

الأحماض والقواعد

Acids & Bases

هناك عدة أوصاف وتعريف للأحماض والقواعد نذكر أهمها :

١- تعريف ارينيوس Arrhenius

الحوامض لها القدرة على تكوين H^+ في الماء، بينما القواعد هي التي تكون OH^- في الماء
مثال ذلك:



٢- تعريف برونشتد Brønsted

الحوامض هي مواد مانحة للبروتونات، اما القواعد فهي مستقبلة للبروتونات مثال ذلك :



وحدد برونشتد قوة الحامض او القاعدة بناءً على قوة تأينها في الماء ، الحوامض والقواعد
القوية تتأين كلياً في الماء (100%) ، فمثلاً:

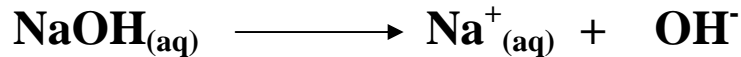
hydrogen chloride (in water) \rightarrow hydrogen ion + chloride ion



في هذه المعادلة، فان جميع كلوريد الهيدروجين تأين في الماء وبشكل تام، وهذا يفسر قوة
حامض الهيدروكلوريك.

وان

sodium hydroxide (in water) \rightarrow sodium ion + hydroxide ion



وهنا ايضاً حصل تأين تام لهيدروكسيد الصوديوم، وهذا ما يفسر قوة هذه القاعدة.

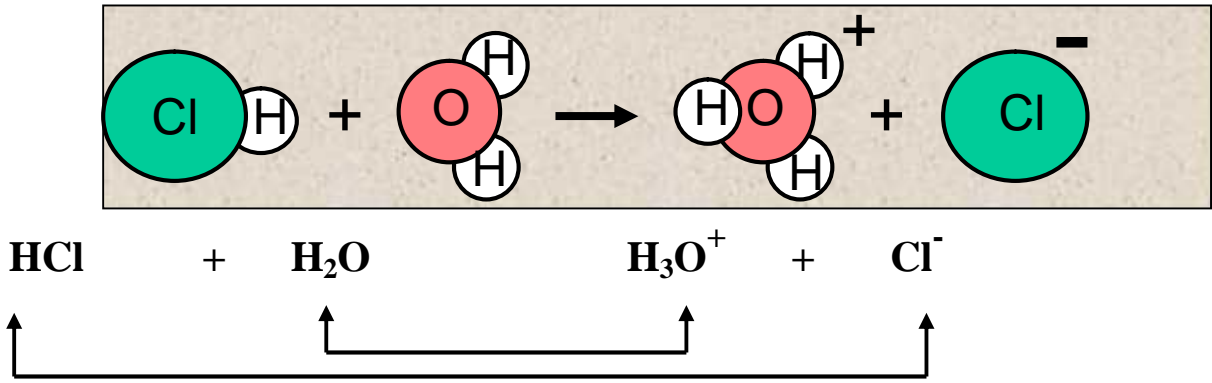
جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الكيمياء الإحصائية - المذلة الثانية

بالنسبة للحامض الضعيف فالوضع يختلف ، فحامض الخليك مثلاً يتأين بالشكل التالي :



في هذا المثال ، فان القسم الأقل من جزيئات حامض الخليك تأين ، بينما بقي القسم الأكبر على حاله بدون تأين، وهذا يفسر ضعف حامضية هذه المادة . (لاحظ اتجاه التفاعل في المعادلة والذي يشير الى تفاعل عكسي ، أي محدود التأين).

وبناءً على ذلك، كلما كان الحامض قوياً، كانت قاعدته القرينة ضعيفة، والعكس صحيح، مثلاً:



Acid

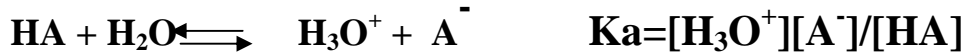
Base

Conjugate
acid

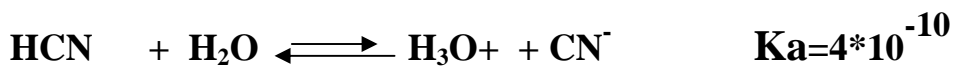
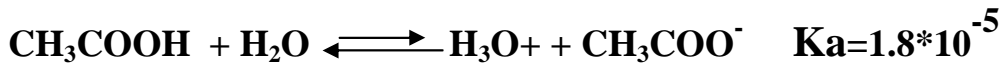
Conjugate
base

اذن هناك الحامض القوي (الذي يتأين كلياً) ، والحامض الضعيف (الذي يتأين جزئياً) .

