الكلية	التربية للعلوم الصرفة
القسم	الكيمياء
المادة باللغة الانجليزية	Organic Chemistry
المادة باللغة العربية	الكيمياء العضوية
المرحلة الدراسية	الثالثة
اسم التدريسي	د. محمد غنام مخلف
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	Acids and Bases
عنوان المحاضرة باللغة العربية	الحوامض والقواعد
رقم المحاضرة	المحاضرة الاولى
المصادر والمراجع	***Organic Chemistry*** 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012
	Organic Chemistry 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011
	Organic Chemistry" by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren

جامعة الانبار
1987 1408
UNIVERSITY OF ANBAR

الحوامض والقواعد : Acids and Bases

نجحت النظري الإلكترونية الحديثة في الكيمياء العضوية نجاحا كبيرا في بيان العلاقة بين سلوك المادة والتركيب ومنها تفسير القوه النسبية للحوامض والقواعد العضويه. ولغرض معرفه القوه النسبية للحوامض والقواعد فانه يكون من المفيد ان ينظم مقياس الدالة الأسية الحامضية pKa للمركبات وهذا سوف يوفر مقياس للحامضية والقاعدية ولكن لا يمكن قياس القيم على القياس (اقل من صفر واكثر من 14) في الماء وذلك لان الماء نفسه يسلك سلوك الحامض قاعد لذا يسمح بقياس قيم pka بين (صفر-14) بشكل مباشر.

ان الحوامض القوية تكون قيمه (PKa <7) بتفاعل كليا مع الماء ويكون ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وبالتالي لا يبقى هنالك حامض غير متأين لقياس بينما القواعد القوية (PKa >7)فهي تحول الماء الى قاعدته OH.

نظريه الحامض والقاعد:

لقد مرت الحوامض والقواعد بمرحله طويله من الدراسة والبحث للتواصل الى تعريف دقيق لوصفها ويمكن توضيح هذه التعاريف الواردة في هذا المجال:

الحوامض : Acids

توجد عده تعاريف للحوامض كما ياتي:

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

2- مفهوم برونشتد-لوري: هي مواد واهبه للبروتونات اي واهبه البروتون (proton donors).

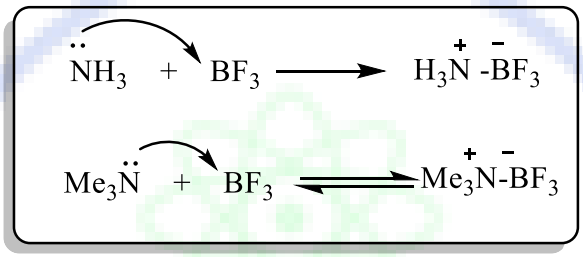
ملاحظة: ان تعريف برونشتد- لوري هو اشمل من تعريف ارينوس وذلك لان تعريف برونشتد-لوري يطبق على اي من المذيبات اما تعريف ارينوس فانه مقتصر على المحاليل المائية فقط .

ان الماء هو اهم مذيب للحوامض والقواعد حيث يسلك حامض مع القاعدة وقاعده مع الحامض اي انه مركب امفوتيري.

*لكل حامض قاعده قرينه وكما موضح في ادناه :

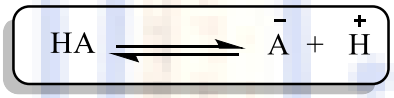
الحامض القرين القاعدة القرينة القاعدة الحامض

3- مفهوم لويس: هي جزيئات او ايونات لها ذره ناقصه الكترونات قادره على تقبل زوج غير مشترك من الالكترونات ومثال على ذلك هو.$ZNCl_2$,$AlCl_3$, BF_3

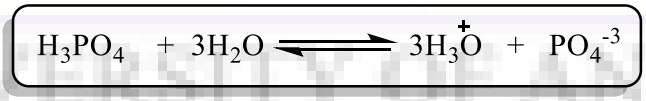


قوة الحامض Acid Strength

هي درجه قابليه ذلك الحامض على فقدان بروتون وللحوامض القوية قواعد قرينة ضعيفة (والعكس صحيح), وتقارن قوى الاحماض والقواعد في المحلول المائي بدراسة توازنات التأين وتعيين ثوابت التوزان.



