الباب الرابع
الأحمـاض والقواعـد

الباب الرابع
الأحماض والقواعد

النظريات الحديثة لتعريف الأحماض والقواعد :

لقد كان للأحماض والقواعد والأملاح دور مهم في تطور علم الكيمياء وتطبيقاته ، وقد اهتم بها الكيميائيون الأوائل وتوصلوا إلى بعض الحقائق حولها ، فقد عرف عن الأحماض أنها ذات طعم حامضي، ومن شأنها أن تغير لون الصبغات النباتية مثل صبغة عباد الشمس الأزرق إلى اللون الأحمر، وتستطيع أن تذيب كثيرا من المواد الأخرى .

أما القواعد فهي ذات طعم مر لاذع ، فهي تغير لون الصبغات النباتية الأحمر إلى اللون الأزرق وهي ذات قوام صابوني ، وإن التفاعل بين الحامض والقاعدة يؤدي إلى تعادل صفاتهما معا وتكوين الملح .

ولقد قادت هذه التأثيرات المتشابهة للأحماض إلى الاعتقاد بأنها تمتلك صفة مشتركة عامة وهي الصفة المولدة للحموضة ، وفي البدايات الأولى للقرن التاسع عشر تمكن لفوازيه (**Lavoisier**) أن يعزو هذه الصفة المسببة للحموضة إلى عنصر الأوكسجين، حيث إن كلمة أوكسجين تعني في اللغة اللاتينية "مولد الحموضة" .

واستنادا إلى هذه النظرية اعتبرت الأحماض مركبات ثنائية العنصر (**BinaryCompounds**) يشكل الأوكسجين أحد عنصريها ، أما العنصر الآخر فهو وجذر الحامض (**Acid radical**) ، وعلى هذا الأساس اعتقد بأن حامض الكبريتيك يتألف من الكبريت كجذر للحامض والأوكسجين وهو مولد الحموضة ، وقد تم تصنيف جميع الأحماض المعروفة آنذاك بهذه الطريقة .

وقد صرح همفري ديفي (**Humphry Davy**) بعد ذلك بأن

حامض الهيدروكلوريك على الرغم من كونه حامضا فهو لا يحتوي على الأوكسجين ، وقد عرِفت في ذلك الحين أحماض أخرى لا يشترك الأوكسجين في تركيبها .

ولقد صرح ديفي أن العنصر الذي يشترك في تركيب جميع الأحماض هو عنصر الهيدروجين وليس الأوكسجين ، وقد لاقت نظريته معارضة في بادئ الأمر إلى أن تولدت أدلة كافية تدعمها .

وقد تركز الاهتمام بعد ذلك على طبيعة الهيدروجين الموجود في الأحماض ، وقد أثيرت استفسارات عن مركبات تحتوي على الهيدروجين إلا أن بعضها لا يمتلك صفات حامضية .

ولقد قام أرهينيوس **(Arrhenius)** في أواخر القرن التاسع عشر من الإجابة عن هذه الاستفسارات مستفيدا من نتائج التحلل الكهربائي التي توصل إليها فارادي **(Faraday)** بقوله: إن الأحماض والقواعد والأملاح مركبات إلكتروليتية **(Electrolytes)** .

وعند وجود الحامض في محلول مائي يتحلل مكوناً أيونات الهيدروجين ، أما القاعدة فتعطي أيونات الهيدروكسيل ، وعليه فعند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء تتحلل جزيئاته إلى أيونات الهيدروجين والكلوريد، ويكون محلوله ذا تأثير حامضي .

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

وهناك مركبات أخرى تحتوي على الهيدروجين مثل الميثان لا تتحلل إلى أيونات الهيدروجين؛ وهي لهذا السبب ليس لمحاليلها المائية تأثير حامضي ، وعند إذابة هيدروكسيد الصوديوم في الماء يكون أيونات الصوديوم وأيونات الهيدروكسيل التي يعزى إليها التأثير القاعدي .

كما أن هناك مركبات أخرى تعد من القواعد، على الرغم من عدم احتوائها على أيونات الهيدروكسيل ، لكنها تستطيع أن تكون هذه الأيونات عند تفاعلها مع الماء ، وتتفاعل الأمونيا مثلاً مع الماء لتعطي أيونات الهيدروكسيل كما يأتي :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$$

وقد استطاع أرهينيوس أيضا أن يميز بين حامض قوي يتأين كليا في المحلول المائي لأنه إلكتروليت قوي ، وحامض ضعيف يتأين جزئيا في المحلول المائي لأنه الكتروليت ضعيف ، وهكذا أيضا بالنسبة للقواعد .

أسباب قصور نظرية أرهينيوس :

اعتقد أرهينيوس أن الصفات المميزة للأحماض في محاليلها المائية هي صفات أيون الهيدروجين ، وتلك الميزة للقواعد هي صفات أيون الهيدروكسيل ، وذ.ستنتج من ذلك أن هذه النظرية تحدد الأحماض والقواعد في مجال محاليلها المائية فق.ط ، وحسب هذا التحديد فإن مركبات أيونية مثل: هيدروكسيد الصوديوم، وهيدروك.سيد البوتاسيوم لا تعد قواعد ما لم ت.ذب ف.ي الم.اء ليت.سنى لها.ا تك.وين أيون.ات الهيدروكسيل.

أما في الوقت الحاضر وفي ضوء معرفتنا بوجود مركبات أيونية ، نعلم جي.دا أن مادة مثل: هيدروكسيد الصوديوم هي قاعدة حتى وإن كانت بالشكل المتبل.ور . كما افترض أرهينيوس أن زيادة أيونات الهيدروجين في المحلول المائي للح.امض تتكون بواسطة تفاعل تأيني بسيط للحامض عندما يذاب في الماء .

وبالنسبة لكلوريد الهيدروجين مثلاً اقترح أرهينيوس أن بعض جزيئاته تتحل.ل مكونة أيونات الهيدروجين والكلوريد ، وهذه الأيونات تكون في حالة اتـ.زان مـ.ع جزيئات كلوريد الهيدروجين غير المتحللة ، وفي ضـ.وء معلوماتنـ.ا فـ.ي الوقـ.ت الحاضر يشوب هذا التعليل شك من ناحيتين :

أولاً: أن أيون الهيدروجين H^+ فريد من نوعه بين الأيونات الموجبة من حيث عدم احتوائه على الإلكترونات، ويقدر نصف قطره بحوالي 10^{-6} سم مقارنـ.ة مـ.ع 10^{-8} سم تقريبا لإنصاف أقطار بقية الأيونات الموجبة ، وهو فعال جـ.دا ؛ لأن نسبة شحنته الموجبة إلى نصف قطره عالية جدا .

ولهذا فهو لا يستطيع أن يحتفظ ببقائه في المحلول المائي بهذه الهيئة البـ.سيطة H^+ دون أن يذوب بجزيئات الماء التي تقترب منه عن طريق ذرات الأوكـ.سجين التي تحمل جزءا من الشحنة السالبة فضلاً عن احتوائها على أزواج منفـ.ردة مـ.ن الإلكترونات .

وقد دلت الحسابات التقريبية على أن اتحاد البروتون مع الماء يكون مـ.صحوبا بانبعاث حرارة **(Exothermic)**، تقدر بحـ.والي **300** كيلـ.و سـ.عر/مـ.ول مـ.ن الهيدروجين .

وكـ.ون جـ.زء البروتونـ.ات الـ.ذي لا يتحـ.د مـ.ع المـ.اء ضـ.ئيل جـ.دا، ويقدر بحوالي 10^{-19} ، وهذا يكفي لأن نعلل عدم قـ.درة أيونـ.ات الهيـ.دروجين أو البروتونات على الاحتفاظ بهيئتها المستقلة H^+ في المحلول المائي، وأنها من بعد لا يمكن اعتبارها مسئولة عن صفات الأحماض في محاليلها المائية .