ان مقارنة ميل الأحماض المختلفة لأعطاء بروتوناتها تتم بواسطة ثابت تفكك الحامض K_a



فالتفاعلين التاليين :



ومن خلال ثابت التفكك يمكن الاستدلال على ان حامض الخليك CH_3COOH أقوى من حامض HCN لان ثابت تفكك الأول هو الأعلى.

٣- تعريف لويس Lewis

حامض لويس هو الفصيطة التي تتقبل زوج من الألكترونات، أما القاعدة فتتمثل الفصيطة التي تساهم أو تمنح زوج من الألكترونات

Lewis acid = a substance that accepts an electron pair

Lewis base = a substance that donates an electron pair

ويمكن تصنيف حوامض لويس بما يلي :

أولاً // الكاتيونات البسيطة وتزداد قوتها الحامضية

أ- بزيادة الشحنة الموجبة على الكاتيون .

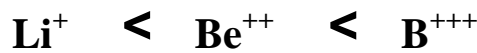
ب- بزيادة شحنة النواة من ذرة الى أخرى في أي دورة أفقية في الجدول الدوري.

ت- بنقصان نصف قطر الأيون.

ث- بنقصان عدد الأغلفة الالكترونية في الكاتيون .

ويعني ذلك ان حامضية لويس للكاتيونات البسيطة تزداد في عناصر الجدول الدوري من

اليسار الى اليمين ومن الأسفل الى الأعلى ، ومن الأمثلة على ذلك:



مثال على ذلك :



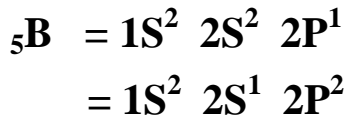
عندما يكون حامض لويس هو ايون موجب ، يسمى المركب تناسقي او معقد

تناسقي (coordination compound or a coordination complex)

ثانياً // جزيئات ذات ذرة مركزية ناقصة ال Octet ، ويعتبر هذا النوع أهم أنواع أحماض لويس، ومن أمثلته

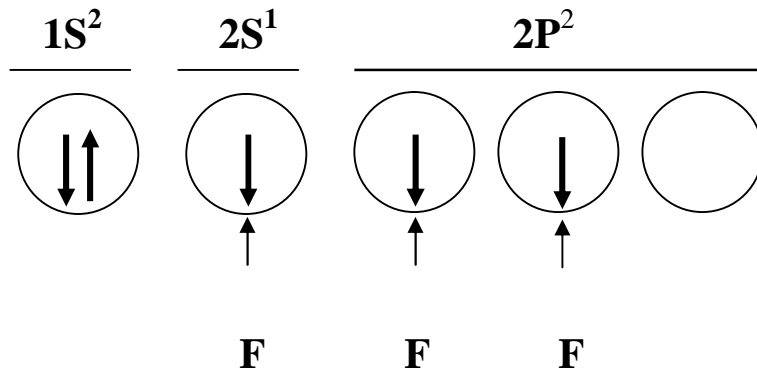


ولو تتبعنا الترتيب الالكتروني للبورون :



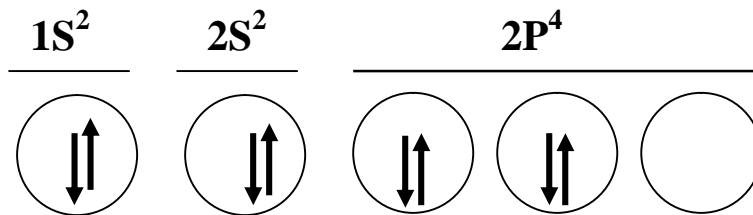
ثم يتحول الى

ويرسم بالشكل التالي :



