નિર્બળ : Weak) H-A બંધ સમી. ની ડાબી બાજુ (પ્રક્રિયકો)ને અસ્થાયી બનાવે છે જે 'બંધ પ્રબળતા અસર' (B.S.E.) ને દર્શાવે છે.

આમ,

- ❖ નિર્બળ H-A બંધ એસિડીકતામાં વધારો કરે છે, જ્યારે
- ❖ પ્રબળ H-A બંધ એસિડીકતાના ઘટાડાની તરફેણ કરે છે. કારણ કે બંધને તોડવો મુશ્કેલ બને છે.

વળી, બીજી અસર 'વધુ સ્થાયી ઋણ આયન' (A⁻) છે. કારણ કે તે સમી. ની જમણી બાજુ(નિપજ)ને વધુ સ્થાયી બનાવે છે જે 'ઋણ આયન સ્થિરતા અસર' : (Anion Stability Effect : A.S.E.) કહેવાય છે.

એક અતિ મહત્વનો સામાન્ય નિયમ એ છે કે ઋણ આયનની સ્થિરતા મોટે ભાગે એસિડિકતા પર પ્રબળ અસર ધરાવે છે. i.e. 'બંધ પ્રબળતા અસર' (b.s.e.) કરતા તે વધુ પ્રભાવી હોય છે. પરંતુ તેમાં એકાદ અપવાદ પણ જોવા મળે છે. તેનો ખ્યાલ રાખવો પણ જરૂરી બને છે.

ઋણ આયનની સ્થિરતા (anion stability) નીચેનાં પરિબળોથી પ્રભાવિત થાય છે.

(1) વિદ્યુત ઋણતાની અસર (2) સંકરણની અસર

(3) સંસ્પંદન સ્થિરીકરણની અસર (4) પ્રેરક અસર

આમ, સંયોજનની એસિડિકતા માટે મુખ્યત્વે બે પ્રકારની અસરો જવાબદાર છે.

(1) બંધ પ્રબળતા અસર : (જે આવર્ત કોષ્ટકમાંના તત્ત્વોની વર્તણૂકને દર્શાવે છે.) જ્યારે

(2) 'ઋણ આયન સ્થિરતા અસર' (જે (a) વિદ્યુતઋણતા (b) સંકરણ (c) સંસ્પંદન અને (d) પ્રેરક અસર (e) હાઈડ્રોજન બંધન દ્વારા પ્રભાવિત થાય છે.) આમ, આ બંધી બંધારણીય અસરો છે જે સંયોજનની એસિડિકતા કે બેઝીકતા માટે જવાબદાર હોય છે.

(1) બંધ પ્રબળતા અસર (તત્ત્વોની આવર્ત કોષ્ટકમાં વર્તણૂક) :

આપણે સૌપ્રથમ અપવાદરૂપ પરંતુ મહત્વનો કિસ્સો જ્યાં બંધ પ્રબળતા અસર પ્રભાવી હોય છે તેની ચર્ચા કરીશું. આમ છતાં, તે પ્રભાવી ન હોય ત્યારે પણ એ હંમેશા યાદ રાખવું જોઈએ કે તે દરેક વખતે કાર્યરત હોય છે, અને તે બંધ પ્રબળ છે કે નિર્બળ તે અનુસાર એસિડિકતામાં વધારો કે ઘટાડો કરી શકે છે. જો તે ઋણ આયનની સ્થિરતાની વિરોધી હોય તો મોટેભાગે ગુણાત્મક ચોખ્ખી અસર (net effect) નું અનુમાન ઋણ આયનની સ્થિરતાનો વિચાર કરીને કરી શકાય છે.)

* H-X : (હાઈડ્રોજન હેલાઈડ)ની સાપેક્ષ એસિડિકતા :

[એવો કિસ્સો (ઉદા.) જ્યાં B.S.E. > A.S.E.]

H-F, H-Cl, H-Br અને H-I ના pKa નાં મૂલ્યો નીચે મુજબ છે.

pKa	3.5	-7	-8	-9
H-X	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
(હાઈડ્રોજન હેલાઈડ)				
એસિડિકતાનો ક્રમ	નિર્બળ $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ પ્રબળ એસિડ $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ એસિડ			

અહીં H-F સૌથી નિર્બળ એસિડ છે, જ્યારે H-I સૌથી પ્રબળ એસિડ છે. i.e.

$$\text{એસિડની પ્રબળતા} \propto \frac{1}{\text{pKa}}$$

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

ફ્લોરાઇડ આયન (F^-) બધા જ હેલાઇડો પૈકી સૌથી સ્થાયી ઋણ આયન હોવા છતાં ઋણ આયનની સ્થિરતાના સંદર્ભમાં તેમાં વિરુદ્ધ પ્રકારની વર્તણૂક જોવા મળે છે. અહીં H-F બંધ તૂટવાની બાબતમાં સૌથી મજબૂત અને પ્રબળ છે તેથી અહીં બંધ પ્રબળતાની અસર એસિડને નિર્બળ બનાવે છે. એટલે કે આ અસર પ્રભાવી છે, જેને H-X બંધની વિયોજન શક્તિને આધારે પુરવાર કરી શકાય છે.

* બંધ પ્રબળતા અસરને અનુમોદન આપતો પ્રાયોગિક પુરાવો :

H-X બંધની વિયોજન શક્તિ	136	103	88	71
હાઇડ્રોજન હેલાઇડ	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
એસિડીકતાનો ક્રમ	નિર્બળ એસિડ $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ પ્રબળ એસિડ			

❖ આવર્ત કોષ્ટકમાંની 'હાર' (આવર્ત) (Row, Period) માં HAની એસિડીકતા, 'A'ની વિદ્યુતઋણતાના વધારા સાથે વધે છે.'

pKa = 50	pKa = 38	pKa = 16	pKa = 3.5
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N-H \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -O-H \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ F-H \\ \end{array}$
સૌથી નિર્બળ એસિડ		સૌથી પ્રબળ એસિડ	
A-ની વિ. ઋણતામાં વધારો $\xrightarrow{[C < N < O < F]}$			
∴ એસિડીકતામાં વધારો			

❖ આવર્ત કોષ્ટકના 'સ્તંભ' (સમૂહ, Group)માં HA ની એસિડીકતા, 'A ના કદના વધવા સાથે વધે છે.'

pK_a	$pK_a = 3.5$	$pK_a = -7$	$pK_a = -8$	$pK_a = -9$
બંધ H-A	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
A નું કદ	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
એસિડીકતાનો	નિર્બળ	સમૂહમાં પરમાણુ કદનો વધારો એસિડીકતામાં વધારો		પ્રબળ

(2) ઋણ આયન સ્થિરતાની અસર (ANION STABILITY EFFECTS) :

HA એસિડના વિયોજનથી મળતાં એસિડના 'સંયુગ્મી બેઈઝ', [ઋણ આયન (A^-): anion)]ની 'સ્થિરતા' (Stability) એસિડ (HA)ની એસિડીકતા પર અસર કરે છે, પરંતુ ઉત્પન્ન થતા ઋણ આયનનું સ્થાયિત્વ કેટલાંક પરિબલો જેવાં કે (i) સંસ્પંદન (Hybridization) અને (ii) પ્રેરક અસર (Inductive Effect) દ્વારા પ્રભાવિત થાય છે. (i.e. અસર અનુભવે છે.) (iii) સંકરણ (Hybridization), (iv) વિદ્યુત ઋણતા (Electro-Negativity). આમ, ઋણ આયન સ્થિરતાને આધારે એસિડીકતાની પ્રબળતા/કમ નક્કી કરવા માટે આ પરિબલોને ધ્યાનમાં લઈ ચર્ચા કરી શકાય.

(a) વિદ્યુત ઋણતાની અસર :

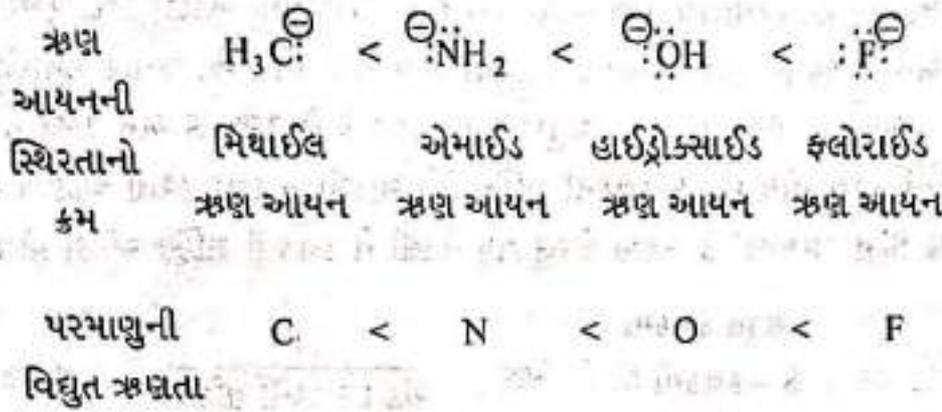
ઋણ આયનની સ્થિરતા પરમાણુની વિદ્યુતઋણતા દ્વારા પ્રબળ રીતે પ્રભાવિત થાય છે.

દા.ત. ઋણવીજભાર નાઈટ્રોજન પરમાણુના કેન્દ્ર કરતાં ફ્લોરીન પરમાણુના કેન્દ્ર દ્વારા વધુ સ્થાયી બને છે. કારણ કે, ફ્લોરીન પરમાણુ પાસે +9 ધનવીજભાર (નવ પ્રોટોન) જ્યારે નાઈટ્રોજન પરમાણુ પાસે ફક્ત +7 ધન વીજભાર ધરાવે છે. આથી શુદ્ધ સ્થિત વિદ્યુત અસર (ધન વીજભારિત કેન્દ્ર અને ઋણ વીજભારિત ઈલે. વચ્ચેના આકર્ષણની પોટેન્શિયલ ઊર્જા) બીજા અન્ય પરમાણુ કરતાં ફ્લોરીન પરમાણુ પર રહેલા ઈલે. ને વધુ પ્રમાણમાં સ્થિર કરે છે. સામાન્યતઃ ઋણ વીજભારને પૂરતા પ્રમાણમાં સ્થાયી કરવા વિદ્યુતઋણતા એ પ્રમાણમાં સારો માપદંડ છે. દા.ત. CH_4 , NH_3 , H_2O અને HF ના pK_a નાં મૂલ્યો અનુક્રમે 51, 38, 15.7 અને 4 છે. આવર્તકોષ્ટકમાં ડાબેથી જમણે ($C \rightarrow N \rightarrow O \rightarrow F$) તરફ જતાં એસિડીકતા ઝડપથી વધે છે, જે ઋણ આયનના સ્થાયિત્વના કમને અનુસરે છે. કારણ કે, મિથાઈલ ઋણ આયન (CH_3^-) એ એમાઈડ ઋણ આયન (NH_2^-) કરતાં, એમાઈડ ઋણ આયન હાઈડ્રોક્સાઈડ આયન (OH^-) કરતાં તથા હાઈડ્રોક્સાઈડ ઋણ આયન ફ્લોરાઈડ (F^-) ઋણ આયન કરતાં ઓછો સ્થાયી હોય છે. એટલે કે, ઋણ વીજભાર સૌથી વધુ વિદ્યુત ઋણ પરમાણુ પર સૌથી વધુ સ્થિર હોય છે અને સૌથી ઓછા વિદ્યુતઋણ તત્વ કાર્બન પર સૌથી ઓછું સ્થાયી હોય છે.

