الفصل الرابع:

الأحمـــــــاض والقواعـــــد

أولا: بعض التعريفات والقوانين المهمة

- الخواص العامة للأحماض
- الخواص العامة للقواعد
- قوى الأحماض والقواعد
- الأحماض القوية
- الأحماض الضعيفة
- القواعد القوية
- القواعد الضعيفة
- النظريات التى عرفت الحمض والقاعدة

1- نظرية أرهينيوس

2- نظرية برونستد- لورى

3- نظرية لويس

- شمولية نظرية لويس
- الأنواع الكيميائية التى يمكن اعتبارها أحماض لويس -

ثانيا: بعض العلاقات المهمة

- حساب تركيز أيون الهيدروجين
- تعيين درجة التحلل

أ- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض قوى وقاعدة ضعيفة)

ب- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض ضعيف وقاعدة قوية)

جـ- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة) -

ثالثا: مسائل وحلولها

رابعا: مسائل غير محلولة

أولا: بعض التعريفات والقوانين المهمة

الخواص العامة للأحماض

1- طعمها حامضى (لاذع)

2- تتفاعل مع القواعد وتكون ملحا وماء.

3- محلولها المائى يغير لون ورقة عباد الشمس الزرقاء إلى اللون الأحمر.

4- ينطلق منها الهيدروجين إذا ماعومل محلولها بعنصر معدنى فعال، كعناصر المجموعة الأولى فى الجدول الدورى، والتى تسمى العناصر القلوية.

5- منها السائل كحمض الكبريتيك وحمض النيتريك، ومنها الصلب كحمض البنزويك وحمض الليمون، ومنها الغازى كحمض كلوريد الهيدروجين وحمض بروميد الهيدروجين.

6- الروابط التى تسود بين ذرات جزيئات الأحماض وهى حرة روابط تساهمية مشتركة. ولهذا تمتاز الأحماض غالبا بدرجة إنصهار ودرجة غليان منخفضتين.

الخواص العامة للقواعد

1- ملمسها الدهنى. 2- طعمها قابض (ومر)

3- محاليلها تلون ورقة عباد الشمس الأحمر باللون الأزرق

4- تتفاعل مع الأحماض لينتج ملح وماء.

5- محاليل القواعد المائية توصل التيار الكهربى، وتتفاوت شدة التيار، فمنها مايتأين بنسبة عالية وهى القواعد القوية، مثل: هيدروكسيد الصوديوم، ومنها ما يتأين بنسب ضئيلة وهى القواعد الضعيفة، مثل : محلول النوشادر المائى.

قوى الأحماض والقواعد:

عند إذابة حمض (HA) فى الماء، يحدث الاتزان التالى:

$$HA_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_{aq}^{+} + A_{aq}^{-}$$

ويعتبر موضع الاتزان مؤشرا لقوة الحمض المدروس، فبالنسبة لحمض قوى، مثل: حمض الهيدروكلوريك، نجد أن التفاعل يسرى عمليا حتى النهاية:

$$HCl_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_{aq}^{+} + Cl_{aq}^{-}$$

أما بالنسبة لحمض ضعيف، مثل حمض الخليك، فإن الاتجاه الغالب للاتزان تكون فى ناحية المواد المتفاعلة:

$$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H^+_{aq}$$

والحمض الأقوى هو الذى ينتج كمية أكبر من أيون الهيدروجين، اى هو الحمض الذى يتاين بدرجة أكبر.

وثابت التأين للحمض يرمز له بالرمز K_a

ويمكن التعبير بدالة أخرى للدلالة على قوة الحمض وهى pK_a:

$$pK_a = -\log K_a$$

وكلما كانت قيمة pK_a موجبة أكثر، كلما صغرت قيمة K_a، وكلما كان الحمض أضعف، والعكس صحيح.

ويقال نفس الكلام تماما عن القواعد.

<u>الأحماض القوية:</u>

هى تلك الأحماض التى تتاين تأينا تاما فى محلول مائى، حيث يتجه الاتزان كلية نحو اليمين، ويتحول الحمض تماما إلى قاعدته المقترنة، ويؤول تركيز الحمض غير المتفكك [HA] إلى الصفر. وفى هذه الحالة لا توجد حالة اتزان، ولا يوجد ثابت أتزان.