ثم شاركت ثلاث ذرات فلور لإشباع ثلاث أوربيبتالات منفردة والحصيلة هي :

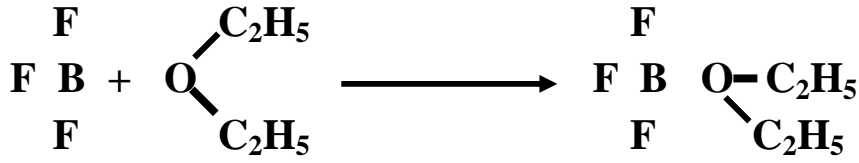
أوربيبتال فارغ من BF_3 وهو الذي يكسبه صفة حامض لويس لان لديه المقدرة على تقبل زوج من الالكترونات



وكما يظهر من التفاعل التالي الدال على تقبل الاوربيبتال الفارغ في البورون للمزدوج الالكتروني (غير المشارك) على ذرة الاوكسجين في جزيئة الايثر



جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الكيمياء الإحصائية - المذلة الثانية



وتزداد حامضية هذه الجزيئات :

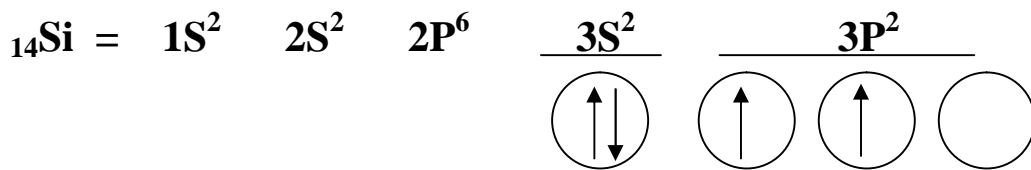
- زيادة شحنة نواة الذرة المركزية .
- بنقصان نصف قطر الذرة المركزية .
- بنقصان عدد الأغلفة الألكترونية في الذرة المركزية .

ثالثاً // جزيئات ذات ذرة مركزية لها Octet قابل للتمدد .

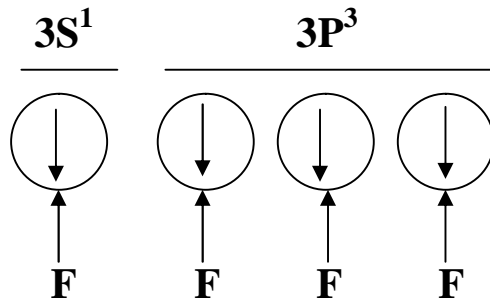
تعزى فعالية SiF_4 و SiCl_4 بالمقارنة مع CF_4 و CCl_4 الى ان ذرة السليكون تحتوي اوربيتالات فارغة من نوع (d) وبذلك يمكن ان تعمل كأحد أحماض لويس، ويتضح ذلك من تفاعل رباعي فلوريد السليكون مع أيون الفلوريد لتكوين الفلوسليكات :



اذ يترتب SiF_4 بالشكل التالي :



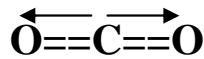
ثم يعاد ترتيبه ويرتبط بذرات الفلور :



جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الكيمياء الإعضوية - المرحلة الثانية

ويبدو للوهلة الأولى ان SiF_4 قد ترتب واكتفى غلافه الخارجي بالالكترونات بعد ان ارتبطت به اربع ذرات من الفلور، ولكن واقع الحال يشير الى وجود خمسة اوربتالات من نوع d في السليكون (باعتبار ان السليكون تابع الى الدورة الثالثة في الجدول الدوري والتي تحتوي على الغلاف d) ، مما يسمح باستقبال الالكترونات من قبل اوربيتالات d الفارغة مما يكسبه صفة حامض لويس، اما بالنسبة لمركبات CF_4 و CCl_4 فلاتعتبر أحماض لويس وذلك لان الذرة المركزية C محسوبة على الدورة الثانية وانها لا تحتوي على الغلاف d

