

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي

الدرس الخامس

Transformations associées aux réactions acide – base en solution aqueuse

I. التحلل البروتوني الذاتي للماء .autoprotolyse.

1. تعريف:

2. نسبة التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء:

أ. نشاط تجريبي 1:

نقبل أنه عند 25°C ، يساوي pH الماء الخالص 7، و أن كتلته الحجمية هي $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{g/L}$.

(1) أحسب كمية المادة البدئية للتر واحد من الماء.

(2) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	X_{eq}	التوازن

(3) حدد قيمة التقدم الأقصى X_{max} .

(4) حدد قيمة التقدم عند التوازن X_{eq} .

(5) أحسب نسبة التقدم النهائي τ .

ب. خلاصة:

3. الجداء الأيوني للماء:

ملحوظات:

4. المحاليل الحمضية و القاعدية و المحايدة:
أ. المحاليل الحمضية:

ب. المحاليل القاعدية:

ج. المحاليل المحايدة:

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة 25°C :

5. تطبيق 1:

الأسئلة

- (1) نتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_A) له $\text{pH} = 3,2$. أوجد العلاقة بين $[\text{HO}^-]$ و pH ثم أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد في هذا المحلول.
- (2) نتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_B) تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول هو $4,3 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$. أوجد قيمة pH المحلول.

الأجوبة

II. الثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض:

1. تعريف:

نعتبر عن تفاعل حمض المزدوجة HA/A^- مع الماء بالمعادلة التالية:

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل بـ -
و يرمز لها بالرمز، بحيث:

ملحوظات:

2. العلاقة بين pH و pK_A لمزدوجة HA/A^- :

3. الثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء:

♦ بالنسبة للمزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$:

♦ بالنسبة للمزدوجة $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$:

4. ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة:

نعتبر التفاعل حمض – قاعدة في محلول مائي لكل مزدوجة من بين المزدوجتين : AH_2/A^-_2 , AH_1/A^-_1 بحيث:

♦ بالنسبة للمزدوجة (1):

♦ بالنسبة للمزدوجة (2):

5. تطبيق 2:

الأسئلة

- نمزج محلولاً مائياً لإيتانات الصوديوم $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})})$ و كلورور الأمونيوم $(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$
- 1) أكتب معادلة التفاعل بين $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ و $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$.
 - 2) أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.
- نعطي عند 25°C : $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$; $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,75$

الأجوبة

III. سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي.

1. سلوك الأحماض في محلول مائي:

أ. نشاط تجريبي 2:

نقبل أنه عند 25°C ، محلولين مائيين S_1 و S_2 لحمضين AH_1 و AH_2 لهما نفس التركيز المولي: $C=0,01\text{mol/L}$

♦ AH_1 : حمض الإيثانويك CH_3COOH – $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ – $pH_1 = 3,4$
♦ AH_2 : حمض البنزويك C_6H_5COOH – $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ – $pH_2 = 2,8$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل الحمض AH للمزدوجة AH/A^- مع الماء.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	x_{eq}	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين AH_1 و AH_2 .

(3) أحسب الثابتة pK_A لكل حمض.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي τ و الثابتة الحمضية K_A .

(5) ماذا تستنتج علما أن حمض البنزويك أقوى من حمض الإيثانويك؟

ب. خلاصة:

2. سلوك القواعد في محلول مائي:

أ. نشاط تجريبي 3:

نقبل أنه عند 25°C ، محلولين مائيين S_1 و S_2 لقاعدتين A_1^- و A_2^- لهما نفس التركيز المولي: $C=0,01\text{mol/L}$

♦ A_1^- : الأمونياك NH_3 – $K_{A1}= 6,3.10^{-10}$ – $\text{pH}_1=10,6$
♦ A_2^- : ميثيل أمين CH_3NH_2 – $K_{A2}= 2,0.10^{-11}$ – $\text{pH}_2=11,4$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل القاعدة A^- للمزدوجة AH/A^- مع الماء.

معادلة التفاعل		كميات المادة بالمول (mol)
الحالة	التقدم	
البدئية	0	
الوسطية	x	
التوازن	x_{eq}	

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول و K_e . ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين A_1^- و A_2^- .

(3) أحسب الثابتة pK_A لكل حمض.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي τ و الثابتة الحمضية K_A .