مثال ذلك: تفكك حمض الهيدروكلوريك، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

بالتالى، فإنه لا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على تفكك الأحماض القوية.

<u>الأحماض الضعيفة:</u>

هى تلك الأحماض التى تتاين جزئيا فى محاليلها المائية، حيث توجد حالة اتزان. وبالتالى، فإنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة.

مثال ذلك : تفكك حمض الخليك، والذى يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

القواعد القوية:

هى القواعد التى تتفكك تفككا تاما فى محاليلها المائية، مثل: هيدروكسيد الصوديوم، والذى يتفكك طبقا للمعادلة التالية:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

القواعد الضعيفة:

هى القواعد التى تتفكك تفكك جزئى فى محاليلها المائية مثل: هيدروكسيد الأمونيوم، والذى يتفكك طبقا للمعادلة التالية:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ومن الجدول التالى، يتضح أن حمض البيركلوريك ($HClO_4$) هو أقوى الأحماض وقاعدته المقترنة (أيون البيركلورات ClO_4^-) هى اضعف القواعد.

فى حين نجد أن الماء هو أضعف الأحماض بينما قاعدته المقترنة (OH^-) هى أقوى القواعد.

القوى النسبية لبعض الأحماض – القواعد المقترنة

Acid Name اسم الحمض	Acid Formula الصيغة الكيميائية للحمض	Base Formula الصيغة الكيميائية للقاعدة	K_a (25°C) ثابت تأين الحمض
Perchloric	$HClO_4$	ClO_4^-	∞
Hydroiodic	HI	I^-	∞
Hydrochloric	HCl	Cl^-	∞
Nitric	HNO_3	NO_3^-	∞
Sulfuric	H_2SO_4	HSO_4^-	∞
Oxalic	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	5.6×10^{-2}
Sulfurous	H_2SO_3	HSO_3^-	1.7×10^{-2}
Phosphoric	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	5.9×10^{-3}
Hydrofuoric	HF	F^-	6.7×10^{-4}
Acetic	CH_3COOH	CH_3COO^-	1.8×10^{-5}
Carbonic	H_2CO_3	HCO_3^-	4.5×10^{-7}
Hydrogen sulfide	H_2S	HS^-	1×10^{-7}
Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	SO_3^{2-}	6.2×10^{-8}
Hydrocyanic	HCN	CN^-	7.2×10^{-10}
Ammonium ion	NH_4^+	NH	5.6×10^{-10}
Hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.7×10^{-11}
Hydrosulfide ion	HS^-	S^{2-}	1×10^{-14}
Water	H_2O	OH^-	1.8×10^{-16}

النظريات التى عرفت الحمض والقاعدة

1- نظرية أرهينيوس

تعرف بـ" نظرية التحلل الالكتروليتى"

وأهم فروض هذه النظرية:

1- الالكتروليت يتفكك فى المحلول المائى إلى أيونات.

2- المركب الذى ينتج أيونات (H^+) فى المحلول المائى يسمى "الحمض"، والمركب الذى ينتج أيونات (OH^-) فى المحلول المائى يسمى "القاعدة".

3- قوة الحمض أو القاعدة تعتمد على درجة التفكك. فالحمض القوى هو الذى يتفكك تماما فى المحلول المائى. وكذلك القاعدة القوية.

2- نظرية برونستيد- لورى

الحمض: هو المادة التى يمكنها أن تعطى البروتون.

القاعدة: المادة التى يمكنها أن تستقبل ذلك البروتون.

ومن خلال تعريف هذه النظرية للحمض والقاعدة، نجد أنه عندما يفقد الحمض بروتونه، فإنه نفسه يصبح قاعدة، كما أن القاعدة التى تكتسب ذلك البروتون تصبح حمضا.