ઋણ વીજભારનું સ્થાયિત્વ \propto પરમાણુની વિદ્યુતઋણતા

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

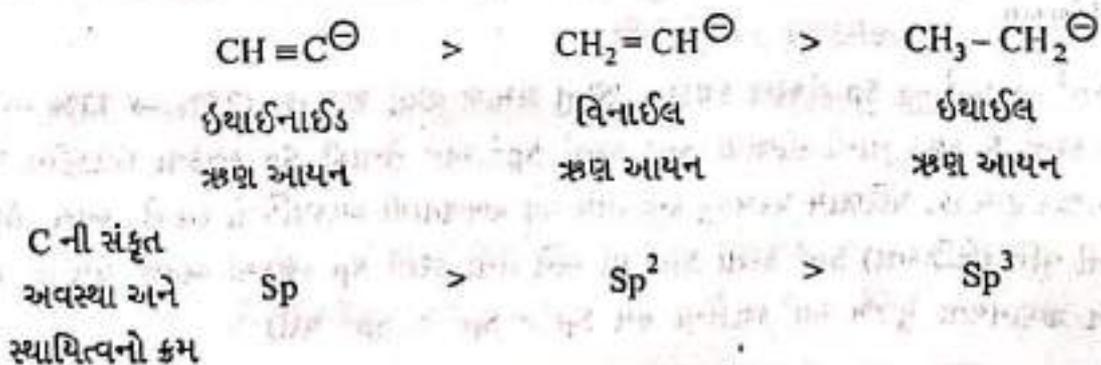
'બંધ પ્રબળતા અસર' એ 'ઋણ-આયન સ્થાયિત્વ અસર' થી વિરુદ્ધ દિશામાં હોય છે, અને તે HF ને અતિ નિર્બળ બનાવવા તરફ દોરી જાય છે. પરંતુ અહીં ઋણ આયન સ્થાયિત્વ અસરનું પ્રમાણ વધુ હોય છે. તેથી અત્રે એ યાદ રાખવું જોઈએ કે ઋણ આયન સ્થાયિત્વ અસર બધા જ કિસ્સામાં પ્રભાવી હોય છે. સિવાય કે જ્યારે આવર્તકોષ્ટકમાં એક જ સમૂહમાં તુલના કરવાની હોય.



(b) સંકરણની અસર :

આપણે વિશિષ્ટ રીતે એવા રસપ્રદ કિસ્સાનો વિચાર કરીએ કે જેમાં બે એવા ઋણ આયનો વચ્ચેની સરખામણી કરવાની હોય જેમાંનો ઋણવીજભાર એક સરખા પરમાણુ પર હાજર હોય, પરંતુ પરમાણુની સંકરણ અવસ્થા (સ્થિતિ) ભિન્ન હોય. ખૂબ જ મહત્વનો કિસ્સો અહીં કાર્બન (C) નો છે કે જેમાંની ત્રણ વિભિન્ન સંકરણ અવસ્થાઓ (Sp , Sp^2 અને Sp^3) વિશે તમે પરિચિત છો.

ઈથાઈન ($CH \equiv CH$: એસિટીલીન)ની એસિડિકતા ઈથિન કરતાં ઘણી વધારે અને જેની ઈથેન કરતાં વધારે એસિડિકતા હોય છે, તેમને અનુરૂપ pK_a નાં મૂલ્યો 25, 44 અને 51 છે. ઈથાઈન ($HC \equiv CH$) માં તો C-H બંધ ઈથિન ($H_2C = CH_2$) કરતાં મજબૂત હોવા છતાં, બંધ પ્રબળતા વિરુદ્ધ પ્રકારની અસરનું અનુમાન કરે છે. આથી ઋણ આયન સ્થાયિત્વ અસર ચોક્કસપણે ક્રિયાશીલ (લાગુ પડતી) હોય છે. નીચે આકૃતિમાં દર્શાવેલા ઋણ-આયનો પૈકી 'ઈથાઈનાઈડ' ઋણ આયન ($CH \equiv C^-$) કે જેમાં કાર્બન Sp સંકૃત અવસ્થામાં રહેલ હોય છે. વિનાઈલ ઋણ આયન ($H_2C = CH^-$) ત્રિકોણીય કે Sp^2 સંકૃત અવસ્થામાં હોય અને ઈથાઈલ ઋણ આયન ($CH_3-CH_2^-$) સમયતુષ્કલકીય કે Sp^3 સંકૃત કાર્બન ધરાવતો હોય. પ્રથમ દર્શાવેલ ઋણ આયન સૌથી વધુ સ્થાયી છે, જ્યારે છેલ્લે દર્શાવેલ ઋણ આયન સૌથી ઓછો સ્થાયી છે.



અહીં C-H બંધની એસિડીકતામાં જોવા મળતા તફાવતનું કારણ તેના સંકરણ સ્થિતિના વિષેય તરીકે સમજવો જરૂરી બને છે. વળી અહીં ચાવીરૂપ મુદ્દો એ છે કે જે ઋણ આયનમાં અબંધકારક/એકાકી ઈલે. યુગ્મ સૌથી સ્થાયી કક્ષકમાં રહેલ હોય તે ઋણ આયન સૌથી વધુ સ્થાયી હોય છે. દા.ત. ઇથાઈનાઈડ ઋણ-આયન ($\text{CH} \equiv \text{C}^-$) માં એકાકી ઈલે. યુગ્મ 'રેખીય' કક્ષક કે જે 50% S અને 50% p કક્ષકોનું લક્ષણ ધરાવતી હોય તેમાં હોય છે, વિનાઈલ ઋણ આયન ($\text{H}_2\text{C} \equiv \text{CH}^-$)માં એકાકી ઈલે. યુગ્મ ત્રિકોણીય કક્ષક કે જે 33% S અને 67% p કક્ષકોનું લક્ષણ ધરાવતી હોય તેમાં હોય છે, જ્યારે ઇથાઈલ ઋણ આયન (C_2H_5^-) માં અબંધકારક ઈલે. યુગ્મ સમચતુષ્કલકીય કક્ષક કે જે 25% S અને 75% p કક્ષકોનું લક્ષણ ધરાવતી હોય તેમાં રહેલ હોય છે. S કક્ષકની શક્તિ તેને સંલગ્ન p કક્ષક કરતાં ઘણી જ ઓછી હોવાથી સંકૃત કક્ષકમાં % S નું 'પ્રમાણ' કે લક્ષણ જેટલું વધુ તેટલી તે કક્ષકની શક્તિ ઓછી હોય છે. i.e.

$$\text{સંકૃત કક્ષકમાં} \\ \text{S - કક્ષકનો \%} \propto \frac{1}{\text{સંકૃત કક્ષકની શક્તિ}} \\ \text{ફાળો}$$

અહીં નોંધવું જરૂરી છે કે ઇથાઈન ઇથિત કરતાં લગભગ 10^{20} ઘણો વધુ એસિડીક હોય છે. ઉપરાંત ઇથાઈન, એમોનિયા (NH_3) કરતાં 10^{13} જેટલો વધુ એસિડીક છે કે જ્યાં એમોનિયાના કિસ્સામાં ઋણ વીજભાર એમાઈડ ($:\text{N}^-$) ઋણ આયનના નાઈટ્રોજન પરમાણુ પર હાજર હોય કે જેની વિદ્યુતઋણતા કાર્બન કરતાં અનેક ગણી વધારે હોવા છતાં આમ હોય છે.

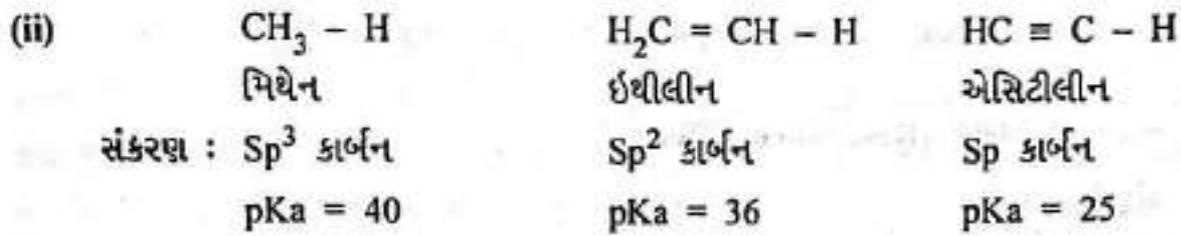
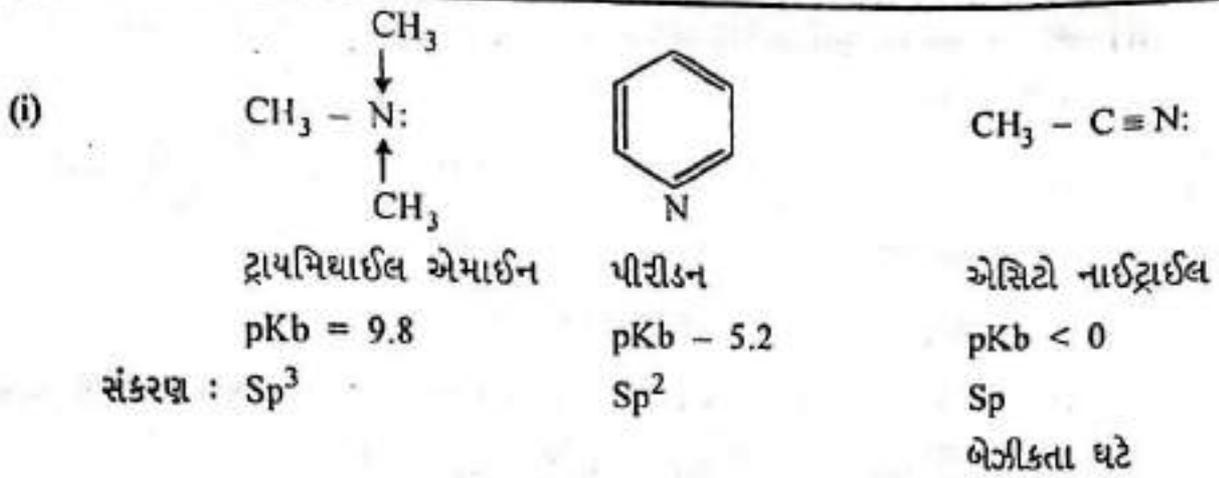
આમ, સંકરણની અસર દેખીતી રીતે વધુ હોય છે કે જેના કારણે કાર્બન, જ્યારે સંકરણ અવસ્થા (Sp સંકરણ)માં રહેલ હોય ત્યારે નાઈટ્રોજન કરતાં વધુ વિદ્યુત ઋણ દેખાય છે.