(5) ماذا تستنتج علما أن ميثيل أمين أقوى من الأمونياك؟

ب. خلاصة:

IV. مجالات الهيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي.

1. مجالات هيمنة الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:

نعتبر النوعين الكيميائيين، الحمض $AH_{(aq)}$ و قاعدته المرافقة $A^{-}_{(aq)}$ في محلول مائي، حيث يحقق pH المحلول العلاقة التالية: $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^{-}]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}\right)$.

♦ نقول أن الحمض يهيمن إذا كان $[AH]_{\text{eq}} > [A^{-}]_{\text{eq}}$:

♦ نقول أن القاعدة تهيمن إذا كان $[AH]_{\text{eq}} < [A^{-}]_{\text{eq}}$:

♦ نقول أن ليس هناك هيمنة إذا كان $[AH]_{\text{eq}} = [A^{-}]_{\text{eq}}$:

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة 25°C :



مثال:

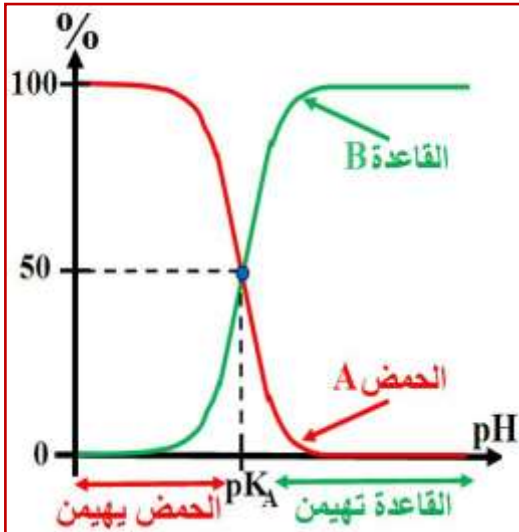
بالنسبة لحمض الإيثانويك $pK_A = 4,8$ ، مجالات هيمنة كل من CH_3COOH و CH_3COO^{-} هي كالاتي:



نلاحظ أن:

- الحمض يهيمن لا يعني بالضرورة أن المحلول حمضي.
- بالنسبة لحمض الإيثانويك: في المجال $[4,8 ; 7]$ المحلول حمضي بينما القاعدة تهيمن على الحمض.

2. مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:



مخطط توزيع الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة A/B، هو المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المؤيبتين للشكلين الحمضي والقاعدي للمزدوجة بدلالة pH.

و يمكن حساب النسبة المئوية لكل شكل باستعمال العلاقتين التاليتين:

عند تقاطع منحيي مخطط التوزيع تكون كل من نسبة الحمض و نسبة القاعدة متساويتين بحيث $p(A) = p(B) = 50\%$ أي أن تركيزيهما متساويين، و بالتالي فإن: $pH = pK_A$.

3. تطبيق على الكواشف الملونة الحمضية و القاعدية: أ. تعريف:

الكاشف الملون الحمضي - القاعدي هو عبارة عن مزدوجة قاعدة / الحمض، نرملها عامة بـ $(HInd_{(aq)}/Ind^{-}_{(aq)})$ ، و تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي و القاعدي في محلول مائي.

تكتب معادلة تفاعل $HInd$ مع الماء كالتالي: $HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ind^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ أي أن: $pH = pK_{AInd} + \log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right)$.

ب. النوع المهيمن - منطقة الانعطاف:

يرجع لون الكاشف الملون بالنوع المهيمن $HInd$ أو Ind^{-} في المحلول، أي بقيمة pH، و هكذا يمكن أن نميز بين ثلاث حالات:

♦ يأخذ الكاشف لون شكله الحمضي إذا كان $[HInd]_{\text{éq}} > 10.[Ind^{-}]_{\text{éq}}$ أي أن $\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} < \frac{1}{10}$ أي

$$\log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right) < -1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} < -1 \quad \text{و منه:} \quad pH < pK_{AInd} - 1$$

♦ يأخذ الكاشف لون شكله القاعدي إذا كان $[Ind^{-}]_{\text{éq}} > 10.[HInd]_{\text{éq}}$ أي أن $\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} > 10$ أي

$$\log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right) > 1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} > 1 \quad \text{و منه:} \quad pH > pK_{AInd} + 1$$

♦ إذا كان $pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1$ يسمى هذا المجال **بمنطقة الانعطاف للكاشف الملون**، تتميز هذه المنطقة بعدم هيمنة أي شكل في المحلول بمعنى أن $[HInd]_{\text{éq}} = [Ind^{-}]_{\text{éq}}$ ، كما أن هذا الكاشف يأخذ لونية حساسة وسيطة بين لوني الشكل الحمضي و الشكل القاعدي.

