

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

I. الجداء الأيوني للماء

• التحلل البروتوني الذاتي للماء

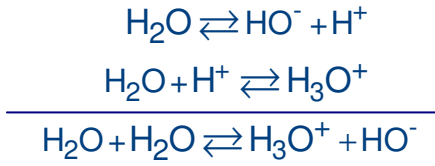
لجزئته الماء خاصية أمفوليت فهي حمض المزدوجة H_2O/HO^- و قاعدة المزدوجة H_3O^+/H_2O .

التحلل البروتوني الذاتي للماء هو تفاعل حمض- قاعدة يحدث بين جزيئات الماء يؤدي

تعريف

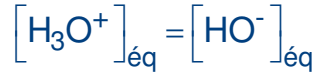


معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي المعادلة الحصيلة للانتقال البروتوني الذي يحصل بين مزدوجتي الماء:



خاصية

في الماء الخالص:



• الجداء الأيوني للماء

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجداء الأيوني

تعريف



• يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية.

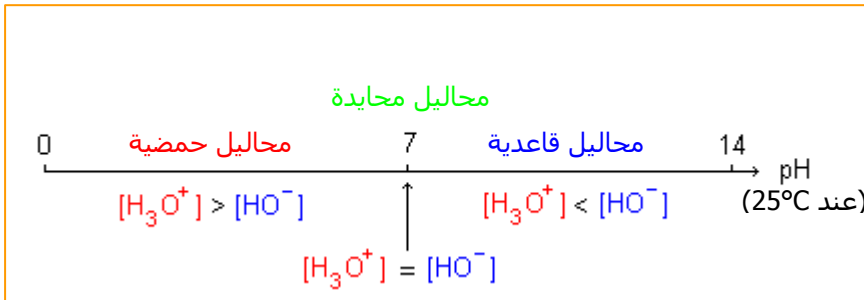
• K_e ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة، عند درجة الحرارة $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$

• يميز التوازن الأيوني للماء أيضا بالعدد: $pK_e = -\log K_e$

و عند درجة الحرارة $25^\circ C$: $pK_e = 14$



• سلم ال pH



II. ثابتة الحمضية

ثابتة الحمضية لمزدوجة A/B هي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل حمض هذه المزدوجة مع الماء:



$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

و تعبيرها هو:

تعريف

$$pK_A = -\log K_A$$

أيضا تميز مزدوجة A/B بالثابتة:

K_A و pK_A عدنان بدون وحدة.

• أمثلة:

K_A	pK_A	المزدوجة
1,0	0,0	H_3O^+ / H_2O
$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0	H_2O / HO^-
$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,8	CH_3COOH / CH_3COO^-

• تعبير pH محلول مائي لمزدوجة A/B:

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

من تعبير ثابتة الحمضية تستنتج العلاقة التالية:

III. ثابتة التوازن لتفاعل حمض - قاعدة

نعتبر التفاعل بين حمض مزدوجة A_1/B_1 و قاعدة مزدوجة A_2/B_2 . يؤدي هذا التفاعل إلى توازن



معادلته:

$$K = \frac{[B_1]_{eq} \cdot [A_2]_{eq}}{[A_1]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}}$$

ثابتة هذا التوازن هي:

و باعتبار ثابتتي الحمضية الموافقتين للمزدوجتين:

$$K_{A_2} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}}{[A_2]_{eq}} \quad \text{و} \quad K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_1]_{eq}}{[A_1]_{eq}}$$

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

يستنتج التعبير التالي:

• **مثال:**

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي.



المزدوجتان المتدخلتان هما: $\text{pK}_{A1} = 4,8$: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

و $\text{pK}_{A2} = 14,0$: $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} \quad \text{ثابتة التوازن هي:}$$

$$K = 10^{\text{pK}_{A2} - \text{pK}_{A1}} = 10^{14,0 - 4,8} = 1,7 \cdot 10^9 \quad \text{و قيمتها هي:}$$

يلاحظ أن $K > 1,0 \cdot 10^4$: يمكن اعتبار التفاعل كلياً في المنحى المباشر.

IV. قوة حمض أو قاعدة في محلول مائي

قوة حمض (أو قاعدة) هي مدى قابليته (ها) لفقدان (اكتساب) بروتون. يمكن تمييز قوة حمض أو قاعدة باستعمال نسبة التقدم النهائي أو pH أو ثابتة الحمضية.

