

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي

Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

I - الجداء الأيوني للماء.

1 - التحليل البروتوني الذاتي للماء



الماء **أمفوليت** إذ ينتمي إلى المزدوجتين: $H_2O_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_3O_{aq}^+ + HO_{aq}^-$

التحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل حمض - قاعدة بين جزيئات الماء معادلته:

بما أن pH الماء الخلص عند $25^\circ C$ هو 7 فـ $pH = 7$ فإن الماء الخلص محيد كهربائياً:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

2 - الجداء الأيوني للماء.

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء، الجداء الأيوني للماء الذي نرمز له بـ K_e .

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$$

بالنسبة للماء الخلص عند $25^\circ C$:

$$pK_e = -\log K_e$$

تترافق قيمة K_e ، بتزايد درجة الحرارة، عكس الثابتة pK_e التي تتراقص بتزايد درجة الحرارة.

3 - المحاليل المحيدة والحمضية والقاعدية .

✓ يكون محلول محيداً إذا كان : $[H_3O^+] = [HO^-]$

$pH = \frac{1}{2} pK_e$ في هذه الحالة يصبح الجداء الأيوني للماء: $-\log K_e = -2 \log [H_3O^+]_{eq}$ أي أن: $K_e = [H_3O^+]_{eq}^2$ أو:

✓ يكون محلول حمضيأ إذا كان: $[H_3O^+]_{eq} > [HO^-]_{eq}$

يضرب طرفي المتساوية في $[H_3O^+]_{eq} > [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$ فنحصل على: $[H_3O^+]_{eq}^2 > K_e$ أو:

$$pH < \frac{1}{2} pK_e \iff \begin{cases} [H_3O^+]_{eq}^2 > K_e \\ \log [H_3O^+]_{eq}^2 > \log K_e \\ -\log [H_3O^+]_{eq}^2 < -\log K_e \end{cases}$$

✓ يكون محلول قاعديأ إذا كان: $[H_3O^+]_{eq} < [HO^-]_{eq}$ أي:

II - ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض.

1 - تعريف

نعبر عن تفاعل حمض المزدوجة $HA_{aq} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^- + H_3O_{aq}^+$ مع الماء بالمعادلة: HA/A^-

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة هذا التفاعل ثابتة الحمضية لمزدوجة HA/A^- ورمزها K_A حيث:

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

نعرف كذلك ثابتة pK_A للمزدوجة HA/A^- بالعلاقة: $pK_A = -\log K_A$ أي:

2 - العلاقة بين pH و pK_A المزدوجة

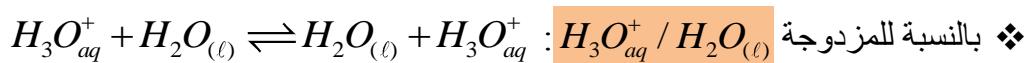
$$\log K_A = \log [H_3O^+]_{eq} + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

لدينا: $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$ نطبق اللوغاريتم العشري على طرفي المتساوية:

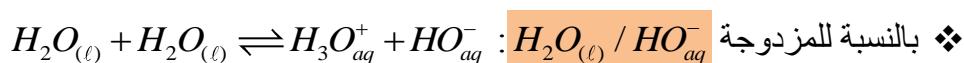
$$pK_A = pH - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad \text{ومنه: } -\log K_A = -\log [H_3O^+]_{eq} - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

3 - ثابتت الحمضية لمزدوجتي الماء.



$$pK_{A_1} = 0 \quad \text{أي} \quad K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = 1$$



$$25^\circ C \quad pK_{A_2} = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq} = K_e$$

III - قوة حمض وقوه قاعدة.

1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي.

نشاط تجاريبي: تغيرات نسبة التقدم النهائي بدلالة pH و K_A في محلول حمضي.

نعتبر محلولين (S_1) و (S_2) لهما نفس التركيز $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ، عند $25^\circ C$.