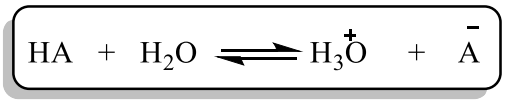
قاعدة قرينة ضعيفة | حامض قرين قوي | قاعدة ضعيفة | حامض قوي



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

PK_a

يمكن تعين قوة الحامض HA في الماء, أي الحد الذي يتأين اليه وذلك عن طريق حساب قيمة PK_a



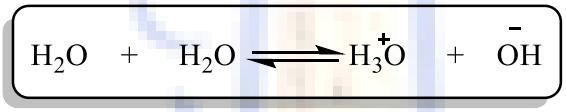
عند التوازن $Ka = \frac{[H3O][A]}{HA}$

ثابت الحامضية Acidity Constant K_a

$pK_a = -\log K_a$

كلما كانت القيمة العددية لل pK_a صغيره كلما كان الحامض قوي.

ان الحوامض الضعيفة جدا والتي تمتلك تكون لها قيمة pK_a اكبر او يساوي 16 لم يستدل عليها انها حوامض في الماء اطلاقا اذ ان تركيز ايون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ الذي ينتج عنها في الماء هو اقل بكثير من ذلك الناتج عن تأين الماء نفسه.



لذلك فان نسبة الحامضية (pK_a) لايمكن قياسها في الماء اطلاقا بالإضافة الى ذلك عندما تكون قيمة ال(pK_a) للحوامض القوية واطئة فأنها سوف تتأين كليا في الماء. وعلية ستبدو وكان لها نفس القوة مثال ذلك الحوامض $HClO_4, HNO_3, HCl$ وهذا ما يسمى بالتأثير المساوي للماء.

العوامل التي تؤثر على حامضيه المركب العضوي HA :

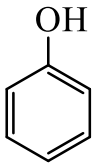
1- قوه الاصرة H-A.

2- السالبية الكهربائية لـ A.

3- العوامل المؤثرة على استقراريه A^- مقارنه مع HA

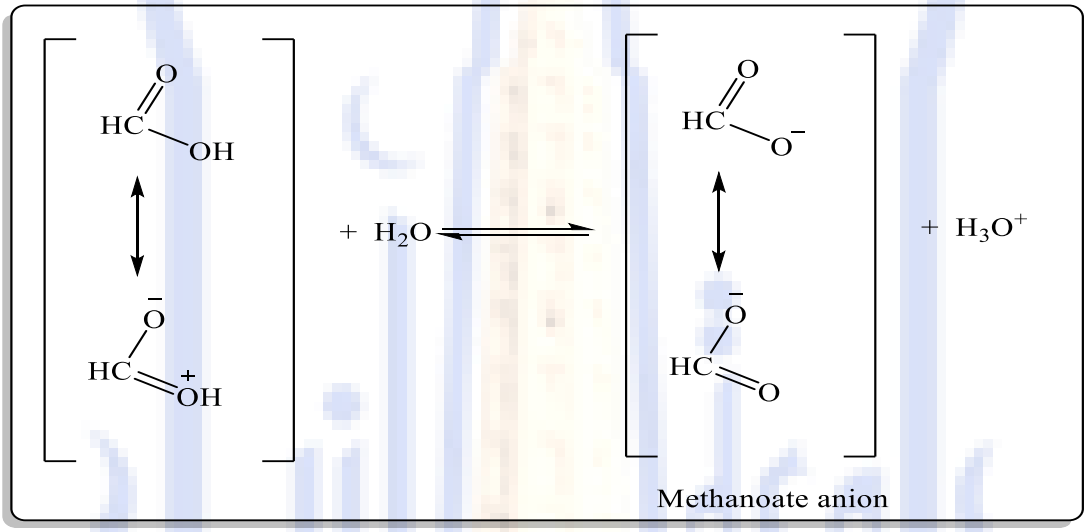
4- طبيعة المذيب .