• **مقارنة قوة حمضين**

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c} \quad \text{نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض مع الماء هي:}$$

قياس pH المحلول و معرفة تركيزه c يمكنان من تحديد نسبة التقدم النهائي.

عند نفس التركيز يكون حمض A_1 أقوى من حمض A_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$.

خاصية 1

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة الحمض الأقوى هو الذي له أكبر ثابتة حمضية أي أصغر ثابتة pK_A .

خاصية 2

• **مقارنة قوة قاعدتين**

$$\tau = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c} = \frac{K_e}{c \cdot 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_e}}{c} \quad \text{نسبة التقدم النهائي لتفاعل قاعدة مع الماء هي:}$$

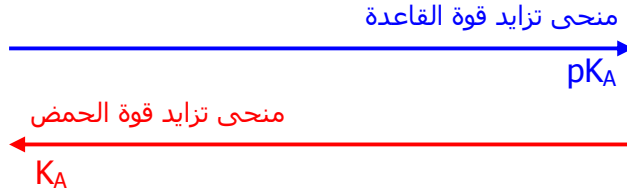
عند نفس التركيز تكون قاعدة B_1 أقوى من قاعدة B_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي
 $pH_1 > pH_2$.

خاصية 3

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة القاعدة الأقوى هي التي لها أصغر ثابتة
 حمضية أي أكبر ثابتة pK_A .

خاصية 4

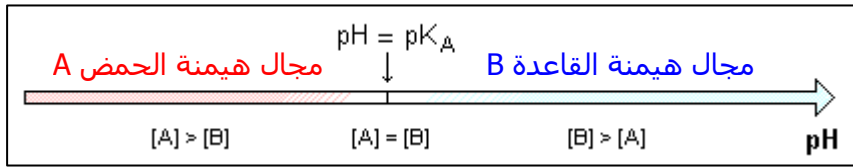
كلما ازدادت قوة حمض كلما تناقصت قوة القاعدة المرافقة:



V. مجالات الهيمنة و مخطط التوزيع لحمض و القاعدة المرافقة

• مجالات الهيمنة

تحدد العلاقة $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = pH - pK_A$ ثلاثة مجالات و ذلك حسب pH المحلول:



• مخطط التوزيع

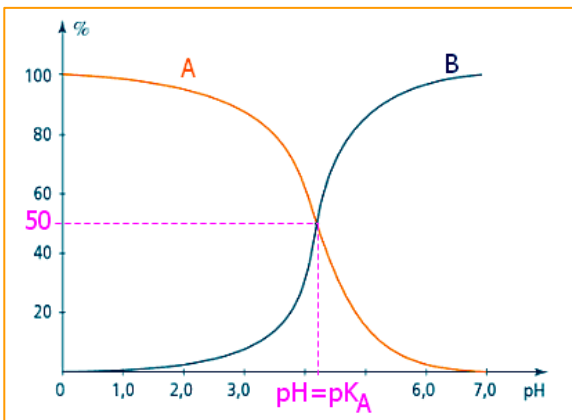
يمثل هذا المخطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض و القاعدة المرافقة بدلالة pH المحلول.

- النسبة المئوية لتركيز الحمض:

$$\%(A) = \frac{[A]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$$

- النسبة المئوية لتركيز القاعدة:

$$\%(B) = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$$



عند نقطة تقاطع المنحنيين: $\%(A) = \%(B) = 50\%$

أي: $[A]_{eq} = [B]_{eq}$

أي: $pH = pK_A$

VI. الكواشف الملونة

الكاشف الملون هو مزدوجة حمض- قاعدة رمزها العام HIn / In^- تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي HIn و القاعدي In^- .
معادلة التوازن الكيميائي للنوعين الحمضي و القاعدي هي:



تعريف

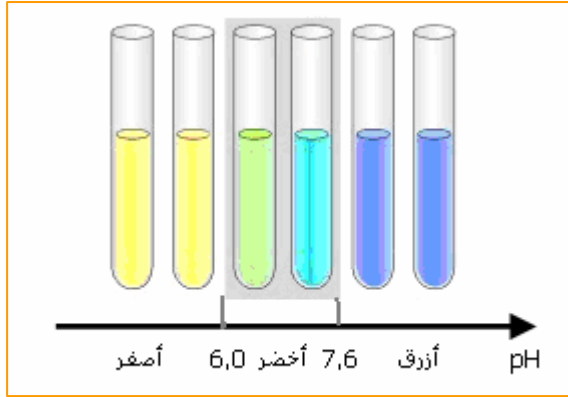
• مجال الانعطاف لكاشف ملون

هو مجال ال pH حيث يتغير لون الكاشف الملون تدريجيا من لون الشكل الحمضي HIn إلى لون الشكل القاعدي In^- .

