قوى الحوامض والقواعد

The strengths of acids and bases

الحوامض Acids

توجد عدة تعاريف للحوامض كما يأتي :-

① مفهوم ارينوس : هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي ايونات الهيدروجين H^+ .

② مفهوم برونشتد - لوري : هي مواد واهبة للبروتونات أي واهبات البروتون (Proton donors) .

* تعريف برونشتد - لوري هو أشمل من تعريف أرينوس لان تعريف برونشتد - لوري يطبق على أي من المذيبات ، وتعريف أرينوس مقتصر على المحاليل المائية فقط .
* ان الماء هو أهم مذيب للحوامض والقواعد حيث يسلك حامض مع القاعدة وكقاعدة مع الحامض أي انه مركب امفوتيري .
* لكل حامض قاعدة قرينة .

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

حامض قرين قاعدة حامض قاعدة قرينة

③ مفهوم لويس : هي جزيئات أو آيونات لها ذرة ناقصة الكترونات قادرة على تقبل زوج غير مشترك من الالكترونات مثل BF_3 ، $AlCl_3$ ، $ZnCl_2$ ، $SnCl_4$ (كلوريد القصدير) .

① $\ddot{N}H_3 + BF_3 \longrightarrow H_3\overset{+}{N}-\overset{-}{B}F_3$

② $Me_3N: + BF_3 \rightleftharpoons Me_3\overset{+}{N}-\overset{-}{B}F_3$

قوة الحامض

هي درجة قابلية ذلك الحامض على فقدان بروتون ،

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

وللحوامض القوية قواعد قرينة ضعيفة (والعكس صحيح) ،

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

حامض قوي — قاعدة ضعيفة — حامض قرين — قاعدة قرينة
قوي — ضعيفة — قوي — ضعيفة

$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{\equiv}$$

حامض ضعيف — قاعدة ضعيفة — حامض قرين — قاعدة قرينة
قوي — قوية

pK_a

يمكن تعيين قوة الحامض HA في الماء ، أي الحد الذي يتأين اليه بحساب قيمة pK_a ،

تأين الحامض

$$HA + H_2O: \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

عند التوازن

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

K_a Acidity constant ثابت الحامضية

$$pK_a = -\log K_a$$

* كلما قلت القيمة العددية لـ pK_a كلما كان الحامض الذي تشير اليه اكثر قوة ،

* الحوامض الضعيفة جداً مثل تلك التي لها pKa أكبر أو يساوي 16 لن يتدل عليها كحوامض في الماء اطلاقاً اذ ان تركيز ايون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ الذي ينتج عنها في الماء هو اقل بكثير من ذلك الناتج عن تاين الماء نفسه.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

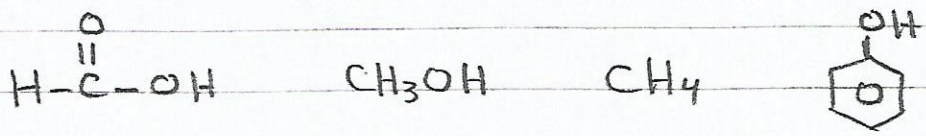
وعليه فان نسبة حامضيتها (pKas) لايمكن قياسها في الماء اطلاقاً بالاضافة الى ذلك عندما تكون الحوامض قوية (لها pKa واطئة) فانها ستتأين كلياً في الماء. وعليه فانها ستبدو وكان لها نفس القوة مثلاً $HClO_4$ ، HNO_3 ، HCl وغيرها. ان هذا يعرف بالتأثير المساوي للماء Levelling effect.