وهكذا، نجد أن لكل حمض القاعدة المقترنة معه، وكل قاعدة لها الحمض المقترن معها.

$$\text{Acid (1)} + \text{Base (2)} \rightleftharpoons \text{Base (1)} + \text{Acid (2)}$$

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

وقد أوضح تعريف برونستيد بطريقة مباشرة العلاقة العكسية التى تربط بين قوة حمض ما وقاعدته المقترنة.

مثال:

ففى حمض البيركلوريك $HClO_4$ القوى تكون قاعدته المقترنة ClO_4^- ضعيفة، بينما حمض الخليك الضعيف CH_3COOH، تكون قاعدته المقترنة CH_3COO^- قوية.

3- نظرية لويس

تنص نظرية لويس على أن تفاعل حمض – قاعدة يؤدى إلى تكوين رابطة تناسقية.

وتعرف هذه النظرية الحمض والقاعدة على النحو التالى:

الحمض: هو تلك المادة (جزئ أو شق أو أيون) التى يمكنها استقبال زوجا من الإلكترونات الذى تقدمه القاعدة والاشتراك فيها.

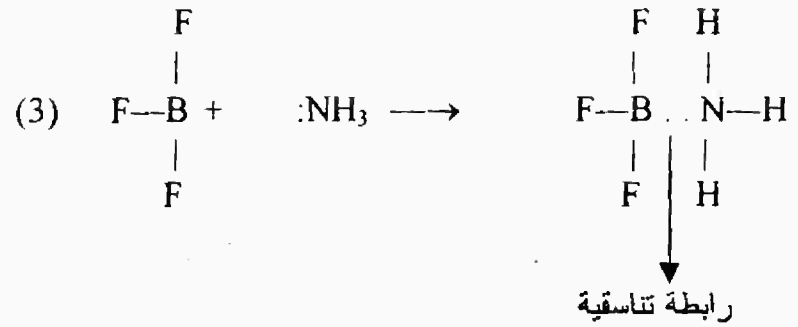
القاعدة: هى تلك المادة التى يمكنها أن تعطى زوجا من الإلكترونات وتشترك فيها.

أمثلة:

(1) $SO_3 + :O^{2-} \longrightarrow O:SO_3^{2-}\ (SO_4^{2-})$

(2) $BF_3 + :NC_2H_5 \longrightarrow F_3B:NC_2H_5$

(3)



شمولية نظرية لويس

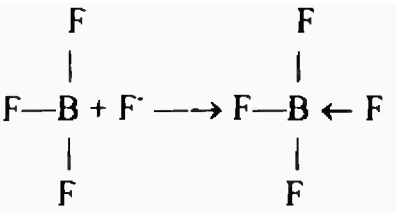
استخدم لويس مفهوما أعم بالنسبة للحمض، حيث أعتبره المادة التى لها القدرة على استقبال الإلكترونات من القاعدة وتكوين الرابطة التناسقية.

ويلاحظ أن لويس استخدم زوج الإلكترونات بدلا من استخدام البروتون لتكوين الرابطة التساهمية (التى تعرف فى هذه الحالة بالربطة التناسقية).

وهكذا، اتسع تعريف لويس للحمض مما أضاف عديدا من المركبات الأخرى التى تعد أحماض لويس.

الأنواع الكيميائية التى يمكن اعتبارها أحماض لويس:

1- الجزيئات والذرات التى لها تركيب ثمانى غير مكتمل، كما فى ذرة البورون فى جزئ ثلاثى فلوريد البورون، وذرة الكبريت.



2- بعض الكاتيونات البسيطة، يمكنها القيام بوظيفة حمض لويس، مثل:

$$Cu^{2+} + 4 : NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6\ CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3+}$$

3- بعض ذرات الفلزات (العناصر) التى يمكن أن تعمل كأحماض لويس، ومن أمثلتها:

$$Ni + 4 : C{=}O: \longrightarrow Ni(CO)_4$$

4- مركبات ذات ذرات مركزية قادرة على تمدد غلاف تكافؤها بأكثر من التركيب الثمانى المعروف، وتعتبر هذه المركبات أحماض لويس، مثال:

$$SnCl_4 + Cl_2 \longrightarrow (SnCl_6)^{2-}$$

$$SiF_4 + F_2 \longrightarrow (SiF_6)^{2-}$$

ثانيا: بعض العلاقات المهمة

حساب تركيز أيون الهيدروجين

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\, pK_b + \tfrac{1}{2} \log C$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