ثانيا: إن اقتراحه حول تأين الأحماض وتكوين البروتونات قد يتعـ.ارض فـ.ي الوقت الحاضر مع المعلومات المتوافرة عن التركيب الذري والجزيئـ.ي . إذ يعـ.د المدار الإلكتروني الأول ذا ثبـ.وت واسـ.تقرار؛ لأنـ.ه يحتـ.وي علـ.ى زوج مـ.ن الإلكترونات وهذا هو تركيب ذرة الهيليوم .

وعليه فإن ذرة الهيدروجين قد تميل لاكتساب هذا التركيب الالكترونـ.ي فـ.ي تفاعلاتها الكيميائية عن طريق اكتسابها إلكترونًا إضافيا لتكوين أيون الهايدريد H^- بدلا من فقدان إلكترونها الوحيد الذي يؤدي إلى تكوين البروتون H^+ .

تعاريف أخرى للحامض والقاعدة :

لم تتوقف محاولات الكيميائيين بعد أرهينيوس لإيجاد تعاريف أخرى للحامض والقاعدة أكثر شمولاً لتضم عددا أكبر من المواد وتفاعلاتهـ.ا الكيميائيـ.ة . ومـ.ن التعاريف المهمة تلك التي اقترحها برونستد **(Bronsted)** ولوري **(Lowry)**.

فالحامض حسب مفهومها كل مادة تستطيع أن تهب بروتونًا، والقاعدة كل مادة

تستطيع أن تستقبل بروتوناً ، ويعد هـ.ذان التعريف.ان امتـ.دادا منطقيـ.ا لنظريـ.ة أرهينيوس.

وعليه فعند إذابة غاز الأمونيا في الماء يتكون أيـ.ون الهيدروكـ.سيل وأيـ.ون الأمونيوم ، حيث تهب جزيئة الماء وهي الحامض أحد بروتوناتهـ.ا إلـ.ى جزيئـ.ة الأمونيا وهي القاعدة .

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وثمة تعاريف أخرى مهمة جدا، وهي تلك التعاريف التـ.ي اقترحهـ.ا لـ.ويس **(Lewis)** للحامض أو للقاعدة، تبين أنها أكثر شمولاً من التعاريف المقدمة سـ.ابقاً من قبل برونستد وأرهينيوس .

فالحامض هو كل مادة تستطيع أن تتقبل زوجا من الإلكترونات ، والقاعدة هي كل مادة تستطيع أن تهب زوجا من الإلكترونات ؛ فالبروتون هـ.و حـ.امض مـ.ن أحماض لويس؛ لأنه يستطيع أن يتقبل زوجا من الإلكترونات من قاعدة تستطيع أن تهب هذا الزوج من الإلكترونات له .

وإن جميع الأحماض بمفهوم برونستد هي أيضا أحمـ.اض بمفهـ.وم لـ.ويس ، وكذلك الحال بالنسبة للقواعد ، وفضلاً عن البروتون فهنـ.اك أعـ.داد كبيـ.رة مـ.ن الأيونات الموجبة والجزيئات تصنف جميعها ضمن أحماض لويس، وما يقال عـ.ن هذه الأحماض يصدق أيضا على قواعد لويس أيضا.

وهناك تعريف شامل لكـ.ل مـ.ن الحـ.امض والقاعـ.دة اقترحـ.ه يوسـ.انوفيج **(Usanovich)** فالحامض بمفهومه هو: كل مادة تستطيع أن تكـ.ون أملاحـ.ا مـ.ع القواعد من خلال تعادلها أو تستطيع أن تكون أيونات موجبة أو تستطيع أن تتحـ.د مع الأيونات السالبة أو الإلكترونات .

أما القاعدة فهي كل مادة تستطيع أن تعادل الحـ.امض أو تـ.ستطيع أن تعطـ.ي أيونات سالبة أو الإلكترونات أو تستطيع أن تتحد مع الأيونات الموجبة .

ولا تقتصر هذه التعاريف على شمول جميع أحمـ.اض وقواعـ.د أرهينيـ.وس وبرونستد ولويس، بل تتعداها إلى شمول كافة المواد التي تشترك فـ.ي تفـ.اعلات

التأكسد والاختزال ، ففي التفاعل الآتي :

$$Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$$

يسلك أوكسيد الصوديوم سلوك القاعدة ؛ لأنها تستطيع أن تكون أيونًا سالبا وهو أيون الأوكسيد O^{-2} ، ويسلك ثالث أوكسيد الكبريت سلوك حامض؛ لأنه يستطيع أن يتحد مع أيون الأوكسيد السالب .

وهذا التفاعل يشير أيضا إلى قابلية SO_3 كحامض في التعادل مع Na_2O بصفتها قاعدة وتكوين الملح Na_2SO_4 ناتجا لهذا التعادل .

وفي التفاعل : $Na + CI_2 \rightarrow 2NaCI2$

يسلك الصوديوم سلوك القاعدة ؛ لأنه يفقد أحد إلكتروناته إلى الكلور الذي يسلك سلوك الحامض ؛ وفي التفاعل :

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4Fe(CN)_6$$

نجد أن سيانيد البوتاسيوم يسلك سلوك القاعدة ؛ لأنه يجهز الأيونات السالبة CN^- ويسلك سيانيد الحديدوز سلوك الحامض ؛ لأنه يستطيع أن يتحد مع الأيونات السالبة CN^- .

وهذه النظرية مهمة جدا في تصنيف المواد الحامضية والقاعدية ، لكنها تعاني من شدة عموميتها بشمولها عددا من التفاعلات قد تقتضي الضرورة النظر إليها من زوايا معينة أخرى ، فهي لهذا السبب تطبق في حالات معينة فقط .

وبسبب عدم قدرة نظرية برونستد على التطبيق في حالة المواد الأوكسيدية التي عرف جيدا سلوكها الحامضي والقاعدي ، تقدم لوكس (Lux) بتعريف للقاعدة الأوكسيدية، وآخر للحامض الأوكسيدي ؛ فالقاعدة بمفهومه كل مادة تستطيع أن تستقبل أيونات الأوكسيد .

ويمكن توضيح هذه التعاريف بالمعادلات الآتية :

$$Base \rightleftharpoons Acid + XO^{-2}$$

قاعدة حامض أيون الأوكسيد

$$CaO \rightleftharpoons Ca^{+2} + O^{-2}$$

$$SO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_3 + O^{-2}$$

وإذا ما أمعنا النظر جيدا في التفاعلات المذكورة أعلاه نتمكن من اعتبار هـ.ذه النظرية جزءا من نظريتين أكثر شمولاً وهما نظريتا لويس ويوسانوفيج .

نظرية برونستد – لوري Bronsted –Lowry Theory :

تعـ..د هـ..ذه النظريـ..ة امتـ..دادا منطقيـ..ا لنظريـ..ة أرهينيـ..وس، وهـ..ي لا تقتصر على التفـ.اعلات التـ.ي تحـ.صل فـ.ي المحلـ.ول المـ.ائي ، وإن تفاعـ.ل الحامض مـ.ع القاعـ.دة حـ.سب هـ.ذه النظريـ.ة يتـ.ضمن انتقـ.ال البروتونـ.ات من الحامض إلى القاعدة .

