

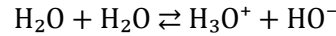
التحولات المقرونة بتفاعل حمض- قاعدة

1 - الجداء الأيوني للماء :

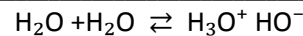
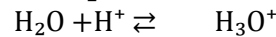
1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء :

لجزئية الماء خاصية أمفوليت فهي حمض المزدوجة H_2O / HO^- وقاعدة المزدوجة H_3O^+ / H_2O .
تعريف:

التحلل البروتوني للماء هو تفاعل حمض-قاعدة يحدث بين جزيئات الماء يؤدي الى توازن كيميائي معادلته :



معادلة التحلل البروتوني للماء هي المعادلة الحاصلة لانتقال البروتوني بين مزدوجتي الماء :



2 - الجداء الأيوني للماء :

تعريف :

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجداء الأيوني للماء تعبيرها : $Ke = [H_3O^+]_{\text{eq}} [HO^-]_{\text{eq}}$

✓ يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية (وفي الماء الخالص).

✓ Ke ثابتة لا تتعلق الا بدرجة الحرارة ، عند $25^\circ C$: $Ke = 10^{-14}$.

✓ تعرف الثابتة PKe بالعلاقة :

$$PKe = -\log Ke$$

عند $25^\circ C$ $Ke = 10^{-14}$ و $PKe = 14$.

3 - سلم PH :

1-3- تذكير :

يعرف PH محلول مائي بالعلاقة : $PH = -\log[H_3O^+]$

بما أن $Ke = [H_3O^+][HO^-]$ فان $[H_3O^+] = \frac{Ke}{[HO^-]}$ اذن : $PH = -\log \frac{Ke}{[HO^-]}$

نستنتج : $PH = PKe + \log[HO^-]$

2-3- سلم PH :

➤ يكون المحلول حمضيا اذا كان : $[H_3O^+] > [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2 > [H_3O^+][HO^-]$$

$$-\log[H_3O^+]^2 < -\log Ke$$

$$2PH < PKe$$

$$PH < \frac{1}{2} PKe$$

➤ يكون المحلول قاعديا اذا كان : $[H_3O^+] < [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2 < [H_3O^+][HO^-]$$

$$-\log[H_3O^+]^2 > -\log Ke$$

$$2PH > PKe$$

$$PH > \frac{1}{2} PKe$$

➤ يكون المحلول محايدا اذا كان : $[H_3O^+] = [HO^-]$

$$PH = \frac{1}{2} PKe$$

أي:

عند $25^\circ C$:

محلول حمضي

محلول محايد

محلول قاعدي

$$PH < 7$$

$$PH = 7$$

$$PH > 7$$

$$[H_3O^+] > [HO^-]$$

$$[H_3O^+] = [HO^-]$$

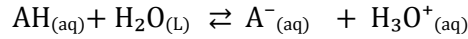
$$[H_3O^+] < [HO^-]$$

II- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض-قاعدة :

1 - تعريف :

ثابتة الحمضية هي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل حمض مع الماء .

نعتبر المزدوجة AH_{aq}/A^{-}_{aq} المعادلة المقرونة بهذه المزدوجة :



ثابتة التوازن نكتب :

$$K_A = \frac{[A^{-}][H_3O^{+}]}{[AH]}$$

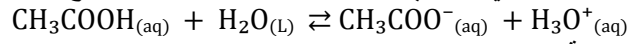
K_A بدون وحدة .

تسمى الثابتة K_A بثابتة الحمضية للمزدوجة AH/A^{-} وهي لا تتعلق الا بدرجة الحرارة فقط .

تعرف PK_A للمزدوجة AH/A^{-} بالعلاقة : $PK_A = -\log K_A$

مثال :

نعتبر التفاعل الحمضي القاعدي لحمض الايثانويك CH_3COOH مع الماء :



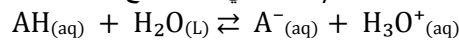
ثابتة الحمضية :

$$K_A = \frac{[CH_3COO^{-}][H_3O^{+}]}{[CH_3COOH]}$$

$$PK_A = -\log(1,58 \cdot 10^{-5}) = 4,80 \quad K_A = 1,58 \cdot 10^{-5} \quad \text{عند } 25^{\circ}C$$

2- العلاقة بين PK_A و PH .

