

التحولات المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة

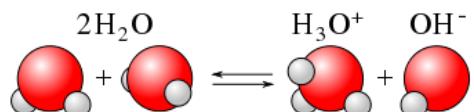
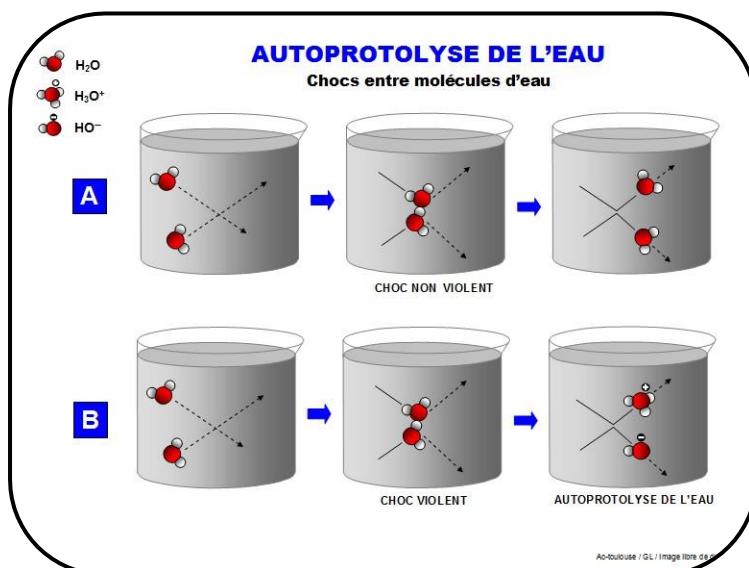
1) المحاليل المائية :

التفاعلات حمض - قاعدة المدروسة تحدث دائمًا في وسط مائي : إذن من الضروري الاهتمام بالسلوك الحمض - القاعدي للمذيب ألا وهو الماء .



1. 1) التحلل الذاتي البروتوني الذاتي للماء :

إذا قمنا بقياس موصولة الماء الخالص (ماء مقطر) ، الجهاز يشير إلى قيمة غير منعدمة : $\sigma = 5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$ و منه فإن الماء موصل للتيار الكهربائي بشكل ضعيف : يحتوي على أيونات آتية من تفاعل ذاتي للماء نعلم أن الماء أمفوليت ، حيث يلعب دور حمض و قاعدة بالتتابع في المزدوجات : $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ و $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} / \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ H_2 يتفاعل ذاتيا فنحصل على أيونات الهيدروكسيد و أيونات الأكسونيوم :



هذا التفاعل يسمى التحلل الذاتي البروتوني للماء ، و الذي يحدث في كل محلول مائي . و نفس موصولة الماء تكونه يحتوي على أيونات الأكسونيوم و أيونات الهيدروكسيد .

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

يمكن أن نكتب : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

$$\lambda(\text{HO}^-) = 20 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{و} \quad \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

مع إذن :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{35,10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

ومنه

١-٢) الجداء الإيوني للماء :

ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل الذاتي للماء ، تسمى الجداء الإيوني للماء نرمز لها بـ K_e :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

في الماء الخاص و عند 25°C لدينا :

$$K_e = (1,0 \cdot 10^{-7})^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

إذن عند 25°C :

ثابتة التوازن K_e ميزة للتحلل الذاتي للماء ، قيمتها تتعلق فقط بدرجة الحرارة .

درجة الحرارة	K_e	$\text{p}K_e$
0°C	$1,1 \cdot 10^{-15}$	15,0
25°C	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0
40°C	$3,0 \cdot 10^{-14}$	13,5
60°C	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,0
80°C	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6
100°C	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,3

$\text{p}K_e = -\text{Log} K_e$: نشير إلى أن :

*تطبيقات :

أحسب ، عند 25°C ، pH محلول الهيدروكسيد $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{C} \quad \text{و باعتماد تعريف } K_e \text{ نحصل على :}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \right) = 12,0 \quad \text{و منه} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log \left(\frac{K_e}{C} \right)$$

و باستعمال تعريف pH نكتب :

