

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

I. الجداء الأيوني للماء

• التحلل البروتوني الذاتي للماء

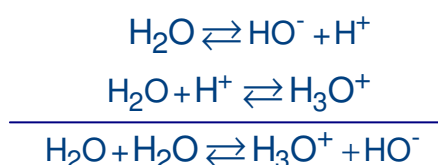
لجزيئة الماء خاصية أمفوليت فهي حمض المزدوجة H_2O/HO^- وقاعدة المزدوجة H_3O^+/H_2O .

التحلل البروتوني الذاتي للماء هو تفاعل حمض- قاعدة يحدث بين جزيئات الماء يؤدي

تعريف



معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي المعادلة الحصيلة للانتقال البروتوني الذي يحصل بين مزدوجتي الماء:



في الماء الخالص:

خاصية

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}}$$

• الجداء الأيوني للماء

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجداء الأيوني

تعريف

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

للماء و تعبيرها:

• يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية.

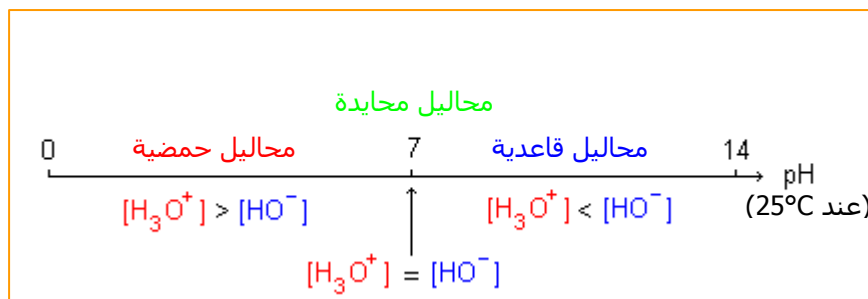
• K_e ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة، عند درجة الحرارة 25°C : $K_e = 10^{-14}$

• يميز التوازن الأيوني للماء أيضا بالعدد:

$$pK_e = -\log K_e$$

و عند درجة الحرارة 25°C : $pK_e = 14$

• سلم ال pH



II. ثابتة الحمضية

ثابتة الحمضية لمزدوجة A/B هي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل حمض هذه المزدوجة مع الماء:



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

و تعبيرها هو:

$$pK_A = -\log K_A$$

أيضا تميز لمزدوجة A/B بالثابتة:

K_A و pK_A عدنان بدون وحدة.

• أمثلة:

K_A	pK_A	المزدوجة
1,0	0,0	H_3O^+ / H_2O
$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0	H_2O / HO^-
$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,8	CH_3COOH / CH_3COO^-

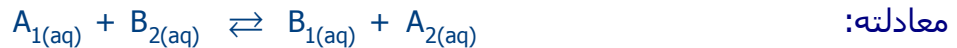
• تعبير pH محلول مائي لمزدوجة A/B:

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

من تعبير ثابتة الحمضية تستنتج العلاقة التالية:

III. ثابتة التوازن لتفاعل حمض - قاعدة

نعتبر التفاعل بين حمض مزدوجة A_1/B_1 و قاعدة مزدوجة A_2/B_2 . يؤدي هذا التفاعل إلى توازن



معادلته:

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

ثابتة هذا التوازن هي:

و باعتبار ثابتتي الحمضية الموافقتين للمزدوجتين:

$$K_{A_2} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}}{[A_2]_{eq}} \quad \text{و} \quad K_{A_1} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_1]_{eq}}{[A_1]_{eq}}$$

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

يستنتج التعبير التالي:

• مثال:

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي.



المزدوجتان المتدخلتان هما: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{pK}_{A1} = 4,8$

و $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$: $\text{pK}_{A2} = 14,0$

ثابتة التوازن هي:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}$$

و قيمتها هي:

$$K = 10^{\text{pK}_{A2} - \text{pK}_{A1}} = 10^{14,0 - 4,8} = 1,7 \cdot 10^9$$

يلاحظ أن $K > 1,0 \cdot 10^4$: يمكن اعتبار التفاعل كليا في المنحى المباشر.

IV. قوة حمض أو قاعدة في محلول مائي

قوة حمض (أو قاعدة) هي مدى قابليته (ها) لفقدان (اكتساب) بروتون. يمكن تمييز قوة حمض أو قاعدة باستعمال نسبة التقدم النهائي أو pH أو ثابتة الحمضية.

• مقارنة قوة حمضين

نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض مع الماء هي:

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

قياس pH المحلول و معرفة تركيزه c يمكنان من تحديد نسبة التقدم النهائي.

عند نفس التركيز يكون حمض A_1 أقوى من حمض A_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي

$$\text{pH}_1 < \text{pH}_2$$

خاصية 1

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة الحمض الأقوى هو الذي له أكبر ثابتة

حمضية أي أصغر ثابتة pK_A .