تعريف

مجال الانعطاف لأزرق البروموثيمول:

• مثال:

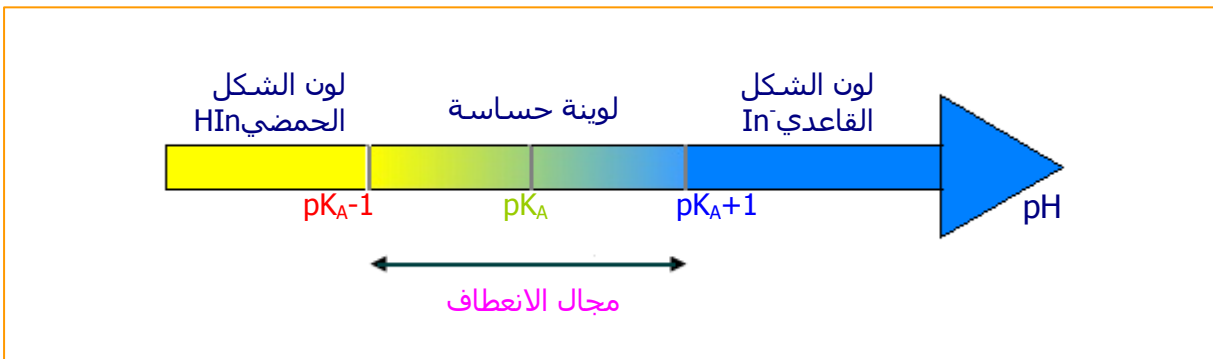


• تحديد مجال الانعطاف نظريا

يتعلق اللون الذي يأخذه كاشف ملون في محلول مائي ب pH المحلول حسب العلاقة التالية:

$$\log \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} = \text{pH} - \text{pK}_A$$

يقبول أن أحد الشكلين يفرض لونه إذا كان تركيزه يساوي على الأقل عشر مرات تركيز النوع الآخر و بتطبيق العلاقة أعلاه يستنتج مجال الانعطاف النظري الممثل في المخطط التالي:

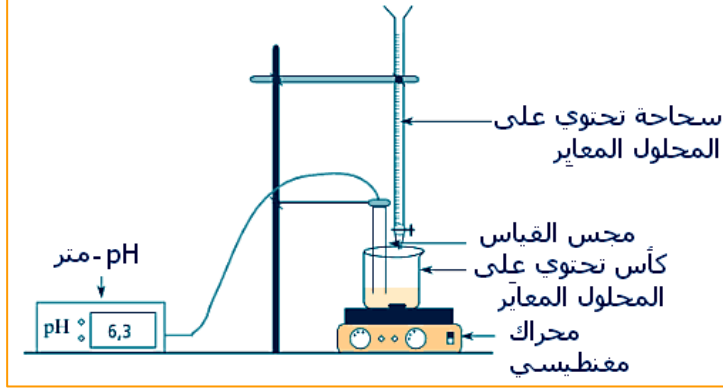


VII. المعايرة الحمضية - القاعدية

تعريف
معايرة حمض أو قاعدة هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول عن طريق إجراء تفاعل حمض- قاعدة يسمى تفاعل المعايرة والذي ينبغي أن يكون كليا و سريعا.

يعاير حمض بقاعدة و تعاير قاعدة بحمض.

• التركيب التجريبي



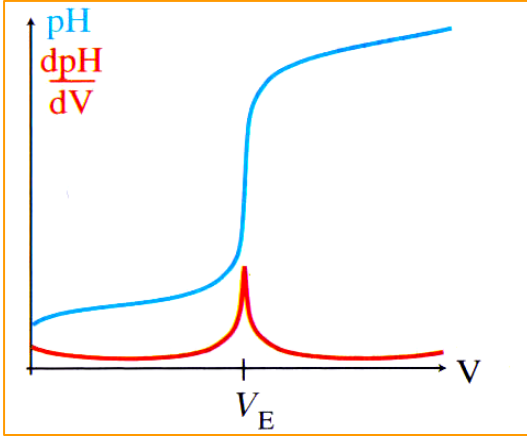
• التكافؤ الحمضي - القاعدي

تعريف
يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة.