✿ સંકરણ અને એસિડ-બેઈઝ ગુણધર્મ :

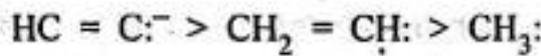
અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મ ધરાવતું પરમાણુ દ્વિ અથવા ત્રિબંધથી જોડાયેલું હોય તો તેની બેઝિકતામાં ઘટાડો થાય છે.

આ જ કારણથી પિરીડીન ($=\text{N}-$) તેમજ એસિટોનાઈટ્રાઈલની ($=\text{N}:$) બેઝિકતા ટ્રાયમિથાઈલ એમાઈન કરતાં ઓછી હોય છે. ત્રણેયનાં બંધારણો તપાસતાં જણાય છે કે ત્રણેયમાં અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મ ધરાવતો નાઈટ્રોજન છે, છતાં બેઝિકતાં સરખી નથી. આ હકીકત સંકરણને આધારે નીચે મુજબ સમજાવી શકાય.

$\text{Sp}^3 \rightarrow \text{Sp}^2 \rightarrow \text{Sp}$ સંકરણ કક્ષકોમાં 'S' નું પ્રમાણ વધતું જાય છે. (25% \rightarrow 33% \rightarrow 50%) p કક્ષક કરતાં S કક્ષક નાની હોવાથી Sp^3 કરતાં Sp^2 અને તેનાથી Sp કક્ષકના ઈલેક્ટ્રોન પરમાણુ કેન્દ્રની નજીક હોય છે. પરિણામે પરમાણુ કેન્દ્ર સાથે વધુ પ્રબળતાથી આકર્ષાયેલો રહે છે. આમ, ઈલેક્ટ્રોન આપવાની વૃત્તિ (બેઝિકતા) Sp^3 કરતાં Sp^2 માં અને તેના કરતાં Sp કક્ષકમાં ઓછી હોય છે. (આમ, ઈલેક્ટ્રોન ઋણમયતા મુજબ આ કક્ષકોનો ક્રમ $\text{Sp} > \text{Sp}^2 > \text{Sp}^3$ થશે)

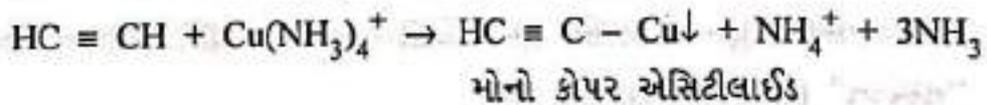
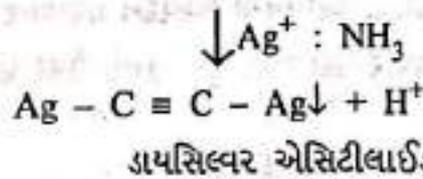
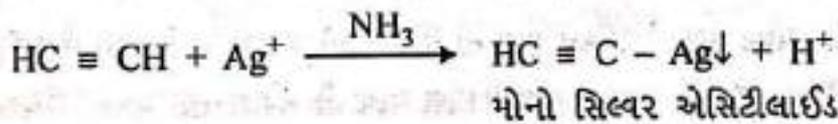


આમ, એસિટીલીન સૌથી વધુ એસિડિક C-H બંધ ધરાવે છે, તેથી પ્રત્યેકના પૂરક બેઈઝથી સ્થિરતાનો ક્રમ નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

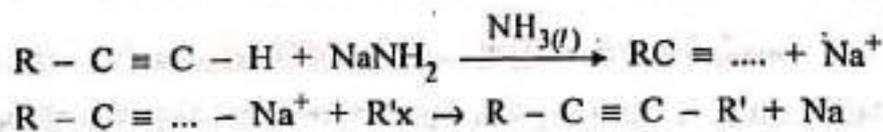


(iii) એસિટીલીનની નીચેની કેટલીક પ્રક્રિયાઓ તેની પ્રબળ એસિડીકતા પુરવાર કરે છે. દા.ત.

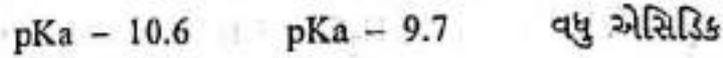
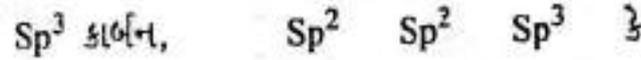
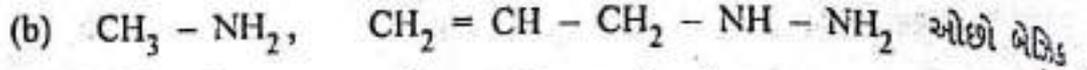
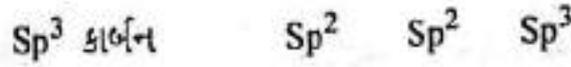
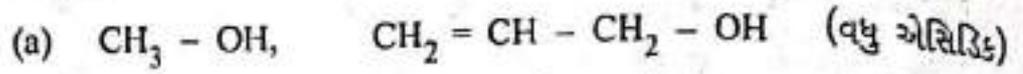
(a) Cu⁺ અને Ag⁺ જેવા ભારે ધાતુ આયન સામે એમોનિયામય દ્રાવણમાં એસિટીલીન અદ્રાવ્ય એસિટીલાઈડ બનાવે છે.



(b) સોડિયમ, પ્રવાહી એમોનિયામાં કે NaNH₂ ની પ્રક્રિયાથી સોડિયમ ક્ષાર મળે છે, જેનો ઉપયોગ, વધુ કાર્બન ધરાવતાં એસિટીલાઈડ મેળવવા થાય છે.



(iv) કેટલાંક અસંતૃપ્ત સંયોજનોની એસિડ-બેઈઝ પ્રબળતા પણ સંકર કક્ષકના પ્રકાર ઉપર આધાર રાખે છે. દા.ત.



(c) સંસ્પંદન અસર (Resonance Effect) :

સંસ્પંદન :

એક પ્રકારના બંધારણમાંથી અણુનું બીજા સમતુલ્ય બંધારણમાં પ્રતિવર્તી-પરિવર્તન થવાની ઘટના સંસ્પંદન કહેવાય છે. આ પ્રક્રિયા દરમિયાન દ્વિબંધના π - ઇલેક્ટ્રોન (કેટલીક વખત N કે O પરમાણુ પરનાં અબંધકારક ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મનું (lone pair) સ્થાન બદલાતું રહે છે. આ ઘટના " π - ઇલેક્ટ્રોનનું વિસ્થાનીકરણ (delocalisation) કહેવાય છે." પરિણામે અણુ નીચી શક્તિ સપાટીમાં આવી જાય છે. આમ, સંસ્પંદનથી શક્તિ ઘટવાને લીધે સ્થિરતા વધે છે. સંસ્પંદન થવાથી શક્તિમાં થયેલા ઘટાડાની કિંમતને સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ શક્તિ (Resonance Stabilisation Energy) કહે છે.

સંસ્પંદન થવાથી સ્થિરતામાં વધારો થાય છે. જેમ સંસ્પંદન રચનાઓ વધુ તેમ સ્થિરતા વધુ. વીજભારની વધઘટ વગર સંસ્પંદન થાય તો સ્થિરતાનો વધારો મોટો હોય છે પરંતુ સંસ્પંદન દરમિયાન વીજભારની વધઘટ થાય અથવા અલગીકરણ થાય તો સંસ્પંદનથી થયેલો સ્થિરતાનો વધારો ઓછો હોય છે. એનાયન અથવા કેટાયનમાં સંસ્પંદન દરમિયાન વીજભાર એક જ પ્રકારના પરમાણુઓ પર જણાય તો સ્થિરતા વધારે પણ જુદા જુદા તત્ત્વો ઉપર હોય તો સ્થિરતાનો વધારો નજીવો હોય છે.

સંસ્પંદન અસર (Resonance Effect) :

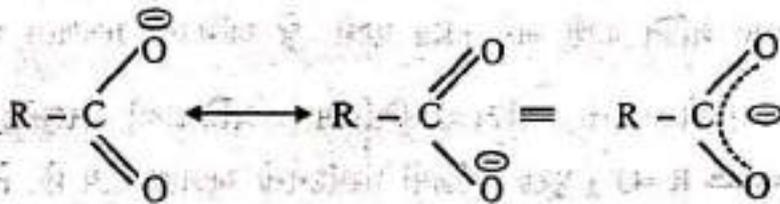
ઋણ આયનો (સંયુગ્ન બેઈઝ)ની સમગ્ર શ્રેણી એક અલગ રીતે સ્થાયિત્વ મેળવી શકે છે, તે છે "સંસ્પંદન" (Resonance).

❖ આપણે જાણીએ છીએ કે એક કરતાં વધુ પરમાણુ પર વીજભારના વિસ્થાનીકરણને પરિણામે સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ (સ્થાયીકરણ) જોવા મળે છે.

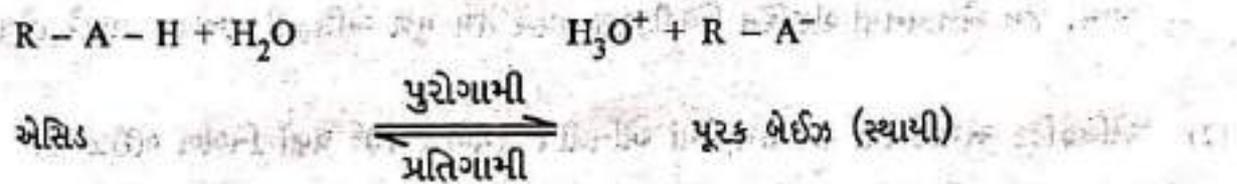
આલ્કોહોલ (R-OH)ની સાથે કાર્બોક્સિલીક એસિડ (R-COOH) સાથેની એસિડીકતાની સરખામણીનું એક ખૂબ જ ઉત્તમ ઉદાહરણ આપણી પાસે પ્રાપ્ય છે.

◆ આલ્કોહોલ (R-OH) નો સંયુગ્મ બેઈઝ 'આલ્કોક્સાઈડ ઝણ આયન' (R-O[⊖]) છે. ઈથેનોલના કિસ્સામાં તે "ઈથોક્સાઈડ ઝણ આયન" (C₂H₅O[⊖]) છે. આ પ્રકારના આલ્કોક્સાઈડ ઝણ આયનમાં ઝણ વીજભાર જરૂરી રીતે ઓક્સિજન પરમાણુ પર 'સ્થાનીકૃત' (Localised) થયેલ હોય છે. આવું તે વિદ્યુતઝણ પરમાણુ હોવાને લીધે જોવા મળે છે કે જેમાં ઝણ વીજભાર સ્પષ્ટ રીતે સ્થાયી હોય છે. તેથી આલ્કોહોલ પાણીની સરખામણીમાં એસિડીક હોય. આ વ્યાજબી છે કારણ કે પાણીના સંયુગ્મી બેઈઝ (OH[⊖]) માં ઝણ વીજભાર પણ ઓક્સિજન પરમાણુ પર સ્થાનીકૃત થયેલ હોય છે.