ج. بعض الكواشف الملونة و مجالات انعطافهم:

الكاشف الملون	اللون	مجال الانعطاف	اللون
الهييلانتين	وردي	3.1 - 4.4	أصفر
أزرق البروموتيمول	أصفر	6 - 7.5	أزرق
أحمر الكريزول	أصفر	7.3 - 8.6	أحمر
فينول الفثالين	لا لون له	8.3 - 10	وردي
أصفر الأليزالين	أصفر	10.3 - 12	بنفسجي

V. المعايرة الحمضية – القاعدية.

1. تعريف:

معايرة الحمضية – القاعدية هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول، وذلك عن طريق إجراء تفاعل حمض – قاعدة. يسمى هذا التفاعل بتفاعل المعايرة. باعتبار أن المحلول المعاير هو B و المحلول المعاير هو A، فإن



معادلة التفاعل هي كالآتي:

من مميزات تفاعل المعايرة أنه:

- ♦ **تفاعل كلي:** يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل، أي أن $\tau=1$.
- ♦ **تفاعل سريع:** يتوقف تطوره بعد مدة زمنية قصيرة من بداية التفاعل.
- ♦ **تفاعل انتقائي:** يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير فقط.

2. التكافؤ الحمضي – القاعدي:

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة. أما في حالة معاملات تناسبية مساوية و عند التكافؤ نجد أن: $n_i(A) = n_E(B)$ أي أن $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$ مع $V_{B,E}$ حجم المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ.

و تتم معلمة تكافؤ المعايرة بتغير مفاجئ لمقدار فيزيائي قابل للملاحظة أو القياس، منها مثلا: قياس الموصلة، قياس pH المحلول، لون الكاشف الملون في المحلول (المعايرة الملوانية)...

3. المعايرة بقياس pH:

لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH (أو قاعدة B بحمض A)، نتبع الخطوات التالية:

- ♦ نعين بواسطة ماصة حجما V_A من المحلول المعاير ذي التركيز C_A مجهول و نصبه في كأس.
- ♦ نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر و نغمر فيه مجس جهاز pH – متر، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا.
- ♦ نملا سحاحة مدرجة بالمحلول المعاير ذي التركيز C_B معروف.
- ♦ نصب تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول المعاير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة.
- ♦ ندون في جدول، الحجم المضاف V_B من المحلول المعاير و pH الخليط عند كل إضافة، ثم نخط المنحنى $pH=f(V_B)$.



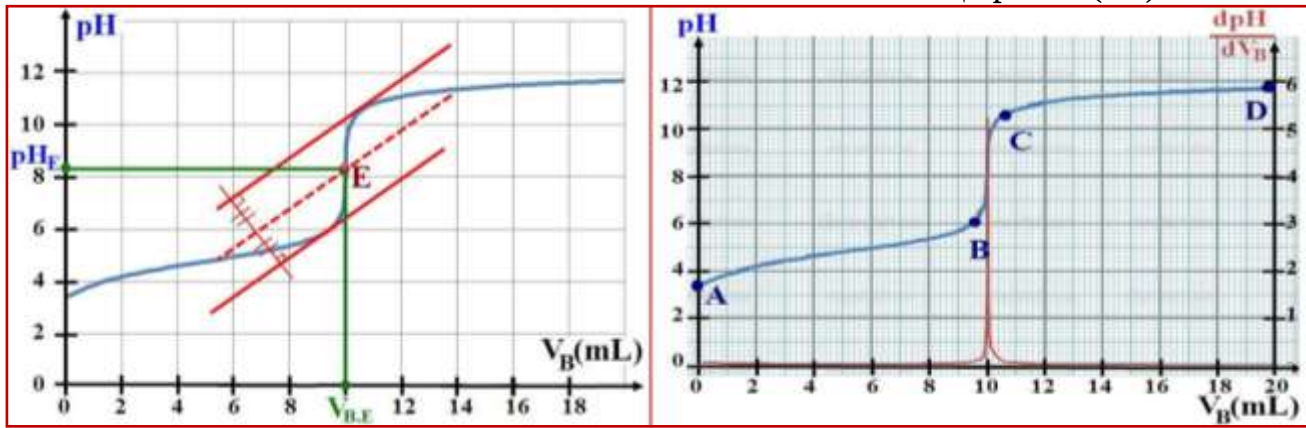
4. معايرة حمض بقاعدة: (معايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)