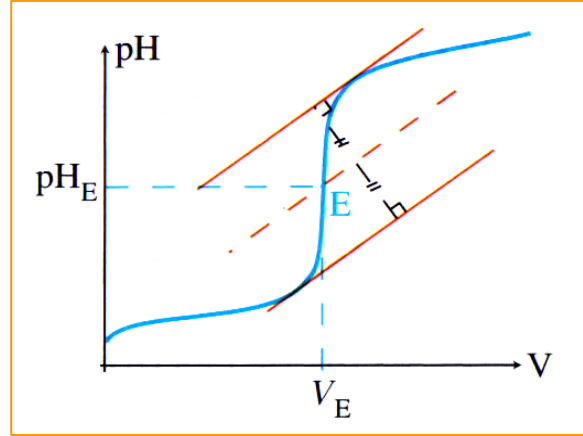
$$c_A V_A = c_B V_B$$

في حالة معاملات تناسبية متساوية علاقة التكافؤ هي:

تحدد نقطة التكافؤ بطريقتين:



طريقة الدالة المشتقة لتحديد حجم التكافؤ V_E



طريقة المماسات لتحديد نقطة التكافؤ E

استعمال كاشف ملون

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل ال pH - متر.
تسمى هذه الطريقة المعايرة الملوانية.

الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمضية-قاعدية هو الذي مجال انعطافه يضم
pH نقطة التكافؤ.

قاعدة

تضاف قطرات من الكاشف الملون المناسب قبل بدء المعايرة إلى الكأس، ثم يسكب المحلول
المعاير تدريجياً حتى يتغير لون الكاشف: انعطافه يدل على حصول التكافؤ.
و يقرأ حجم التكافؤ على السحاحة المدرجة.

تمارين

تمرين 1

أعطى قياس pH محلول مائي لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ النتيجة التالية:
pH = 3,7 عند 25°C .

- 1- أحسب التركيز المولي للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول باستثناء الماء.
- 2- أحسب ثابتة الحمضية و الثابتة pK_A للحمض المدروس.
نعطي: $K_e = 10^{-14}$ عند 25°C .

تمرين 2

رتب في المنحنى التصاعدي قيم pH المحاليل التالية التي لها نفس التركيز المولي:
- محلول S_1 لكلورور الأمونيوم،
- محلول S_2 لحمض الكلوريدريك،
- محلول S_3 لحمض ثنائي كلورو إيثانويك.
معطيات: تفاعل HCl مع الماء كلي.

$$\text{pK}_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,3 \quad ; \quad \text{pK}_A(\text{Cl}_2\text{CHCOOH} / \text{Cl}_2\text{CHCOO}^-) = 1,3$$

تمرين 3

حدد النوع الأغلب و النوع الأقل بالنسبة لكل من المزدوجات حمض- قاعدة التالية في الشروط المذكورة:
1- المزدوجة $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_A = 4,8$) عند $\text{pH} = 7$ ،
2- المزدوجة $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$ ($\text{pK}_A = 10$) عندما يكون $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ،
3- المزدوجة $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ ($K_A = 5 \cdot 10^{-4}$) عند $\text{pH} = 4$.

تمرين 4

يمزج محلول مائي لكلورور الأمونيوم مع محلول مائي لإيثانوات الصوديوم.
1- أكتب معادلة التفاعل بين المحلولين.
2- أحسب ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة هذا التفاعل.

معطيات: $pK_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ و $pK_{A1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,3$

تمرين 5

يعطي الجدول التالي نتائج قياس الـ pH خلال معايرة حجم $V_A = 20 \text{ ml}$ من محلول مائي لحمض HA بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$:

$V_B(\text{ml})$	0	2	4	8	12	14	16	18	20
pH	3,2	4	4,2	4,6	5,2	6,0	10,5	11,9	12,5

1- مثل المبيان $\text{pH} = f(V_B)$.

2- حدد الحجم اللازم لحصول التكافؤ ثم استنتج التركيز المولي للحمض.

3- من بين الكواشف الملونة التالية أيهم يمكن استعماله في هذه المعايرة؟ علل جوابك.

• أزرق البروموفينول: أصفر عند $\text{pH} < 3$ و أزرق عند $\text{pH} > 4,6$ ،

• أحمر الفينول: $\text{pK}_A = 7,2$ ،

• الفينول فتالين: عديم اللون عند $\text{pH} < 8$ و أرجواني عند $\text{pH} > 9$.