

التحولات المقرونة بتفاعل حمض- قاعدة

1- الجداء الأيوني للماء :

1- التحلل البروتوني الذاتي للماء :

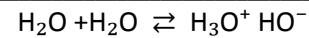
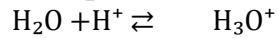
لجزئية الماء خاصية أمفوليت فهي حمض المزدوجة $\text{HO}^- / \text{H}_2\text{O}$ وقاعدة المزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

تعريف:

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



معادلة التحلل البروتوني للماء هي المعادلة الحصيلة لانقال البروتوني بين مزدوجتي الماء:



2- الجداء الأيوني للماء :

تعريف:

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجداء الأيوني للماء تعبرها :

$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية (وفي الماء الحالى).

\checkmark ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة ، عند 25°C : $\text{Ke} = 10^{-14}$.

\checkmark تعرف الثابتة PKe بالعلاقة :

$$\text{PKe} = -\log \text{Ke}$$

عند 25°C $\text{Ke} = 10^{-14}$ و $\text{PKe} = 14$

3- سلم PH :

1-3- تذكير :

يعرف PH محلول مائي بالعلاقة :

$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{فإن} \quad \text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{اذن} : \quad \text{ما أن}$$

$\text{PH} = \text{PKe} + \log [\text{HO}^-]$ نستنتج :

2-3- سلم PH :

يكون محلول حمضي اذا كان :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < -\log \text{Ke}$$

$$2\text{PH} < \text{PKe}$$

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

يكون محلول قاعديا اذا كان :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > -\log \text{Ke}$$

$$2\text{PH} > \text{PKe}$$

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

يكون محلول محيدا اذا كان :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \quad \text{أي:}$$

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

عند 25°C :

محلول حمضي

محلول محيد

محلول قاعدي

$\text{PH} < 7$

$\text{PH} = 7$

$\text{PH} > 7$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$$

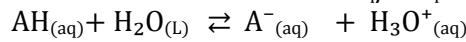
II- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض- قاعدة :

1- تعريف :

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

هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

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



ثابتة التوازن تكتب :

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

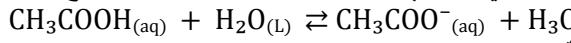
بدون وحدة K_A .

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

تعرف PK_A للمزدوجة A^-/AH بالعلاقة :

مثال :

نعتبر التفاعل الحمضي القاعدي لحمض الايثانويك CH_3COOH مع الماء :



ثابتة الحمضية :

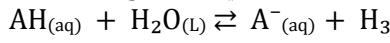
$$K_A = \frac{[CH_3COO^-] [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$PK_A = -\log(1,58 \cdot 10^{-5}) = 4,80$$

$$K_A = 1,58 \cdot 10^{-5} \quad 25^\circ C$$

العلاقة بين PH و PK_A .

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



لدينا :

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

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

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

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

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

تذكير :

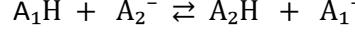
$$\log a^n = n \log a \quad \log 1 = 0 \quad \log 10 = 1$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b \quad \log a \cdot b = \log a + \log b$$

$$\log x = y \Leftrightarrow x = 10^y$$

III - ثابتة التوازن لتفاعل حمض قاعدة :

نعتبر التفاعل بين حمض المزدوجة A^-/A_1H و قاعدة المزدوجة A_2^-/A_2H وفق المعادلة :



ثابتة التوازن هي :

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

باعتبار ثابتتي الحمضية المواتفتين للمزدوجتين :

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

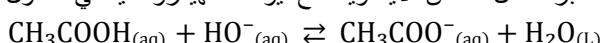
نستنتج من تعريف K

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

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

مثال :

نعتبر تفاعل حمض الايثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي .



المزدوجتان المتدخلتان هما :

$$PK_{A_1} = 4,8 \quad CH_3COOH/CH_3COO^-$$

$$PK_{A_2} = 14 \quad H_2O/HO^-$$

ثابتة التوازن :

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

$$K = 1,9 \cdot 10^9$$

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

IV - قوة الحمض أو القاعدة في محلول مائي :

قوه حمض (أو قاعدة) هي مدى قابلية (ها) لفقدان (أو اكتساب) بروتون .