: pH (٣-١) سلم ١

نقول بأن المحلول محيد إذا كان $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

نقول بأن المحلول حمضي إذا كان $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

نقول بأن المحلول قاعدي إذا كان $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

هذه التعريفات تمكن من تحديد مجال pH لمحلول محيد ، حمضي أو قاعدي :

محلول حمضي $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$	محلول محيد $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$	محلول قاعدي $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$
$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$: في كل الحالات يمكن أن نكتب		
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 > K_e$	$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 < K_e$
بما أن $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ فإن		
$2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > \log K_e$ $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < -\left(\frac{1}{2}\right) \log K_e$ $\text{pH} < -\frac{\log K_e}{2}$	$\log K_e = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\left(\frac{1}{2}\right) \log K_e$ $\text{pH} = -\frac{\log K_e}{2}$	$2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < \log K_e$ $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < -\left(\frac{1}{2}\right) \log K_e$ $\text{pH} > -\frac{\log K_e}{2}$

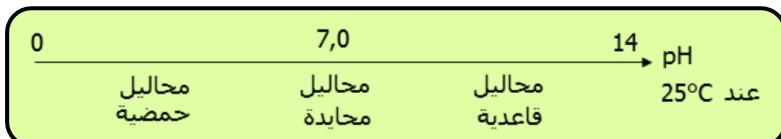
يظهر أنه عمليا يجب تعريف الثابتة $K_e = 10^{-pK_e}$ أو $pK_e = -\log K_e$ حيث :

عند $25^\circ C$ لدينا إذن $pK_e = 14,0$.

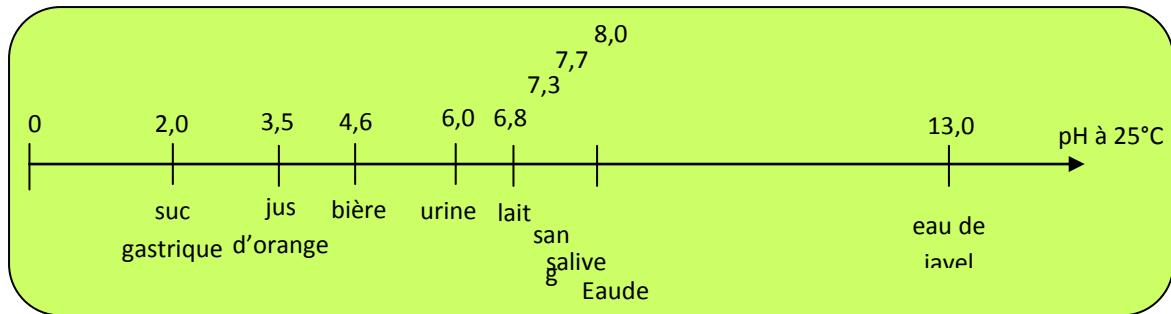
و دائما عند $25^\circ C$:

$pH < \frac{1}{2} pK_e = 7,0$ أي بالنسبة لمحلول حمضي . $pH = \frac{1}{2} pK_e = 7,0$ بالنسبة لمحلول محايده .

$pH > \frac{1}{2} pK_e = 7,0$ أي بالنسبة لمحلول قاعدي .



أمثلة :



2) الأحماض و القواعد في محلول مائي :

2.1) ثابتة الحموضية K_A أو pK_A .

2.1.2) الحالة العامة :

معادلة تفاعل حمض لمزدوجة قاعدة / حمض مع الماء هي : ثابتة التوازن المقرنة بهذا التفاعل تسمى ثابتة الحموضية K_A للمزدوجة قاعدة / حمض ، حيث :

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

ثابتة الحموضية لمزدوجة قاعدة / حمض تتعلق فقط بدرجة الحرارة .