تعيين درجة التحلل:

توجد علاقات تربط درجة التحلل والحاصل الأيونى للماء، وثابت التفكك للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة للملح. ويمكن تلخيص هذه العلاقات على النحو التالى:

أ- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض قوى وقاعدة ضعيفة)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}}$$

حيث α درجة التحلل و K_w = الحاصل الأيونى للماء

K_b ثابت التفكك للقاعدة و C = تركيز المحلول.

ب- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض ضعيف وقاعدة قوية)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a . C}}$$

حيث: K_a ثابت التفكك للحمض.

جـ- فى حالة الكتروليت (يتحلل إلى حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a . K_b}}$$

ثالثا: مسائل وحلولها

(1) أحسب قيمة الأس الهيدروجينى لمحلول تركيزه (0.15 mol) من كلوريد لأمونيوم، علما بأن ثابت التفكك هو (1.8×10^{-5}).

الحل:

فى هذه الحالة، تستخدم العلاقة التالية:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C$$

ومن المعطيات، نجد أن:

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pK_b = -\log K_b = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.745$$

$$C = 0.15 \, , \log C = \log 0.15 = -0.8239$$

وبالتعويض عن تلك القيم فى المعادلة السابقة، نجد أن:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(4.745) + \frac{1}{2}(-0.8239)$$

$$pH = 7 + 2.3725 - 0.41195$$

$$pH = 5.039$$

(2) أحسب درجة التحلل لكلوريد الأمونيوم فى محلول تركيزه (0.01 mol)، علما بأن الحاصل الأيونى للماء يساوى 10^{-14}، وثابت التفكك للقاعدة $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحل:

كلوريد الأمونيوم عندما يتحلل يعطى قاعدة ضعيفة وحمض قوى، وفى هذه الحالة نستخدم العلاقة التالية:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \times C}}$$

حيث α هى درجة التحلل

K_w الحاصل الأيونى للماء

K_b ثابت التفكك للقاعدة

C تركيز المحلول

ومن المعطيات، نجد أن

$K_w = 10^{-14}$, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $C = 0.01$ mol, $\alpha = ?$

ولتعيين "α" نعوض عن تلك القيم فى المعادلة السابقة:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-7}}}$$

$$\alpha = \sqrt{0.5555 \times 10^{-7}}$$

$$\alpha = 2.357 \times 10^{-4}$$

(3) أحسب النسبة المئوية لتحلل سيانيد الصوديوم فى محلول عيارى (N/80)، علما بأن ثابت التفكك لسيانيد الصوديوم هو (1.3×10^{-9}) والحاصل الأيونى للماء هو 10^{-14}.

الحل:

سيانيد الصوديوم عندما يتحلل يعطى حمض ضعيف وقاعدة قوية، وفى هذه الحالة نستخدم العلاقة التالية:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a . C}}$$

حيث α درجة التحلل و K_w الحاصل الأيونى للماء

K_a ثابت التفكك للحمض، C تركيز المحلول

ومن المعطيات، نجد أن:

$K_w = 10^{-14}$, $K_a = 1.3 \times 10^{-9}$, $C = 1/80$ mol, $\alpha = ?$

ولتعيين "α" نعوض عن تلك القيم فى المعادلة السابقة:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 80}{1.3 \times 10^{-9} \times 1}}$$

$$\alpha = \sqrt{61.53846 \times 10^{-5}}$$

$$\alpha = 0.0248$$

$$\alpha = 2.48 \times 10^{-2}$$

(4) أحسب درجة التحلل لخلات الأمونيوم لو علـــم أن ثـــابت التفكـــك لهيدروكســـيد الأمونيوم هو 1.8×10^{-5}، ولحمض الخليك هو (1.8×10^{-5})، علما بأن الحاصل الأيونى للماء هو 10^{-14}.