نعتبر المزدوجة AH/A^{-} والتي تتفاعل مع الماء وفق المعادلة :



لدينا :

$$K_A = \frac{[A^{-}][H_3O^{+}]}{[AH]}$$

$$PK_A = -\log K_A = -\log \frac{[A^{-}][H_3O^{+}]}{[AH]}$$

$$= -\log[H_3O^{+}] - \log \frac{[A^{-}]}{[AH]}$$

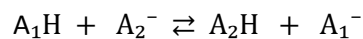
$$PK_A = PH - \log \frac{[A^{-}]}{[AH]}$$

$$PH = PK_A + \log \frac{[A^{-}]}{[AH]} \quad \text{وبالتالي نجد :}$$

$$\left. \begin{array}{l} \log a^n = n \log a \quad \log 1 = 0 \quad \log 10 = 1 \\ \log \frac{a}{b} = \log a - \log b \quad \log a \cdot b = \log a + \log b \\ \log x = y \Leftrightarrow x = 10^y \end{array} \right\} \text{تذكير :}$$

III - ثابتة التوازن لتفاعل حمض قاعدة :

نعتبر التفاعل بين حمض المزدوجة A_1H/A_1^{-} وقاعدة المزدوجة A_2H/A_2^{-} وفق المعادلة :



ثابتة التوازن هي :

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

باعتبار ثابتتي الحمضية الموافقتين للمزدوجتين :

$$K_{A_2} = \frac{[A_2^{-}][H_3O^{+}]}{[A_2H]} \quad \text{و} \quad K_{A_1} = \frac{[A_1^{-}][H_3O^{+}]}{[A_1H]}$$

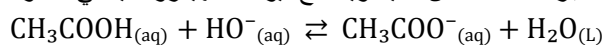
نستنتج من تعبير K

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

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

مثال :

نعتبر تفاعل حمض الايثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي .



المزدوجتان المتدخلتان هما : CH_3COOH/CH_3COO^{-} و H_2O/HO^{-}

$$PK_{A_1} = 4,8$$

$$PK_{A_2} = 14$$

ثابتة التوازن :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][HO^-]} = 10^{PKA_2 - PKA_1} = 10^{14-4,8}$$

$$K = 1,9.10^9$$

يلاحظ أن $K > 10^4$ يمكن اعتبار أن التفاعل كلياً في المنحى المباشر .

IV - قوة الحمض أو القاعدة في محلول مائي :

قوة حمض (أو قاعدة) هي مدى قابليته (ها) لفقدان (أو اكتساب) بروتون .

1 - مقارنة قوة حمضين :

$$\tau = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-PH}}{C}$$

نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض مع الماء هي : $\tau = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-PH}}{C}$

قياس PH المحلول ومعرفة تركيزه C يمكنان من تحديد نسبة التقدم النهائي τ .

خاصية 1:

عند نفس التركيز يكون حمض A_1H أقوى من حمض A_2H إذا كانت : $\tau_1 > \tau_2$ أي $PH_1 < PH_2$.

خاصية 2:

عند نفس التركيز ونفس درجة الحرارة الحمض الأقوى هو الذي له أكبر ثابتة الحمضية أي أصغر ثابتة PK_A .

2 - مقارنة قوة قاعدتين :

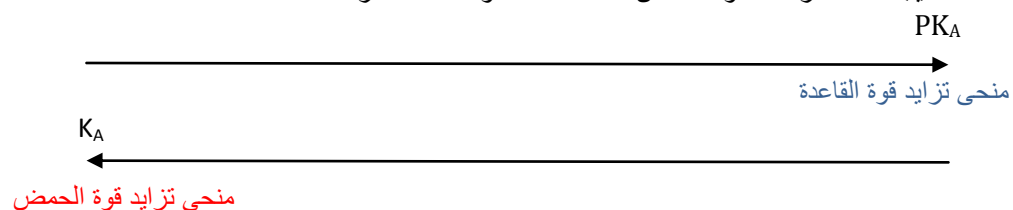
$$\tau = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{Ke}{C[H_3O^+]} = \frac{10^{-PKe}}{C10^{-PH}} = \frac{10^{PH-PKe}}{C}$$

خاصية 1:

عند نفس التركيز تكون قاعدة A_1^- أقوى من قاعدة A_2^- إذا كانت : $\tau_1 > \tau_2$ أي $PH_1 < PH_2$.