કાર્બોક્સિલિક એસિડનો સંયુગ્મી બેઈઝ, 'કાર્બોક્સિલેટ ઝણ આયન' (R-COO[⊖]) છે 'એસેટિક એસિડ' ના કિસ્સામાં તે 'એસિટેટ ઝણ આયન' (RCOO[⊖]) છે. આમ, કાર્બોક્સિલેટ ઝણ આયનમાં પણ ઝણ વીજભાર ઓક્સિજન પરમાણુ પર આવેલ હોય છે, પરંતુ સંસ્પંદનને કારણે તે બે ઓક્સિજન પરમાણુ પર વિસ્થાનીકૃત (delocalised) થયેલ હોય છે, અને તેથી ઝણ આયનનું વધારાનું સ્થાયિત્વ તેના પરિણામ સ્વરૂપ જોવા મળે છે, તેથી કાર્બોક્સિલિક એસિડ, આલ્કોહોલ કરતાં 10¹¹ જેટલો વધુ એસિડીક છે.



✱ સંસ્પંદનની એસિડ-બેઈઝ ગુણધર્મ પર અસર :



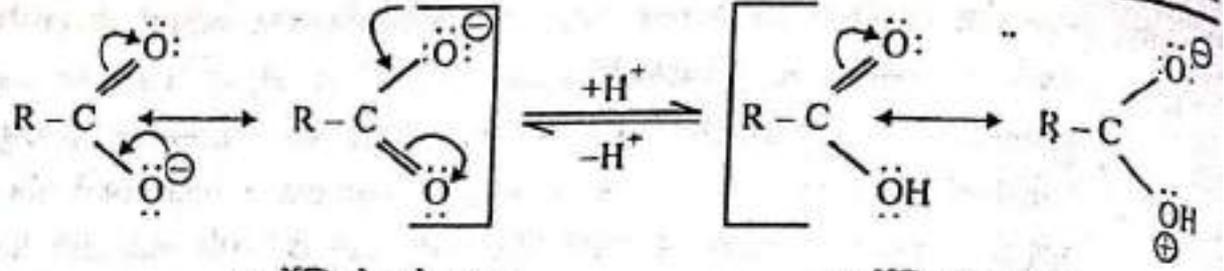
R-A[⊖] પૂરક બેઈઝ છે જો તેમાં સંસ્પંદન સ્થિરતા R-AH ની સરખામણીમાં વધારે હોય તો એસિડ R-AHમાં પ્રોટોન ગુમાવવાની વૃત્તિ વધશે. R-A[⊖] માં સંસ્પંદન સ્થિરતા હોવાથી તેની શક્તિ ઓછી હોય છે. સ્થાયિત્વ વધુ હશે. તેથી પુરોગામી પ્રક્રિયા દરમ્યાન મુક્ત શક્તિ વધારે પ્રમાણમાં ધટે અને તેથી pKa ઘટે એટલે કે એસિડ પ્રબળ બનશે.

આમ, પૂરક બેઈઝની સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ શક્તિ મૂળ એસિડ કરતાં વધારે હોય તો એસિડની પ્રબળતા વધારે હોય, pKa ઘટે અથવા પૂરક બેઈઝની સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ શક્તિ ઘટે તો એસિડની પ્રબળતા ઓછી હોય.

(I) કાર્બોક્સિલીક એસિડ



કાર્બોક્સિલેટ એનાયન



કાર્બોક્સિલેટ એનાયન
વધુ સ્થાયી

કાર્બોક્સિલીક એસિડ

આમ, કાર્બોક્સિલીક એસિડમાં સંસ્પંદન સ્વરૂપ મળે છે, પણ તેમાં વીજભાર અલગીકરણ થવાથી તેની સ્થિરીકરણ શક્તિ ઓછી હોય છે. જ્યારે કાર્બોક્સિલેટ એનાયનના સંસ્પંદન સ્વરૂપોમાં સમાન ઋણ વીજભાર રહે છે. (ફક્ત ઓક્સિજન પરમાણુ ઉપરથી બીજા ઓક્સિજન પરમાણુ ઉપર ઋણભાર જાય છે.) તેથી સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ શક્તિ વધારે હોય છે. જો કાર્બોક્સિલેટ એનાયનમાં પ્રોટોન ઉમેરાય તો R-COOH બનવાથી સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ શક્તિ ઘટે છે. આમ, R-COOH અને RCOO⁻ બંનેમાં સંસ્પંદન છે, પણ R-COO⁻ નું સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ વધારે હોવાથી પુરોગામી પ્રક્રિયામાં શક્તિ ઘટશે અને pKa ઘટશે, જે એસિડની પ્રબળતા વધારે છે.

જો કે આલ્કોહોલની પ્રોટોન વિનિમય પ્રક્રિયાથી મળતા આલ્કોક્સાઈડ (R-OH \rightleftharpoons R-O⁻) પૂરક બેઈઝમાં સંસ્પંદનનો અભાવ હોય છે. તેથી પૂરક બેઈઝનું સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ ન હોવાથી મૂળ R-OH નિર્બળ એસિડ હોય છે. (અથવા તટસ્થ છે) આમ, જેમ એનાયનમાં સંસ્પંદન સ્થિરીકરણ વધારે તેમ મૂળ એસિડની પ્રબળતા વધારે હોય છે.

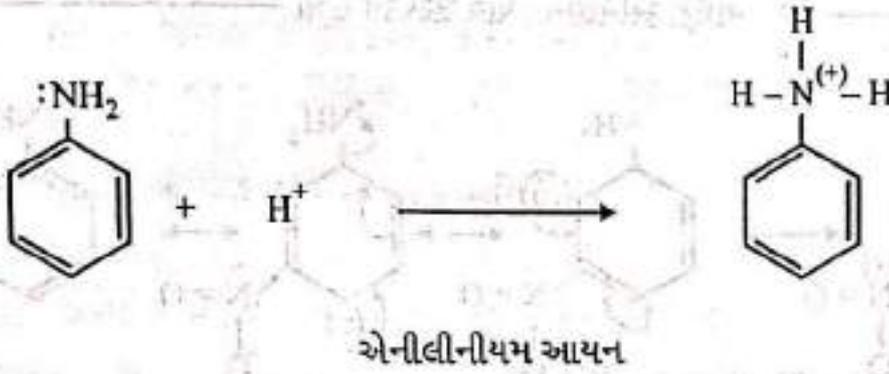
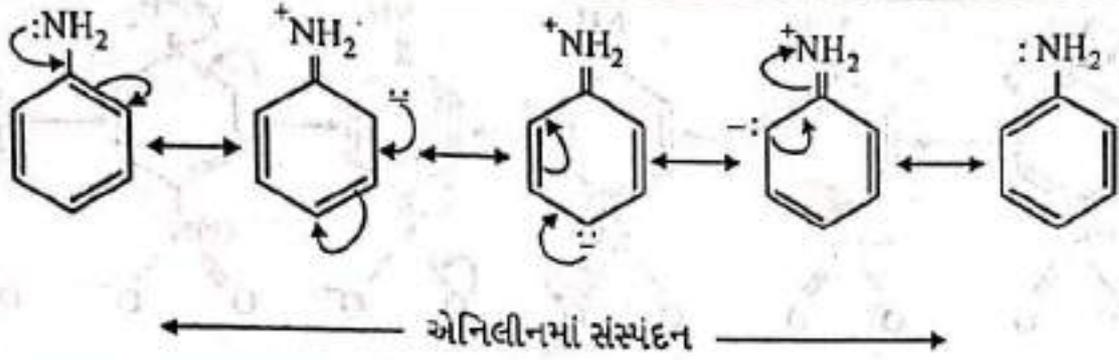
(2) એલિફેટિક એમાઈનની સરખામણીમાં એનિલીન લગભગ 10⁶ ઘણો નિર્બળ બેઈઝ છે.

મિથાઈલ એમાઈન (એલિફેટિક) અને એનિલીન (એરોમેટિક) બંને પ્રાથમિક એમાઈન છે. છતાં મિથાઈલ એમાઈનની સરખામણીમાં એનિલીન 10⁶ ઘણો નિર્બળ બેઈઝ છે. અર્થાત્ મિથાઈલ એમાઈનની બેઝિકતા એનિલીન કરતાં 10⁶ ઘણી વધુ છે, જે નીચે મુજબ સમજાવી શકાય.



બેઈઝ

R-NH₂ માં મુક્ત ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મ પ્રોટોન માટે સરળતાથી પ્રાપ્ય થાય છે. આથી R-NH₂ પ્રબળ બેઈઝ છે. (નિર્બળ એસિડ છે.)



એનિલીનમાં પ્રોટોન ઉમેરાતાં એનિલીનીયમ આયન ($C_6H_5 - N^+H_3$) (પૂરક એસિડ) મળે છે. તેમાં નાઈટ્રોજન ઉપર નવો N-H બંધ બનવાથી ઇલેક્ટ્રોન સ્થગિત થાય છે એટલે સંસ્પંદન સ્થિરતા નહિવત્ છે.