ففي تفاعل حامض الخليك مثلاً مع الأمونيا ينتقل بروتون من جزيئة لحـ.امض الخليك إلى جزيئة من الأمونيا، ويؤدي هذا التفاعل إلى تكـ.وين أيـ.ون الأمونيـ.وم وأيون الخلات .

$$CH_4COO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_4COOH + NH_3$$

ومعكـ..وس هـ..ذا التفاعـ..ل هـ..و الآخـ..ر تفاعـ..ل حـ..امض وقاعـ..دة . والحامض في هذه الحالـ.ة هـ.و أيـ.ون الأمونيـ.وم الـ.ذي يهـ.ب بروتـ.ون إلـ.ى أيون الخلات بصفته قاعـ.دة ، ويتفاعـ.ل كلوريـ.د الهيـ.دروجين فـ.ي المحلـ.ول المائي وفقًا للمعادلة الآتية :

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

تهب جزيئة كلوريد الهيدروجين بصفتها بروتونًا إلى جزيئة من الماء بصفتها قاعدة .

وينتج عن هذا التفاعل تكون أيون الهيدرونيوم وأيون الكلوريد ومعكوس هـ.ذا التفاعل يمثل أيضا تفاعلاً بين حامض، وهو أيون الهيدرونيوم وقاعدة وهي أيـ.ون الكلوريد .

وعندما يفقد الحامض بروتونًا تتكون القاعدة المرادفة لذلك الحامض .

$$Acid \rightarrow Base + H^+$$
$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$$

$$HBr \rightarrow Br^- + H^+$$
$$HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H^+$$
$$HI \rightarrow I^- + H^+$$

ويسمى أيون الكلوريد في التفاعل الأول بالقاعدة المرادفة لحامض الهيدروكلوريك، ويطلق على حامض الهيدروكلوريك، وأيون الكلوريد بالزوج المرادف للحامض والقاعدة، وكذلك الحال بالنسبة لحامض الهيدروبروميد وحامض النتريك ، وعندما تستقبل القاعدة بروتوناً يتكون الحامض المرادف لتلك القاعدة :

$$Base + H^+ \rightarrow Acid$$
$$Cl^- + H^+ \rightarrow HCl$$
$$Br^- + H^+ \rightarrow HBr$$
$$NO_3^- + H^+ \rightarrow HNO_3$$

ويسمى كلوريد الهيدروجين في التفاعل الأول بالحامض المرادف للقاعدة المتمثلة بأيون الكلوريد ، ويطلق عليهما معا بالزوج المرادف للقاعدة والحامض، وكذلك الحال للتفاعلين الثاني والثالث .

وفي الحقيقة إن كل تفاعل يتضمن انتقال بروتون من حامض إلى قاعدة يتألف من زوجين مرادفين من حامض وقاعدة ؛ ففي التفاعل بين كلوريد الهيدروجين والماء نطلق اعتباطاً على كلوريد الهيدروجين، وتسمية الحامض الأول $(acid_1)$ ، ونسمي قاعدته المرادفة أيون الكلوريد بالقاعدة الأولى $(base_1)$.

أما جزيئة الماء فتمثل القاعدة الثانية $(base_2)$ ، وبهذا فإن أيون الهيدرونيوم هو الحامض الثاني $(acid_2)$.

القاعدة الأولى + الحامض الثاني $\rightleftharpoons$ القاعدة الثانية + الحامض الأول

$$acid_1 + base_2 \rightleftharpoons acid_2 + base_1$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H3O^+ + Cl^-$$

ويتألف الزوج المرادف الأول من الحامض والقاعدة من كلوريد الهيدروجين وأيون الكلوريد ، ويتألف الزوج المرادف الثاني من جزيئة الماء وأيون

الهيدرونيوم، وفي الجدول التالي أمثلة أخرى لأزواج مرادفة من حامض وقاعدة .

الأزواج المرادفة للحامض والقاعدة

القاعدة الأولى + الحامض الثاني $\rightleftharpoons$ القاعدة الثانية + الحامض الأول

$$\underset{acid_1}{HNO_3} + \underset{base_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{acid_2}{H_3O^+} + \underset{base_1}{NO_3^-}$$

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

$$HCl\,O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$

$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$HCOOH + NH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2 \rightleftharpoons NH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_3^+ + HCOO^-$$

$$NH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2 + NH_3 \rightleftharpoons C - NH_4^+ + NH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH^-$$

$$HF + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + F^-$$

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_2^-$$

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

وعلى الرغم من ضرورة احتواء الحامض على الهيدروجين حسب هذه النظرية ، فليس ضروريا ، كما ذكرنا سابقًا ، أن تسلك جميع المركبات المحتوية على الهيدروجين كأحماض ؛ وسواء أكان المركب الذي يحتوي على الهيدروجين حامضا أم لا .

فذلك أمر يعتمد على درجة استقطاب وقوة الرابطة التي تربط الهيدروجين في ذلك المركب ، كما يعتمد أيضا على قابلية القاعدة المتفاعلة مع المركب على تقبل البروتون .

ففـ..ي حـ..امض الخليـ..ك مـ..ثلاً يـ..رتبط الهيـ..دروجين بـ..ذرة ذات كهروسالبية عالية وهـ..ي ذرة الأوكـ..سجين، ممـ..ا يجعـ..ل هـ..ذه الرابطـ..ة علـ..ى درجة كبيرة مـ..ن الاسـ..تقطاب ، ولهـ..ذا تتحلـ..ل جزيئـ..ة هـ..ذا الحـ..امض إلـ..ى أيون الخلات، وأيون الهيـ..دروجين الـ..ذي ينتقـ..ل إلـ..ى القاعـ..دة المتفاعلـ..ة مـ..ع الحامض كالماء مثلاً .

أما في جزيئة الأسيتون فإن فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين وذرة الكربون قليل مما يجعل الأسيتون مادة غير الكروليتية، وليست ذات صفات حامـ..ضية فـ..ي المحلول المائي .

ويمكن جعل الأسيتون ذات صفات حامضية، وذلك بتفاعله مع قاعدة أقوى من الماء كأيون الهيدروكسيل مثلاً، وبهذه الحالة تستطيع القاعدة أن تجتذب أيوناً مـ..ن هيدروجين جزيئة الأسيتون .

من المعروف أن حامض النتريك حامض قوي جدا في المحلول المائي ، غير أنه يسلك سلوك قاعدة عند تفاعله مع حامض آخـ..ر كحـ..امض الهيـ..دروفلوريك، ويتضح ذلك من الجدول السابق .

القوى النسبية للأحماض والقواعد :

تقاس قوة الحامض حسب مفهوم نظرية برونستد بمقدار الميل لوهب البروتون؛ فالحامض الأقوى يكون ذا ميل أشد لوهب البروتون ، وتقاس قوة القاعـ..دة بمقـ..دار ميلها لتقبل البروتون والاحتفاظ به ؛ فالقاعدة الأقوى تكون ذات ميل أشـ..د لتقبـ..ل البروتون والاحتفاظ به .

وبين هاتين النهاتين العريضتين " أقوى وأضعف" تتغـ..اير قـ..وى الأحمـ..اض والقواعـ.. ..د المختلفـ.. ..ة ؛ فالمحاليـ.. ..ل المائيـ.. ..ة لـ.. ..بعض الأحمـ.. ..اض مثل: حامض البروكلوريك، وحامض الهيدروكلوريك، وحامض النتريك لا تظهـ..ر صفات حامضية قوية فحسب، بل تكون محاليلهـ..ا أيـ..ضا ذات قابليـ..ة للتوصـ..يل الكهربائي، تماثل هذه القابلية لكثير من المركبات الأيونية التي لها نفس التركيز .

وتعد مثل هذه الأحماض كاملة التأين في المحلول المائي وهي على استعداد تام

لوهب بروتوناتها ، وهناك عدد من الأحماض، مثل: حـ.امض الخلي.ك وسـ.يانيد الهيدروجين تظهر محاليلها المائية صفات حامضية ضعيفة، ولها قابلي.ة توصـ.يل ضعيفة للكهربائية ؛ وهي لهذا السبب أحماض ضعيفة لأنهـ.ا تتـ.أين جزيئً.ا فـ.ي المحلول المائي .