الحل:

خلات الأمونيوم تتحلل إلى حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

وفى هذه الحالة نستخدم العلاقة التالية:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a . K_b}}$$

حيث α درجة التحلل و K_a ثابت التفكك للحمض

K_w الحاصل الأيونى للماء و K_b ثابت التفكك للقاعدة.

ومن المعطيات، نجد أن:

$$K_w = 10^{-14},\ K_a = 1.8 \times 10^{-5},\ K_b = 1.8 \times 10^{-5},\ \alpha = ?$$

ولتعيين "α" نعوض عن تلك القيم فى المعادلة السابقة:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}} = \sqrt{\frac{10^{-4}}{1.8 \times 1.8}}$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{10^{-2}}{1.8} = \frac{1}{180}$$

$$\therefore \quad 1.80\,\alpha = 1 - \alpha$$

$$180\,\alpha + \alpha = 1 \quad , \quad 181\,\alpha = 1$$

$$\alpha = 1/181$$

$$\alpha = 5.52 \times 10^{-3}$$

(5) بالاستعانة بالجدول السابق، وضح إلى أى مدى يسير التفاعل الحادث بيـــن أيـــون NH_4^+ (الحمض) وأيون الكربونات CO_3^{2-} (القاعدة).

الحل:

التفاعل الحادث يمكن تمثيله كما يلى:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + NH_3$$

Acid (1) Base (2) Acid (2) Base (1)

بالاستعانة بالجدول السابق، يتضح أن (NH_4^+) حمض أقوى من HCO_3^-، كما أن CO_3^{2-} قاعدة أقوى من NH_3. وعلى ذلك ، فإن تفاعل كل من الحمض القوى (NH_4^+) والقاعدة القوية (CO_3^{2-}) سوف يسرى بمعدل أكبر من تفاعل كل من الحمض الضعيف HCO_3^- والقاعدة الضعيفة NH_3، والذى يمكن تمثيله كما يلى:

$$NH_4^+ + CO_2^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_3$$

وكما هو موضح فى المعادلة أنه يمكن استخدام سهمين مختلفى الطول للتعبير عن أن التفاعل يسير فى اتجاه السهم الأطول بمدى أكبر من اتجاه السهم الأصغر.

أى أن التفاعل يسير فى الاتجاه الطردى فى هذه الحالة بدرجة أكبر من الاتجاه العكسى.

رابعا: مسائل غير محلولة

(1) فى ضوء نظرية لويس، وضح أى من هذه الأنواع الكيميائية يعتبر حمض وأيها يعتبر قاعدة:

(أ) $SnCl_4$, SiF_4

(ب) BF_3 , F^-

(جـ) NH_3 , Ni^{2-}

(2) قارن بين النظريات الثلاث: أرهينيوس، برونستيد، لويس، من حيث تعريف كل من الحمض والقاعدة. ثم وضح أى هذه التعريفات يعتبر أكثر شمولا.

(3) بالاستعانة بالجدول السابق، وضح إلى أى مدى يسير هذا التفاعل:

$$H_2SO_3 + HS^- \longrightarrow HSO_3^- + H_2S$$

(4) بالاستعانة بالجدول السابق، وضح إلى أى مدى يسير التفاعل التالى:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COOH + NH_3$$

(5) يعتبر حمض البيركلوريك ($HClO_4$) أقوى الأحماض وقاعدته المقترنة هى أقوى القواعد. كيف تفسر ذلك.

(6) وضح ما يلى:

أ- الحمض القوى تكون قاعدته المقترنة ضعيفة.

ب- الحمض الضعيف تكون قاعدته المقترنة قوية.

(7) ما هى الأنواع الكيميائية المختلفة التى يمكن اعتبارها أحماض فى مفهوم لويس (أحماض لويس).

(8) ما هى قيمة pH لمحلول من حمض الفورميك (H-COOH)، الذى يحتوى على واحد مول من حمض فى محلول حجمه (10L)، إذا كانت قيمة $pK_a = 3.75$.

(9) محلول مائى لحمض HX تركيزه (0.015 mol/L)، فإذا كان قيمة ثابت تفكك الحمض هى ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ mol/L). أحسب قيمة pH للمحلول.