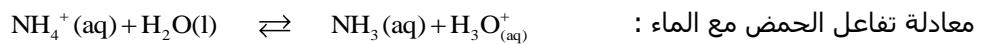
$K_A = 10^{-pK_A}$ أو $pK_A = -\log K_A$ لدين كذلك :

المزدوجة	pK_A	اسم الحمض
$H_3O^+(aq) / H_2O(l)$	0	أيون الأكسجينيوم
$HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$	1,9	أيون الهيدروجينو كبريتات
$H_3PO_4(aq) / H_2PO_4^-(aq)$	2,1	حمض الفوسفوريك
$HF(aq) / F^-(aq)$	3,5	حمض الفلورودريك
$HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$	3,8	حمض الميتانويك
$C_6H_5COOH(aq) / C_6H_5COO^-(aq)$	4,2	حمض البنزويك
$CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$	4,8	حمض الإيتانويك
$CO_2, H_2O / HCO_3^- (aq)$	6,4	ثنائي أوكسيد الكربون
$H_2PO_4^-(aq) / HPO_4^{2-}(aq)$	7,2	أيون ثباتي هيدروجينو فوسفات
$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$	9,2	أيون الأمونيوم

$\text{HCO}_3^- (\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$	10,3	أيون هيدروجينو كربونات
$\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$	12,1	أيون هيدروجينو فوسفات
$\text{H}_2\text{O(l)} / \text{HO}^- (\text{aq})$	14,0	الماء

*مثال :

ثابتة الحمضية للمزدوجة أمونياك / أيون الأمونيوم .



$$K_A = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} \quad \text{ثابتة الحمضية عند } 25^\circ\text{C تساوي } 6,3 \times 10^{-10} \text{ حيث } pK_A = 9,2 \text{ و لها التعبير :}$$

بتطبيق الدالة اللوغارتمية على هذا التعبير نحصل على علاقة مهمة :

$$\log K_A = \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$-pK_A = \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$-pK_A = -\text{pH} + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)}$$

*تطبيقات :

محلول له $\text{pH} = 5,0$ يحتوي على حمض الإيتانويك و أيونات الإيتانوات .

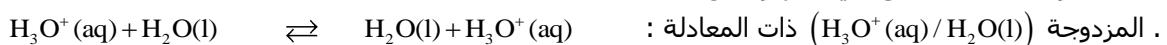
$$\log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \right) = \text{pH} - pK_A \quad \text{بمعرفة } pK_A = 4,8 \text{ للمزدوجة } \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} \text{ ، يمكن أن نحسب النسبة :}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH}-pK_A} = 10^{0,2} = 1,6 \quad \text{حيث نستنتج :}$$

رغم أن المحلول حمضي ، فإن تركيز الشكل القاعدي أكبر من تركيز الشكل الحمضي

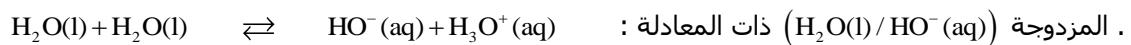
2.1-2) ثابتتي الحمضية للمزدوجة الماء :

الماء أمفوليست حيث يتدخل في المزدوجتين :



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]} = 1 \quad \text{بالنسبة لهذه المزدوجة ،}$$

حيث $pK_A = 0$ فيما كانت درجة الحرارة .



$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] \times [\text{HO}^- (\text{aq})] = K_e \quad \text{بالنسبة لهذه المزدوجة ،}$$

و منه $pK_A = 14,0$ عند 25°C

2.2) مجالات هيمنة .

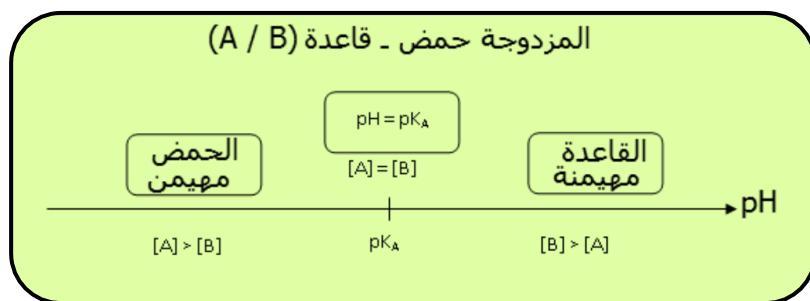
بالنسبة لمزدوجة قاعدة / حمض ، مجال هيمنة الحمض هو مجال pH حيث $[\text{القاعدة}] > [\text{الحمض}]$.