(S_1) : محلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) $pH_1 = 3,4 \quad pK_{A_1} = 4,75 \quad K_{A_1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

(S_2) : محلول حمض الميثانويك (HCOOH) $pH_2 = 2,9 \quad pK_{A_2} = 3,75 \quad K_{A_2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ استثمار.

1 - اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند إذابة الحمض في الماء.

2 - اعط تعبير نسبة التقدم النهائي τ لهذين التفاعلين بدلالة pH والتركيز C . ثم احسبها.

3 - كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها نفس التركيز؟

4 - ما تأثير قيمة ثابتة الحمضية K_A على نسبة التقدم النهائي τ ؟

5 - اكتب تعبير K_A بدلالة τ في حالة محلول حمضي.

- 1

- 2

3 - ندون النتائج في الجدول

pK_A	K_A	τ	pH	الحمض
				حمض الإيثانويك
				حمض الميثانويك

يكون حمض A_1H أقوى من حمض A_2H إذا كانت بالنسبة لنفس التركيز، نسبة التقدم النهائي τ أكبر أي $\tau_1 > \tau_2$. يكون تفكك الحمض في هذه الحالة أكثر.

5 - جدول التقدم لتطور كميات المادة خلال تفاعل الحمض AH مع الماء:

المعادلة الكيميائية			
كميات المادة بالمحلول	تقدير التفاعل	حالة المجموعة	الحالة البدئية
			الحالة النهائية

بالنسبة لنفس التركيز، يكون حمض أقوى (τ كبيرة) إذا:

+ كان pH محلول ضعيفاً؛

+ كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة كبيرة أي الثابتة pK_A صغيرة.

2 - مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي.

نشاط تجاريبي: تغيرات نسبة التقدم النهائي بدلالة pH و K_A في محلول قاعدي.

نعتبر محلولين (S_1) و (S_2) لهما نفس التركيز $(S_2) < (S_1)$ ، $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، عند 25°C .

(S_1) : محلول الأمونياك (NH_3) $pH_1 = 10,6$ $pK_{A_1} = 9,2$ $K_{A_1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$

(S_2) : محلول مثيل أمين (CH_3NH_2) $pH_2 = 11,4$ $pK_{A_2} = 11,4$ $K_{A_2} = 2 \cdot 10^{-11}$

استئناف:

1 - اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند إذابة القاعدة B في الماء.

2 - أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز C للمذاب المأ喙وذ.

3 - كيف تتغير نسبة التقدم τ بدلالة pH محاليل قاعدية لها نفس التركيز؟

4 - حدد في هذه الحالة، كيف تتغير τ بدلالة K_A .

5 - اكتب تعبير K_A بدلالة τ في حالة محلول قاعدي.

3 - ندون النتائج في الجدول

pK _A	K _A	τ	pH	القاعدة
				الأمونياك
				مثيل أمين

- 4

تكون قاعدة B_1 أقوى من قاعدة B_2 ، إذا كانت بالنسبة لنفس التركيز، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر $\tau_1 > \tau_2$.

5 - جدول التقدم لتطور كميات المادة خلال تفاعل القاعدة B مع الماء:

$B_{aq} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH_{aq}^+ + HO_{aq}^-$	المعادلة الكيميائية
كميات المادة بالملوول	حالة المجموعة
	الحالـة الـبـيـئـيـة
	الحالـة الـنـهـائـيـة

IV - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمضي - قاعدي.

نعتبر التفاعل بين حمض المزدوجة A_1H / A_1^- وقاعدة المزدوجة A_2H / A_2^- .

تكتب معادلة هذا التفاعل كالتالي:

$$(1) K = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} \cdot [A_2^-]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}}$$

عند التوازن:

$$K = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} \cdot [A_2^-]_{eq}}$$

أي:

$$K = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_1H]_{eq}} \times \frac{[A_2H]_{eq}}{[A_2^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$$

$$K_{A_1} = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_1H]_{eq}}$$

نضع:

$$K_{A_2} = \frac{[A_2^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_2H]_{eq}}$$

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

نستنتج أن العلاقة (1) هي :

تطبيقات:

ينتمي حمض الميثانويك للمزدوجة $HCO_2H_{aq} / HCO_2^-_{2aq}$ ثابتتها الحمضية، عند $25^\circ C$ ، $K_{A_1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$. وينتمي أيون بنزوات للمزدوجة $C_6H_5CO_2H_{aq} / C_6H_5CO_2^-_{2aq}$ ثابتتها الحمضية $K_{A_2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$.