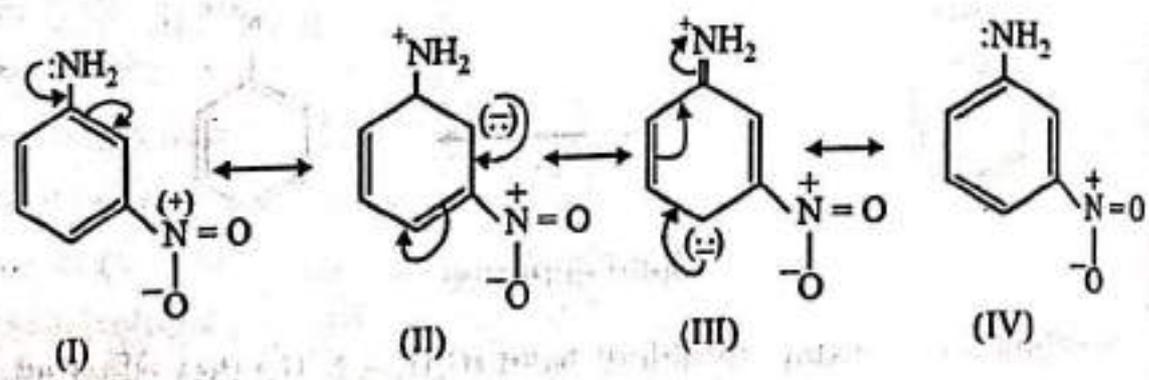
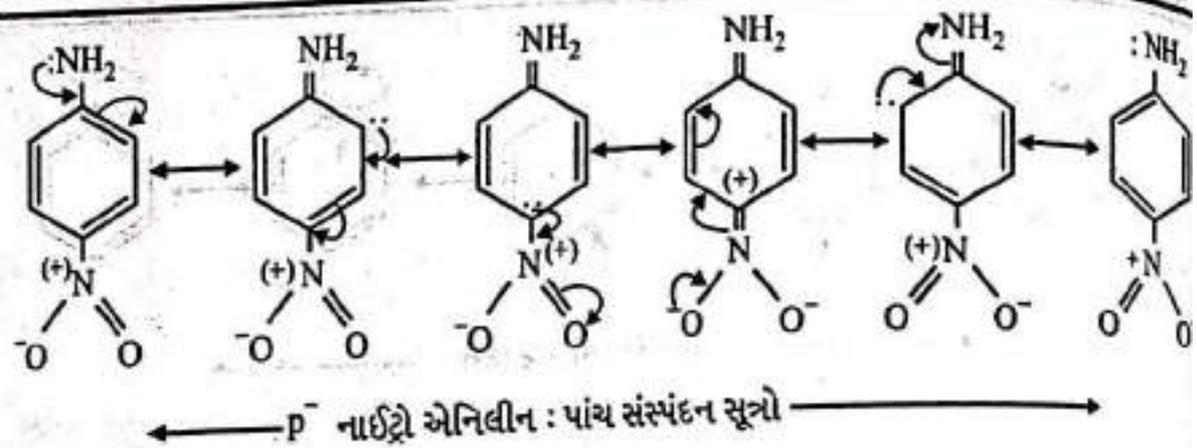
જ્યારે એનિલીનમાં ઉપર દર્શાવ્યા મુજબ સંસ્પંદન સ્થિરતા છે. એટલે તે સંસ્પંદન સ્થિર બેઈજ છે.

આમ, એનિલીનીયમ આયનનું વિયોજન સરળ છે. અર્થાત્ પૂરક એસિડ પ્રબળ હોવાથી તેનો બેઈજ (એનિલીન) નિર્બળ હોય છે. આથી, એલિફેટીક એમાઈન એનિલીન કરતાં વધુ પ્રબળ બેઈજ છે.

(3) એરોમેટિક કેન્દ્રમાં જોડાયેલ સમૂહ વડે સંસ્પંદન સ્થિરતા વધે તો બેજિકતામાં ઘટાડો થાય છે.
દા.ત.

(1) એનિલીનમાં નાઈટ્રો સમૂહ p સ્થાનમાં જોડાય અને સંસ્પંદન રચનાઓ વધારે હોય છે. ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મનું નાઈટ્રો સમૂહમાં વ્યાસરણ-(dispersal) થાય છે: જ્યારે NO_2 સમૂહ મેટા સ્થાને હોય તો સંસ્પંદન રચનાઓ ઓછી હોય છે.

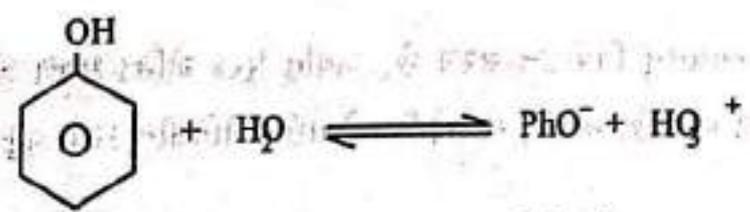
(2) આમ, એનિલીનમાં NO_2 સમૂહ o કે p સ્થાને હોય તો સંસ્પંદન સ્થિરતા, $-NO_2$ સમૂહ મેટા સ્થાને હોય તેના કરતાં વધારે હોય છે. તેથી પેરા નાઈટ્રો એનિલીનની બેજિકતા, m -નાઈટ્રો એનિલીન કરતાં ઓછી હોય છે.



← m-નાઈટ્રો એનિલીન : સંસ્પંદન સૂત્રો →

જો કે m-નાઈટ્રો એનિલીન અપ્યારોપિત પ્રેરક અસરને લીધે એનિલીન કરતાં નિર્બળ બેઈઝ છે

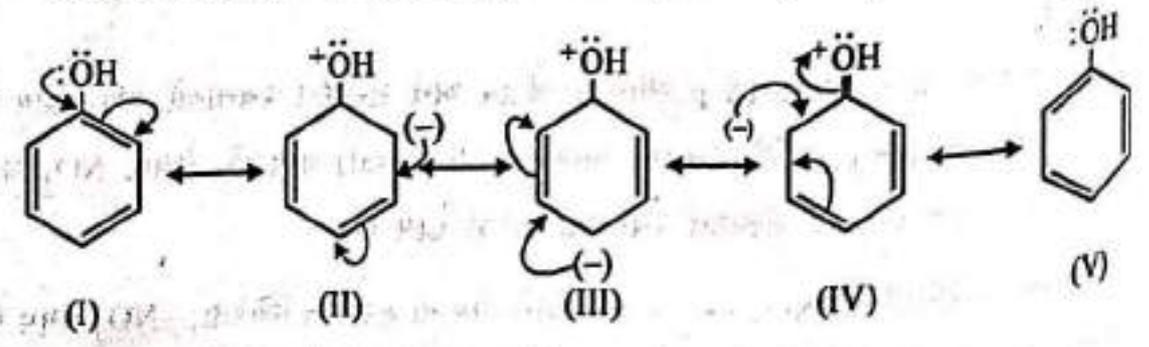
(4) ફિનોલનું જલીય દ્રાવણ એસિડિક છે.



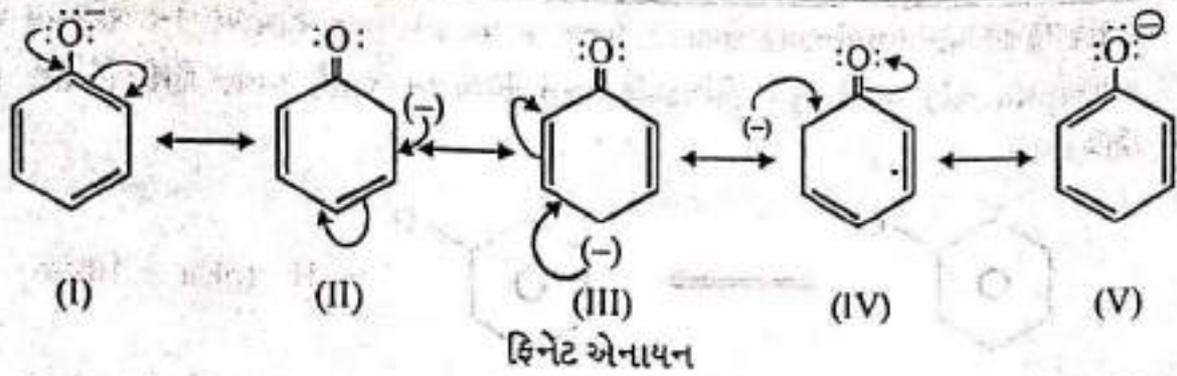
(જલીય)

ફિનેટ એનાયન

ફિનોલમાં વીજભાર અલગીકરણવાળું સંસ્પંદન થતું હોવાથી, સંસ્પંદન સ્થિરતા ઓછી હોય છે



જ્યારે ફિનેટ એનાયનમાં વીજભારમાં ફેરફાર થતો નથી.



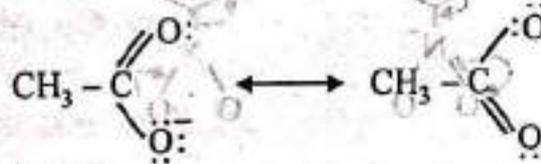
આમ, સંસ્પંદન સ્થિરતા કિનોલ કરતાં કિનેટ એનાયનમાં વધારે હોય છે. આથી એસિડિક વિયોજન સરળ થાય છે, પરિણામે કિનોલનું જલીય દ્રાવણ એરોમેટિક હોય છે.

(5) કિનોલ કરતાં એસેટિક એસિડ પ્રબળ એસિડ છે.



કિનોલના જલીય દ્રાવણમાં કિનેટ અને એસેટિક એસિડના જલીય દ્રાવણમાં એસિટેટ (કાર્બોક્સિલેટ) એનાયન હોય છે.

કિનેટ એનાયનમાં સંસ્પંદન દરમ્યાન ઋણભાર ઓક્સિજન અને કાર્બન એમ જુદા જુદા તત્વના પરમાણુઓ પર આવેલો છે. એસિટેટ એનાયનમાં સંસ્પંદન દરમ્યાન ઋણભાર સમાન પ્રકારના એટલે કે ઓક્સિજન ઉપર જ રહે છે.



(એસિટેટનાં સંસ્પંદન સૂત્રો)

આમ, એસિટેટ એનાયનની સંસ્પંદન સ્થિરતા, કિનેટ એનાયન કરતાં ઘણી વધારે છે. એટલે એસિટેટ એનાયનની બેજિક પ્રબળતા ઓછી, એટલે મૂળ એસિડ પ્રબળ બને છે. કિનેટની સંસ્પંદન સ્થિરતા ઓછી હોવાથી બેજિકતા વધારે, આથી મૂળ એસિડ કિનોલની પ્રબળતા ઓછી.

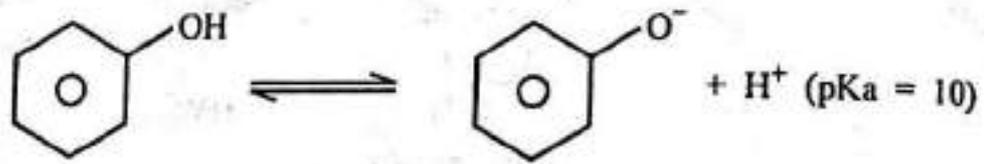
(6) આલ્કોહોલ કરતાં કિનોલ પ્રબળ એસિડ છે.

આલ્કોહોલના એસિડિક વિયોજનથી આલ્કોક્સાઈડ $\text{R} - \text{O}^-$ એનાયન મળે છે, જેમાં સંસ્પંદન સ્થિરતા નથી.