أما أحماض أخرى مثل الكبريتوز H_2SO_3 ، وحـ.امض النتـ.روز HNO_2 ، وحـ.امض الفوسـ.فوريك H_3PO_4 فتكـ.ون علـ.ى درجـ.ات متوسـ.طة بين حامـ.ضية حـ.امض البركلوريـ.ك ، وحـ.امض الهيـ.دروكلوريك، وحـ.امض النتريك من جهة، وبين حامضية حـ.امض الخلي.ك، وسـ.يانيد الهيـ.دروجين مـ.ن جهة أخرى .

بديهيتان لنظرية برونستد :

يعد كلوريد الهيدروجين حامضا قويا نسبيا؛ وذلك بسبب ميله الـ.شديد لوهـ.ب البروتون ، وعلى العكس من ذلك تعد قاعدته المرادفة وهي أيون الكلوريد قاعـ.دة ضعيفة ؛ لأنها ذات ميل ضعيف جدا لتقبل البروتون والاحتفاظ به ، وهذه العلاقـ.ة تبين لنا بديهية مهمة من بديهيات نظرية برونستد وهي :

كلما كان الحامض قويا كانت قاعدته المرادفة ضعيفة ، وكلما كانـ.ت القاعـ.دة قوية كان الحامض المرادف لها ضعيفًا، ومن المناسب جدا أن توضح هذه البديهية بقليل من التفصيل .

وعلمنا أن كلوريد الهيدروجين حامض قوي وهو ذو درجة عالية من التأين في المحاليل المائية وحتى المركزة منها ، وعند بلوغ حالة الاتـ.زان يكـ.ون التفاعـ.ل منحرفًا بعيدا إلى جهة اليمين بحيث يكون الجزء الأكبر من الحامض متأينًـ.ا إلـ.ى أيوني الهيدرونيوم والكلوريد .

وتمثل حالـ.ة الاتـ.زان هـ.ذه بكتابـ.ة أسـ.هم مختلفـ.ة مـ.ن حيـ.ث الطـ.ول للدلالة على التفاعـ.ل الـ.ذاهب إلـ.ى جهـ.ة اليمـ.ين ، والتفاعـ.ل الراجـ.ع إلـ.ى جهة اليسار كما يأتي :

القاعدة الأضعف + الحامض الأضعف $\rightleftharpoons$ القاعدة الأقوى + الحامض الأقوى

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

ويحتوي مزيج التفاعل في حالة الاتزان على حامضين وهما: كلوريد الهيدروجين، وأيون الهيدرونيوم ، وكلاهما يحاول وهب البروتون إلى القاعدة ، لكن كلوريد الهيدروجين أشد ميلاً لهذا الوهب؛ لأنه يمثل الحامض الأقوى .

كما يحتوي مزيج التفاعل أيضا على قاعدتين وهما: الماء، وأيون الكلوريد، وهما بطبيعة الحال يميلان إلى اكتساب البروتون والاحتفاظ به ، ولكن الماء أشد ميلاً لاكتسابه لأنه يمثل القاعدة الأقوى .

وعندما يتأين حامض الخليك في الماء يكون الاتزان منحرفًا قليلاً إلى جهة اليمين، وأن مزيج التفاعل في حالة الاتزان يحتوي على الجزء الأكبر من حامض الخليك غير المتأين ، ويمثل هذا الاتزان كما يلي :

القاعدة الأقوى + الحامض الأقوى $\rightleftharpoons$ القاعدة الأضعف +الحامض الأضعف

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

ويشير هذا الاتزان إلى أن أيون الهيدرونيوم حامض أقوى من حامض الخليك، وأن أيون الخلات قاعدة أقوى من الماء .

ويلاحظ في عمليتي التأين السابقتين أن الاتزان ينحرف إلى جهة الحامض الأضعف والقاعدة الأضعف ، ومن هذه الملاحظة نستنتج البديهية الثانية لنظرية برونستد وهي : تميل التفاعلات التي تتضمن انتقال البروتونات إلى تكوين الحامض الأضعف، والقاعدة الأضعف بكميات سائدة في المحلول .

وإذا رجعنا إلى تأين كل من كلوريد الهيدروجين، وحامض الخليك في المحلول المائي نستنتج أيضا أن أيون الخلات قاعدة أقوى من كل من الكلوريد والماء؛ وذلك لأن حامض الخليك وهو الحامض المرادف لها أقل حامضية من كل من كلوريد الهيدروجين، وأيون الهيدرونيوم .

وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الأحماض في الجدول اعتبارا من أقواها وهو حامض البركلوريك $HClO_4$ إلى أضعفها كجزيئة الهيدروجين، أو جزيئة الميثان ؛

أما القواعد المرادفة لهذه الأحماض تكون قواها بنظام معكوس ، أي أقواها يمثـ.ـل القاعدة المرادفة للحامض الأضعف . وأن أضعفها يمثل القاعدة المرادفة للحـ.ـامض الأقوى ، ويبين الجدول التالي مجموعة من الأحماض وقواعدها المرادفة بالنظـ.ـام المشار إليه .

الأحماض والقواعد المرادفة لها

الحامض		القاعدة المرادفة	
أقوى الحوامض	$HClO_4$	CLO_4^-	أضعف القواعد
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HCI	CI	
	HNO_3	NO_3^-	
	H^3O^+	H_2O	
	HSO_4^-	SO_4	
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	
	CH_3COOH	CH_3COO	
	H_2CO_3	HCO_3-	
	H_2S	HS	
	NH_4^+	NH_3	
	HCN	CN	
	HCO_3^-	CO_3^-	
	C_6H_5OH	C_6H_5O	
	H_2O	OH	
	NH_3	NH_2	
أضعف الحوامض	CH_4	CH_3	أقوى القواعد

ويتفاعل كل من الأحماض المذكورة في الجدول السابق مع كمية مكافئة من أي قاعدة تقع تحت القاعدة المرادفة لذلك الحامض ، ويزداد هذا التفاعل شدة كلما كانت القاعدة منحدرة إلى الأسفل في هذا الجدول .

وتبعا لذلك يتوقع أن يتفاعل حامض البركلوريك مـ.ـع أيـ.ـون الميثايـ.ـد CH_3^- بحصول انفجار شديد يؤدي إلى تكوين الميثان حامضا ضعيف وأيون البركلـ.ـورات كقاعدة ضعيفة . ومن نظام ترتيب الأحماض وقواعدها المرادفة في هذا الجدول لا يتوقع حصول تفاعل بين الأمونيا كحامض وأيون النترات NO_3^- كقاعدة .

قوة الأحماض الأوكسجينية : Strength of Oxyacids

الأحماض الأوكسجينية : هي الأحماض التي تشتق من الأيونات الأوكسجينية السالبة **(Oxyanions)** وذلك لإضافة بروتون أو أكثر:

$$nH^+ + XOm^- \rightarrow Hn\,XO^-m$$

وعند إذابة الحامض الأوكسجيني في الماء فإن البروتونات المرتبطة بذرات الأوكسجين تنتقل من الحامض إلى الماء ، ويحدث هذا الانتقال نتيجة تسابق بين الماء والأيون الأوكسجيني السالب على تقبل البروتون بصفتهما القاعدتين الموجودتين في المحلول .

وتصنف الأحماض الأوكسجينية ذات الميل الشديد لوهب البروتونات بأنها أحماض قوية ، أما الأحماض ذات الميل الضعيف لوهب بروتوناتها فتصنف من الأحماض الضعيفة ، وفي كلتا الحالتين تبلغ بين الحامض والماء حالة من الاتزان تمثل بالمعادلة :

$$HnXOm + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + H_{n-1}XO^-m$$

أما مدى انتقال البروتون إلى الماء فيمكن أن يرتبط بعلاقة مع تركيب الحامض الأوكسجيني وجهد تأين ذرته المركزية X^{+n} . والمقصود بجهد التأين هذا هو نسبة الشحنة الظاهرية أو حالة التأكسد للذرة المركزية +n إلى حجمها الذي يستدل عليه من منتصف قطرها ، وهذه العلاقة ضرورية جدا في معرفة قوى حامضية الحوامض الأوكسجينية .