1 - مقارنة قوة حمضين :

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

قياس PH للمحلول ومعرفة تركيزه C يمكن من تحديد نسبة التقدم النهائي τ .

خاصية 1:

عند نفس التركيز يكون حمض A_1H أقوى من حمض A_2H اذا 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 قوae قاعدتين :

نسبة التقدم النهائي لتفاعل قاعدة مع ماء هي : $\tau = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{Ke}{C[H_3O^+]} = \frac{10^{-PKe}}{C10^{-PH}} = \frac{10^{PH-PKe}}{C}$

خاصية 1:

عند نفس التركيز تكون قاعدة A_1^- أقوى من قاعدة A_2^- اذا 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 .

منحى تزايد قوة الحمض

V - مجالات الهيمنة ومحطط التوزيع لحمض و القاعدة المرافقة :

1 - مجالات الهيمنة :

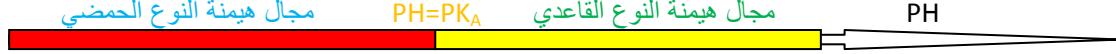
تحدد العلاقة $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = PH - PK_A$ ثلاثة مجالات حسب قيمة PH للمحلول .

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

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

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

محطط الهيمنة :



$[A^-] < [AH]$

$[A^-] = [AH]$

$[A^-] > [AH]$

2 - محطط التوزيع :

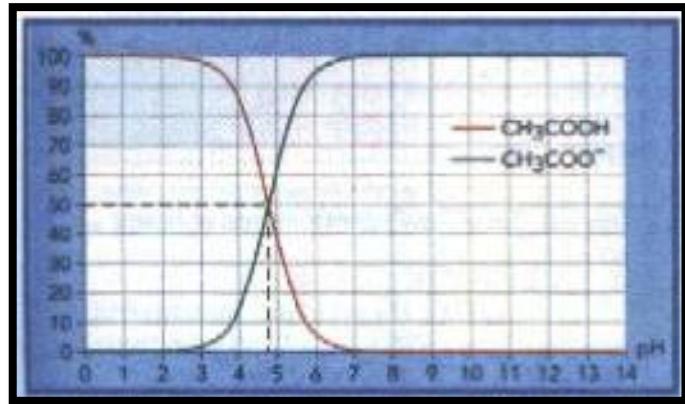
يشكل هذا المحطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض و القاعدة المكافقة بدلالة PH للمحلول .

النسبة المئوية لتركيز الحمض : $\% (AH) = \frac{[AH]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}} + [AH]_{\text{eq}}}$

النسبة المئوية لتركيز القاعدة : $\% (A^-) = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[A^-]_{\text{eq}} + [AH]_{\text{eq}}}$

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

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



VI - الكواشف الملونة :

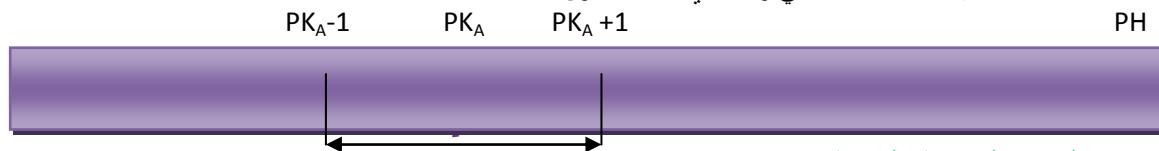
1- تعريف :

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

2- منطقة الانعطاف :

- ✓ نعتبر أن محلول يأخذ لون الشكل القاعدي In^- للكافش الملون اذا كان $10 > \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$
- ✓ نعتبر أن محلول يأخذ الشكل الحمضي HIn للكافش الملون اذا كان $10 < \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$
- ✓ في المجال $[\text{PK}_A-1 ; \text{PK}_A+1]$ الذي يسمى منطقة الانعطاف يأخذ محلول لوناً وسيطياً بين لون الشكل الحمضي والقاعدي يسمى لوننة حساسة للكافش .

مخطط هيمنة الشكل الحمضي والقاعدي لكافش ملون :



VII - المعايرة الحمضية - القاعدية :

1- مبدأ المعايرة الحمضية - القاعدية :

تعريف :

المعايرة الحمضية القاعدية هي تعين تركيز حمض أو قاعدة بالاعتماد على التفاعل حمض قاعدة والذي يسمى تفاعل المعايرة والذي ينبغي أن يكون كلها وسريعاً وانفجاري .