و مجال هيمنة القاعدة هو مجال pH حيث $[\text{الحمض}] > [\text{القاعدة}]$.

نلاحظ أن هناك ثلاثة حالات بالنسبة لمزدوجة : $\text{AH}_{(\text{aq})} / \text{A}^-_{(\text{aq})}$

$[AH]_{eq} > [A^-]_{eq}$	$[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$	$[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$
إذن $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1$ حيث $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) < 0$	إذن $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$ حيث $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) = 0$	إذن $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$ حيث $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) > 0$
$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$ و بما أن		
pH < pK _A فإن الحمض مهيمن	pH = pK _A التراكيز متساوية	pH > pK _A فإن القاعدة مهيمنة

يمكن أن نلخص هذه النتائج في مخطط للهيمنة :



2 . 3 مخطط التوزيع .
بالنسبة لمزدوجة قاعدة / حمض ، يعطي مخطط التوزيع تطور نسبة الشكل الحمضي و نسبة الشكل القاعدي بدلالة pH .

عند نقطة تلاقي منحنيي مخطط التوزيع لدينا :

$$\% \text{ القاعدة} = \% \text{ الحمض}$$

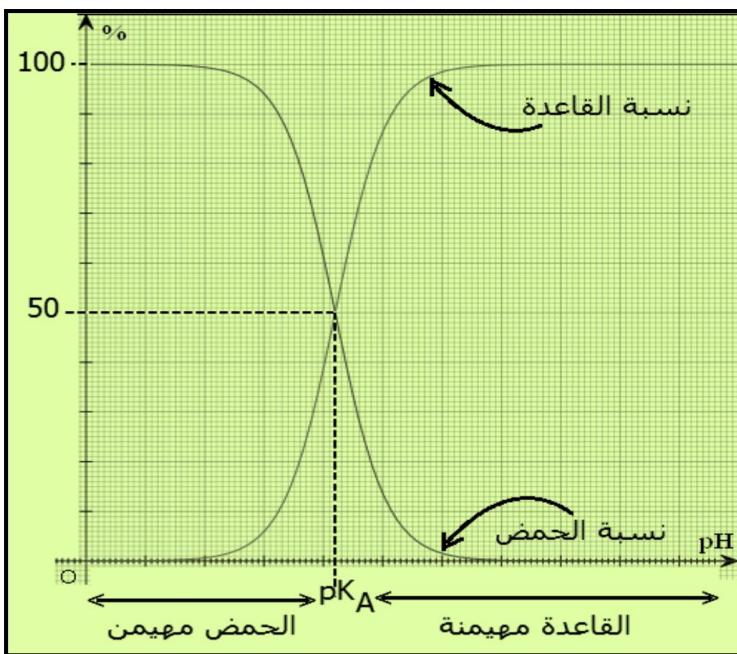
أي أن : $[القاعدة] = [\text{الحمض}]$ و $pH = pK_A$

وباعتبار أن مجموع تركيزي الشكليين الحمضي و القاعدي تركيز ثابت و يساوي تركيز محلول :

$$[AH] + [A^-] = \frac{C \cdot V - x}{V} + \frac{x}{V} = C$$

$$\frac{[AH]}{C} + \frac{[A^-]}{C} = 1$$

وبذلك نكتب :



$$\% \text{ } A^- = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}}} \times 100$$

$$\% \text{ } AH = \frac{[AH]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} + [A^-]_{\text{eq}}} \times 100$$

2 . 4 سلوك الأحماض و القواعد في محلول .