وعلى فرض أن الصيغة العامة للحامض الأوكسجيني هي **H:O:H**، فإن الأمر يتعلق بكسر الرابطة **O-H** ، أي أن الأمر يتعلق بتحلل ، أو تأين جزيئة الحامض في المحلول المائي . ولا شك أن الأحماض الأوكسجينية تختلف في درجات تحللها أو تأينها، وسنحاول أن نجد تعليلاً لهذا الاختلاف .

ويسهل فك ارتباط البروتون عن ذرة الأوكسجين في الرابطة **O-H** عندما يكون للذرة المركزية × جهد تأين عال، أي عندما تكون نسبة شحنتها أي نصف

قطرها عالية، وأن ما يحصل في هذه الحالة هو أن كثافة الإلكترونات الرابطة في الرابطة **O-H** تنجذب بفعل تأثير الحث **(Inductive effect)** نحو الذرة **X** بعيدا عن الهيدروجين، مما يسهل تأين الحامض ويجعل حامضيته قوية .

وفي الإمكان تطبيق هذه العلاقة العامة لمجموعة من الأحماض تحتوي على نفس الذرة المركزية **X** حيث يكون الكلور مجموعة من الأحماض الأوكسجينية وهي **$HClO$**، **$HClO_2$**، **$HClO_3$**، **$HClO_4$** ، وفي جميع هذه الأحماض ترتبط ذرة هيدروجين واحدة بذرة أوكسجين واحدة .

حيث إن الشحنة الظاهرية على ذرة الكلور في هذه الأحماض تساوي صفر ، +1 ، +2 ، +3 على التوالي كما يلي :

$$H-O-Cl \quad , \quad H-O-Cl^{1+}-O \quad , \quad H-O-\overset{\overset{O}{|}}{Cl}^{2+}-O$$

$$H-O-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{Cl}}^{3+}-O$$

أما حالات تأكسد الكلور في هذه الأحماض فهي +1 ، +3 ، +5 ، +7 على التوالي كما يلي :

$$\overset{1+}{HClO} \quad , \quad \overset{3+}{HClO_2} \qquad \overset{5+}{HClO_3} \qquad \overset{7+}{HClO_4}$$

وسواءا أخذنا في الاعتبار الشحنة الظاهرية أو حالة التأكسد، فإن جهد التأين للكلور يزداد ابتداءا من حامض الهايبوكلوروز **$HClO$** إلى حامض البركلوريك **$HClO_4$** ، وبهذا يعد حامض البركلوريك من أقواها، كما يعد حامض الهايبوكلوروز من أضعفها .

وبنفس الطريقة نستطيع أن نعلل كون حامض النتريك **HNO_3** أقوى من حامض النتروز **HNO_2** ، أو أن نعلل لماذا يكون حامض الكبريتيك **H_2SO_4** أقوى من حامض الكبريتوز **H_2SO_3** ؟

وتطبق هذه القاعدة العامة أيضا على مجموعة من أحماض مشتقة من عناصر تنتمي إلى مجموعة واحدة في الجدول الدوري شرط أن تكون هذه العناصر بحالة تأكسد متشابهة، كما في الأمثلة الآتية :

أضعف الأحماض	$HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4$	أقوى الأحماض
أضعف الأحماض	$H_2SO_3 > H_2SeO_3 > H_2TeO_3$	أقوى الأحماض
أضعف الأحماض	$H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4$	أقوى الأحماض
أضعف الأحماض	$HClO > HBrO > HIO$	أقوى الأحماض

وفي كل مجموعة من الأحماض المذكورة في الأمثلة السابقة يكون جهد تأين الذرة المركزية في الحامض الأول أعلى بكثير من جهد تأين الذرة المركزية في الحامض الأخير؛ ولهذا يكون الحامض الأول أقوى أحماض مجموعته .

وتطبق هذه القاعدة أيضا باستعمال نفس التعليل على مجموعة من الأحماض التي تنتمي إلى ذرات تقع في دورة واحدة من دورات الجدول الدوري، شرط أن تكون هذه الذرات في حالات تأكسدها كما يأتي :

$$\overset{5+}{HNO_3} > \overset{4+}{H_2CO_3} > \overset{3+}{H_3BO_3}$$

$$\overset{7+}{HClO_4} > \overset{6+}{H_2SO_4} > \overset{5+}{H_3PO_4} > \overset{4+}{H_4SiO_4}$$

حيث تقل قوة الحامض في هذه الأمثلة بنقصان حالة تأكسد الذرة المركزية ، ولقد وضع بولنك **(Pauling)** قاعدتين تقريبتين للمقارنة بين قوى الأحماض الأوكسجينية كما يأتي :

القاعدة الأولى :

إذا كان الحامض الأوكسجيني متعدد القاعدية فإنه في إحدى خطوات تأينه يكون أقوى بمقدار 10^5 تقريبا من قوته في خطوة تأينه اللاحقة . يتأين حامض الفوسفوريك بثلاث خطوات ، واستناد إلى هذه القاعدة يلاحظ أن قيم ثوابت تأينه هي :

$1.1 \times 10^{-12} = K_3$ ، $6.2 \times 10^{-8} = K_2$ ، $7.5 \times 10^{-3} = K_1$

ويتجلى وضوح هذه القاعدة بصورة أفضل عندما نعبرعن قيمة ثابت التأين **K** بدلالة **pK** حيث تربط بينهما العلاقة $pK = - \log K$ والحرف **p** يعني أسا أو قوة **Power** سـ . . . البة لعـ . . . دد **10** ، إذ سـ . . . يكون الفـ . . . رق بـ . . . ين قيمة **pK** والتي تليها بمقدار **(5)** تقريبا ، وهذه القيم لحامض الفوسفوريك تـ . صبح كالآتي :

$12.327 = pK_3$ ، $7.207 = pK_2$ ، $2.160 = pK_1$

وتدل القيمة المنخفضة التي تتخذها **pK** على أن الحامض قوي . ا ، ولحـ . امض الكبريتوز H_3PO_3

$7 = pK_2$ ، $1 \times 10^{-7} = K_2$ ، $1.92 = pK_1$ $1.2 \times 10^{-2} = K_1$

ولحامض الفوسفوروز H_3PO_3 $6.69 = pK_2$ ، $2.0 = pK_1$

وتطبق هذه القاعدة بصورة جيدة لجميع الحوامض الأوكسجينية .

القاعـ . دة الثانيـ . ة :

إذا كانت الصيغة العامة للحوامض الأوكسجينية هي $XO_m(OH)_n$ حيث تمثل × الذرة المركزية و **m** تساوي عدد ذرات الأوكسجين التي لا ترتبط بهيدروجين، و **n** تساوي عدد ذرات الهيدروجين الحامضية أو عدد ذرات الأوكسجين المرتبطة بالهيدروجين . تتخذ **m** مقياسا لتحديد قيمة ثابت تأين الحامض كما يأتي :

$0 = m$ $7 = pK$ أو أكثر $1 = m$ $2 = pK$

$2 = m$ $3- = pK$ $3 = m$ $8- = pK$ أو أقل

وتقسم الأحماض تبعا لهذه القاعدة إلى:

1- أحماض ضعيفة جدا عندما تكون **m** = صفر ، وفي هـ . ذه الأحمـ . اض لا توجد زيادة لعدد ذرات الأوكسجين على عدد ذرات الهيدروجين ، كما في حامض البوريك H_3BO_3 ، أو $B(OH)_3$ ، وحامض السليـ . سيلك H_4SiO_4

أو $Si(OH)_4$

2- أحماض ضعيفة عندما تكون $m = 1$.