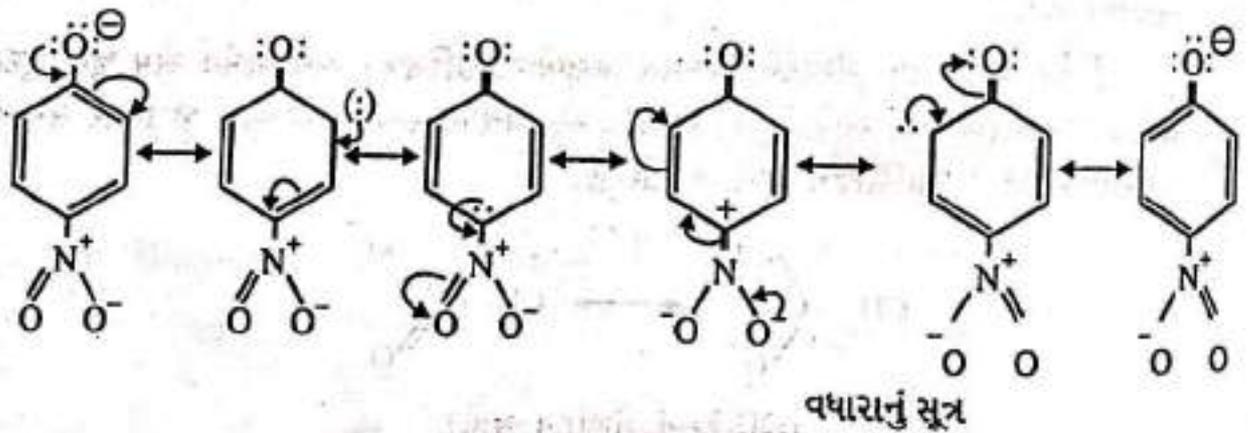
તદ્ઉપરાંત આલ્કીલ સમૂહ ($\text{R} - \text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$) વગેરેની પ્રેરક અસર (+I) થવાથી આલ્કોક્સાઈડનો ઋણ વીજભાર વધવાથી શક્તિ વધે છે અને સ્થિરતા ઘટે છે. આથી આલ્કોહોલ પ્રબળ બેઈજ (નિર્બળ એસિડ) હોય છે, તેથી તેનું વિયોજન પણ નજીવું થાય.

જ્યારે ફિનેટ એનાયનમાં ઉપર જણાવ્યા મુજબ સંસ્પંદન સ્થિરતા હોવાથી તેને બેઝિકતા ઓછી થાય (pKa ઘટે) એટલે મૂળ એસિડ-ફિનોલનું વિયોજન વધારે થાય, જેથી ફિનોલ પ્રબળ એસિડ બને.



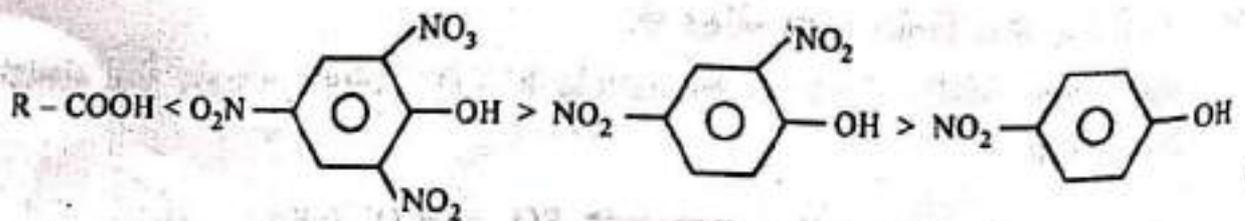
- (7) ફિનોલમાં *o* કે *p* સ્થાનમાં પ્રબળ ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક સમૂહ દા.ત. NO_2 દાખલ કરવામાં આવે તો $-\text{OH}$ બંધનું વિયોજન ઝડપથી થાય છે. તેથી *o* અને *p* નાઈટ્રોફિનોલ વધુ એસિડિક હોય છે. નાઈટ્રો ફિનોક્સાઈડ આયનમાં $-\text{NO}_2$ સમૂહ સંસ્પંદનમાં ભાગ લેતો હોવાથી તેની સંસ્પંદન સ્થિરતા વધે છે. જો કે *m*-નાઈટ્રોફિનોલ પ્રેરક અસરને લીધે ફિનોલ કરતાં ઘોડો એસિડિક હોય છે.

આમ, $\xleftarrow{\text{એસિડિકતા વધુ}}$
 o/p -નાઈટ્રો ફિનોલ > m - NO_2 ફિનોલ > ફિનોલ



સંસ્પંદન સ્થિરતા વધુ

- (8) ફિનોલ કેન્દ્રમાં એક પછી એક નાઈટ્રો સમૂહ દાખલ કરતાં એસિડિકતામાં એટલો બધો વધારો થાય છે કે 2-4-6 ટ્રાઈનાઈટ્રો ફિનોલ (પિક્વિક એસિડ) કાર્બોક્સિલિક એસિડ કરતાં પણ વધુ એસિડિક બને છે. આમ,



$$K_a = 2.0 \times 10^{-1}$$

$$K_a = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$K_a = 6.2 \times 10^{-3}$$

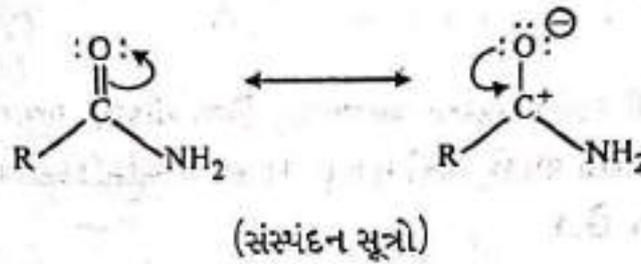
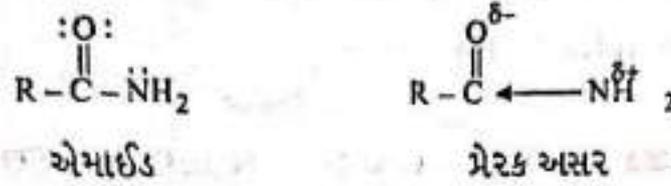
$$\therefore \text{pKa} = 0.699$$

$$\text{pKa} = 4.886$$

$$\text{pKa} = 7.2$$

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

(9) આલ્કાઈલ એમાઈન કે એમોનિયાની સરખામણીમાં, એસિડ એમાઈડ પ્રેરક અને સંસ્પંદન અસરને કારણે નિર્બળ એસિડ બને છે. પ્રેરક અસરથી N ઉપરનું મુક્ત ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મ ઓછા પ્રમાણમાં પ્રાપ્ત થતું હોવાથી, બેઝિકતા ઘટે છે અને એસાઈલ સમૂહ ($R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$) ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક સમૂહ તરીકે વર્તે છે



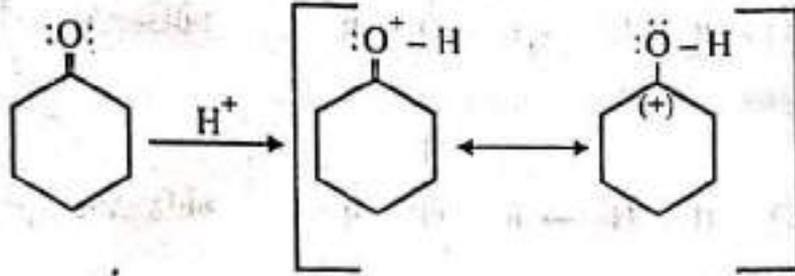
એમાઈડમાં ઉપર મુજબ સંસ્પંદન થવાથી $+NH_2$ સમૂહના Nનું અબંધકારક ઇલેક્ટ્રોન યુગ્મ સ્થાને સિમિત થતાં તેની, પ્રોટોન ગ્રહણ કરવાની શક્તિ ઘણી જ ઘટી જાય છે. પરિણામે એમાઈડમાં $-NH_2$ સમૂહ હોવા છતાં એમાઈનની જેમ તેનું જલીય દ્રાવણ બેઝિક હોતું નથી. (એમાઈન કરતાં એમાઈડનો pKa ઓછો હોય છે.)

* કેટલાક સમૂહોની સંસ્પંદન અસર :

ઇલેક્ટ્રોન દાતા Electron Donating		ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક Electron Withdrawing
-F	-OH	$C \equiv N$
-Cl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{SO}_2^- \end{array}$
-Br	-N<	-NO ₂
-O ⁻	-SR	
-OR	-SH	
	-CH ₃	

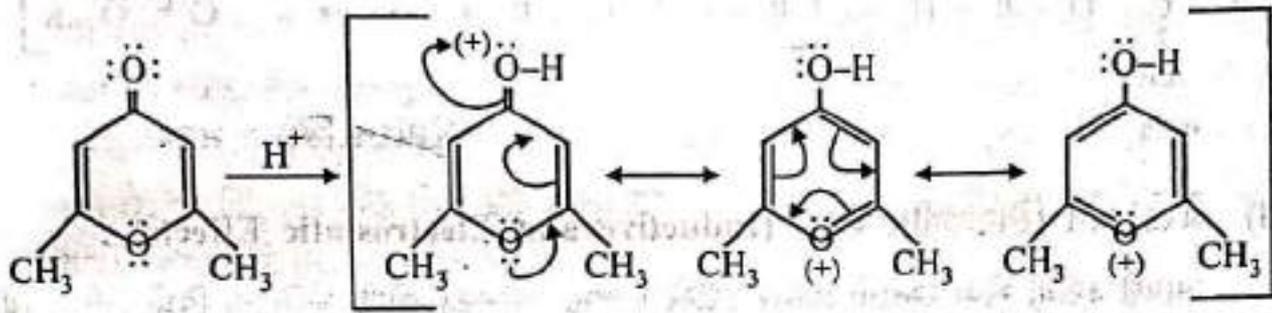
(4) સંસ્પંદન અસરથી પદાર્થની બેઝિકતામાં વધારો સમજવા સાયકલો હેક્ઝોનોન અને 2-6-ડાયમિથાઈલ ડ-પાયરોનનો વિચાર કરવા પડે.

સાયકલોહેક્ઝોન કરતાં 2-6- ડાય મિથાઈલ ડ-પાયરોનની બેઝિકતા ઘણી વધારે છે કારણ કે,



સાયકલોહેક્ઝોન
(નિર્બળ બેઈઝ)

સંસ્પંદન સૂત્રો



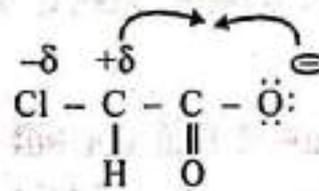
બંને સંયોજનોમાં કાર્બોનિલ ઓક્સિજન ઉપર પ્રોટોનેશન થવાથી પૂરક એસિડ-કેટાયન મળે છે. પ્રોટોનેશનથી સાયકલોહેક્ઝોનમાંથી નીપજતું પૂરક એસિડ-કેટાયન કરતાં 2-6-ડાય-મિથાઈલ ડ-પાયરોનના પૂરક એસિડ કેટાયનની સંસ્પંદન સ્થિરતા વધુ છે. પરિણામે મૂળ બેઈઝ સાયકલો હેક્ઝોન કરતાં 2, 6-ડાય-મિથાઈલ-ડ-પાયરોન વધારે બેઝિક છે.