منشأ الحامضية في المركبات العضوية

العوامل التي يمكن أن تؤثر على حامضية مركب عضوي HA هي:

١- قوة الآصرة H-A
٢- السالبية الكهربائية لـ A
٣- العوامل المؤثرة على استقرار A^- مقارنة مع HA
٤- طبيعة المذيب

مثال



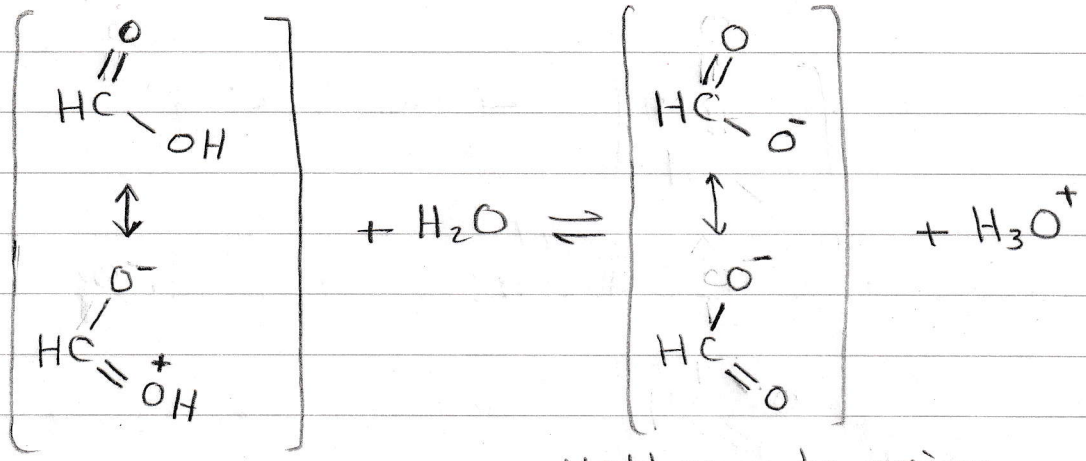
Formic acid Methanol Methane Phenol

pKa	3.77	16	43	9.95

علل: حامض الفورميك هو أقوى حامضية؟

2./ ان سبب ذلك يعزى جزئياً الى ان مجموعة الكاربونيل والتي لها قابلية سحب الكتروني، تزيد من الالفة الالكترونية لذرة الاوكسجين التي يتصل بها البروتون الاصلي. ولكن (٣) هي الاكثر اهمية اي

الاستقرار الممكن لأيون الميثانوات بالمقارنة مع جزيئة الحامض غير المتأين، اي ان هناك لاموضعية فعلية تؤدي الى استقرار ايون الميثانوات السالب اذ انها تشمل اشكالاً رنينية ذوات طاقة متماثلة.

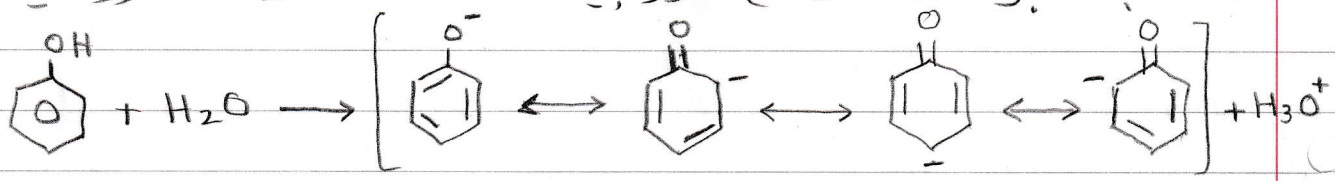


Methanoate anion

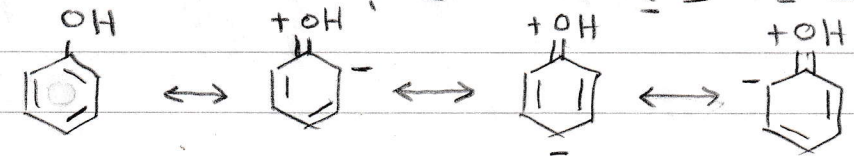
أما الكحولات فلا تعاني لاموضعية لاستقرار أيون الالكوكسيد RO^- لذا فهي أقل حامضية من الحوامض الكاربوكسيلية.