3- أحماض قوية عندما تكون $m = 2$.

4- أحماض قوية جدا عندما تكون $m = 3$.

يتضح بصورة جيدة تطبيق هذه القاعدة على مجموعة الأحماض الأوكسجينية التي يكونها الكلور كما يأتي :

الحامض الأوكسجيني	K	pK	قوة الحامض
$HOCl$ أو $ClO.(OH)_1$	2.2×10^{-8}	7.4	ضعيف جدا
$HOClO$ أو $ClO_1(OH)_1$	1.1×10^{-2}	2, -	ضعيف
$HOClO_2$ أو $ClO_2(OH)_1$	كبير	1, -	قوي
$HOClO_3$ أو $ClO_3(OH)_1$	كبير جدا	10 -	قوي جدا

يتضح تفاوت قوى مجموعة الأحماض المذكورة سابقًا وفقًا للقاعدة الثانية التي تقول: إن القوة تجذب البروتون H^+ إلى ClO^- في الحامض $ClOH$ هي قوة الرابطة $O - H$ ، أما في الحامض $HOClO$ فإن القوة التي تجذب البروتون تتوزع بين ذرتي أوكسجين .

ومعنى ذلك أن البروتون في الحامض $HOClO$ أضعف ارتباطًا بالأوكسجين من البروتون في الحامض $HOCl$ ، ولهذا يكون الحامض $HOClO$ أكثر تحللاً وأقوى من $HOCl$ ، وباستعمال نفس التعليل يكون الحامض $HOClO_2$ أقوى من الحامض $HOClO$ ، وهكذا فإن حامض البركلوريك $HClO_4$ هو من أقوى هذه الأحماض .

وتشتق بعض الأحماض الأوكسجينية من جزيئة الماء، وذلك بإزاحة إحدى ذرتي الهيدروجين بذرة أكثر كهروسالبية منها ، ويؤدي ذلك إلى ازدياد في الحامضية كما في المثال الآتي :

الحامـــض	pK
HOH	16
HOI	11
HOBr	8.7
HOCl	7.4

مثـ . ـال :

أعطيت الأحماض الآتية وثوابت تأينها . رتب القواعد المرادفة لهذه الأحماض حسب درجة استقرارها مبتدئًا بأكثرها استقرارا أولاً .

الحامض	ثابت التأين
HClO	3.2×10^{-8}
$HClO_2$	1.1×10^{-2}
$HClO_3$	كبير
$HClO_4$	كبير جدًّا

الحـ . . . ـل

استنادا إلى نظرية برونستد تكون القاعدة المرادفة للحامض قوية عندما يكـ ـون الحامض ضعيفًا ، وتكون القاعدة المرادفة أكثر استقرارا أي ذات ميل ضعيف إلى تقبل البروتون عندما يكون الحامض قويا .

وبما أن حامض البركلوريك هو أقوى هذه الأحماض فإن قاعدته المرادفة تكون من أضعف القواعد لهذه الأحماض وأكثرها استقرارا ، وهكـ ـذا سـ ـيكون تسلـ ـسل استقرار القواعد المرادفة لهذه الأحماض كما يأتي :

$$ClO^-_4 > ClO^-_3 > ClO^-_2 > ClO^-$$

مثـ . . ـال :

أعطيت الأحماض الآتية ، رتبها حسب قواها النسبية مبتدئًا بأقواها أولاً :

$$H_2SO_4 \text{ ،} H_2SO_3 \text{ ،} H_2BO_3 \text{ ،} HClO_4$$

الحـ . . ـل :

استنادا إلى القاعدة المقترحة من قبل بولنك نستطيع التعرف على القوى النسبية

لهذه الأحماض من مقارنة قيم m

الحامض	الصيغة العامة	قيم m
$HClO_4$	$HOClO_3$	3
H_3BO_3	$B(OH)_3$	صفر
H_2SO_3	$SO(OH)_2$	1
H_2SO_4	$(OH)_2SO_2$	2

وهكذا يكون تسلسل قوى هذه الحوامض كما يأتي :

$$HClO_4 > H_2SO_4 > H_2SO_3 > H_3BO_3$$

مثـ . . .ال :

إذا علمت أن حامض الفوسفوريك هو حـ.امض ثلاثـ.ي القاعـ.دة ، وحـ.امض الفوسفوروز ثنائي القاعدية ، وحامض الهايبوفوسفوروز أحادي القاعدية .

ما الصيغ التركيبية المقترحة لهذه الحوامض ؟

الحـ . . .ل :

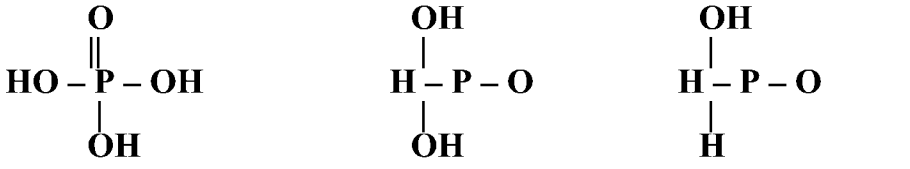
نتمكن من كتابة صيغ هذه الأحماض كما يأتي :

الصيغة	الحامض
ثلاثي القاعدية $PO(OH)_3$	حامض الفوسفوريك H_3PO_4
ثنائي القاعدية $HPO(OH)_2$	حامض الفوسفوروز H_3PO_3
أحادي القاعدية $H_2PO(OH)$	حامض الهايبوفوسفوروز H_3PO_2

يوضح لنا هذا المثال حقيقـ.ة مهمـ.ة : لا يـ.شترط أن تكـ.ون جميـ.ع ذرات الهيدروجين حامضية في الأحماض الأوكسجينية . ففي حامض الفوسفوريك تكـ.ون ذرات الهيدروجين الثلاثة حامضية ، أما في حامض الفوسـ.فوروز فتوجـ.د ذرتـ.ا هيدروجين حامضيتان فقط ، وفي حامض الهايبوفوسفوروز توجـ.د ذرة حامـ.ضية واحدة فقط .

ومن هذا نستنتج أن جميع ذرات الهيدروجين في حامض الفوسفوريك تـ.رتبط بذرات أوكسجين ، وفي حامض الفوسفوروز توجـ.د ذرتـ.ان مـ.ن الهيـ.دروجين مرتبطتين بذرتي أوكسجين . وفي حامض الهايبوفوسفوروز ترتبط ذرة هيدروجين واحدة بذرة أوكسجين .

ومن هذا الشرح نتوصل إلى كتابة الصيغ التركيبية الآتية لهذه الأحماض :



حامض الهايبوفوسفوروز　　حامض الفوسفوروز　　حامض الفوسفوريك

لقد وضع ريكي (**J.Ricci**) معادلة أولية لتقدير ثابت التأين **pK** للحامض الأوكسجيني بصورة تقريبية وهي :

$$pK = 8.0 - m\,(9.0) + n\,(4.0)$$

حيث إن : **n** : يساوي عدد ذرات الأوكسجين التي ترتبط بهيدروجين في جزيئة الحامض .

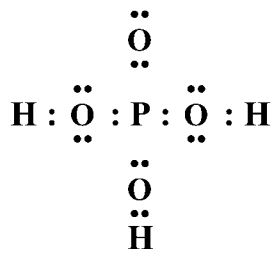
m : هي الشحنة الظاهرية الموجودة على الذرة المركزية في جزيئة الحامض .

وتحسب قيمة **m** كما يأتي :

(أ) تتوزع إلكترونات الرابطة التساهمية بالتساوي بالذرتين المرتبطتين بعضهما ببعض .

(ب) تكون الإلكترونات غير الرابطة (**non – bonding electrons**) من حصة الذرة التي تحملها .