(5) સામાન્ય કિટોન, એસ્ટર, ઈથર, આલ્કોહોલ વિ.નું પ્રબળ એસિડથી પ્રોટોનેશન થાય છે. તેથી તેઓ બેઈઝ તરીકેનું વલણ દર્શાવે છે. નાઈટ્રોજન યુક્ત આવા જ બંધારણ, પદાર્થોની સરખામણીમાં ઓક્સિજનયુક્ત પદાર્થો નિર્બળ બેઈઝ હોય છે. જેમ કે :

(a) કિટોનના કાર્બોનિલ ઓક્સિજન (sp^2) કરતાં આલ્કોહોલ અથવા ઈથરનો ઓક્સિજન (sp^3) વધુ બેઝિકતા દર્શાવે છે, તેથી કિટોન કરતાં ઈથરનું પ્રોટોનેશન સહેલાઈથી થાય છે.

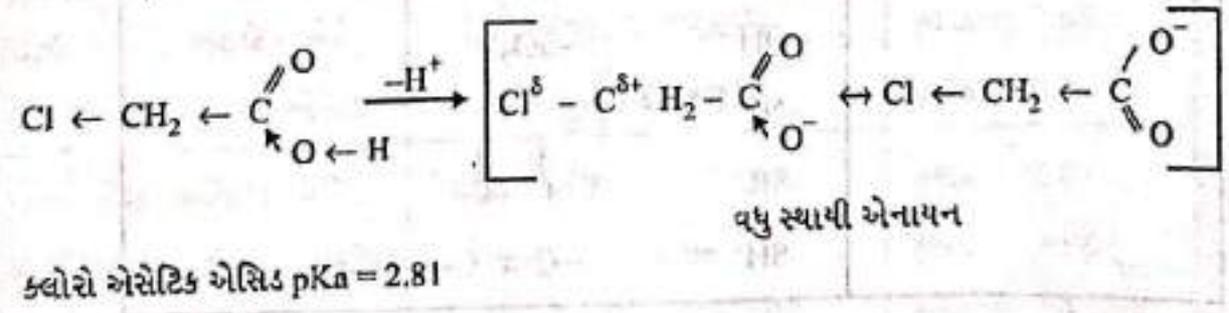
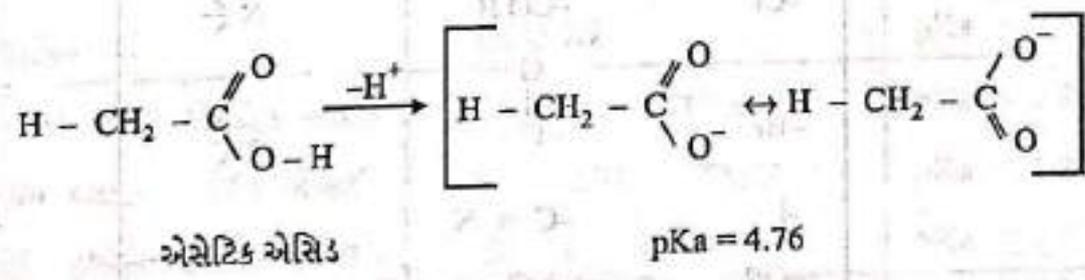
(b) એસ્ટર સંયોજનમાં એક કાર્બોનિલ (sp^2) બીજો ઈથર (sp^3) ઓક્સિજન હોય છે. તેમાં ઈથર પ્રકારના ઓક્સિજનનું પ્રોટોનેશન થવાને બદલે કાર્બોનિલ ઓક્સિજનનું (sp^2 હોવા છતાં) પ્રોટોનેશન થાય છે. કારણ કે પ્રોટોનેશનથી બનતો પૂરક એસિડ સંસ્પંદન સ્થિર હોય છે.

એસિટેટ ઋણ આયન (CH_3COO^-) કરતાં ક્લોરો એસિટેટ ઋણ આયનને સાપેક્ષ રીતે કોણ વધુ સ્થાયી બનાવે છે અને તેનો જવાબ છે - "પ્રેરક અસર" આપણે જાણીએ છીએ કે $^{\delta+}\text{C} - \text{Cl}^{-\delta}$ બંધ ધ્રુવીય છે કે જેમાં કાર્બન પર આંશિક ધનવીજભાર ($+\delta$) તથા ક્લોરીન પર આંશિક ધનવીજભાર ($-\delta$) ધરાવે છે કારણ કે આ બે પરમાણુઓની વિદ્યુતઋણતા વચ્ચે તફાવત છે. આ બંધમાં દ્વિધ્રુવ તેના ધન છેડા તરફ બે ઋણવીજભારોની નજીક સ્થિત થયેલ હોય છે. અહીં સ્થિર વિજીય આકર્ષણ $^{\delta+}\text{C} - \text{Cl}^{-\delta}$ દ્વિધ્રુવમાં ધન છેડા સાથે ઋણ આયનના ઋણવીજભાર દ્વારા સ્થિરીકરણ કરે છે.

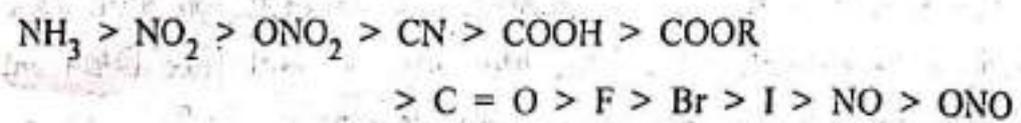


આ પરિબળ $^{\delta+}\text{C} - \text{Cl}^{-\delta}$ દ્વિબંધના ક્લોરીન છેડા સાથે ઋણ વીજભારના અસ્થાયીકરણ કરતાં વધુ હોય છે. કારણ કે ઋણ વીજભારીત ઓક્સિજન અને C-Cl દ્વિબંધના Cl છેડા વચ્ચેનું અંતર વધારે હોય છે. આમ, અહીં ચોખ્ખું સ્થિરવિજીય આકર્ષણ અને સ્થાયિત્વ ઋણ આયનમાં તો દ્વિ-ધ્રુવની હાજરીને કારણે અને (ii) ધન છેડા તરફ ઓક્સિજનના ઋણ છેડાનું અભિસ્થાન (Orientation)ને કારણે જોવા મળે છે. જો દ્વિધ્રુવના ઋણ છેડા તરફ સ્થિત થયેલ હોય તો ત્યાં અસ્થાયીકરણ થશે અને એસિડિકતામાં ઘટાડો જોવા મળે છે.

એસેટિક એસિડના CH_3 પ્રોટોનનું વિસ્થાપન હેલોજન વડે કરવાથી તેની એસિડિક પ્રબળતામાં વધારો (pKaમાં ઘટાડો) થાય છે. કારણ કે હેલોજન -I અસરકારક છે. હેલોજનની જેમ સંખ્યા વધારે તેમ pKaનો ઘટાડો વધુ હોય છે. $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ ઋણમયતા ઉતરતા ક્રમમાં હોવાથી -I અસરનું પરિણામ $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ ઘટતું જાય છે. તેથી ક્લોરોએસેટિક એસિડની એસિડિકતા એસેટિક એસિડ કરતાં વધુ હોય છે.

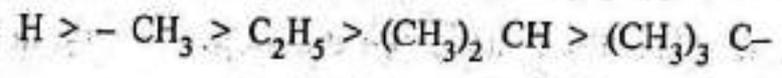


આમ, કાર્બન-ક્લોરિન બંધમાં ઇલેક્ટ્રોનનું ખેંચાણ પ્રેરક અસર (+I) તરીકે ઓળખાય છે. હાઈડ્રોજનની સરખામણીમાં નીચેના સમૂહો પ્રબળ પ્રેરક અસર ધરાવે છે. તેથી Hની જગ્યાએ તેમનું વિસ્થાપન કરતાં એસિડની પ્રબળતા નીચેના ક્રમમાં વધે છે.



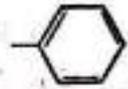
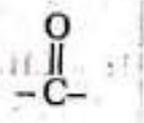
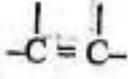
હાઈડ્રોજન કરતાં વધુ પ્રબળતાથી ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષતા ઉપરના સમૂહો માટે -I પ્રેરક અસર ગણાય છે.

આલ્કાઈલ સમૂહ જ્યારે કાર્બન સામે જોડાયેલો હોય ત્યારે ઇલેક્ટ્રોન મુક્ત કરનાર સમૂહ તરીકે વર્તે છે. તેથી હાઈડ્રોજનની સરખામણીમાં આલ્કાઈલ સમૂહો ઓછું ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષણ ધરાવે છે અને તેમની પ્રેરક અસર +I વડે દર્શાવાય છે.



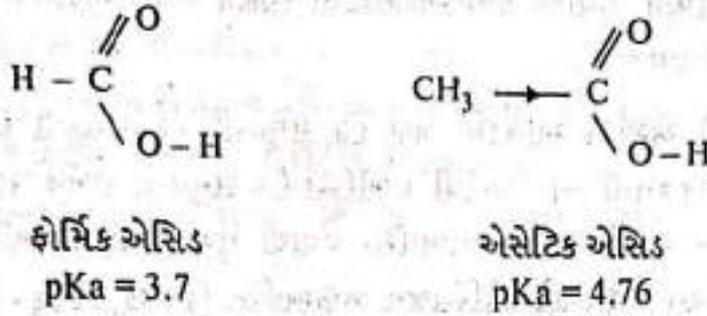
_____ ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષણ ક્રમ _____>

કેટલાક સમૂહોની પ્રેરક અસર : Inductive Effects of Various Groups

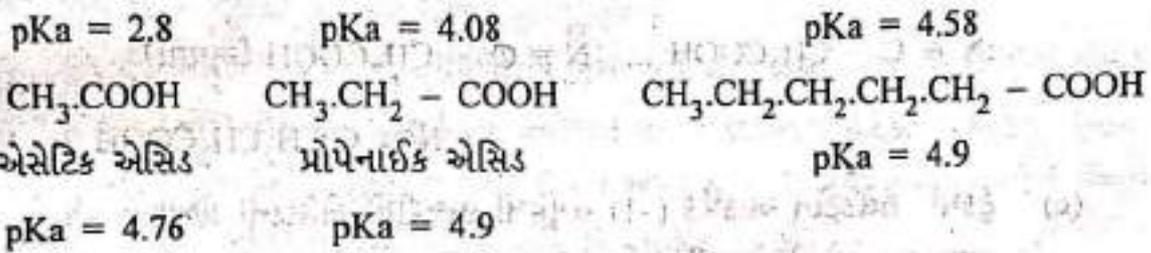
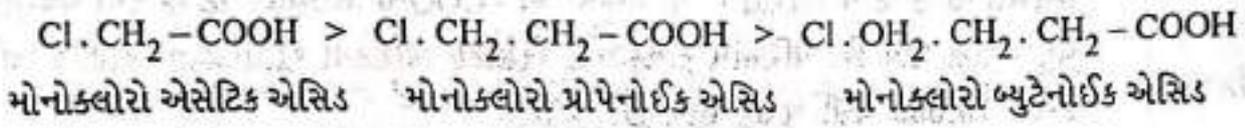
ઇલેક્ટ્રોન દાતા (Electron Donating)	ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક (Electron Withdrawing)
-C-	-F -CO ₂ H 
-CH ₃	-Cl -CO.R 
-CO ₂ ⁻	-Br  
	-I -C ≡ N
	-OR -NO ₂
	-OH -SO ₂ ⁻
	 
	-SR -C ≡ C-
	-SH

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

- (1) આલ્કાઈલ સમૂહની પ્રેરક અસર અવળી દિશામાં હોવાથી ફોર્મિક એસિડ કરતાં એસેટિક એસિડ નિર્બળ એસિડ છે, અર્થાત્ ફોર્મિક એસિડ પ્રબળ એસિડ છે.