رابعاً// جزيئات ذات مراكز حامضية متعددة الأصرة، ومن أمثلتها جزيئة CO_2 ، ويبدو بشكل أولي ان هذه الجزيئة لاتخضع لمفهوم لويس، ولكن في حقيقة الامر ان القواعد تهاجم أيضاً المراكز الاوطأ في السالبة الكهربائية، وفي هذه الجزيئة تسحب ذرتي الاوكسجين المزدوجات الالكترونية التأصيرية بينها وبين الكربون نحوها باعتبارها الأقوى في السالبة الكهربائية تاركة عوز الكتروني على ذرة الكربون يتم املائه من قبل المزدوجات الالكترونية للقاعدة.

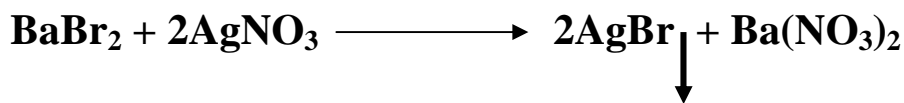


لاحظ اتجاه سحب الكثافة الالكترونية نحو الاوكسجين

المذيبات Solvents

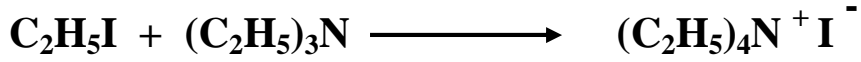
للمذيب وظيفتان مهمتان في أي تفاعل كيميائي

الأولى// المساعدة على إجراء التفاعل في درجة حرارة منخفضة نسبياً وذلك لأن المذيب يرفع من احتمالية تصادم المواد المتفاعلة ، فالتفاعل:



جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الكيمياء الإعضوية - المذبة الثانية

لا يسير بسرعة عند خلط المواد المتفاعلة في حالتها الصلبة، في حين انه يتم بسرعة كبيرة عند استخدام الماء كمذيب للمواد المتفاعلة، وبذلك فان المذيب ساعد على زيادة سرعة التفاعل، ولتوضيح ذلك ، يلاحظ ان التفاعل :



بوجود الهكسان كمذيب يأخذ سرعة معينة ، تزداد الى 80 مرة عند استخدام البنزين كمذيب و500 مرة باستخدام الاسيتون و2800 مرة باستخدام النتروبنزين، ويعني ذلك ان نوع المذيب له أهمية بالغة في سرعة التفاعل.

الثانية // المساعدة على سرعة فصل وتنقية نواتج التفاعل، فعدم ذوبان بروميد الفضة في الماء (التفاعل الأول) يساعد في سرعة فصله، وكذلك فان تحضير كبريتات النحاس اللامائية لا يتم في مذيب الماء وإنما يتم باستخدام بروميد الزئبق ككذيب ، وفق المعادلة التالية



وهناك مجموعة من الخواص الفيزيائية من خلالها يتم تحديد المذيب الملائم لتفاعل معين :

أ- نقطة الأنصهار ونقطة الغليان **Melting point & boiling point**: وتحدد هاتان النقطتان المدى من درجات الحرارة الذي يمكن فيه استخدام مذيب معين، فمثلا اذا كان ناتج التفاعل غير مستقر في درجة الحرارة الاعتيادية فمن الافضل تحضيره في الامونيا بدلا من الماء (لان الامونيا تكون سائلة في درجات الحرارة المنخفضة دون الصفر المئوي اذ ان درجة غليانها -33.5 م° ، بينما الماء يتجمد في حدود الصفر المئوي)، كذلك يصعب فصل ناتج يغلي في درجة 100 م° من مذيب الماء (لان درجة غليان الماء 100 م°) في حين يمكن فصله عن حامض الكبريتيك (الذي يغلي في 300 م°) بواسطة التقطير.

