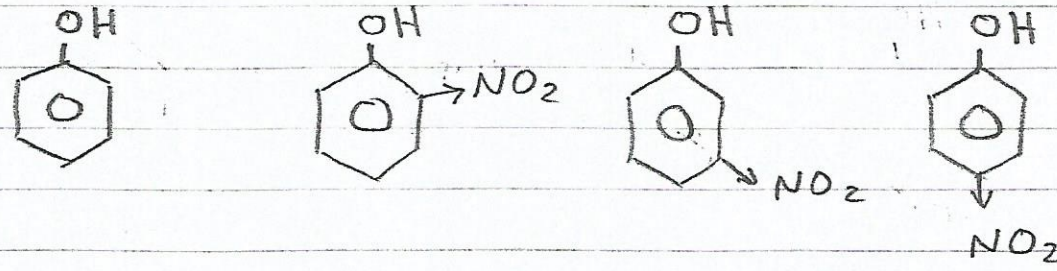
قوى الحوامض والقواعد

The strengths of acids and bases

الفينولات Phenols

قوة حامضية الفينولات تتأثر بوجود المعوضات. اذ ان وجود المجاميع الساحبة للالكترونات في الجزيئة يزيد من حامضيتها.

* في حالة معوضات النايترو من المتوقع ان يتضاءل تأثير الحث الالكتروني مع المسافة عند الانتقال من o- ← m- ← p- نايترو فينول. ولكن هناك تأثير ميزوميري ساحب للالكترونات عندما تكون مجموعة النايترو في المواقع o- أو p- وليس في الموقع m- وهذا أيضاً يسهل التأين من خلال استقرار الأيون الناتج عبر اللاموضعية. وعليه فمن المحتمل ان نتوقع أن يكون كل من o- and p-nitrophenol أكثر حامضية من المركب m-.

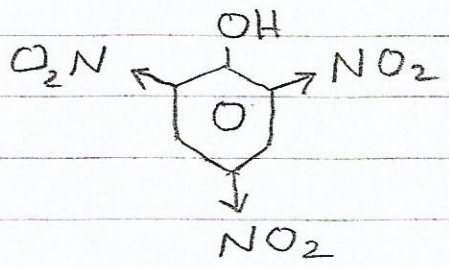


pKa 9.95 7.23 8.35 7.14

* ان o-nitrophenol هو اكثر استقراراً من p-nitrophenol وذلك بسبب التآصر الهيدروجيني الضمني.

(11)

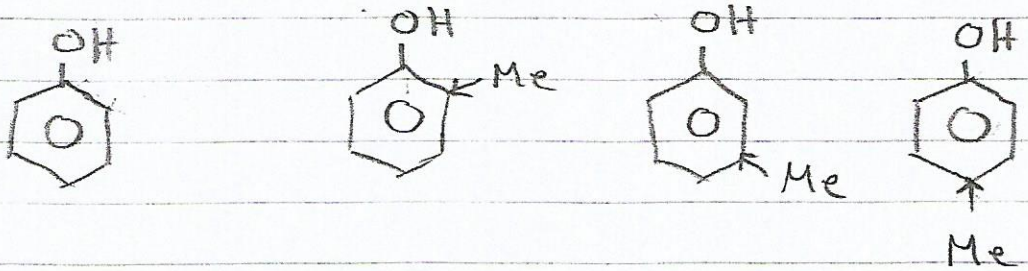
* يكون حامض البكريك (2,4,6-trinitrophenol ≡ picricacid) حامض قوي جداً بسبب معوضات النايترو في موقعي -O وموقع -p .



picricacid

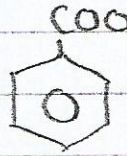
1.02

* معوضات مجموعة الالكيل الواهبة للالكترونات تقلل الحامضية لانه يقل استقرار آيون الفينوكسيد phenoxideion من خلال عرقلة تداخل الشحنة السالبة مع الاوربيتالات π اللامعوضية للحزيئة الاروماتية .



pKa 9.95 10.28 10.08 10.19

الحوامض الكاربوكسيلية الاروماتية
Aromaic carboxylic acids



أبسط حامض عضوي أروماتي هو benzoic acid

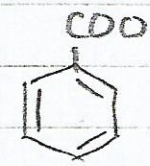
* أن حامض البنزويك هو أقوى حامضية من شبيهه المشبع الحامض الكاربوكسيلي السايكلوهكسان Cyclohexane carboxylic acid لان مجموعة الفنيل تعمل مثلما تعمل الآصرة المزدوجة من خلال سحبها الالكتروني بسبب التهجين sp^2 لذرة الكاربون التي تتصل بها مجموعة الكاربوكسيل.

