

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
	$X_{\text{éq}}$	التوازن

(3) حدد قيمة التقدم الأقصى X_{max} .(4) حدد قيمة التقدم عند التوازن $X_{\text{éq}}$.(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:

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

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

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

♦ 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 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ و $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.
 - 2) أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.
- نعطي عند 25°C : $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,75$; $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$

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 – $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ – $\text{pH}_1 = 3,4$
 ♦ AH_2 : حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ – $\text{pH}_2 = 2,8$

(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 - $K_{A1}=6,3 \cdot 10^{-10}$ - $\text{pH}_1=10,6$

◆ A_2^- : ميثيل أمين CH_3NH_2 - $K_{A2}=2,0 \cdot 10^{-11}$ - $\text{pH}_2=11,4$

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

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(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:

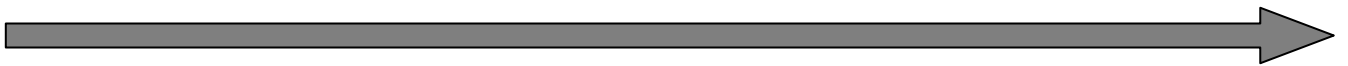
نعتبر النوعين الكيميائيين، الحمض $AH_{(aq)}$ و قاعدته المرافقة $A^{-}_{(aq)}$ في محلول مائي، حيث يحقق pH المحلول العلاقة التالية: $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right)$.

◆ نقول أن الحمض يهيمن إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} > [A^{-}]_{\acute{e}q}$:

◆ نقول أن القاعدة تهيمن إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} < [A^{-}]_{\acute{e}q}$:

◆ نقول أن ليس هناك هيمنة إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} = [A^{-}]_{\acute{e}q}$:

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$:



مثال:

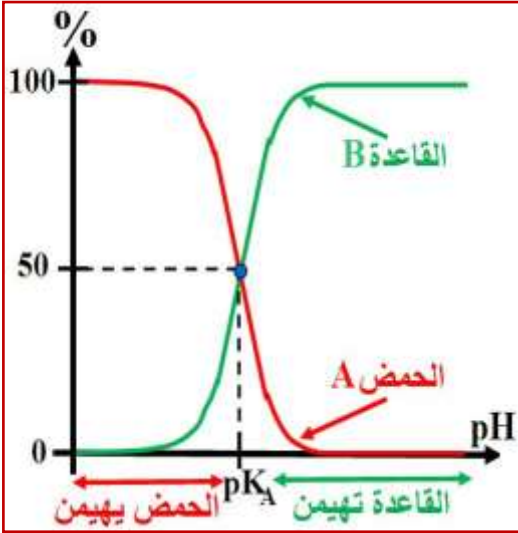
بالنسبة لحمض الإيثانويك $pK_A = 4,8$ ، مجالات هيمنة كل من CH_3COOH و CH_3COO^{-} هي كالآتي:



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 المئويتين 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، نرمز لها 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:

$$pH = pK_{AInd} + \log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right)$$

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 $[HInd]_{\acute{e}q} > 10.[Ind^{-}]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} < \frac{1}{10}$ أي

$$\log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right) < -1 \quad \text{أي أن } pH - pK_{AInd} < -1 \quad \text{ومنه: } pH < pK_{AInd} - 1$$

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

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

♦ 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 $[HInd]_{\acute{e}q} = [Ind^{-}]_{\acute{e}q}$ ، 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
الهيليانتين	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 الأليزايين	أصفر	10.3 - 12	بنفسجي

V. المعايرة الحمضية – القاعدية.

1. تعريف:

معايرة الحمضية – القاعدية هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول، و ذلك 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 الموصلية، 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 $pH=f(V_B)$.