- 1 - اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع أيونات بنزوات.
- 2 - احسب ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل الحاصل.

V - مخططات هيمنة وتوزيع الأنواع الحمضية والقاعدية في محلول.

1 - مخطط هيمنة النوعين المترافقين لمزدوجة قاعدة/حمض.

تحقق العلاقة التالية بالنسبة لمزدوجة قاعدة/حمض AH_{aq} / A^-_{aq} في محلول مائي:

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1 \text{ ، يكون } \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0 \text{ ، أي } pH = pK_A$$

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1 \text{ ، يكون } \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 0 \text{ ، أي } pH > pK_A$$

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1 \text{ ، يكون } \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 0 \text{ ، أي } pH < pK_A$$

❖ إذا كان $pH = pK_A$ ، يكون للحمض وقاعدته المرافقة، نفس التركيز:

$[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$ ، تهيمن القاعدة:

$[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$ ، يهيمن الحمض:

2 - مخطط توزيع النوعين المترافقين لمزدوجة قاعدة/حمض.

يمكن حساب النسبة المئوية لكل من الشكلين الحمضي والقاعدي للمزدوجة AH_{aq} / A^-_{aq} في محلول باستعمال العلاقة:

$$\% A^- = \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} + [A^-]_{eq}} \quad \text{و} \quad \% AH = \frac{[AH]_{eq}}{[AH]_{eq} + [A^-]_{eq}}$$

نسمي مخطط توزيع الحمض والقاعدة المرافقة لمزدوجة AH_{aq} / A^-_{aq} ، المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكليين الحمضي والقاعدي للمزدوجة بدالة pH .

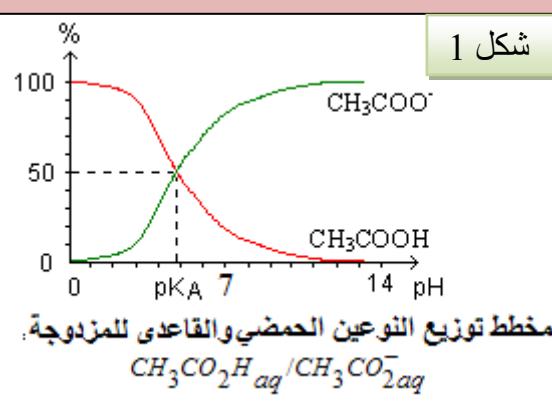
عند تقاطع منحني مخطط التوزيع، تكون $\% AH = \% A^- = 50\%$ أي $pH = pK_A$ وبالتالي $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$

مثال: مخطط توزيع المزدوجة $CH_3CO_2H_{aq} / CH_3CO_2^-_{2aq}$

عند تقاطع منحني مخطط التوزيع تكون: $\% CH_3CO_2H_{aq} = 50\%$

$$[CH_3CO_2H]_{eq} = [CH_3CO_2^-]_{eq} \text{ أي: } \% CH_3CO_2^-_{2aq} = 50\%$$

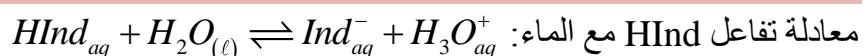
وبالتالي: $pH = pK_A$



3 - حالة الكواشف الملونة.