*تجربة :

نستعمل في هذه التجربة الأدوات و المواد التالية :

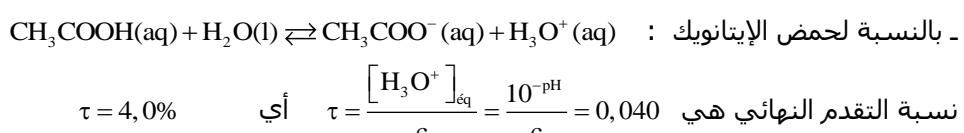
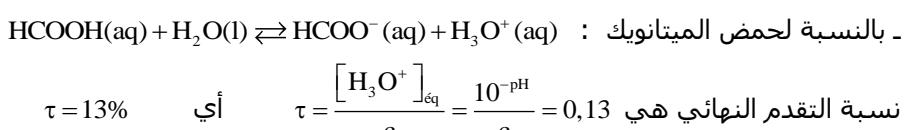
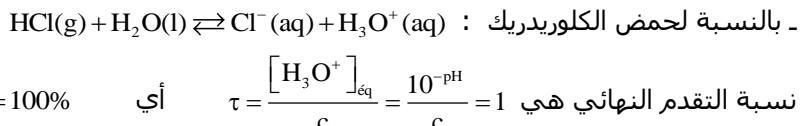
- pH = 10 ، pH = 7 ، pH = 4 أي لها pH ثابت لها على التوالي :
 - محليل حممية لها نفس التركيز $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$: حمض الكلوريدريك ، حمض الميتانويك ، حمض الإيتانويك.
 - محليل قاعدية لها نفس التركيز $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$: المثيل أمين ، الأمونياك.
 - محليل pH - متر نضبط بالمحلولين العياريين 4 و 7 بالنسبة للأحماض ؛ و 7 و 10 بالنسبة للقواعد .
- قبل استعمال pH - متر نضبط بالمحلولين العياريين 4 و 7 بالنسبة للأحماض ؛ و 7 و 10 بالنسبة للقواعد .
- نقيس pH المحاليل الخمسة و ندون النتائج في الجدول أسفله :

الحمض	pH	pK _A
HCl	2,0	
HCOOH	2,9	3,8
CH ₃ COOH	3,4	4,8

القاعدة	pH	pK _A
C ₂ H ₅ NH ₂	11,4	10,8
NH ₃	10,6	9,2

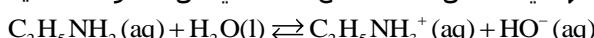
*استئمار :

يمكن أن نحسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحمض مع الماء في كل محلول حمض :



كذلك يمكن أن نحسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل القاعدة مع الماء في كل محلول قاعدي :

- بالنسبة للمثيل أمين :



: بالنسبة للمثيل أمين :

$$\tau = 25\% \quad \text{أي} \quad \tau = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c} = \frac{\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}}{c} = 0,25 \quad \text{إذن}$$

- بالنسبة للأمونياك :

$$\tau = 4,0\% \quad \text{أي} \quad \tau = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c} = \frac{\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}}{c} = 0,040 \quad \text{إذن}$$

نلاحظ أن :

. بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كانت pK_A لمزدوجة صغيرة ، كلما كان pH صغيرا و كلما كانت نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحمض مع الماء كبيرة .

. بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كانت pK_A لمزدوجة كبيرة ، كلما كان pH كبيرا و كلما كانت نسبة التقدم النهائي لتفاعل القاعدة مع الماء كبيرة .

في السنة الثانية من سلك البكالوريا ، لأنقرن الثابتة pK_A بالنسبة لأحماض كحمض الكلوريدريك ، الذي يتفاعل كلبا مع الماء لتكونين $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$. مثلا حمض النتريك HNO_3 و حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، نقول بأن هذه الأحماض أحماض قوية .

3) الكواشف الملونة :

1.3) تعريف :

الكافش الملون عبارة عن مزدوجة (قاعدة / حمض) حيث الشكل الحمضي والشكل القاعدي ليس لهما نفس اللون .

نرمز لمزدوجة كافش ملون إصطلاحا بالرمز : $\text{HIInd} / \text{Ind}^-$

معادلة تفاعل الكافش الملون مع الماء هي :

2.3) ملاحظات :

- نرمز لنثابة الحمضية للمزدوجة $\text{HIInd} / \text{Ind}^-$ بالرمز $\text{K}_{\text{A,Ind}}$ حيث :

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{A,Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HIInd}]_f} \quad \text{و بالتالي فإن :}$$

إن لون محلول يتعلق بقيمة النسبة $\frac{[\text{Ind}^-]_f}{[\text{HIInd}]_f}$ للكافش الملون المتواجد به ، وبالتالي بقيمة pH محلول .