$$ROH + H_2O \longrightarrow RO^- + H_3O^+$$

أما الفينولات فان الايون مستقر بواسطة لاموضعية الشحنة السالبة عبر التداخل مع اوربيتالات π للنواة الاروماتية:

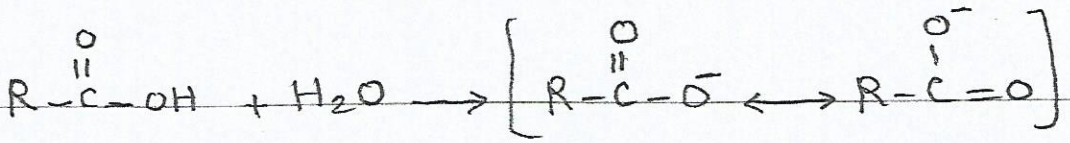


* الفينول في الماء أقوى حامضية من الفينول.
لان آيون الفينوكسيد لايملك فصل بالشحنات مقارنة مع الفينول.



* الفينولات أقوى حامضية من الكحولات ولكنها أقل حامضية من الحوامض الكاربوكسيلية؟
بسبب لاموضعية الشحنة في آيون الكاربوكسيلات السالب Carboxylate ion الذي يشمل أشكالاً (هاهات) ذات طاقة متساوية.

⑤



أما آيون الفينوكسيد phenoxide ion الذي يشمل مساهمات رنينية اكثر لكن الشحنة السالبة توجد على ذرات كاربون الحلقة فتعطي الآيون محتوى طاقة أعلى من تلك التي تكون فيها الشحنة على الاوكسجين فتقل حامضية الفينولات مقارنة مع الحوامض الكاربوكسيلية.

تأثير المذيب

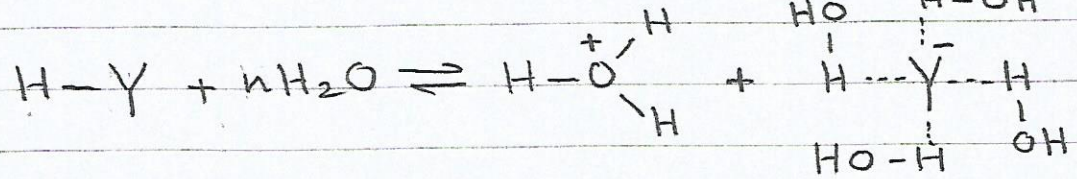
للماء خصوصية أولية بكونه مذيباً أيونياً غير ملائم للمركبات العضوية لان العديد منها قليلة الذوبان فيه في حالاتها غير المتأينة، ولكن فيما عدا هذا التحديد يعتبر الماء مذيباً أيونياً مؤثراً استناداً الى:-

أ. لان له ثابت ثنائي عزل عال t=80 dielectric constant

ب. قابليته على اذوبة الأيونات ion solvating ability

ان الايونات في المحلول تستقطب وبقوة جزيئات المذيب القريبة فتجمع حولها غلاف ذوبان solvation envelope متكون من جزيئات المذيب، فكلما زاد مقدار حصول هذه الظاهرة كلما زادت استقرارية الآيون الذي يزداد استقراره من خلال انتشار أو لاموضعية شحنته.

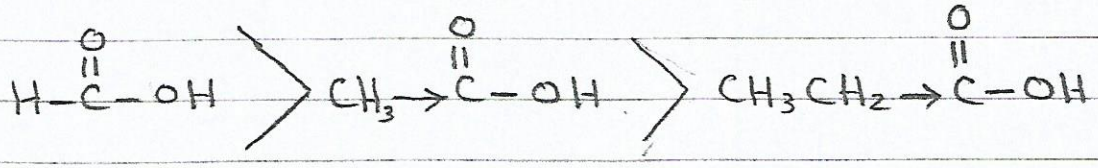
ان الفعالية الغريبة للماء كمحيط لذوبان الآيونات تنشأ من حقيقة كون جزيئة H_2O صغيرة جداً أضافة الى سهولة استقطابها وبذلك يمكنها ان تذيب الايونين الموجب والسالب وتجعلهما مستقرة، التأثير يتضح خصوصاً مع الآيونات السالبة حيث بالامكان حصول الذوبان من خلال اواصر هيدروجينية hydrogen bonds قوية.