خاصية 2

• مقارنة قوة قاعدتين

نسبة التقدم النهائي لتفاعل قاعدة مع الماء هي:

$$\tau = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c} = \frac{K_e}{c \cdot 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_e}}{c}$$

5 التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض- قاعدة

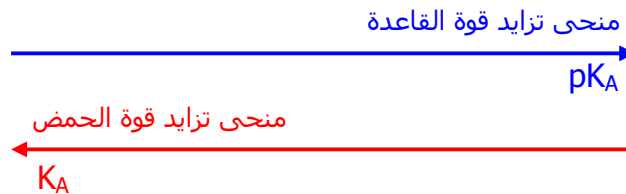
عند نفس التركيز تكون قاعدة B_1 أقوى من قاعدة B_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي $pH_1 > pH_2$.

خاصية 3

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة القاعدة الأقوى هي التي لها أصغر ثابتة حمضية أي أكبر ثابتة pK_A .

خاصية 4

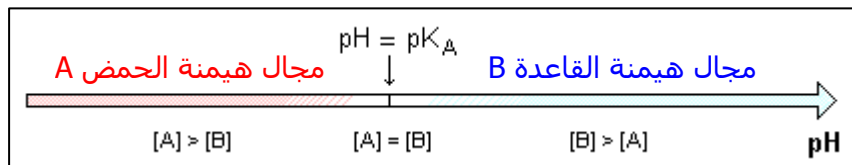
كلما ازدادت قوة حمض كلما تناقصت قوة القاعدة المرافقة:



٧. مجالات الهيمنة و مخطط التوزيع لحمض و القاعدة المرافقة

• مجالات الهيمنة

تحدد العلاقة $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = pH - pK_A$ ثلاثة مجالات و ذلك حسب pH المحلول:



• مخطط التوزيع

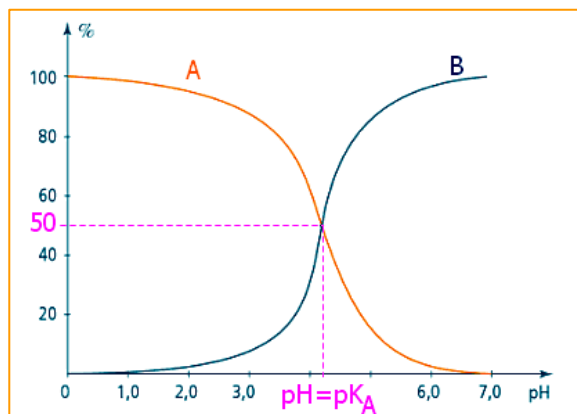
يمثل هذا المخطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض و القاعدة المرافقة بدلالة pH المحلول.

$$\%(A) = \frac{[A]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$$

- النسبة المئوية لتركيز الحمض:

$$\%(B) = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$$

- النسبة المئوية لتركيز القاعدة:



عند نقطة تقاطع المنحنيين: $\%(A) = \%(B) = 50\%$

أي: $[A]_{eq} = [B]_{eq}$

أي: $pH = pK_A$

VI. الكواشف الملونة

الكاشف الملون هو مزدوجة حمض- قاعدة رمزها العام HIn / In^- تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي HIn و القاعدي In^- .

معادلة التوازن الكيميائي للنوعين الحمضي و القاعدي هي:



تعريف

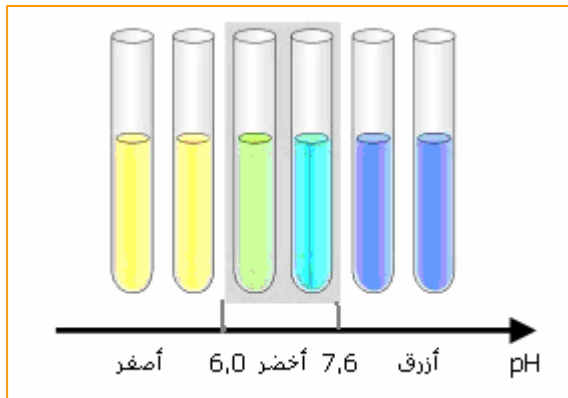
• مجال الانعطاف لكاشف ملون

هو مجال ال pH حيث يتغير لون الكاشف الملون تدريجيا من لون الشكل الحمضي HIn إلى لون الشكل القاعدي In^- .

تعريف

مجال الانعطاف لأزرق البروموتيمول:

• مثال:

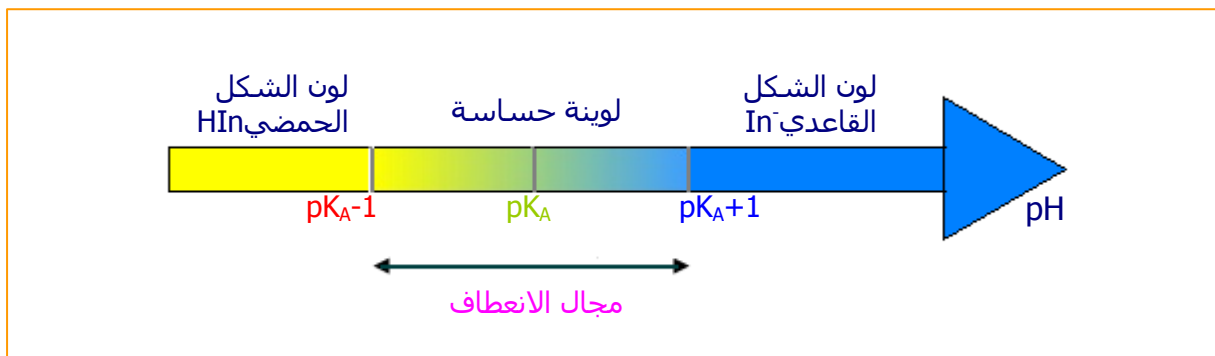


• تحديد مجال الانعطاف نظريا

يتعلق اللون الذي يأخذه كاشف ملون في محلول مائي ب pH المحلول حسب العلاقة التالية:

$$\log \frac{[\text{In}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}} = \text{pH} - \text{pK}_A$$

بقبول أن أحد الشكلين يفرض لونه إذا كان تركيزه يساوي على الأقل عشر مرات تركيز النوع الآخر و بتطبيق العلاقة أعلاه يستنتج مجال الانعطاف النظري الممثل في المخطط التالي:



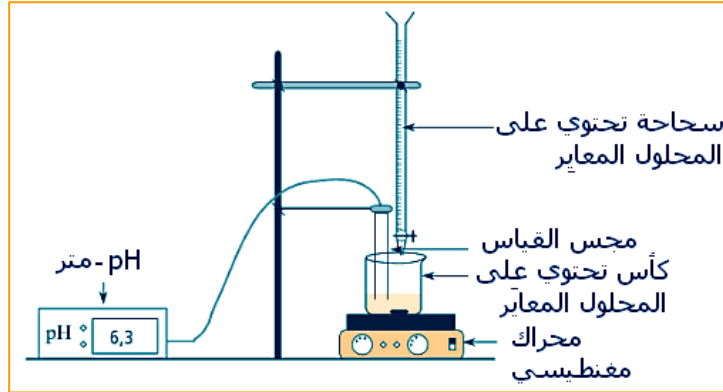
VII. المعايرة الحمضية - القاعدية

معايرة حمض أو قاعدة هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول عن طريق إجراء تفاعل حمض- قاعدة يسمى تفاعل المعايرة والذي ينبغي أن يكون كليا و سريعا.

تعريف

يعاير حمض بقاعدة و تعاير قاعدة بحمض.

• التركيب التجريبي



• التكافؤ الحمضي - القاعدي

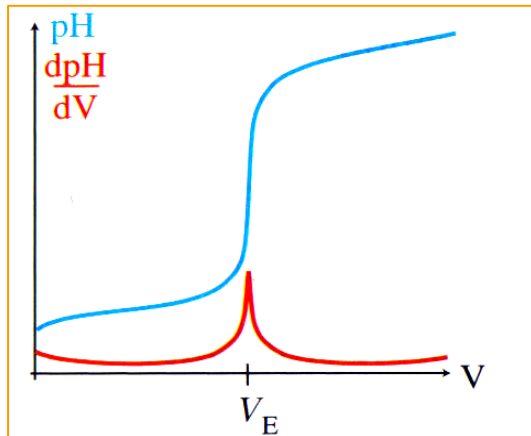
يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعايير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة.

تعريف

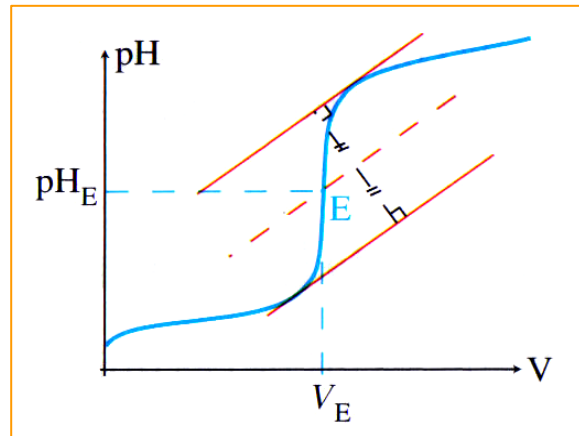
$$c_A V_A = c_B V_B$$

في حالة معاملات تناسبية متساوية علاقة التكافؤ هي:

تحدد نقطة التكافؤ بطريقتين:



طريقة الدالة المشتقة لتحديد حجم التكافؤ V_E



طريقة المماسات لتحديد نقطة التكافؤ E

• استعمال كاشف ملون

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل ال pH - متر.
تسمى هذه الطريقة المعايرة الملوانية.

الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمضية-قاعدية هو الذي مجال انعطافه يضم
pH نقطة التكافؤ.

قاعدة

تضاف قطرات من الكاشف الملون المناسب قبل بدء المعايرة إلى الكأس، ثم يسكب المحلول
المعاير تدريجيا حتى يتغير لون الكاشف: انعطافه يدل على حصول التكافؤ.
و يقرأ حجم التكافؤ على السحاحة المدرجة.