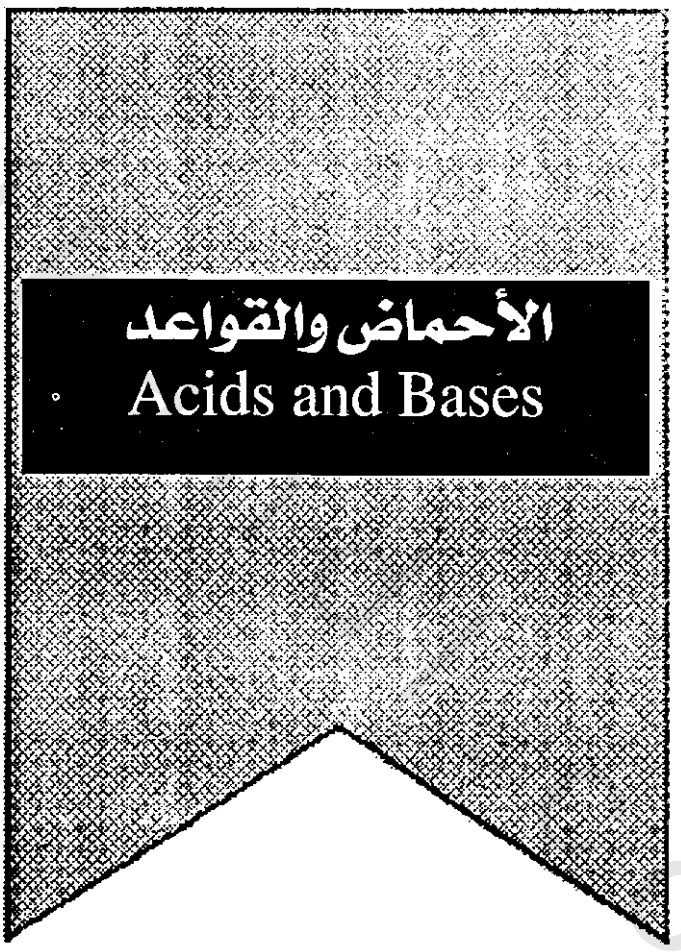
الباب العاشر



obeikandl.com

البـــاب العاشـــر

الأحماض والقواعد
Acids and Bases

مقدمة .

تأين وتعريف الأحماض والقواعد .

تعريف بروستد للأحماض والقواعد .

تعريف لويس للأحماض والقواعد .

الرقم الهيدروجينى pH لمحاليل الأحماض والقواعد .

الرقم الهيدروجينى لحمض قوى مع قاعدة قوية .

الرقم الهيدروجينى لحمض قوى مع قاعدة ضعيفة .

الرقم الهيدروجينى لحمض ضعيف مع قاعدة قوية .

الرقم الهيدروجينى لحمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة .

أمثلة محلولة .

الأسئلة .

obeikandl.com

الأحماض والقواعد Acids and Bases

مقـدمـــة:

لقد عرف قديمًا أن الأحماض لها طعم حمضى وتغير لون الصبغات النباتية من الأزرق إلى اللون الأحمر . ولها القدرة على إذابة كثير من المواد . أما القواعد فلها طعم مر لاذع ، وتغير لون الصبغات النباتية من الأحمر إلى اللون الأصفر . كما أن التفاعل بين الحمض والقاعدة يؤدى إلى تعادل صفاتهما معًا ويتكون ملح .

وقديما تمكن لافوازية من إثبات أن صفة الحموضة تعود إلى وجود عنصر الأكسجين (حيث أن كلمة أوكسجين باللاتينية تعنى مولد الحموضة) . وعلى ذلك فإن الأحماض مركبات ثنائية العنصر والأكسجين أحد عنصريها . والعنصر الآخر هو جذر الحمض أى أن حمض الكبريتيك يتكون من الكبريت كجذر الحمض والأكسجين وهو مولد الحموضة . ولقد عرفت بعد ذلك أحماض لا يشترك الأكسجين فى تركيبها مثل حمض الهيدروكلوريك . واكتشف ديفى أن العنصر الذى يشترك فى تركيب جميع الأحماض هو عنصر الهيدروجين وليس الأكسجين . واهتم البحث بعد ذلك فى طبيعة الهيدروجين الموجود بالحمض . وأوضح أرهينوس بعد ذلك بناءًا على نتائج التحليل الكهربى . أن الأحماض والقواعد مركبات الكترولينية . حيث أن الحمض يتحلل فى محلول مائى مكونًا أيونات الهيدروجين ، أما القاعدة فتعطى أيونات الهيدروكسيل مثل تحلل حمض الهيدروكلوريك كما يلى :