2- علاقة التكافؤ :

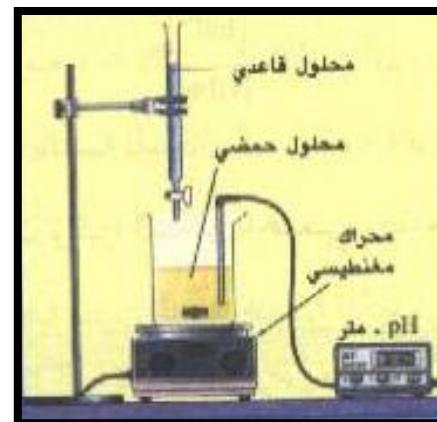
تعريف :

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير والمعايير بحسب موافقة للمعاملات التناضجية لمعادلة تفاعل المعايرة .

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

3- المعايرة الحمضية القاعدية باستعمال PH متر:

نضع في كأس محلول الذي نريد معايرته وفي الساحة محلول الذي نريد أن نعاير به . التركيب التجاري لمعاييرة حمضية-قاعدية بقياس PH .



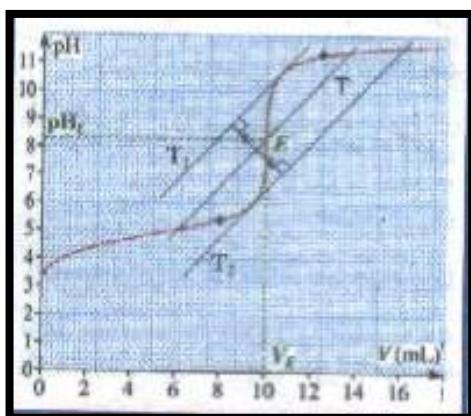
نضيف بالتتابع حجوماً لمحلول القاعدي على محلول الحمضي ثم نقيس pH الخليط عند كل إضافة.

4 - تعين نقطة التكافؤ :

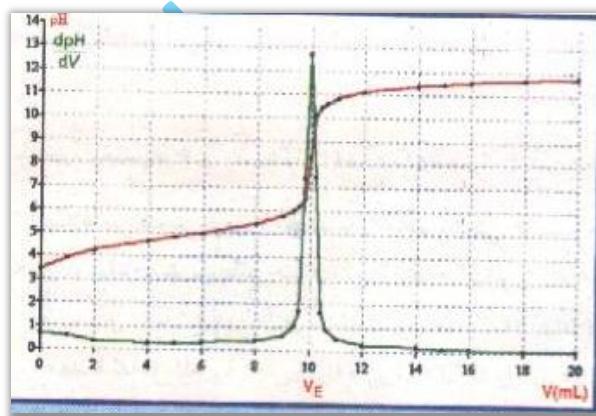
بالاعتماد على المنحنى $pH = f(V_B)$ يمكن تحديد نقطة التكافؤ بطريقة الماسين. انظر الشكل (1).

بالاعتماد على المنحنى $\frac{dPH}{dV_B} = g(V_B)$ لل محلول المعاير (بالكسرة) عند التكافؤ يكون مطراًف الدالة المشتقة $\frac{dPH}{dV_B}$ انظر الشكل (2).

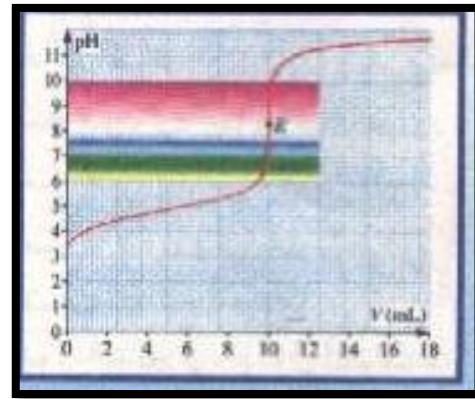
بالاعتماد على الطريقة الملوانية نستعمل كاشفاً ملوناً الذي منطقت اعطافه تضم pH التكافؤ. انظر الشكل (3).



الشكل 1



الشكل 2



الشكل 3