

التحولات المقرنة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي

Transformations associées aux réactions acide-base en solution aqueuse

5

I - محلول الماء :

❖ محلول الماء :

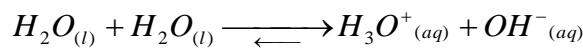
- محلول المائي خليط متجانس نحصب عليه بذابة جسم صلب أو سائل أو غاز في الماء.

- عند 25°C يساوي pH الماء الخلص 7 و تركيز أيونات الأوكسونيوم $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء :

يلعب الماء دور الأمفوليت : H_2O / OH^- و H_3O^+ / H_2O

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



2 - التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء :

: $m = 10^3 \text{ g}$ من الماء

يحتوي على كمية المادة : $n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ mol}$

- ننشئ الجدول الوصفي :

معادلة التفاعل		$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$		
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol		
الحالة البدنية	0	55,6	0	0
حالة التوازن	$x_{\text{éq}}$	$55,6 - 2x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

- نحدد التقدم الأقصى : x_{max}

$55,6 - 2x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{55,6}{2} \Rightarrow x_{\text{max}} = 27,8 \text{ mol}$ نفترض أن التحول كلي :

- نحدد التقدم عند التوازن : $x_{\text{éq}}$

$$x_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V$$

$$x_{\text{éq}} = 10^{-7} \cdot 1 = 10^{-7} \text{ mol}$$

- نسبة التقدم النهائي τ : $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \cdot 10^{-9}$

نسبة التقدم النهائي جداً صغيرة :

التحلل البروتوني للماء تفاعل جداً محدود : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

3 - الجداء الأيوني للماء :

سوق أربعة الغرب

الفيزياء والكيمياء 2 bac

الأستاذ: خالد المكاوي

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء ، الجداء الأيوني للماء يرمز لها ب : K_e حيث :

$$K_e = \left[H_3O^+ \right]_{eq} \cdot \left[OH^- \right]_{eq}$$

يمثل $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ عددين مساوين لتركيزي H_3O^+ و OH^- معبر عنها بالوحدة $mol.l^{-1}$

$$K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad : 25^\circ C$$

و عمليا نستعمل الثابتة pK_e المعرفة بالعلاقة :

تعطى ثابتان K_e و pK_e بدرجة الحرارة فقط و عند $25^\circ C$ $K_e = 10^{-14}$ و $pK_e = 14$

❖ ملحوظة :

تردد قيمة K_e مع ارتفاع درجة الحرارة.

4 - المحاليل الحمضية والقاعدية والمحايدة :

تصنف المحاليل المائية إلى ثلاثة أصناف :

$\left[H_3O^+ \right]_{eq} > \left[OH^- \right]_{eq}$ في محلول حمضي لدينا :

$$\left[H_3O^+ \right]_{eq}^2 > \left[H_3O^+ \right]_{eq} \left[OH^- \right]_{eq}$$

$$\left[H_3O^+ \right]_{eq}^2 > K_e$$

$$-2\log \left[H_3O^+ \right]_{eq} < -\log K_e$$

$$2pH < pKe$$

$$pH < \frac{1}{2} pKe$$

$\left[H_3O^+ \right]_{eq} = \left[OH^- \right]_{eq}$ في محلول محيد :

$$\left[H_3O^+ \right]_{eq}^2 = \left[H_3O^+ \right]_{eq} \left[OH^- \right]_{eq}$$

$$\left[H_3O^+ \right]_{eq}^2 = K_e$$

$$-2\log \left[H_3O^+ \right]_{eq} = -\log K_e$$

$$2pH = pKe$$

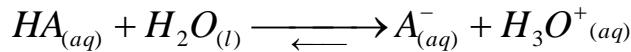
$$pH = \frac{1}{2} pKe$$

$\left[H_3O^+ \right]_{eq} < \left[OH^- \right]_{eq}$ في محلول قاعدي:

$$pH > \frac{1}{2} pKe$$

1 - تعريف :

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



تسمى ثابتة التوازن الموافقة لهذا التفاعل ثابتة الحمضية للمزدوجة و نرمز لها بـ : K_A

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

نعرف كذلك الثابتة pK_A للمزدوجة HA/A^- : $pK_A = -\log K_A$ و $[K_A] = 10^{-pK_A}$