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

ويكون محلوله ذو تأثير حامضى . بينما عند إذابة هيدروكسد الصوديوم فى الماء يكون ذو تأثير قلوى كما يلى :

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

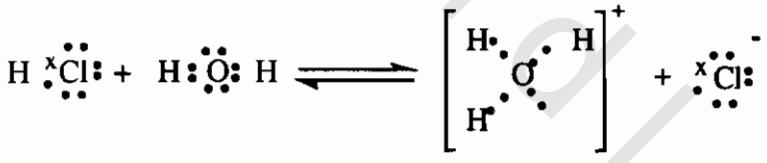
ثم أوضح أرهينوس بعد ذلك الفرق بين حمض قوى وحمض ضعيف حيث أن الحمض القوى هو الذى يتأين كاملا فى المحلول المائى والحمض الضعيف يتأين جزئيًا فى المحلول المائى . وهكذا القواعد .

ويتبين مما سبق أن نظرية أرهينوس حددت الأحماض والقواعد فى مجال محاليلها المائية فقط . وعلى ذلك فإن هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم من المركبات الأيونية ولكنها لا تعتبر قواعد إلا عندما تذوب فى الماء وتتكون أيونات الهيدروكسيل OH^-.

تأين وتعريف الأحماض والقواعد :

من المعلوم أن أيون الهيدروجين لا يستطيع البقاء على حالته الأيونية فى المحلول لفترة طويلة . ولكن يتحدد دائما مع جزيئات الماء وعلى ذلك يكون التفاعل الكلى كما يلى :

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



والأيون الموجب الناتج يسمى أيون الهيدرونيوم . أى أن الحمض يتأين فى المحلول المائى كما يلى :

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

والأمثلة على ذلك :

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

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

والأمثلة السابقة تبين التفاعل الكلى مع الماء لذلك . فإن هذه الأحماض هى أحماض قوية فى الماء . أما الأحماض الضعيفة تتفاعل جزئيًا مع الماء مثل حمض الأستيك وحمض الهيدروسيانيك

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

$$CH_3 . COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

والجدول التالى يبين بعض الأحماض وتركيز أيون الهيدرونيوم فى محاليلها المائية .

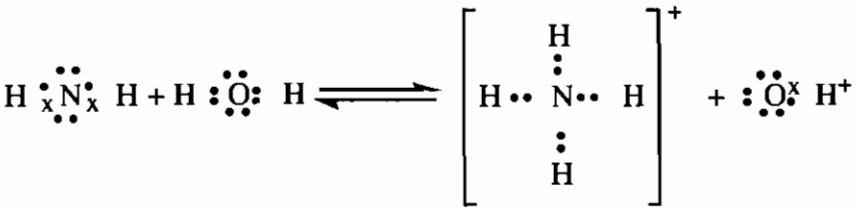
الحمض	الرمـــز	القوة	عدد أيونات H_3O^+ (الناتجة فى محلول 0.01)
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	قوى	1.2×10^6
حمض النيتريك	HNO_3	قوى	9.2×10^5
حمض الهيدركلوريك	HCl	قوى	9.2×10^5
حممض الفوسفوريك	H_3PO_4	متوسط	2.7×10^5
حمض البوريك	H_3BO_3	ضعيف	أقل من واحد
حمض الهيدرسيانيك	HCN	ضعيف	أقل من واحد