الحوامض الدليفاتية البسيطة
Simple aliphatic acids

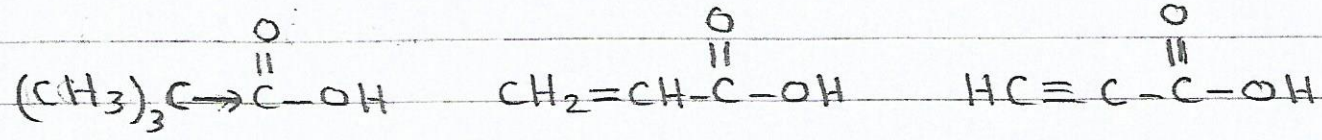
أبسط حامض عضوي هو $HCOOH$
Formic acid

ومن الحوامض الكاربوكسيلية الدليفاتية :-



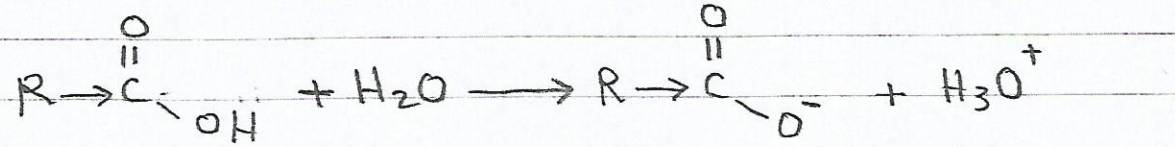
Formic acid Acetic acid propanoic acid

pKa 3.77 4.76 4.88



2,2-Dimethylpropanoic acid propan-2-enoic acid propynoic acid

5.05 4.25 1.84



* ان زيادة مجاميع الالكيل تضعف الحامضية وذلك بسبب زيادة وفرة الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الأيون المعوض بالالكيل يعمل على سهولة التصاقه بالبروتون ثانية.
* كلما تقل قيمة pKa تزداد الحامضية.
* تزداد قوة الحامضية بوجود المجاميع الساحبة للالكترونات مثل NO_2
* تزداد قوة الحامضية اذا كان هناك آصرة مزدوجة مجاورة لمجموعة الكاربوكسيل.

$CH_2=CH-COOH$ (sp^2) — Propenoic acid (Acrylic acid)

CH_3CH_2-COOH (sp^3) — propanoic acid

pKa: 4.25 — 4.88

حامض غير مشبع — حامض مشبع

الاقوى — الاضعف

* بسبب تهجين ذرة الكاربون α غير المشبعة هو sp^2 وهذا يعني ان الالكترونات منجذبة بصورة اكثر نحو نواة ذرة الكاربون مقارنة بالتهجين sp^3 لذرة الكاربون المشبعة.

$HC\equiv C\leftarrow COOH$ (sp) — $H_2C=CH\leftarrow COOH$ (sp^2) — H_3C-CH_2-COOH (sp^3)

pKa: 1.84 — 4.25 — 4.88

الهيدروجين حامضي يحل محله المعادن — الهيدروجين أقل حامضية

* $HC\equiv C\leftarrow COOH$ اكثر حامضية من $CH_2=CH\leftarrow COOH$ لان تزداد الحامضية كلما تزداد الصفة S اي يزداد السحب الالكتروني.