❖ ملحوظة :

تعطى ثابتتان K_A و pK_A بدرجة الحرارة فقط

2 - العلاقة بين pK_A و pH للمزدوجة :

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

لدينا :

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

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

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

3 - ثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء :

❖ الماء أمفلويت :

- بالنسبة للمزدوجة : H_3O^+ / H_2O :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = 1 \quad pK_A = 0$$

- بالنسبة للمزدوجة : H_2O / OH^- :

$$K_A = [H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} = K_e = 14 \quad , \quad pK_A = 14$$

III - سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي :

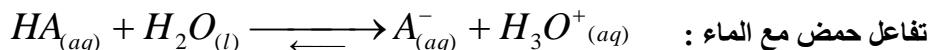
تعطى نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل ثابتة التوازن الموافقة لمعادلته و بالحالة البدنية للمجموعة الكيميائية :

هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

سوق أرباعي الغرب

الفيزياء والكيمياء 2 bac

الأستاذ: خالد المكاوي
1 - سلوك الأحماض في محلول مائي:



تفاعل حمض مع الماء :

نسبة التقدم النهائي :

$$[H_3O^+]_{eq} = C \cdot \tau$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

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

$$\tau = \frac{n_{eq}(H_3O^+)}{n_i(HA)} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot V}{C \cdot V}$$

$$K_A = \frac{(C \cdot \tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C \cdot \tau^2}{1-\tau}$$

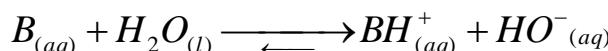
$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

تمثل نسبة التقدم النهائي τ نسبة تفكك الحمض في الماء (α)

❖ بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات التركيز نفسه، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة هذا الحمض أكبر أي الثابتة

pK_A أصغر ، كان pH محلول أقل و نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل أكبر ، تفكك الحمض أكثر.

2 - سلوك القواعد في محلول مائي:



ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$$

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot K_e}{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}} = K_A^{-1} \cdot K_e$$

BH^+ / B : ثابتة الحمضية للمزدوجة :

❖ بالنسبة لمحاليل مائية لقواعد ذات التركيز نفسه، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة أصغر أي الثابتة pK_A أكبر ، كان

pH محلول أكبر و نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل أكبر.

IV - مجال هيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي:

1 - مجال هيمنة الأنواع الحمضية القاعدية:

$$\text{تمكن العلاقة: } pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \text{ لمزدوجة } A/B \text{ بتحديد مجالات:}$$

$[B]_{eq} < [A]_{eq}$ أي $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} < 1$ يعني $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} < 0$ أي $pK < pH$ -

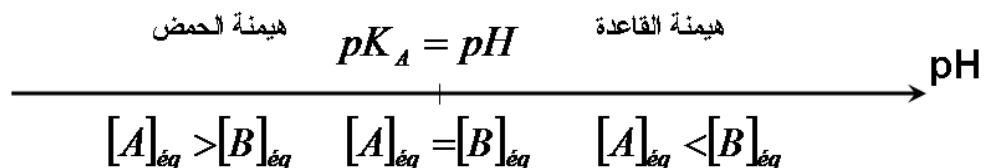
$[B]_{eq} = [A]_{eq}$ أي $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = 1$ يعني $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = 0$ أي $pK = pH$ -

سوق أرباع الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} > 1$ أي $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} > 0$ يعني $pK > pH$ - يهيمن القاعدة في محلول



2 - مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة :

نسمى مخطط توزيع الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة A/B المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكليين الحمضي القاعدي للمزدوجة بدلالة pH .