نصب في كأس حجما $V_A=20\text{mL}$ من محلول حمض الإيثانويك $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ تركيزه C_A . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه $C_B=0,02\text{mol/L}$ ونقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

20	18	16	14	12	11	10,6	10,4	10,2	10	9,8	9,6	9,4	9	8	6	4	2	0	$V_B(\text{mL})$
11,7	11,6	11,5	11,3	11,1	10,8	10,6	10,4	10,1	8,3	6,2	6	5,7	5,4	5	4,8	4,6	4,2	3,4	pH

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

(2) مثل المنحنى $pH = f(V_B)$ ثم حله.



(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

(4) أحسب التركيز C_A .

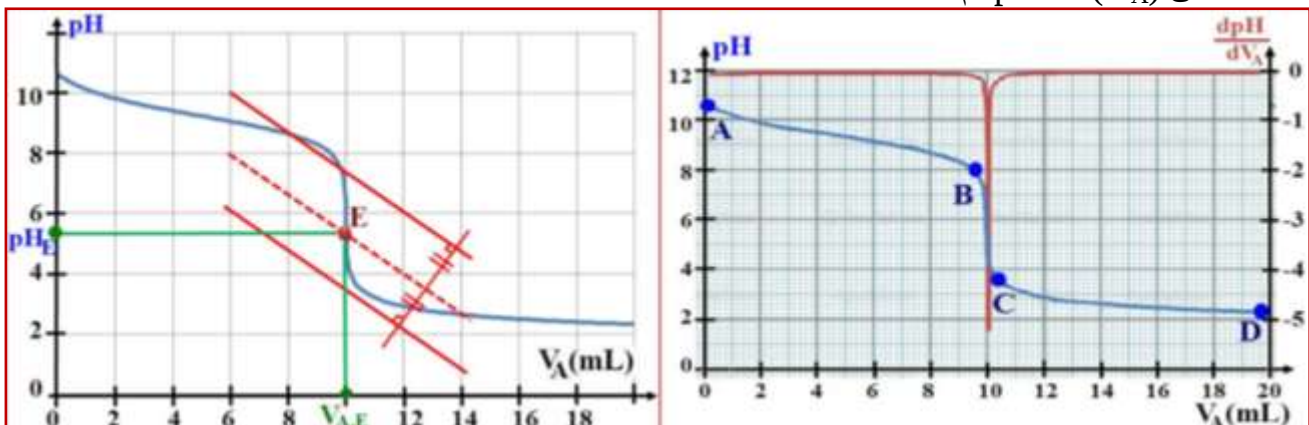
5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريدريك)

نصب في كأس حجما $V_B = 20 \text{ mL}$ من محلول الأمونياك NH_3 تركيزه C_B . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_A من محلول حمض الكلوريدريك $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه $C_A = 0,02 \text{ mol/L}$ و نقيس بواسطة pH - متر الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

$V_A(\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	9,4	9,6	9,8	10	10,2	10,4	10,6	11	12	14	16	18	20
pH	10,6	9,9	9,5	9,1	8,7	8,35	8,1	7,7	7,6	5,75	3,9	3,8	3,4	3,2	2,9	2,6	2,5	2,4	2,3

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

(2) مثل المنحنى $pH = f(V_A)$ ثم حله.



(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E .

(4) أحسب التركيز C_B .

6. استعمال الكاشف الملون لتحديد نقطة التكافؤ:

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل الـ pH - متر، تسمى هذه الطريقة بالمعايرة الملوانية. أما الكاشف الملون الملائم للمعايرة الحمضية - القاعدية، هو ذلك الذي مجال انعطافه يضم pH نقطة التكافؤ أي pH_E .