تعريف

الكافش الملون حمضي - قاعدي هو مزدوجة قاعدة/حمض نرمز لها، بصفة عامة، $HInd_{aq}^- / Ind_{aq}$. وتنتمي باختلاف لوني الشكلين الحمضي والقاعدي في محلول مائي.



$$pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

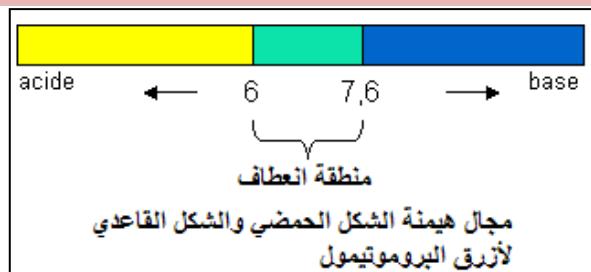
✓ يأخذ الكافش لون شكله الحمضي $HInd$ إذا كانت $10 > \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < \frac{1}{10}$ أي:

$$pH < pK_A + 1 \quad \text{أي أن: } pH - pK_A < -1 \quad \log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < -1 \iff$$

✓ يأخذ الكافش لون شكله القاعدي Ind^- في محلول إذا كانت: $10 < \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < 1$ أي أن:

$$pH > pK_A + 1 \quad \text{إذن: } pH - pK_A > 1$$

في منطقة انعطاف الكافش $(pK_{A_{ind}} - 1 \leq pH \leq pK_{A_{ind}} + 1)$ ؛ يأخذ محلول لوينة وسيطة تسمى اللوينة الحساسة للكافش.



شكل 2

VII - المعايرة الحمضية - القاعدية.

1 - تعريف.

معايرة حمض في محلول هي تحديد تركيزه، وذلك يجعله يتفاعل مع قاعدة تركيزها معروفة. يدعى الحمض المعاير وتدعى القاعدة المعاير.

في حالة معايرة قاعدة بحمض تدعى القاعدة المعاير ويدعى الحمض المعاير.

يحدث أثناء المعايرة حمض - قاعدة **تفاعل سريع وكلٍ**.

2 - التكافؤ.

يتتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض - قاعدة، عند اختفاء المتفاعلين (المعاير والمعايير) حسب النسب stoichiometric الموافقة لمعادلة تفاعل المعايرة.

3 - معايرة حمض بقاعدة.

نشاط تجاري: معايرة حمض الإيثانويك (CH_3COOH) بمحلول

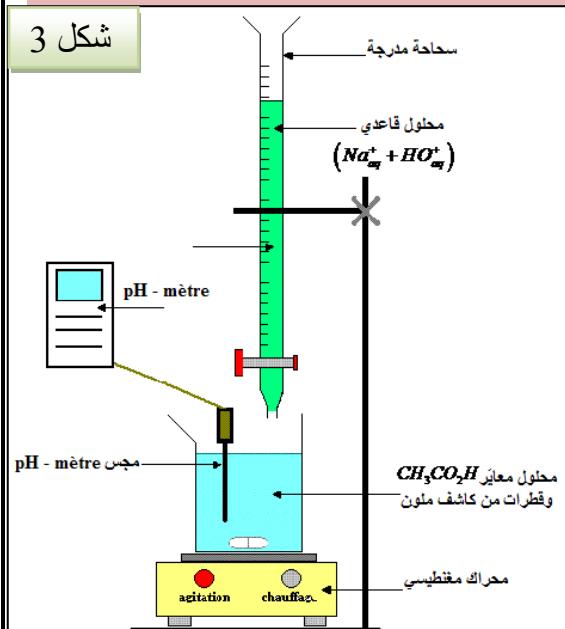
هيدروكسيد الصوديوم $(Na_{aq}^+ + HO_{aq}^+)$

نضع في كأس حجما $V_A = 15\text{mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه C_A ، ونصب تدريجيا بواسطة صنبور السحاحة (burette) محلولا مائيا

لهيدروكسيد الصوديوم $(Na_{aq}^+ + HO_{aq}^+)$ تركيزه V_B حجمه $C_B = 2.10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

نقيس pH محلول عند كل إضافة بواسطة جهاز $pH - mètre$.