خاصية 2:

عند نفس التركيز وعند نفس درجة الحرارة القاعدة الأقوى هي التي لها أصغر ثابتة الحمضية أي أكبر ثابتة PK_A .
نتيجة : كلما ازدادت قوة الحمض كلما تناقصت قوة القاعدة المرافقة .



V - مجالات الهيمنة ومخطط التوزيع لحمض والقاعدة المرافقة :

1 - مجالات الهيمنة :

تحدد العلاقة $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = PH - PKA$ ثلاث مجالات حسب قيمة PH المحلول .

❖ إذا كان $PH = PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]} = 1$ وبالتالي : $[A^-] = [AH]$ للحمض والقاعدة المرافقة نفس التركيز .

❖ إذا كان $PH > PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]} > 1$ وبالتالي : $[A^-] > [AH]$ الصيغة الحمضية هي التي تهيمن .

❖ إذا كان $PH < PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]} < 1$ وبالتالي : $[A^-] < [AH]$ الصيغة القاعدية هي التي تهيمن .

مخطط الهيمنة :



$$[A^-] < [AH]$$

$$[A^-] = [AH]$$

$$[A^-] > [AH]$$

2 - مخطط التوزيع :

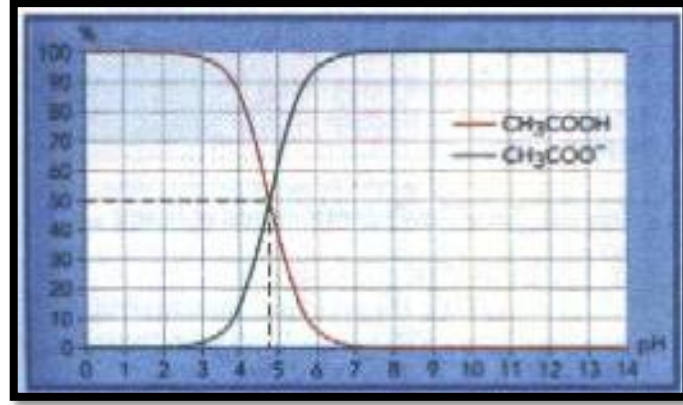
يشكل هذا المخطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض والقاعدة الموافقة بدلالة PH المحلول .

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

$$\%(A^-) = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$$

عند تقاطع المنحنيين : $\%(A^-) = \%(AH) = 50\%$ أي $[AH]_{\text{eq}} = [A^-]_{\text{eq}}$ يكون : $PH = PK_A$

مثال مخطط توزيع النوعين الحمضي والقاعدي للمزدوجة : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



VI - الكواشف الملونة :

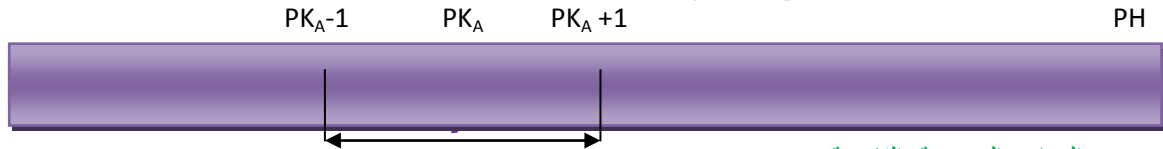
1- تعريف :

الكاشف الملون الحمضي القاعدي هو مزدوجة حمض-قاعدة حيث للشكلين الحمضي والقاعدي HIn والذي نرمز له In^- لونين مختلفين في محلول مائي .

2- منطقة الانعطاف :

- ✓ نعتبر أن المحلول يأخذ لون الشكل القاعدي In^- للكاشف الملون إذا كان $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 10$
- $\text{PH} > \text{PK}_A + 1 \Leftrightarrow \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} > 1$
- ✓ نعتبر أن المحلول يأخذ الشكل الحمضي HIn للكاشف الملون إذا كان $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 10$
- $\text{PH} < \text{PK}_A - 1 \Leftrightarrow \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 1$
- ✓ في المجال $[\text{PK}_A - 1 ; \text{PK}_A + 1]$ الذي يسمى منطقة الانعطاف يأخذ المحلول لونا وسيطيا بين لون الشكل الحمضي والقاعدي يسمى لونية حساسة للكاشف .