ويقارن بعدد ذلك عدد الإلكترونات على الذرة المركزية في المركب مع عدد الإلكترونات التي تحملها نفس الذرة فيما لو كانت بحالة ذرية غير مرتبطة . ولتوضيح تطبيق هذه المعادلة تحسب قيمة pK_1 لحامض الفوسفوريك .



هناك ذرة أوكسجين واحدة غير مرتبطة بهيدروجين . ومعنى هـ.ذا أن **n = 1** ترتبط ذرة الفوسفور بأربع روابط تساهمية (المجموع **8** إلكترونات) مـ.ع ذرات الأوكسجين الأربعة المحيطة بها ، تكون حصة ذرة الفوسفور من هذه الإلكترونات مساوية إلى **4** إلكترونات .

وتنتمي ذرة الفوسفور إلى المجموعة الخامسة ، أي أن مدار تكافئها في الـ.ذرة يحتوي على خمسة إلكترونات . وبهذا تكون قيمة **m** :

m = 5 – 4 = 1 وعند تطبيق المعادلة **pK_1 = 8 – 1 (9) + 1 (4) = 3**

وهذه القيمة إلى **pK** قريبة إلى حد ما مع القيمة **2.2** المقدرة بالتجربة .

مثـ. .ال :

احسب قيمة **pK** لحامض الهايبوكلوروز **HClO** .

الحـ. .ل :

إن هذا الحامض أحادي القاعدية لاحتوائه على ذرة هيدروجين حامضية واحدة وذرة الكلور هي الذرة المركزية فيه .

عدد ذرات الأوكسجين التي لا ترتبط بهيدروجين **n** = صفر .

حصة الذرة المركزية من الإلكترونات الرابطة التساهمية **1 = 2 / 2** إلكترون واحد .

عدد الإلكترونات غير الرابطة التي تحملها الذرة المركزية **6** إلكترونات .

مجموع حصة الذرة المركزية من الإلكترونات **6 + 1 = 7** إلكترونات .

تنتمي ذرة الكلور إلى المجموعة السابعة ويحتوي مدار تكافؤه.ا فـ.ي الحالـ.ة الذرية على **7** إلكترونات . وقيمة **m** في هذه الحالة :

m = 7 – 7 = صفر ، **pK = 8 – 0 (9) + (4)** ∴ **pK = 8**

وهذه القيمة تقارن بصورة جيدة مع القيمة **7.4** المحسوبة بالتجربة .

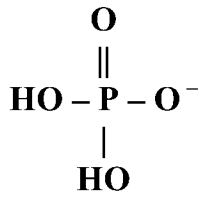
مثـ. . .ال :

احسب قيم ثوابت التأين الثلاثة لحامض الفوسفوريك : **pK_1**، **pK_2**، **pK_3**.

الحـ . . .ل :

لقد تم في أثناء التوضيح عن معادلة ريكي حساب قيمـ.ـة ثابـ.ـت التـ.ـأين pK_1 ووجدنا أنها تساوي (3) .

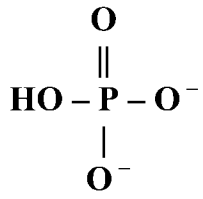
أما قيمة pK_2 للحامض $H_2PO^-_4$ فتحسب كالآتي :



$m = 2 \quad 8 - (1 \times 9) + (2 \times 4) = 7 \quad ، \quad m = 1 \quad pK_2 = 7$

وهذه القيمة تقارن بصورة جيدة مع (7.2) المحسوبة بالتجربة .

ويمكن حساب pK_3 :



$m = 3$

$\therefore \quad m = 1 \quad pK = 8 - (1 \times 9) + (3 \times 4) = 11$

أما القيمة المحسوبة بالتجربة فتساوي (12) تقريبا .

علاقـة التركيب بالحامضيـة :

عندما يتأين حامض مثل HA ليعطي أيون الهيـ.ـدروجين H^+ ، وإن القاعـ.ـدة المرادفة A^- استنادا إلى المعادلة الآتية :

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

يجب أن ينظر إلى مجموعة من العوامل التي تؤثر في عملية التأين المذكورة . فلو فرضنا أن هذا التأين يحدث في الحالة الغازية للمواد المشمولة به، أو أنه يحدث

في مذيب خامل لا يشترك مع الحامض وقاعدته المرادفة بأي تفاعل كيميائي ، فعند هذه الظروف يمكن فصل عملية التأين السابقة إلى ثلاث خطوات وهي :

الخطوة الأولى $HA \rightleftharpoons H + A$

الخطوة الثانية $H \rightleftharpoons H^+ + e$

الخطوة الثالثة $A + e \rightleftharpoons A^-$

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

وتمثل الخطوة الأولى تجزؤ الحامض **HA** إلى ذراته ، وتمثل الخطوة الثانية فقدان ذرة الهيدروجين لإلكترونها الوحيد مكون أيون الهيدروجين H^+ ، أما الخطوة الثالثة فتمثل اكتساب **A** لذلك الإلكترون مكونة القاعدة المرادفة A^- .

يعتمد مدى تأين الحامض **HA** في الحقيقة على عاملين وهما طاقة الرابطة **H-A** (الخطوة الأولى) والألفة الإلكترونية للعينة **A** (الخطوة الثالثة) ولا نتطرق إلى الخطوة الثانية؛ لأنها عامة في جميع عمليات تأين الحوامض.

وتعريف الألفة الإلكترونية أنها مقدار الطاقة التي تتحرر نتيجة اكتساب الذرة، أو أي فصيل آخر بحالته الغازية لإلكترون، أو أكثر مكونة أيوناً الغازية ، وبهذا يمكن القول :

كلما كانت طاقة الرابطة **H-A** كبيرة ، فإننا نحتاج إلى طاقة كبيرة لكسرها (الخطوة الأولى) ، ويكون مدى تأين الحامض **HA** قليلاً ، وعندما تكون الألفة الإلكترونية للعينة **A** كبيرة تكون الطاقة المتحررة نتيجة اكتسابه لإلكترون كبيرة أيضا (الخطوة الثالثة) ، ويكون مدى تأين الحامض **HA** كبيرا.

ويتحدد مدى تأين الحامض **HA** بمجموع هذين العاملين (طاقة الرابطة **H-A** والألفة الإلكترونية للعينة **A**) .

وعندما يجري تأين الحامض **HA** في مذيب قطبي كالماء مثلاً ، يحصل تفاعل بينه وبين الحامض، وكذلك بينه وبين القاعدة المرادفة ، وتؤدي هذه التفاعلات إلى تمذوب **(Solvation)** الحامض **HA** وقاعدته المرادفة A^- .

كما يؤدي أيضا إلى ارتباط أيون الهيدروجين بجزيئة ماء على الأقل مكوناً أيون الهيدرونيوم H_3O^+، وفي هذه الظروف تضاف خطوتان أخرتان إلى

الخطوات الثلاث السابقة ، وهاتان الخطوتان هما تمثيل ذوبان الحامض HA_{aq} وقاعدته المرادفة A^-_{aq} .

ولغرض المقارنة بين الحامضية النسبية لسلسلة من الأحماض نكتفي بالقول بأن أهم عاملين يؤثران في هذه الحامضية هما قوة الرابطة $H - A$ والألفة الإلكترونية للفصيل A ، وعند اعتبار هذين العاملين فقط نتمكن من استنباط تعميمين رئيسين لغرض المقارنة بين القوى النسبية لمجاميع مختلفة من الأحماض .

التعميم الأول :

إذا احتوى حامضان أو أكثر على ذرة هيدروجين حامضية ترتبط بنفس الذرة فإن القوى النسبية لهذه الأحماض تحدد الألفة الإلكترونية لتلك الذرة في كل حامض.