شكل 3



	V_B (mL)
	pH

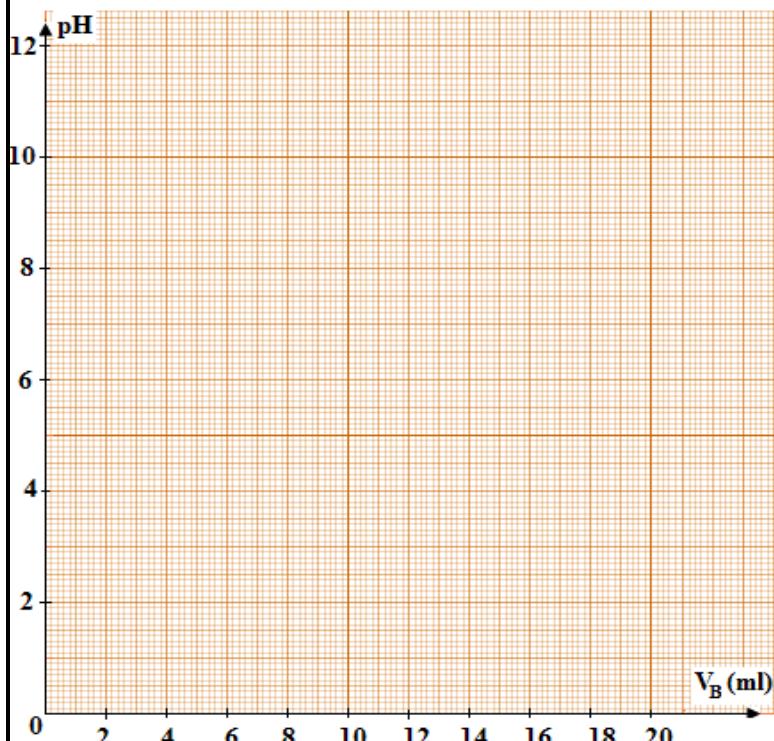
استئمار:

- 1 - اكتب معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و محلول هيدروكسيد الصوديوم. ما نوع هذا التفاعل؟
- 2 - عرف التكافؤ. احسب V_{BE} حجم محلول القاعدي اللازم إضافته للحصول على التكافؤ.
- 3 - خط المنحنى ($pH = f(V_B)$ باستعمال سلم مناسب.

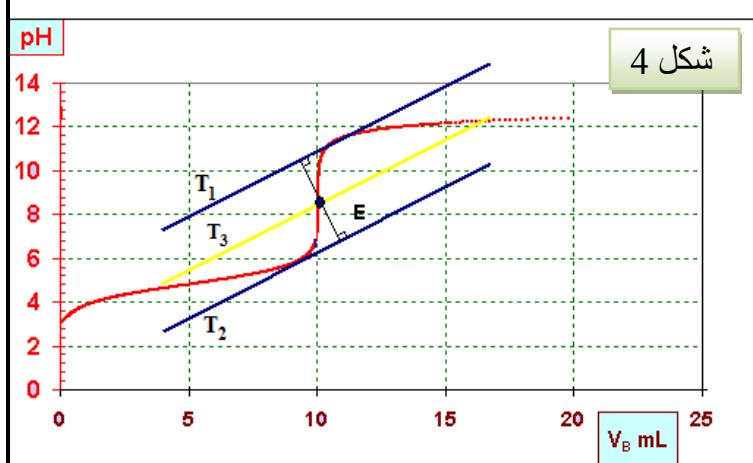
- 1

- 2

المعادلة الكيميائية			
كميات المادة بالمحلول		حالة المجموعة	تقدير التفاعل
		الحالة البدئية	
		الحالة التكافؤ	