أما القواعد فهى قواعد قوية مثل هيدروكسيدات المعادن مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH وهيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$. حيث تتحلل كليًا كما يلى :

$$KOH + H_2O \rightarrow K^+ + OH^-$$

أما القواعد الضعيفة مثل الأمونيا فإنها تتفاعل جزئيا مع الماء كما يلى :

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



تعريف بروستد - لورى للأحماض والقواعد :

الحمض هو المادة التى تستطيع أن تهب بروتونًا والقاعدة كل مادة تستطيع أن تتقبل بروتونًا . وعلى ذلك فعند إذابة غاز الأمونيا فى الماء يهب جزىء الماء وهو الحامض أحد بروتوناته إلى الأمونيا وهى القاعدة كما يلى :

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

وعند تطبيق نظرية بروستد – لورى على كلوريد الهيدروجين . فنجد أن الرابطة بين ذرتى الكلور والهيدروجين قطبية . بمعنى أن زوج الإلكترونات أقرب إلى ذرة الكلور منه إلى ذرة الهيدروجين . ولذلك عند ذوبان كلوريد الهيدروجين فى الماء . ينتج أيون الهيدروجين الموجب أى البروتون H^+ نتيجة لتركة زوج الإلكترونات على ذرة الكلور التى تتحول إلى أيون سالب . Cl^- وبذلك فإن حمض الهيدروكلوريك له المقدرة على منح بروتون H^+ الذى نستقبله الماء كقاعدة .

وعندما ننظر إلى هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة معروفة نجد أنها تحتوى على أيونات الصوديوم الموجبه وأيونات الهيدروكسيل السالبة وحيث أن أيون هيدروكسيل القاعدة له القدرة على أخذ البروتونات . وعند تفاعل حمض مع قاعدة نحصل على ملح وماء كما يلى :

$$H^+Cl^- + Na^+OH^- \rightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

وهاك أمثلة كثيرة على تفاعل الأحماض مع القواعد كما يلى :

$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$.

$NHO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$.

$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$.

$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$.

وعندما يفقد الحمض بروتونا تتكون القاعدة المرادفة لهذا الحمض

$Acide \rightarrow Base + H^+$

$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$.

أى أن أيون الكلور هو القاعدة المرادفة لحمض الهيدروكلوريك وعندما تتقبل القاعدة برتونًا يتكون الحمض المرادف لهذه القاعدة

$H^+ + Base \rightarrow Acid$.

$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$.

والأمثلة التالية تدل على الأزواج المرادفة من حامض وقاعدة

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

$Acid_1 + Base_2 \rightleftharpoons Acid_2 + Base_1$

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

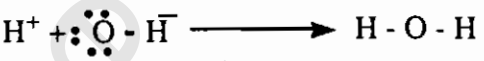
$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$

$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$

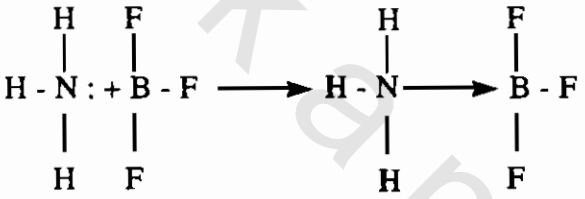
$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$

تعريف لويس للأحماض والقواعد

عرف لويس الحامض هو كل مادة تستطيع أن تتقبل زوج من الألكترونات لتكون رابطة ، والقاعدة هى كل مادة تستطيع أن تهب زوجًا من الإلكترونات لتكون رابطة تساهمية . وبذلك فالبرتون هو حامض من أحماض لويس لأنه يستطيع أن يتقبل زوجًا من الإلكترونات من قاعدة تستطيع أن تهب هذا الزوج من الإلكترونات له . وأيضًا فإن أيون الهيدروكسيل هو القاعدة لأنه يعطى زوجًا من الإلكترونات للبرتون ومثال على ذلك :

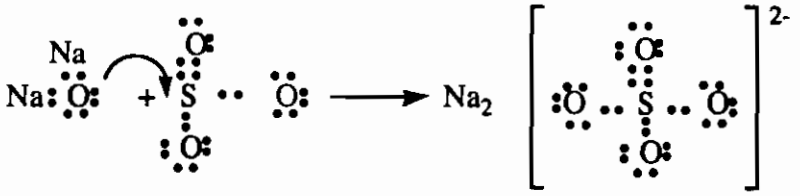


ومثال آخر تفاعل ثالث فلوريد البورون مع الأمونيا



وفى هذا المثال نجد أن أن ثالث فلوريد البورون هو الحامض والأمونيا هى القاعدة حسب تعريف لويس .