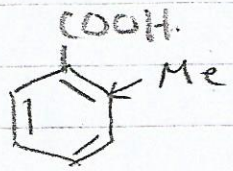
Benzoic acid

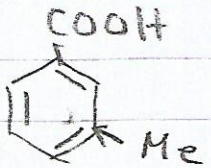
Cyclohexane Carboxylic acid

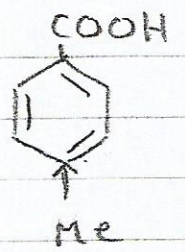
pKa 4.20 4.87

* مجاميع الالكيل المعوضة على حامض البنزويك تقلل حامضيته.



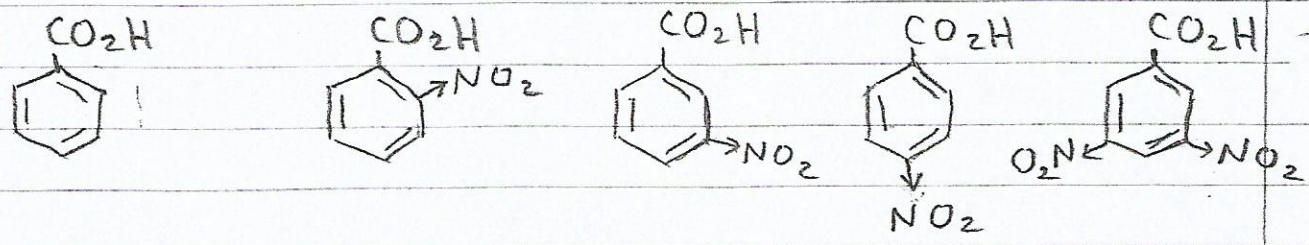






pKa 4.20 4.24 4.34

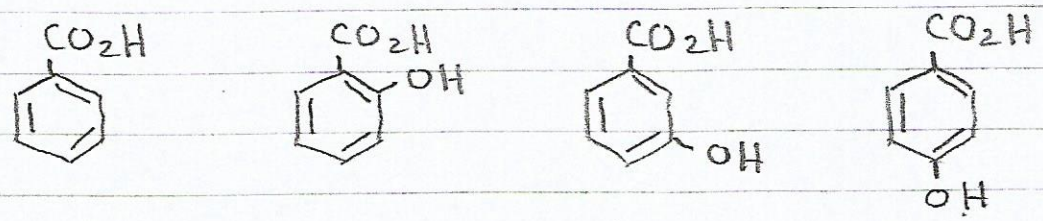
* المجاميع المعوضة الساحبة للالكترونات على حامض البنزويك في المواقع -O و -P تزيد حامضيته.



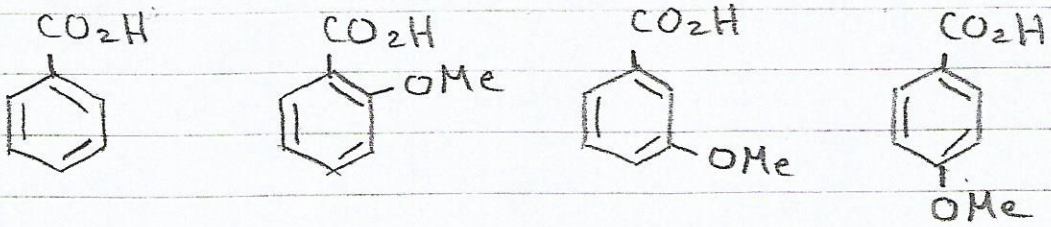
pKa	4.20	2.17	3.45	3.43	2.83

* o-nitrobenzoicacid هو حامض قوي ويعزى الى المسافة القصيرة التي من خلالها يعمل تأثير الحث القوي، اضافة الى التآصر الهيدروجيني الضمني.