شكل 4

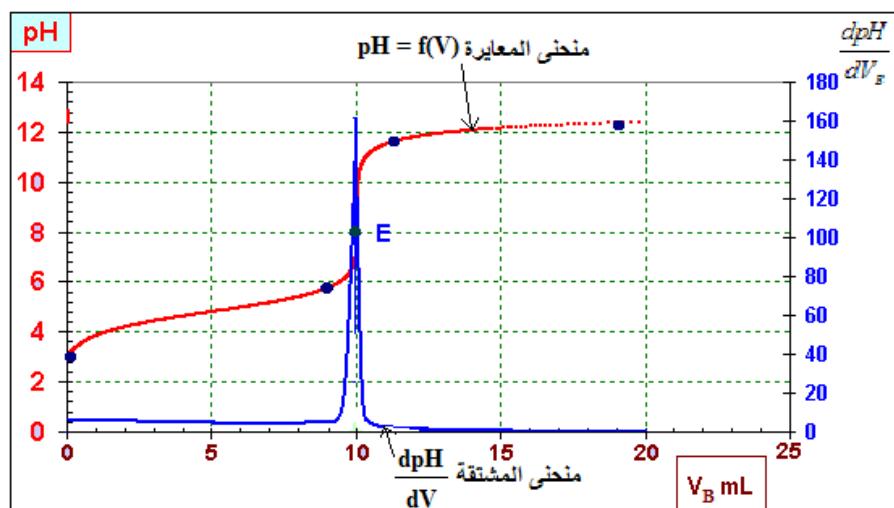
3 - تحديد نقطة التكافؤ.أ - طريقة المماسات

نرسم مستقيمين T_1 و T_2 متوازيين ومماسين للمنحنى . $pH = f(V_B)$

ثم نخط المستقيم T_3 الموازي للمستقيمين T_1 و T_2 والمار من منتصف القطعة الفاصلة بين المستقيمين T_1 و T_2 . نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطع المستقيم T_3 مع المنحنى . $pH = f(V_B)$

مبيانياً: احداثيات نقطة التكافؤ:

$$E \left\{ \begin{array}{l} pH_E = \\ V_{BE} = \end{array} \right.$$



منطقة الانعطف	pK _A	الكافش الملون
4,4-3,1	3,6	الهيليانتين
6,2-4,2	5,0	أحمر المثيل
7,0-6,0	6,4	أصفر الترازين
7,6-6,0	7,2	أزرق البروموتيمول
8,8-7,2	8,0	أحمر الكريزول
10-8,1	9,5	فينول فتاليبين

شكل 5

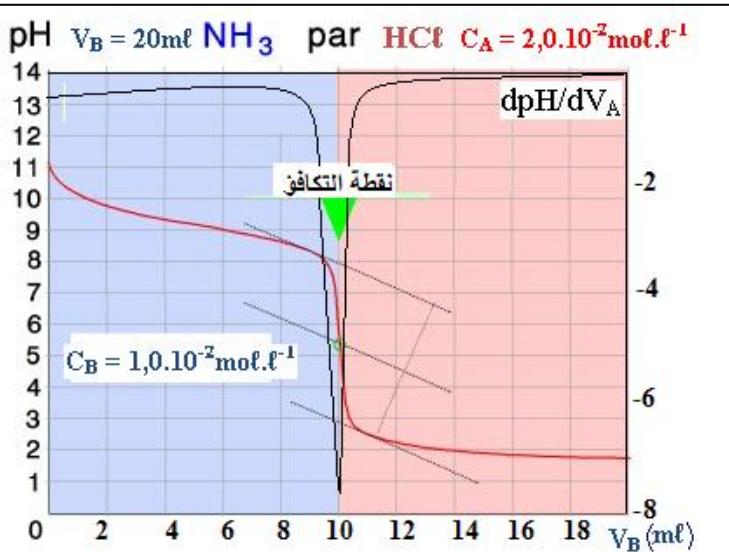
في المعايرة الملوانية، يمكن تتبع معايرة حمضية قاعدية تجريبيا من خلال تطور لون كافش ملون حمضي قاعدي. الكافش الملون الملائم لمعايرة حمضية قاعدية هو الذي تتنمي قيمة pH الخليط عند التكافؤ pH_E إلى منطقة انعطافه. بالنسبة للنشاط التجريبي: $pH_E = \dots$ نستعمله هو:

3 - معايرة قاعدة بحمض

- مثال: معايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريدريك ($H_3O_{aq}^+ + Cl^-_{aq}$). ✓ نمألا الساحة بحمض الكلوريدريك ($H_3O_{aq}^+ + Cl^-_{aq}$)، ونضع حجما $V_B = 20\text{mL}$ من محلول الأمونياك في كأس.