الحوامض الدليفاتية المعوضة
Substituted aliphatic acids

المجاميع المعوضة هي ① مجاميع ساحبة للالكترونات
② مجاميع دافعة للالكترونات

أن تاثير ادخال معوضات ساحبة للالكترونات الى حوامض اليفاتية بسيطة تزيد من قوة الحامض المعوض . فمثلاً الهالوجينات حتها الالكتروني ساحب لذا من المتوقع أن تزيد من قوة الحامض المعوض وهذا مايلاحظ من قيم pKa ؛

$$X = F > Cl > Br > I$$

الاقل سحب للالكترونات

الاقوى تأثير حث ساحب لـ e

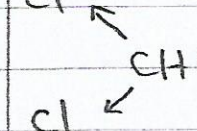
$CH_3 \rightarrow COOH$
Ethanoic acid
$pK_a = 4.76$

$F \leftarrow CH_2-COOH$
Fluoroethanoic acid
2.66

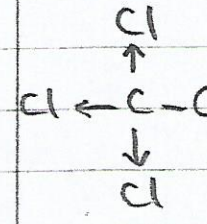
$Cl \leftarrow CH_2-COOH$
Chloroethanoic acid
2.86

$Br \leftarrow CH_2-COOH$
Bromoethanoic acid
2.90

$I \leftarrow CH_2-COOH$
Iodoethanoic acid
3.16



Dichloroethanoic acid
1.29

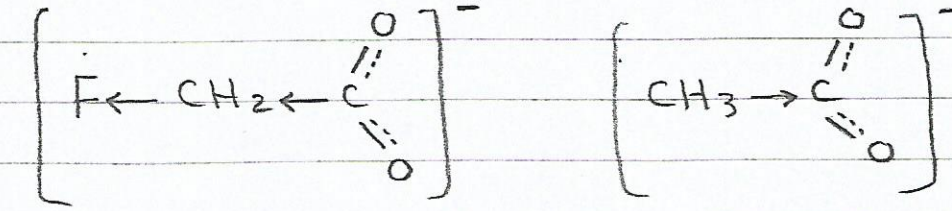


Trichloroethanoic acid
0.65
حامض قوي جداً

$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH$$

(9)

ان ايون الحامض fluoroethanoic acid يكون مستقراً مقارنة مع ايون الحامض ethanoic acid.



Ethanoate anion

لان الشحنة السالبة مقتصرة على CO_2^- لذا فالطاقة اكبر

Fluoroethanoate anion

وذلك لان ذرات الهالوجين المعوض تؤثر على لاموضعية الشحنة السالبة فوق الايون كله اي ان الشحنة السالبة ستنتشر على اكبر مساحة من الجزيئة لذا فالطاقة اقل

وضع ذرة هالوجين في موقع أبعد من الموقع - α المجاور لمجموعة الكاربوكسيل له تأثير اقل بكثير، إذ ان حث الالكتروني يضمحل وبسرعة عبر السلسلة المشبعة ويقل بالتالي انتشار الشحنة السالبة، اي مركزة اكثر في ايون الكاربوكسيلات، ولذلك فان الحامض يشبه بصورة متزايدة الحوامض الاليفاتية البسيطة المقابلة،

$MeCH_2\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2\overset{\gamma}{C}O_2H$ — 4.82

$MeCH_2\underset{Cl}{C}HCO_2H$ — 2.82

$\underset{Cl}{C}HCH_2CH_2CO_2H$ — 4.52

$MeC\underset{Cl}{H}CH_2CO_2H$ — 4.06

* كلما تبتعد المجاميع الساحبة للالكترونات عن مجموعة الحامض تقل الحامضية (يزداد pKa).

من المجاميع الساحبة للالكترونات :-

NO_2, CN, $R_3\overset{+}{N}$, SO_2R, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$, OH, OCH_3

(1.)

$O_2N \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 1.68

$EtO_2C \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 3.35

$Me_3\overset{+}{N} \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 1.83

$MeCO \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 3.58

$NC \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 2.47

$MeO \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 3.53

$HO \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ 3.83