* عند وجود مجاميع مثل ÖMe:، ÖH: أو هالوجين (Ẍ:) والتي لها حث الكتروني ساحب (-I) وتأثير ميزومري دافع للالكترونات (+M) في المواقع -o و -p فيجعل الحامض المعوض -p اضعف من الحامض المعوض -m.



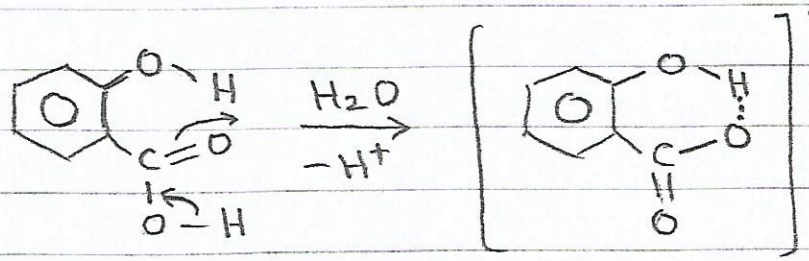
pKa	4.20	2.98	4.08	4.58



pKa	4.20	4.09	4.09	4.47

* أن o-hydroxybenzoic acid أكثر حامضية وأكثر استقراراً من الايزومرين m- و p- أو حتى حامض o-methoxybenzoic acid نفسه.

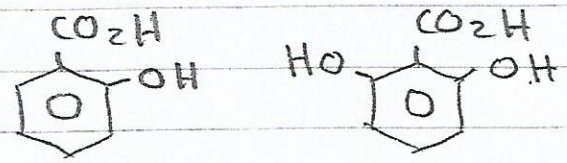
بسبب التداخل المباشر بين المجاميع المجاورة، وعليه فأن التآصر الهيدروجيني الضمني intramolecular hydrogen bonding يزيد من استقرار الأنيون الناتج من حامض الساليك Salicylic acid (o-hydroxybenzoic acid) من خلال رموضية ثنتة.



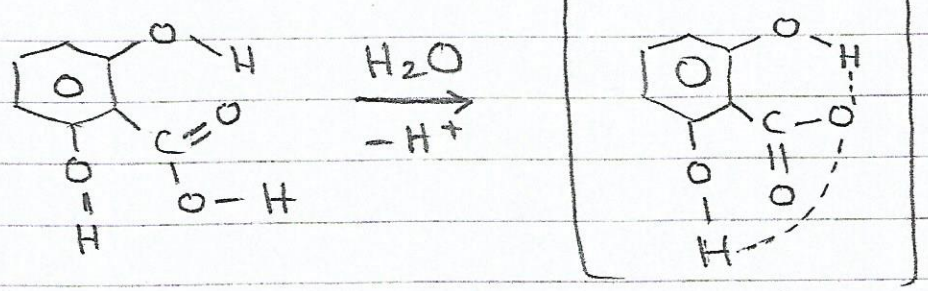
o-Hydroxybenzoic acid (Salicylic acid) Stable anion

* عند تعويض موقعي - o بمجاميع هيدروكسيل وجد أن للحامض 2,6-dihydroxybenzoic acid (pKa=1.30) اي انه حامض قوي جداً.

وذلك بسبب الاستقرار العالي للانيون المتكون وللتآصر الهيدروجيني الضمني.