✓ نتبع نفس الخطوات السابقة لإتمام المعايرة.

استئمار:



شكل 6

ب - طريقة الدالة المشتقة

لتحديد نقطة التكافؤ، يمكن أيضا، بواسطة مجدول (tableau)، خط المنحنى

$$pH = f(V_B) \quad g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$$

بالنسبة للحجم المضاف V_B .

يمثل حجم التكافؤ V_E أقصى نقطة

$$g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$$

مبيانيا: $V_E = \dots$

ج - استعمال كافش ملون.

في المعايرة الملوانية، يمكن تتبع معايرة حمضية قاعدية تجريبيا من خلال تطور لون كافش ملون حمضي قاعدي.

الكافش الملون الملائم لمعايرة حمضية قاعدية هو الذي تتنمي قيمة pH الخليط عند التكافؤ pH_E إلى منطقة انعطافه.

بالنسبة للنشاط التجريبي: $pH_E = \dots$ نستعمله هو:

4 - حل المحنن

1 - اكتب معادلة التفاعل بين حمض الكلوريدريك ومحلول الأمونياك.

2 - احسب الحجم النظري اللازم إضافته من الحمض للحصول على التكافؤ ($V_{E,th}$).

3 - حل المحننين $g(V_A) = \frac{dpH}{dV_A}$ و $pH = f(V_A)$

4 - حدد نقطة التكافؤ E مبيانيا وحجم التكافؤ المحصل عليه تجريبيا ($V_{E,exp}$). استنتج

- 1

- 2

$g(V_A) = \frac{dpH}{dV_A}$ بالنسبة لمعاييرة قاعدة بحمض، يمثل حجم التكافؤ VE أقصى ادنى نقطة في المنحنى البمثلى للدالة المشتقه

3 - مميزات تفاعل المعايرة.

من مميزات تفاعل المعايرة:

- ✓ تفاعل كلي: يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل.
- ✓ تفاعل سريع: يتوقف تطور التفاعل بعد مدة زمنية قصيرة من بداية حدوثه.
- ✓ تفاعل انتقائي: يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير.

VII - نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية. (SM et PC)

نعتبر تفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية السابق لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا .



جدول تطور التحول:

$CH_3COOH_{aq} + HO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O_{(\ell)}$				المعادلة الكيميائية	
كميات المادة بالمحلول				الحالات البدئية	حالات المجموعة
$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	0	كبيرة	$X = 0$	
$C_A \cdot V_A - X_f$	$C_B \cdot V_B - X_f$	$X_f = X_E$	كبيرة	X_f	الحالة النهائية

لتكن V_B حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف ($V_B < V_{BE}$). في هذه الحالة المتفاعل المحدد هو المتفاعل المعاير، أي أيونات الهيدروكسيد HO^- ، وبالتالي فالتقدم الأقصى هو

$$(1) \quad X_{max} = C_B \cdot V_B$$

يمكن قياس pH الخليط التفاعلي من تحديد التركيز $[HO^-]_f$ واستنتاج كمية المادة ($n_f(HO^-)$:

$$[HO^-]_f = \frac{C_B V_B - X_f}{V_A + V_B} \quad \text{و} \quad K_e = [HO^-] \cdot [H_3O^+] \quad \text{و} \quad pH = -\log[H_3O^+]$$

$$\tau = \frac{C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(pH - pK_e)}}{C_B V_B} \quad (2) \quad X_f = C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(pH - pK_e)}$$

ومنه: من (1) و(2) نستنتج تعريف نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة:

9	6	4	$V_B(m\ell)$
			pH
			τ

باستغلال نتائج النشاط السابق أتم ملأ الجدول:

قارب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية القيمة 1 بعد كل إضافة حجم V من محلول المعاير. التحول المقرر بتفاعل الحمضية - القاعدية تحول كلي.