ومن الأمثلة على ذلك:

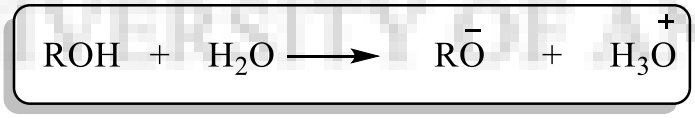
	Formic acid	Methanol	Methane	Phenol
				
pK_a	3.77	16	43	9.95

علل: حامض الفورميك هو اقوى ؟

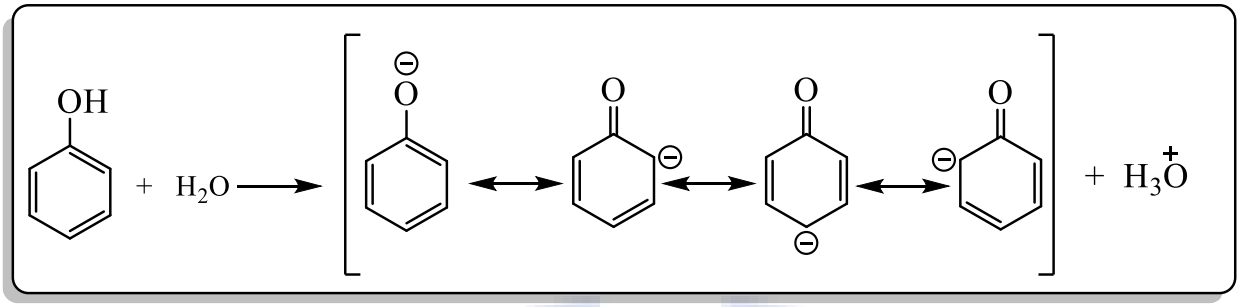
الجواب: سبب ذلك يعزى جزئيا الى ان مجموعه الكاربوكسيل والتي لها قابليه سحب الكتروني تزيد من الألفة الإلكترونية لذره الاوكسجين التي يتصل بها البروتون الاصلي وايضا بسبب استقرار ايون الميثانوات الناتج من انتشار الشحنة السالبة (اللاموضعية) لجزئية الحامض المتأين بالمقارنة مع جزيئه الحامض غير المتأين اي ان هناك لا موضوعيه فعليه تؤدي الى استقراريه ايون الميثانوات السالب اذ انها تشمل اشكال رنينيه ذوات طاقه متماثله وكما موضح ادناه:



اما الكحولات فانها لاتعاني من انتشار للشحنة وذلك بسبب استقرار ايون الالكوكسيد RO^- وهذا ما يجعلها اقل حامضية من الحوامض الكاربوكسيلية



اما الفينولات فانها تكون مستقرة حيث يكون الانيون مستقر بسبب انتشار الشحنة السالبة (اللاموضعية) من خلال تداخل مع اوربتالات π للحلقة الاروماتية:



*الفينولات اقوى حامضية من الكحولات ولكنها اقل حامضية من الحوامض الكاربوكسيلية؟

وذلك بسبب انتشار الشحنة السالبة في ايون الكاربوكسيلات السالب.

تأثير المذيب:

يعتبر الماء مذيبا ايونيا غير ملائم للمركبات العضوية وذلك لان العديد منها قليلة الذوبان فيه في حالاتها غير المتأينة, ولكن عدا هذا التحديد يعتبر الماء مذيباً ايونياً مؤثراً وذلك بسبب:

1- له ثابت ثنائي العزل عالي .
2- قابلية على مذوبة الايونات.

ان الايونات في المحلول تستقطب وبقوة جزيئات المذيب القريبة منها وتشكل غلاف حولها يسمى غلاف الذوبان Solvation envelope يتكون من جزيئات المذيب, حيث كلما زاد مقدار حصول هذه الظاهرة كلما زادت استقراريه الايون , حيث يزداد استقراره من خلال انشار الشحنة (أي لاموضعية الشحنة).

ان الفعالية الغريبة للماء من خلال كونه محيط لذوبان الايونات تنشأ من حقيقة كون جزيئات الماء H_2O صغيره جدا إضافة الى سهولة استقطابها وبذلك يمكنها ان تذيب الايونين الموجب والسالب وتجعلها مستقر وهذا التأثير يكون واضحا خصوصا مع الايونات السالبة حيث بالإمكان حصول الذوبان من خلال الاواصر الهيدروجينية القوية .