نميز ثلاث حالات :

- نقبل أن العين المجردة تميز بوضوح لون الشكل الحمضي للكافش في محلول الذي يوجد به دون لون شكله القاعدي

$$\frac{[\text{HIInd}]}{[\text{Ind}^-]} \geq 10 \Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HIInd}]} \leq 0,1 \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HIInd}]} \right) \leq -1 \Rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{A,Ind}} - 1 \quad \text{إذا كان:}$$

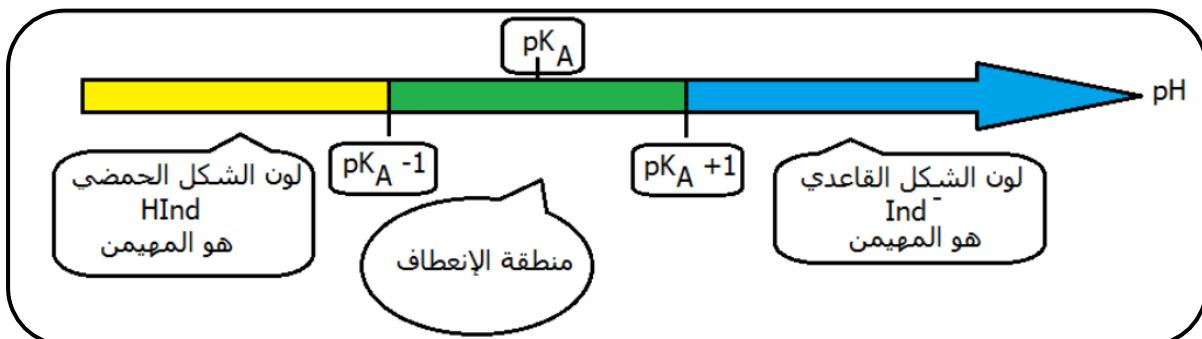
- بنفس الطريقة فإن الكافش الملون يظهر بلون شكله القاعدي بوضوح دون لونه الحمضي في محلول الذي يوجد به

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HIInd}]} \geq 10 \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HIInd}]} \right) \geq +1 \Rightarrow \text{pH} \geq \text{pK}_{\text{A,Ind}} + 1 \quad \text{إذا كان:}$$

- يظهر الكافش الملون بلون مزيج من لون شكله الحمضي و لون شكله القاعدي في محلول الذي يوجد به إذا كان :

$$\text{pK}_{\text{A,Ind}} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{A,Ind}} + 1$$

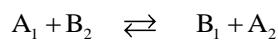
و يسمى هذا المجال من سلم pH بمنطقة انعطاف الكافش .



الكافش الملون	هيليانتين	BBT	أزرق البروموتيمول	الفينول فتاليين
لون الشكل الحمضي	أحمر	أصفر		عديم اللون
منطقة الانعطاف	3,1 - 4,4	6,0 - 7,6		8,2 - 10,0
لون الشكل القاعدي	أصفر	أزرق		أحمر أورجوانى

4) ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة .

لعتبر التفاعل الحاصل بين الحمض A_1 المنتهي للمزدوجة A_1 / B_1 ذات ثابتة الحمضية $K_{A,1}$ ، والقاعدة B_2 المنتهية للمزدوجة B_2 / A_2 ذات ثابتة الحمضية $K_{A,2}$.



المعادلة الموافقة لها التعبير :

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

ثابتة التوازن لهذا التفاعل هي :

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

يمكن أن نكتب :

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

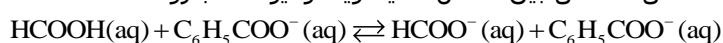
و منه :

$$K = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}}$$

إذن :

***تطبيقات :**

أحسب ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل الحاصل بين حمض الميتانويك وأيونات البنزووات :



$$K = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = 10^{4,2 - 3,8} = 10^{0,4} = 2,9$$