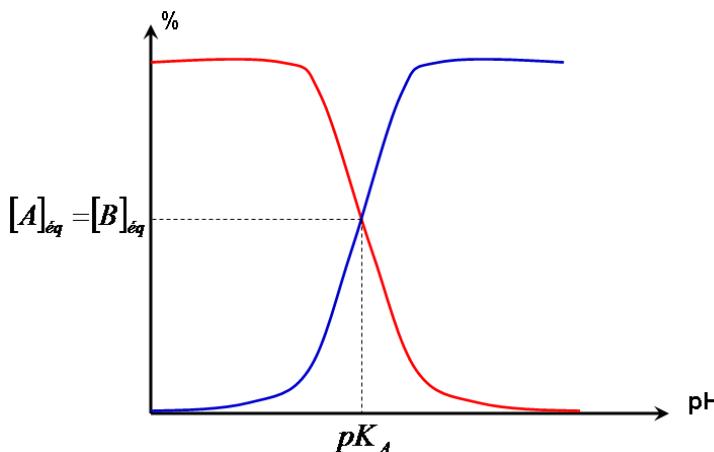
$$\% B = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100 \quad \text{و} \quad \% A = \frac{[A]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$$

حيث :

عند تقاطع منحني مخطط التوزيع تكون : $\% A = \% B = 50\%$ أي $[B]_{eq} = [A]_{eq}$ وبالتالي :

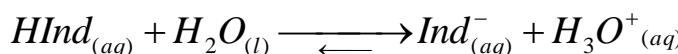
❖ مثال :

مخطط توزيع الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$



3 - تطبيق على الكواشف الملونة الحمضية القاعدية :

الكافش الملون الحمضي القاعدي مزدوجة قاعدة / حمض نرمز لها بصفة عامة $HInd / Ind^-$ مع الماء :



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

يتعلق لون الكافش بالنوع المهيمن $HInd$ أو Ind^- في محلول أي بقيمة pH و هكذا نميز ثلاثة حالات :

- نعتبر أن الكافش يأخذ لون شكله الحمضي $HInd$ في محلول ، إذا كانت $\frac{[HInd]_{eq}}{[Ind^-]_{eq}} > 10$ أي $\frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < \frac{1}{10}$

سوق أرباع الغرب

الفيزياء والكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

$$\text{إذن } \log \frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} < -1 \text{ و بالتالي}$$

- نعتبر أن الكاشف يأخذ لون شكله القاعدي Ind^- في محلول ، إذا كانت $10^{-pH} > 10^{-pK_{AInd}}$ أي $\frac{[Ind^-]_{eq}}{[HInd]_{eq}} > 1$

$$pH < pK_{AInd} + 1 \quad \text{و بالتالي :}$$

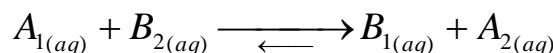
- يسمى مجال pH المحصور بين $pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1$ منطقة الانعطاف و تتميز بعدم هيمنة أي شكل في

$$[HInd]_{eq} \approx [Ind^-]_{eq}$$

و يأخذ الكاشف لونية حساسة و سطحية تسمى اللوينية الحساسة ناتجة عن تراكب لوني الشكلين :

4 - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة :

نعتبر تفاعل حمض - قاعدة المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة : A_1 / B_1 و A_2 / B_2



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

$$K = \frac{[B_1]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_1]_{eq}} \cdot \frac{[A_2]_{eq}}{[B_2]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_1}}{10^{-pK_2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$$

❖ تطبيق :

V - المعايرة الحمضية - القاعدية :

1 - تعريف :

معايرة حمض في محلول هي تحديد تركيزه و ذلك يجعله يتفاعل مع قاعدة تركيزها معروفة يدعى الحمض المعاير و تدعى القاعدة المعاير.

2 - التكافؤ الحمضي القاعدي :

نحصل على التكافؤ الحمضي القاعدي عند مزج النوعين المعاير والمعايير بنسب موافقة للمعاملات التناصبية لمعادلة التفاعل مما يجعلهما يستهلكان بشكل تام.

❖ الجدول الوصفي :

معادلة التفاعل		$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$			
حالة التفاعل	تقدير التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية	0	$n_i(A) = C_A V_A$	$n_E(B) = C_B V_B$	0	0
حالة التكافؤ	X _E	$n_i(A) - x_E = 0$	$n_E(B) - x_E = 0$	X _E	X _E

سوق أرباع الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

عند التكافؤ : $n_i(A) - x_E = 0$ و $n_E(B) - x_E = 0$

$$n_i(A) = n_E(B) \Rightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$$

❖ تتم معلمة تكافؤ معايرة بتغير مفاجئ لمقدار فيزيائي قابل للملاحظة أو القياس : - المواصلة أو pH أو كاشف ملون.