مخطط هيمنة الشكل الحمضي والقاعدي لكاشف ملون :



VII - المعايرة الحمضية -القاعدية :

1 - مبدأ المعايرة الحمضية -القاعدية :

تعريف :

المعايرة الحمضية القاعدية هي تعيين تركيز حمض أو قاعدة بالاعتماد على التفاعل حمض قاعدة والذي يسمى تفاعل المعايرة والذي ينبغي أن يكون كليا وسريعا وانتقائيا .

2 - علاقة التكافؤ :

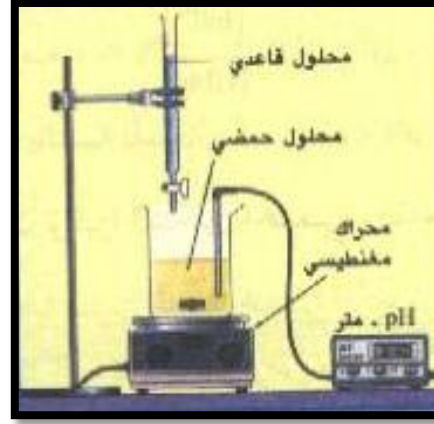
تعريف :

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

في حالة معاملات تناسبية متساوية علاقة التكافؤ تكتب : $C_A V_A = C_B V_B$

3 - المعايرة الحمضية القاعدية باستعمال PH متر :

نضع في كأس المحلول الذي نريد معايرته وفي السحاحة المحلول الذي نريد أن نعاير به . التركيب التجريبي لمعايرة حمضية-قاعدية بقياس PH .



نضيف بالتتابع حجوماً لمحلول القاعدي على المحلول الحمضي ثم نقيس PH الخليط عند كل إضافة .

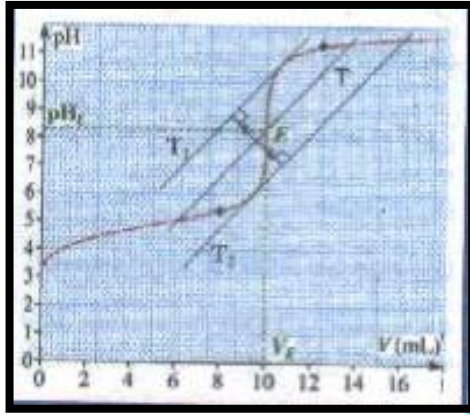
4 - تعيين نقطة التكافؤ :

بالاعتماد على المنحنى $PH=f(V_B)$ يمكن تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسين . انظر الشكل (1) .

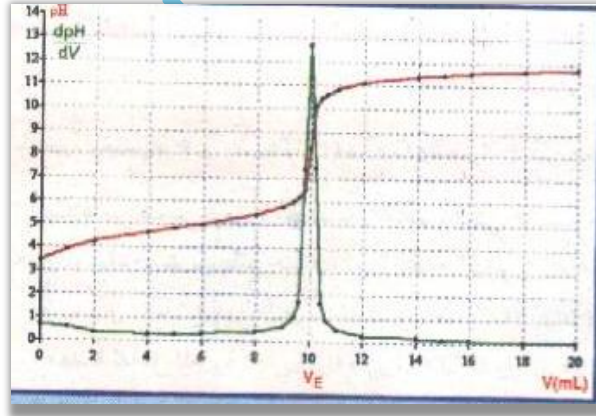
بالاعتماد على المنحنى $\frac{dPH}{dVB}=g(V_B)$ الحجم المضاف V_{BE} للمحلول المعايير (بالكسرة) عند التكافؤ يكون مطراف الدالة

المشتقة $\frac{dPH}{dVB}$ انظر الشكل (2) .

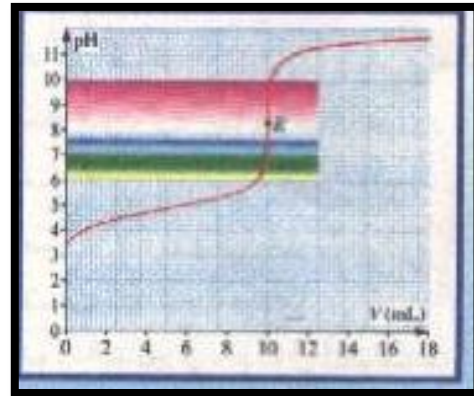
بالاعتماد على الطريقة الملوانية نستعمل كاشفاً ملوناً ملائماً الذي منطقة انعطافه تضم PH التكافؤ . انظر الشكل (3)



الشكل 1



الشكل 2



الشكل 3