ولو نظرنا إلى تفاعل أكاسيد الفلزات مع أكاسيد اللافلزات . نجد أن أكسيد الفلز يكون بمثابة قاعدة لويس مثل أكسيد الصوديوم Na_2O بينما يكون أكسيد اللافلز هو حامض لويس مثل ثالث أكسيد الكبريت كما يلى :



ويرجع أهمية هذه التفاعلات مثل أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت فى إزالة أكاسيد الكبريت الناتجة عن حرق الوقود الذى يحتوى على كمية كبيرة من الكبريت . وكذلك التفاعل بين ثانى أكسيد الكربون مع هيدروكسيد الليثوم يستخدم فى سفن الفضاء لإزالة ثانى أكسيد الكربون الناتج عن تنفس الرواد ويستخدم هيدروكسيد الليثوم نظراً لصغر وزنه الجزيئى حيث تتحد كمية صغيرة منه مع كمية كبيرة جداً من ثانى أكسيد الكربون لتنتج بيكربونات الليثوم .

ومن المعلوم أن أكاسيد الفلزان لها خواص قاعدته حيث تسمى بالقواعد اللامائية مثل CaO و SrO و BaO و Na_2O و K_2O حيث تتحد مع الماء لنحصل على القاعدة كما يلى :

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

ولتفسير قاعدية هذه الأكاسيد نجد أنها مواد أيونية مثل Na_2O يحتوى على أيون الصوديوم وأيون الأكسجين . وعند ذوبانه فى الماء يتفاعل أيون الأكسجين مع الماء ليكون أيون الهيدروكسيد كما يلى :

$$O^{+2} + H_2O \rightarrow 2OH^-$$

وبالنسبة لأكاسيد اللافلزات فإن لها خواص حامضية حيث تسمى بالأحماض اللامائية كما يلى :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad \text{(حمض ضعيف)}$$

الرقم الهيدروجينى pH لمحاليل الأحماض والقواعد

عند تفاعل الأحماض والقواعد ينتج أملاح وهذه الأملاح جميعها مواد الكتروليتية قوية تامة التأين وسوف نناقش هنا أربع حالات :

أ - تفاعل حمض قوى مع قاعدة قوية :

مثل تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم فنجد في المحلول أربع أيونات هى H^+ و Cl^- و OH^- و Na^+ ويمكن لهذه الأيونات أن تتحد مع بعضها على الصور الآتية :

$$Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons NaCl \quad \text{..... (1)}$$

وهذا غير ممكن لأن كلوريد الصوديوم الكتروليت قوى . أى أنه يوجد فى الحالة الأيونية سواء صلبا أو فى المحلول المائى .

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad \text{..... (2)}$$

وهذا التفاعل ممكن طبقا للحاصل الأيونى للماء

$$H^+ + Cl^- \rightleftharpoons HCl \quad \text{..... (3)}$$

وهذا غير ممكن لأن حامض الهيدروكلوريك حمض قوى وتام التأين فى المحلول المائى

$$Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaOH \quad \text{..... (4)}$$

وهذا غير ممكن لأن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية وتامة التأين فى المحلول المائى .

ونتيجة لذلك يوجد أعداد متساوية من أيونات كل من الهيدروجين والهيدروكسيد ويصبح المحلول متعادل لأن كلوريد الصوديوم الناتج من تفاعل حمض قوى وقاعدة قوية لا تتحلل مائيا .