المعايير بقياس pH VI

البروتوكول التجاريبي :

لمعايير حمض (A) بقاعدة (B) نتبع المراحل التالية :

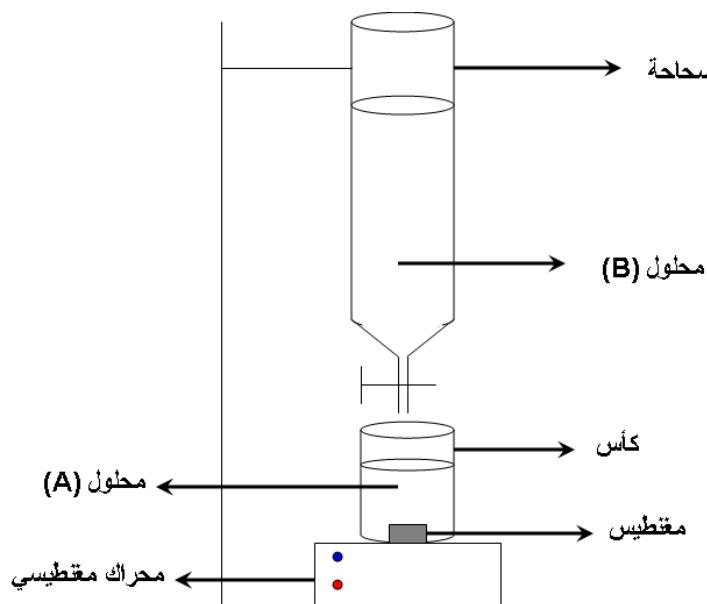
- نعين بواسطة ماصة حجما معينا V_A من محلول المعاير ذي تركيز مجهول و نصبه في كأس.

- نغمر في الكأس مجس جهاز pH - متر ثم نشغل المحراك المقطيسي.

- نملأ السحاحة بالمحلول المعاير ذي التركيز المعروف.

- نصب تدريجيا بواسطة السحاحة محلول المعاير و نقيس pH الخليط عند كل إضافة.

- ندون الحجم المضاف V_B و pH ثم نخط المنحنى ($pH = f(V_B)$)



1 - معايرة حمض بقاعدة :

❖ مثال :

معايير حمض الايثانويك CH_3COOH بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + OH^-$)

معادلة التفاعل		$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
حالة التفاعل	تقدم التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية	0	$n(CH_3COOH)$	$n_E(OH^-)$	0	Excès
حالة التكافؤ	X_E	$n(CH_3COOH) - x_E = 0$	$n_E(OH^-) - x_E = 0$	X_E	Excès

عند التكافؤ : $n(CH_3COOH) - x_E = 0$ و $n_E(OH^-) - x_E = 0$

$$n(CH_3COOH) = n_E(OH^-) \Rightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$$



- الجزء AB : يتميز بتزايـد ضعيف لقيمة pH و يبقى الخليط حمـضـيا.
 - الجزء BC : يتميز بتغيـر مفاجـىـ لقيمة pH الخليـط ، و يـمرـ فيهـ الخليـطـ منـ الحـالـةـ الـحـمـضـيـةـ إـلـىـ الـحـالـةـ الـقـاعـدـيـةـ.
 - الجزء CD : يتميز بـتـزاـيدـ ضـعـيفـ لـقـيـمـةـ pH و يـبـقـيـ الخليـطـ قـاعـدـيـاـ.
- ❖ طريقة تحديد نقطة التكافؤ E :
- ❖ طريقة المساسات :
- نرسم مستقيمين T_1 و T_2 متوازـينـ وـ مـمـاسـيـنـ لـلـمـنـحـنـىـ $pH = f(V_B)$ جـهـتـيـ نقطـةـ التـكـافـوـ E ، ثم المستقيم T_3 الموـازـيـ لـلـمـسـتـقـيمـينـ T_1 و T_2 و المـارـ منـ منـصـفـ القـطـعـةـ الفـاـصـلـةـ بـيـنـ المـسـتـقـيمـينـ T_1 و T_2 ، نقطـةـ التـكـافـوـ E هي نقطـةـ تقـاطـعـ المـسـتـقـيمـ T_3 معـ المـنـحـنـىـ
- : $pH = f(V_B)$



❖ طريقة الدالة المشتقـةـ :