حيث يحتوي كل من حامض الهايبوكلوروز $ClOH$ وحامض الكلوريك O_2ClOH على ذرة هيدروجين حامضية واحدة ترتبط بذرة أوكسجين في كل من حامض ، أي إن كليهما يحتوي على الرابطة $O - H$.

ولكن حامض الكلوريك أقوى من حامض الهايبوكلوروز؛ وذلك لأن الألفة الإلكترونية لذرات الأوكسجين في O_2ClO أكبر نسبيا من الألفة الإلكترونية لذرة الأوكسجين في ClO .

ويتأثر استقطاب الرابطة $O - H$ في هذين الحامضين بالألفة الإلكترونية لذرات الأوكسجين المتبقية في كل جزيئة حامض ، وبهذا فإن الرابطة أكثر استقطابا في جزيئة حامض الكلوريك منها في جزيئة حامض الهايبوكلوروز .

ولهذا السبب يكون حامض الكلوريك أقوى من حامض الهايبوكلوروز ، ويمكن إجراء نفس المقارنة بين سلسلة الأحماض الأوكسجينة للكلور حيث سنجد إن حامضيتها تترتب وفقاً للتسلسل الآتي :

$$O_3ClOH > O_2ClOH > OClOH > ClOH$$

أضعف حامض	أقوى حامض
الألفة الإلكترونية لذرة	الألفة الإلكترونية لذرة

الأوكسجين أقل	الأوكسجين أعلى
الرابطة O – H	الرابطة O – H
أقل استقطابا	أكثر استقطابا

وبإجراء هذه المقارنة مع مجاميع أحماض أخرى نجد أن:

$O_2NOH > ONOH$

$O_2S(OH)_2 > OS(OH)_2$

التعميم الثاني :

إذا احتوى حامضان أو أكثر على ذرة هيدروجين حامضية ترتبط بذرات مختلفة فإن القوى النسبية لهذه الأحماض تحدد بالقوى النسبية للروابط والألفة الإلكترونية معا . فإن كان فرق الطاقة بين رابطتين في حامضين أكبر من الألفة الإلكترونية بينهما، فالحامض ذو الرابطة الأضعف هو الحامض الأقوى ، والعكس صحيح أيضا بالنسبة للألفة الإلكترونية .

فلو قارنا مثلاً بين حامض الهيدروايوديك **HI** ، وحامض الهيدروفلوريك **HF** باستعمال المعلومات المتوافرة عن طاقة الرابطة، والألفة الإلكترونية نجد ما يأتي : قوة الرابطة **H – I** تساوي **71** كيلو سعر/ مول ، وقوة الرابطة **H – F** تساوي **132** كيلو سعر/ مول ، والألفة الإلكترونية لليود تساوي **71** كيلو سعر/مول ، والألفة الإلكترونية للفلور تساوي **79** كيلو سعر/ مول .

ووجد أن الفرق في قوة الرابطتين **H – I**، **H – F** يساوي **61** كيلو سعر / مول الفرق في الألفة الإلكترونية بين الفلور واليود يساوي **8** كيلو سعر / مول، ومن هذه المعلومات نستنتج أن حامض الهيدروايوديك أقوى من حامض الهيدروفلوريك على الرغم من كون الألفة الإلكترونية للفلور أعلى من الألفة الإلكترونية لليود .

وفي سلسلة الأحماض الثنائية العنصر لطائفة الهالوجينات تكون القوى النسبية وفقاً للتسلسل الآتي :

HI > HBr > HCI > HF

وكذلك الحال بالنسبة لسلسلة الأحماض الثنائية العنصر لطائفة الأوكسجين .

$$H_2Te > H_2Se > H_2S > H_2O$$

الرابطة **O – H** أقوى ، الرابطة **Te-H** أضعف

الألفة الإلكترونية للأوكسجين أعلى ، الألفة الالكترونية للتولوريوم أقل .

مثـ . ـال :

علل سبب كون حامض الهايبوكلوروز **ClOH** ، أقوى من **HOH** .

الحـ . ـل :

إن الألفة الإلكترونية للكلور أكبر من الألفة الإلكترونيـ . ـة لـ . ـذرة الهيـ . ـدروجين، وبهذا تكون الرابطة **O – H** في حامض الهايبوكلوروز أكثر استقطابا من مثيلتهـ . ـا في جزيئة الماء .

نستطيع أن نصل إلى نفس الاستنتاج إذا ما قلنا: إن السالبة الكهربائية للكلـ . ـور أكبر من كهروسالبية الهيدروجين ، وذلك يعمل على اجتذاب الكثافة الإلكترونية في الرابطة **O–H** نحو ذرة الكلور بعيدا عن ذرة الهيدروجين، وبجعل هـ . ـذه الرابطـ . ـة أكثر استقطابا عما عليه في جزيئة الماء .

ونتمكن من تفسير الفرق بين الألفة الإلكترونية الذي يـ . ـؤدي إلـ . ـى اسـ . ـتقطاب الرابطة التي تربط ذرة الهيدروجين الحامضية في جزيئة حامض النتريك وحامض النتروز مثلاً على النحو الآتي :

تعمل ذرتا الأوكسجين في جزيئة حامض النتروز **ONOH** بسبب كهروسالبية الأوكسجين العالية على إزالة جزء من الشحنة السالبة من ذرة النتروجين تاركة إياه موجبا نسبيا ، أما في جزيئة حامض النتريـ . ـك **O_2NOH** فتكـ . ـون ذرة النتـ . ـروجين موجبة أكثر بسبب ارتباطها بثلاث ذرات من الأوكسجين .

إذ تعمل هذه الشحنة الموجبة على جذب الكثافة الإلكترونيـ . ـة مـ . ـن أوكـ . ـسجين الرابطة **O–H** ، وتصبح ذرة الأوكسجين هذه في حامض النتريـ . ـك أكثـ . ـر مـ . ـيلاً

لاجتذاب إلكترونات الرابطة **O–H** من مثيلتها ذرة الأوكسجين في حامض النتروز.

أي تصبح الرابطة **O–H** في حامض النتريك أكثر استقطابا من مثيلتها في حامض النتروز ويكون حامض النتريك أقوى حامضية من حامض النتروز .

وباستعمال نفس السبب يكون حامض O_3ClOH أقوى حامضية من سلسلة حوامض مجموعته O_2ClOH، $OClOH$، $ClOH$ ، وعلى ذكر تأثير السالبية الكهربائية للذرات المرتبطة بالذرة المركزية على درجة استقطاب الرابطة **O–H** في سلسلة من الأحماض .

نستطيع أن نقول: إن ثالث فلورو حامض الخليك CF_3COOH أقوى حامضية بكثير من حامض الخليك نفسه، وأقوى حامضية من ثالث كلورو حامض الخليك CCI_3COOH ؛ وذلك لأن الفلور من أقوى العناصر كهروسالبية ، كما نستطيع أن نضع التسلسل الآتي لقوى الأحماض الآتية :

$$CF_3COOH > CCl_3COOH > CCl_2HCOOH > CClH_2COOH > CH_3COOH$$

* * *

"الأسئلـة"

1- وضح بالتفصيل مفهوم الحمض والقاعدة سابقًا وحاليا .

2- بين أسباب قصور نظرية أرهينيوس .

3- اشرح شرحا وافيا نظرية لبرونستد – لوري .

4- " هناك بديهيتان لنظرية برونستد" اشرح ذلك بالتفصيل .

5- اكتب مذكرات وافية عن :

أ) القوى النسبية للأحماض والقواعد.

ب) علاقة التركيب بالحامضية .

6- تكلم بالتفصيل الوافي عن تعريف الأحماض الأوكسجينة ، ثم بين قوة الأحماض الأوكسجينة .

7- اكتب مقالاً وافيا عن " التعميمين الرئيسين لغرض المقارنة بين القوى النسبية لمجاميع مختلفة من الأحماض " .

* * *