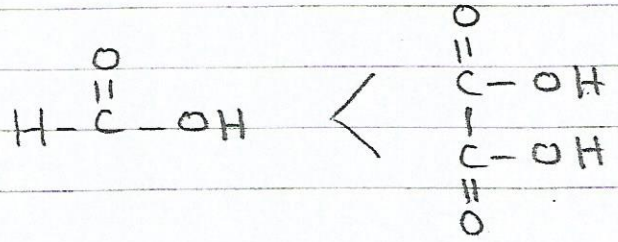


pKa 2.98 1.30



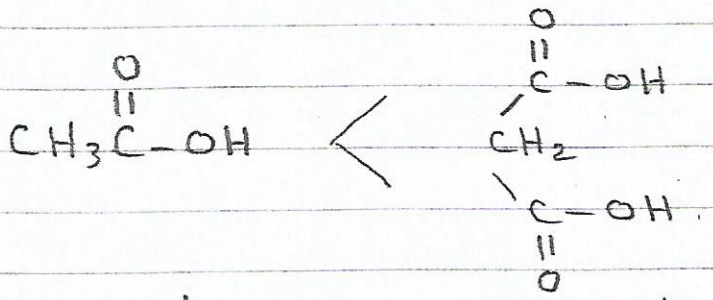
الحوامض ثنائية الكاربوكسيليك
Dicarboxylic acids

هي الحوامض التي تمتلك مجموعتين كاربوكسيل.
وبما ان لمجموعة الكاربوكسيل نفسها تأثير حث الكتروني ساحب فان وجود مجموعة ثانية مثلها في الحامض يتوقع أن يزيد من الحامضية.



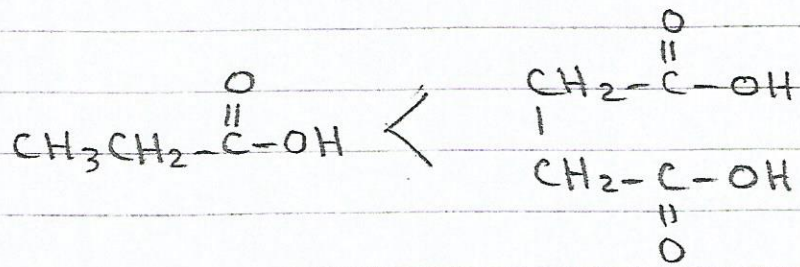
Formic acid — Ethanedioic acid (Oxalic acid)

pKa 3.77 — 1.23



Acetic acid — propane-1,3-dioic acid (Malonic acid)

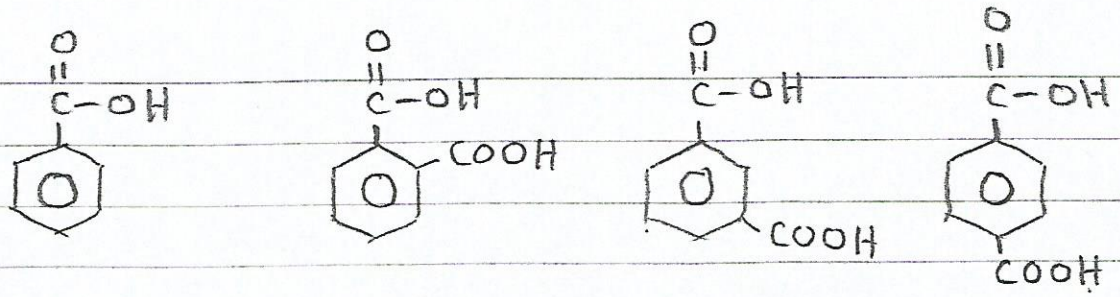
pKa 4.76 — 2.83



Propanoic acid — Butane-1,4-dioic acid (Succinic acid)

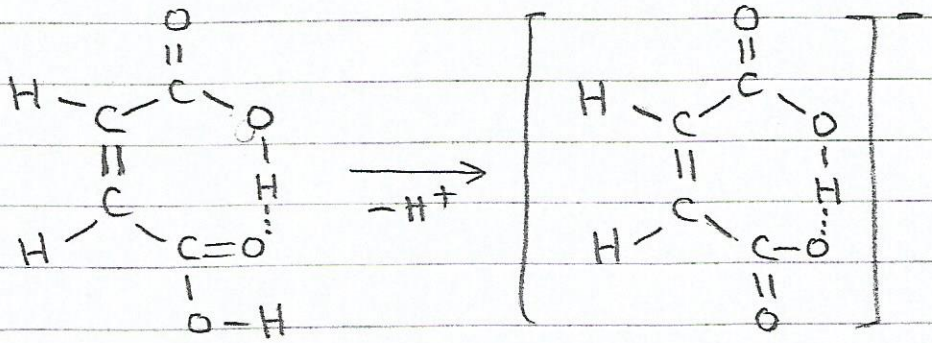
pKa 4.88 — 4.19

(17)