يمـثـلـ حـجـمـ التـكـافـوـ V_E أـفـصـولـ أـقـصـىـ نقطـةـ منـ المـنـحـنـىـ المـمـثـلـ لـلـدـالـةـ المـشـتـقـةـ :

❖ استعمال كاشف ملون :

سوق أرباع الغرب

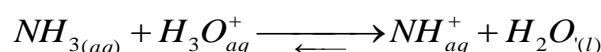
الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

في المعايرة الملونية يمكن تتبع معايرة حمضية قاعدية تجريبيا من خلال تطور لون كاشف ملون حمضي قاعدي ، وذلك بإضافة بعض قطرات من كاشف ملون ملائم إلى محلول المعاير و نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا ، ثم نصب بواسطة سحاحة تدريجيا محلول المعاير بوقف الإضافة فور تغير لون كاشف الملون ثم نسجل قيمة حجم التكافؤ.

2 - معايرة قاعدة بحمض :

المعايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريد里ك $(H_3O_{aq}^+ + Cl_{aq}^-)$:



VII - مميزات تفاعل المعايرة :

- تفاعل كلي : يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل، نسبة تقدمه $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1$

- تفاعل سريع : يتوقف تطور التفاعل بعد مدة زمنية قصيرة من بداية حدوثه.

- تفاعل انتقائي : يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير فقط.

❖ مثال :

المعايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم حيث $V_{BE} = 10ml$ نقوم

بحساب نسبة التقدم النهائي عند إضافة $pH = 4,8$ و $V_A = 20ml$ و $V_B = 5ml$ و الخليط

$$n_A = C_A V_A = 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = C_B V_B = 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

معادلة التفاعل		$CH_3COOH_{(aq)} + OH_{(aq)}^- \rightleftharpoons CH_3COO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$			
حالة التفاعل	تقديم التفاعل	كمية المادة ب mol			
الحالة البدئية	0	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0	Excès
حالة التكافؤ	$X_E = X_f$	$0,2 \cdot 10^{-3} - x_f$	$0,1 \cdot 10^{-3} - x_f$	X_f	Excès

سوق أرباعي الغرب

الفيزياء و الكيمياء 2 bac

الأستاذ : خالد المكاوي

$$0,1 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

❖ حساب التقدم الأقصى : x_{\max}

❖ حساب التقدم النهائي : x_f

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

حسب ثابتة الجداء الأيوني للماء :

$$-\log K_e = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$pK_e = -\log[OH^-] + pH \Rightarrow [OH^-]_f = 10^{pH - pK_e}$$

$$[OH^-]_f = 10^{4,8-14} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$n_f(OH^-) = [OH^-]_f (V_A + V_B)$$

$$n_f(OH^-) = 6,3 \times 10^{-10} (5 + 20) \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

$$n_f(OH^-) = 0,1 \times 10^{-3} - x_f$$

$$x_f = 0,1 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-11} \approx 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1$$

❖ نسبة التقدم النهائي :

تفاعل المعايرة تفاعل كلي $\tau = 1$

❖ ملحوظة :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-pK_{A2} - pK_{A1}}$$

يمكن حساب ثابتة التوازن :

$$pK_{A_2} = pK_A(H_2O/OH^-) , \quad pK_{A1} = pK_A(CH_3OOH/CH_3OO^-)$$

$$K = 10^{14-4,75} = 10^{9,25} = 1,8 \cdot 10^9$$

و هي قيمة كبيرة جدا ، تفاعل المعايرة إذن تفاعل كلي

Solution tampon	محلول عيار	Caractère	مميز
Indicateur coloré	كاشف ملون	Constante d'acidité	ثابتة حمضية
Zone de virage	منطقة الانعطاف	Bleu de bromothymol	أزرق البروموتيمول
Titrage colorimétrique	معايير ملوانية	Prédominance	هيمنة
Produit ionique	جداء أيوني	Autoprotolyse	تحل ببروتوني
Taux d'avancement	نسبة التقدم	Comportement	سلوك
Diagramme de distribution	مخطط التوزيع	Domaine de prédominance	مجال الهيمنة
Centrée	مركزة	Teinte sensible	لوينة حساسة
Titré	معايير	Superposition	تراكم
		Titrant	معايير