- (2) જેમ કાર્બન શૃંખલાની લંબાઈ વધતી જાય અને પ્રેરક સમૂહ $-\text{COOH}$ સમૂહથી દૂર જાય તેમ તેની પ્રેરક અસર ઝડપથી ઘટતી જાય છે અને ચાર કાર્બન પછી તેની અસર નહિવત્ થાય છે. આમ,



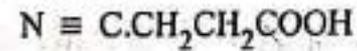
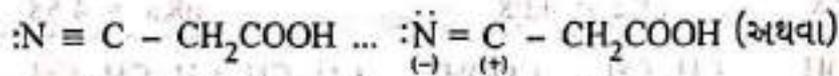
- (3) એક કરતાં વધુ હેલો સમૂહ દાખલ થતાં એસિડિકતામાં વધારો થાય છે. દા.ત.

એસિડિક પ્રબળતા ઉપર હેલોજન પરમાણુની પ્રેરક અસર

એસેટિક એસિડ	CH_3COOH	$\text{pKa} = 4.76$
ફોર્મિક એસિડ	HCOOH	$\text{pKa} = 3.7$
મોનો ક્લોરો એસેટિક એસિડ	$\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 2.85$
ડાય ક્લોરો એસેટિક એસિડ	$\text{Cl}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 1.29$
ટ્રાય ક્લોરો એસેટિક એસિડ	$\text{Cl}_3 \cdot \text{C} - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 0.7$
મોનો ફ્લોરો એસેટિક એસિડ	$\text{F} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 2.66$
ટ્રાય ફ્લોરો એસેટિક એસિડ	$\text{F}_3 - \text{C} - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 0.23$
મોનો બ્રોમો એસેટિક એસિડ	$\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 2.87$
મોનો આયોડો એસેટિક એસિડ	$\text{I} \cdot \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 3.12$
સાયનો એસેટિક એસિડ	$\text{CN} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{pKa} = 2.4$

આમ,

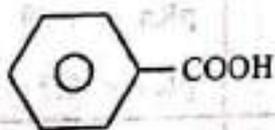
- (a) ટ્રાય ક્લોરો એસેટિક એસિડમાં સૌથી વધુ ઋણમયતાવાળા અને વધુ સંખ્યામાં -1 અસરકારક ક્લોરીન સમૂહો હોવાથી તેની એસિડિકતા ($pK_a = 0$) એસેટિક એસિડ કરતાં લગભગ લાખ ઘણી વધારે છે.
- (b) ટ્રાય ક્લોરો એસેટિક એસિડમાં ત્રણ Cl સમૂહની -1 અસરથી C ધનભારિત બને છે. ત્યારે ઓક્સિજનની -1 અસરથી કાર્બોક્સિલીક સમૂહનો કાર્બન પણ ધનભારિત હોય છે. પરિણામે બે પડોશી કાર્બન ધનભારિત યવાથી મૂળ એસિડની અસ્થિરતા વધે છે. બીજા બાજુ એનાયન બને ત્યારે ઓક્સિજન ઋણભારિત બને છે, પરંતુ $-COO$ સમૂહનો કાર્બન ધનભારિત રહેતો નથી. આમ ફક્ત C ધનભારિત હોય છે. પરિણામે પડોશી કાર્બન સમાન વિજભારીત રહેતો નથી. આથી મૂળ એસિડ કરતાં સ્થિરતા વધે છે. એનાયનમાં સંસ્પંદન સ્થિરતા તો છે જ તે ઉપરાંત C ના ધનભારથી $-COO$ નો ઋણભાર ઘટે છે તેથી સ્થિરતામાં વધુ વધારો થાય છે. પરિણામે ટ્રાયક્લોરો એસેટિક એસિડની એસિડિકતા એસેટિક એસિડ કરતાં 10,000 ઘણી વધારે હોય છે.



- (c) ટૂંકમાં, ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક (-1) સમૂહની હાજરીથી એસિડની પ્રબળતા વધે છે. કાર્બનની ઋણમયતા ઓછી હોવાથી કાર્બન ઉપર ઋણવીજભાર પેદા કરી શકે તેવા સમૂહની સંભાવના નહીં છે. આમ, ઇલેક્ટ્રોન પૂરક (+1) સમૂહની હાજરીથી એસિડિક પ્રબળતામાં ઘટાડો થાય છે.

- (4) (a) બેન્ઝોઈક એસિડ, એસેટિક એસિડની સરખામણીમાં વધુ પ્રબળ એસિડ છે. કારણ બેન્ઝિનનો કાર્બન sp^2 પ્રકારનો (વધુ ઋણમય) છે.

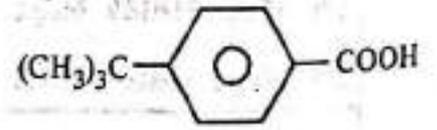
- (b) આલ્કાઈલ વિસ્થાપિત-બેન્ઝોઈક એસિડો, બેન્ઝોઈક એસિડ કરતાં નિર્બળ એસિડ તરીકે વર્તે છે.



બેન્ઝોઈક એસિડ
 $pK_a = 4.12$



$pK_a = 4.34$



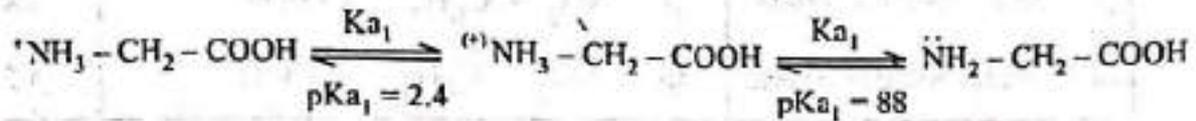
$pK_a = 4.4$

અહીં CH_3 સમૂહની (+1) અસર પ્રવર્તે છે, જે એસિડને નિર્બળ બનાવે છે.

- (c) બેન્ઝોઈક એસિડમાં અને ફિનોલમાં $-NO_2$ જેવા ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક સમૂહ એસિડિકતામાં વધારો કરે છે. (જેની ચર્ચા અગાઉ કરી છે)

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

- (5) ગ્લાયસીન જેવા એમિનો એસિડમાં એક બેઝિક ($-NH_2$) અને બીજું એસિડિક ($-COOH$) સમૂહ હોય છે. આ પ્રકારના સંયોજનોમાં $-COOH$ નો પ્રોટોન $-NH_2$ સમૂહ પર જોડાવાથી (આંતરિક ધારના રૂપમાં) દ્વિ-ધ્રુવીય આયન - ઝિવટર આયન બનેલો હોય છે. ($NH_3 - CH_2 - COO$) દ્વિ-ધ્રુવીય આયન પ્રોટોન સાથે જોડાય તો પૂરક એસિડ બને છે, જે દ્વિબેઝિક પ્રકારનો હશે. પૂરક એસિડનો પ્રથમ K_a વધારે (pK_a ઓછો) હોય છે, જ્યારે દ્વિતીય K_a ઓછો (pK_a વધારે) હોય છે. એટલે કે દ્વિ-ધ્રુવીય આયનની એસિડિક પ્રબળતા ઓછી થાય છે. કારણ કે તેમાંથી મળતા ગ્લાયસીન-એનાયનમાં (પૂરક બેઝિક) ઇલેક્ટ્રોન પૂરક NH_2 સમૂહ છે.



ગ્લાયસીનનો પૂરક એસિડ

ગ્લાયસીન દ્વિ-ધ્રુવીય આયન
(ઝિવટર આયન)

ગ્લાયસીન એનાયન

- (6) આલ્કીલ સમૂહ ઇલેક્ટ્રોન પૂરક (+1) હોય છે, અને સમૂહની સંખ્યા જેમ વધે તેમ +1 અસર પ્રબળ થાય છે.
- (a) ઈથાઈલ એમાઈનમાં C_2H_5 સમૂહની +1 અસર યવાથી બેઝિકતા NH_3 કરતાં વધારે હોય છે.
- (b) β ટ્રાય ફ્લોરો-ઈથાઈલ એમાઈનમાં ફ્લોરીન જેવા ત્રણ પ્રબળ ઇલેક્ટ્રોન આકર્ષક સમૂહની હાજરીથી ટ્રાય ફ્લોરો ઈથાઈલ સમૂહની -1 અસર થાય છે, તેથી β ટ્રાય-ફ્લોરો ઈથાઈલ એમાઈનની બેઝિકતા ઘણી ઓછી હોય છે. (pK_a ઓછો)

(7) એસિડનું નામ	બંધારણીય સૂત્ર	pK_a
એસેટિક એસિડ	CH_3COOH	4.76
પ્રોપિયોનીક એસિડ	$CH_3 - CH_2 - COOH$	4.9
આયોડો એસેટિક એસિડ	$I - CH_2 - COOH$	3.9
ક્લોરો એસેટિક એસિડ	$Cl - CH_2 - COOH$	2.8
α ફ્લોરો - બ્યુટીરીક એસિડ	$CH_3 - CH_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - COOH$	3.8
β ફ્લોરો - બ્યુટીરીક એસિડ	$CH_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - CH_2 - COOH$	4.1
γ ફ્લોરો - બ્યુટીરીક એસિડ	$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} - CH_2 - CH_2 - COOH$	4.5
ટ્રાય ફ્લોરો એસેટિક એસિડ	$Cl_3 - C - COOH$	0.9
ટ્રાય ફ્લોરો એસેટિક એસિડ	F_3CCOOH	0.3

એસિડ-બેઝ ગુણધર્મો (ACID-BASE PROPERTIES)

આમ, સેલિસિલિક એસિડનો પ્રથમ pK_a ઓછો (3.0) છે જ્યારે *p*-OH-બેન્ઝોઈક એસિડમાં પ્રથમ pK_a , 4.5 છે. તેમાંથી દ્વિતીય વિયોજનમાં ફિનોલીક O-H દૂર થાય છે. ત્યારે H-બંધની અસરથી સ્થિરતા વધેલી હોવાથી મોનો સેલિસિલેટ એનાયનનું વિયોજન ઓછું ($pK_{a_2} = 13.4$) થાય છે. (જ્યારે *p*-OH બેન્ઝોએટના H-બંધની ગેરહાજરીથી સ્થિરતા ઓછી હોવાથી દ્વિતીય વિયોજન વધારે ($pK_{a_2} = 9.3$) હોય છે.)