وهكذا يحدث التعادل ويكون الرقم الهيدروجينى مساويا 7 .

obeikandl.com

ب - تفاعل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

مثل تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الأمونيوم . حيث يوجد بالمحلول أيونات $NH4^+$ و H^+ و Cl^- و OH^- ويكون إحتمالات الإتحادات الأيونية فى هذه الحالة هى :

$$NH_4^+ + Cl^- \rightleftharpoons NH_4Cl \quad \ldots\ldots (1)$$

وهذا غير ممكن لأن كلوريد الأمونيوم الكتروليت قوى ومادة أيونية فى حالته الصلبة أو فى المحلول المائى .

$$H^+ + H_2 \rightleftharpoons H_2O \quad \ldots\ldots (2)$$

وهذا التفاعل ممكن طبقا الحاصل الأيونى للماء

$$H^+ + Cl^- \rightleftharpoons HCl \quad \ldots\ldots (3)$$

وهذا التفاعل غير ممكن كما سبق وذكرنا .

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH \quad \ldots\ldots (4)$$

وهذا التفاعل ممكن حيث أن هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة وغير تامة التأين وبهذا تزال أيونات OH^- من المحلول على هيئة هيدروكسيد الأمونيوم الغير متأين وتأتى كمية من الماء إضافية لتعويض النقص فى OH^- حتى تحافظ على ثبات الحاصل الأيونى للماء .

ومن ذلك يتضح وجود زيادة بين أيونات الهيدروجين أكثر من أيونات الهيدروكسيد وكذلك فالمحلول يكون له تأثير حامض ويكون الرقم الهيدروجينى أقل من 7 .

جـ - تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية :

مثل تفاعل حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم . حيث يوجد بالمحلول أيونات H^+ و

obeikandl.com

$CH3COO^-$ و Na^+ و OH^- . وهنا نجد أن أيونات الصوديوم لا تتحد مع أيونات كل بين CH_3COO^- و OH^- حيث يتكون خلات الصوديوم وهو الكتروليت قوى ويتكون هيدروكسيد الصوديوم وهى قاعدة قوية وكلاهما تام التأين فى المحلول . وعلى ذلك فيتكون الماء H_2O وحمض الخليك CH_3 . COOH وهو حامض ضعيف وغير تام التأين . ولذلك فإن أيونات H^+ تزال من المحلول المشترك فى تكوين حمض الخليك بالصورة الغير متأينة ويأتى الماء لتعويض النقص فى أيونات H^+ وبالتالى يتحلل الملح الناتج عن التعادل ويكون هنا زيادة من أيونات OH^- ولذلك يكون المحلول له تأثير قاعدى ويكون الرقم الهيدروجينى أكبر من 7 .

د - تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :

مثل تفاعل حمض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم . حيث يوجد بالمحلول أيونات H^+ و CH_3COO^- و NH_4^+ و OH^- ، وهنا نجد أن إتحاد أيون الأمونيوم مع أيونات الأستيات لا يمكن لأنه يؤدى إلى تكوين ملح تام التأين وهو CH_3 . $COONH_4$ إستياث الأمونيوم ولكن تحدث إتحادات كلا من H^+ و OH^- وبين NH_4^+ و OH^- وبين NH_4^+ و CH_3COO^- حيث يتكون الماء وقاعدة ضعيفة وحامض ضعيف . وفى هذه الحالة تزال OH^- من المحلول لتكوينها قاعدة ضعيفة NH_4OH . كما تزال أيونات H^+ لتكوينها حمض ضعيف CH_3 . COOH . وبالتالى فالمحلول يحتوى مع أعداد متساوية من H^+ و OH^- مما يجعل تأثيره متعادلا ويكون الرقم الهيدروجينى 7 .

أمثلة محلولة

مثال (١) :

عند درجة 25°م فى الماء المشبع بغاز كبريتيد الهيدروجين . وجد أن قابلية ذوبان H_2S فى الماء عند هذه الدرجة تساوى 0.1 مولر تقريبًا . علمًا بأن $K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$ و $K_2 = 1 \times 10^{-13}$

إحسب تركيز أيونات H^+ ، OH^- ، HS^- ، S^{--} .