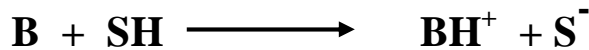
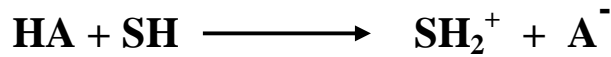
جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الكيمياء الإحصائية - المذبة الثانية

ب- ثابت العزل الكهربائي : وهو مقياس للطبيعة القطبية للمذيب ومن خلالها يتم تقدير ذوبانية المواد القطبية وغير القطبية، وبصورة عامة في المذيبات ذات ثابت العزل المرتفع تقل قوى التجاذب بين الأجسام المشحونة لمذاب معين مما يؤدي الى زيادة قابلية ذوبانها في ذلك المذيب، وان انخفاض ثابت العزل للمذيب يؤدي الى زيادة احتمالية تكوين الايوني للمذاب (الملح المراد اذابته) وبالتالي يصعب ذوبانه، مثال على ذلك، صعوبة اذابة الاكاسيد والكبريتات والكبريتيدات والكاربونات في الامونيا السائلة بسبب انخفاض ثابت العزل للامونيا 22 ، بينما يمكن اذابتها في الماء ثابت العزل للماء 80 .

ت- الخواص الحامضية والقاعدية للمذيب: تلعب المذيبات دوراً مهماً عند دراسة تفاعلات الحوامض والقواعد وخاصة الضعيفة منها ويمكن تقسيمها الى :

أولاً - مذيبات بروتونية او بروتولية Protonic or protolytic solvents

وهي المذيبات التي تتفكك فيها الأحماض والقواعد منتجة انتقالات بروتونية وعلى النحو التالي :



حيث ينتقل بروتون من الحامض (HA) الى جزيئة المذيب (SH) أو من جزيئة المذيب الى القاعدة (B) كما في المعادلات اعلاه، ومن الممكن تقسيم المذيبات البروتونية الى الاقسام الثلاث التالية :

أ- مذيبات تعمل أساساً كواهبه للبروتونات مثل أحماض الكبريتيك والخليك وتسمى

مذيبات حامضية أو بروتوجينية Acid or Protogenic Solvents .

ب- مذيبات تعمل أساساً كمستقبلة للبروتونات مثل الأمونيا السائلة والبيريدين وتسمى

مذيبات قاعدية أو بروتوفيلية **Basic or Protophylic Solvents**.

ت- مذيبات كالماء والكحولات والتي تكون جزيئاتها قادرة على إعطاء وأستقبال

البروتونات وتسمى مذيبات أمفوتيرية **Amphiprotic solvents**.

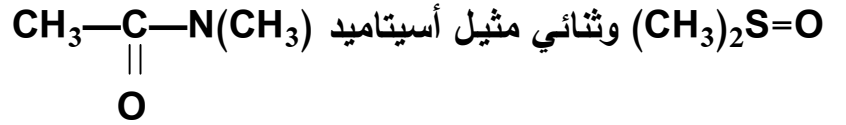
ثانياً - مذيبات خاملة **Inert solvents**

هي مذيبات لاتعطي ولاتستقبل البروتونات وتقسم الى :

أ- مذيبات مثل الهيدروكربونات المشبعة ومشتقاتها الهالوجينية والتي تتميز بثابت عزل

منخفض (أقل من 10) وتسمى مذيبات غير بروتونية **Aprotic solvents**

ب- مذيبات مثل الأسيتونتريل ($\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$) ، وثنائي مثيل سلفوكسايد **DMSO**



وهذه المذيبات تتميز عن المذيبات غير البروتونية في أن ثابت عزلها يتراوح بين 20-40

الا انها مواد قطبية وبالتالي تذوب المواد الأيونية بدرجة ملحوظة، ويقسم هذا النوع الى :

- مذيبات بروتوفوبية (**protophobic**) وهي التي تتميز بعدم تذوب الكاتيونات غير

العضوية ، وهذه المذيبات مثل الاسيتونتريل ، أسيتون ، مثيل أثيل كيتون .

- مذيبات بروتوفيلية (**Protophylic**) وهي التي تذوب الكاتيونات بدرجة كبيرة مثل

DMF و DMSO