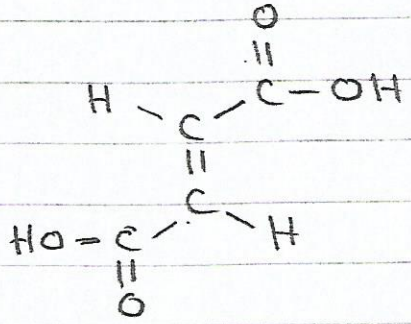
pKa 4.17 2.98 3.46 3.51

* ان حامض maleic (cis-butendioic acid) هو أقوى حامضية بكثير من حامض fumaric (trans-butendioic acid).
بسبب التآصر الهيدروجيني الضمني الذي يمكن ان يحصل في الmaleic acid ولا يحصل في الfumaric acid، مؤدياً الى استقرار نسبي للأيون احادي الشحنة (cis-maleate).



cis-Butendioic acid
(Maleic acid)

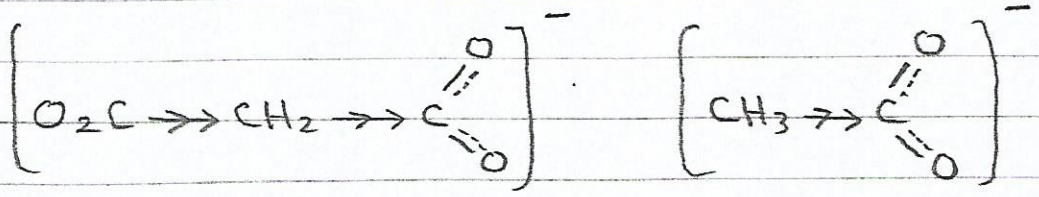
pKa 1.95



trans-Butendioic acid
(Fumaric acid)

pKa 3.02

* أيهما اكثر حامضية ؟ ولماذا ؟



الأكثر حامضية
هنا الأنيون مستقر

الأقل حامضية
هنا البروتون الثاني يجب ان يزال من فصيل سالب الشحنة يحوي مجموعة واهبة للالكترونات أي CO_2^- لذا فهذا الأنيون غير مستقر مقارنة مع الانيون غير المعوض

القواعد Bases

توجد عدة تعاريف للقواعد كما يأتي :-

١- تعريف أرينوس : هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروكسيد OH^- .

٢- مفهوم برونشتد - لوري : هي مستقبلات البروتون (Proton acceptors)

* تعرف عملية اضافة البروتون بـ البرتنة (Protonation)
* لكل قاعدة حامض قرين .

٣- مفهوم لويس : هي جزيئات أو أيونات لها زوج غير مشترك من الالكترونات مستعد لمشاركته مع الحوامض .

$$\ddot{N}H_3 + ZnCl_2 \longrightarrow \overset{+}{N}H_3 - \bar{Z}nCl_2$$

قوة القاعدة

هي درجة قابلية القاعدة على اكتساب بروتون .

$$B: + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad \text{عملية برتنة}$$

* والقواعد القوية حوامض قرينة ضعيفة (والعكس صحيح) .
* وتقاس قوة الحوامض والقواعد ليس فقط في الماء بل في سوائل اخرى .

$$NH_2^- + HC\equiv CH \xrightarrow{Liq.\,NH_3} NH_3 + HC\equiv C^-$$

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

$$\ddot{N}H_3 + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_4 + OH^-$$

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

pK_b

يمكن تعيين قوة القاعدة B: في الماء (تأين) بحساب قيمة pK_b.

$$B: + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

عند التوازن

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

K_b Basicty constant

$$pK_b = -\log K_b$$

* كلما قلت القيمة العددية لـ pK_b كلما كانت القاعدة أقوى.