الحـــل

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 1.3 \times 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[S^{--}]}{[HS^-]} = 1 \times 10^{-13}$$

$$K_1K_2 \times \frac{[H^+]\,[S^{--}]}{[HS^-]} = 1.3 \times 10^{-20}$$

$$\therefore [H^+] = [HS^-]$$

من ملاحظة قيم ثابت التأين نجد أن أيونات الهيدروجين كلها تقريبًا تأتى من خطوة التأين الأولى وإنها تحدث إلى مدى أبعد بكثير من التأين الثانى

$$\therefore \frac{[H^+]^2}{0.1} = 1.3 \times 10^{-7}$$

$[H^+] = 1.1 \times 10^{-4}$ مول / لتر

$\therefore K_{\omega} = [H^+]\,[OH^-]$

$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-4}} = 9.1 \times 10^{-11}$ مول / لتر

$\therefore [H^+] = [HS^-] = 1.1 \times 10^{-4}$ مول / لتر

$\therefore K_2 = 1 \times 13^{-13} = \frac{1.1 \times 10^{-4}\,[S^{--}]}{1.1 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-13}$ مول / لتر

مثال (٢) :

إحسب التركيز المولارى لحمض الخليك الذى يتحلل بنسبة 1.34 % عند 25° م . علمًا بأن ثابت التحلل يساوى 108×10^{-5}

الحـــل

نفرض أن التركيز المولارى لحمض الخليك هو X

$\therefore [H^+] = [CH_3 . COO^-] = 0.0134\ X$

ويكون تركيز حمض الخليك المتبقى فى المحلول هو :

$[CH_3 . COOH] = X - 0.0134\ X$

$\therefore 1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.0134 \times X\ 0.0134\ X}{X - 0.0134\ X}$

ونظرا لصغر الكمية 0.0134 X فى المقام بالنسبة لـ X

$\therefore 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.0134)^2}{X}$

وهذا هو تركيز حمض الخليك $\therefore X = 0.1$ M

مثال (٢) :

إحسب قيمة pH لمحلول من ٥٥ سم٣ من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.5 مولر مع 300 سم٣ النيتروز تركيز 0.7 مولر . علما بأن ثابت التحلل لحمض النيتروز يساوى 4.5×10^{-4} .

الحـــل

$$OH^- + HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO_2^-$$

$0.2 \times 0.5 = 0.1$ عدد مولات OH^-

$0.3 \times 0.7 = 0.21$ عدد مولات HNO_2

$$OH^- + HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO_2$$

التركيز الابتدائى	0	1.0 + 0.21
التركيز عند الإتزان	0.1	0.21 - 0.1

ويكون تركيز كلا من HNO_2 و NO_2^- بعد المزج

$$[HNO_2] = \frac{0.21 - 0.1}{0.5} = 0.22 \text{ M}$$

$$[NO_2^-] = \frac{0.1}{0.5} = 0.2 \text{ M}$$

وبما أن حمض النيتروز حمض ضعيف وأن التركيز يجب أن يكون أقل مما سبق أما تركيز NO_2 فيجب أن يكون أعلى مما سبق .

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

التركيز الإبتدائى	0	0	0.22
التركيز عند الإتزان	X	X	0.22 - X

$[NO_2^-] = 0.2 + X$, $[NHO_2] = 0.22 - X$, $[H^+] = X$

$$\frac{[H^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{X\,(0.2 + X)}{0.22 - X}$$

$\therefore X = [H^+] = 6 \times 10^{-4}\ M$

$\therefore pH = 3.3$

obeikandl.com

الأسئلـــة

١ – تكلم بالتفصيل عن تأين وتعريف الأحماض والقواعد ؟

٢ – وضح تعريف برونستد – لوري للأحماض والقواعد ؟

٣ – أشرح تعريف لويس للأحماض والقواعد ؟

٤ – تكلم عن تفاعل حمض قوى مع قاعدة قوية ؟

٥ – تكلم عن تفاعل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة ؟

٦ – تكلم عن تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية ؟

٧ – تكلم عن تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة ؟

obeikandl.com