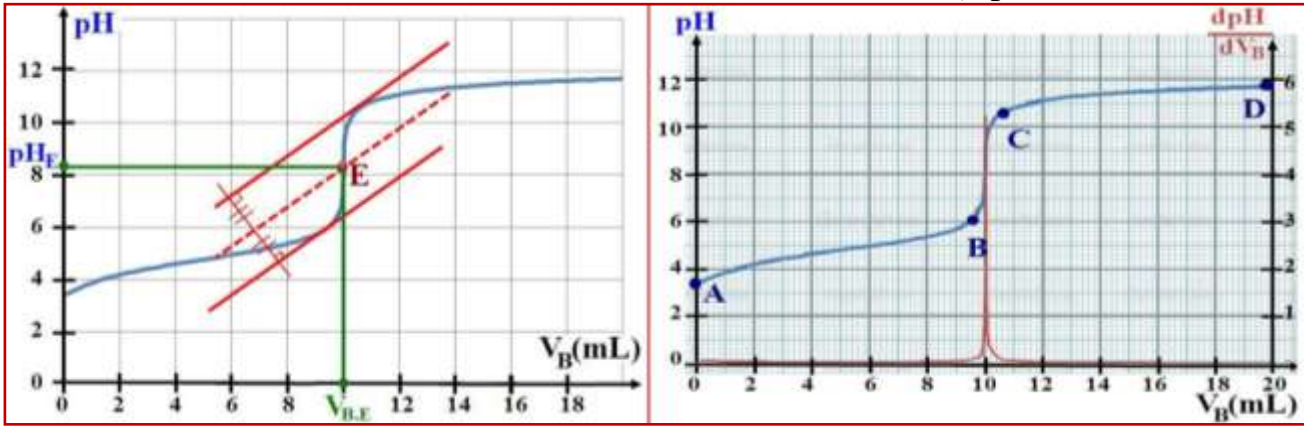
4. معايرة حمض بقاعدة: (معايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)

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:

$V_B(\text{mL})$	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	3,4	4,2	4,6	4,8	5	5,4	5,7	6	6,2	8,3	10,1	10,4	10,6	10,8	11,1	11,3	11,5	11,6	11,7

(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 .

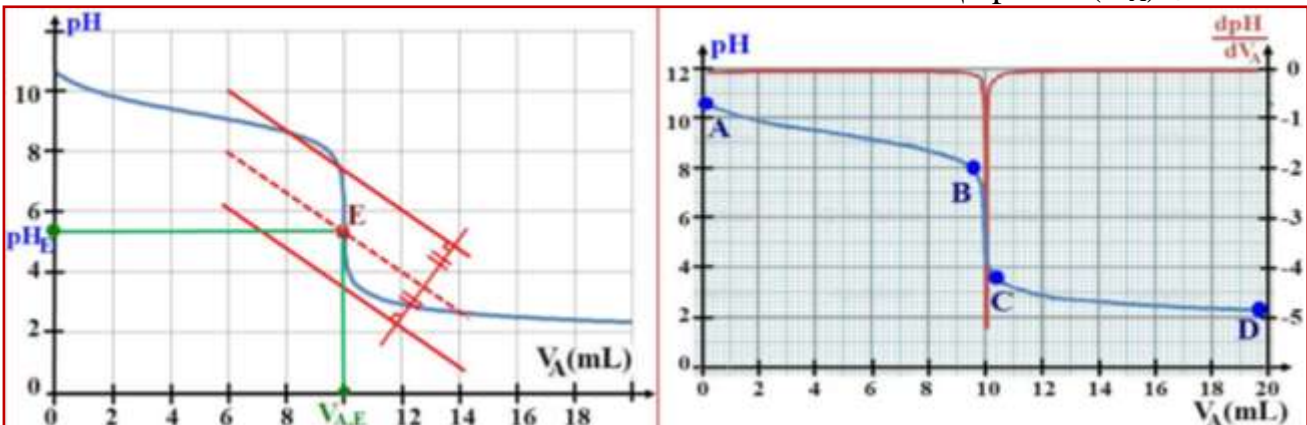
5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريدريك)

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 pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

V_A (mL)	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_A (mL)
pH	2,3	2,4	2,5	2,6	2,9	3,2	3,4	3,8	3,9	5,75	7,6	7,7	8,1	8,35	8,7	9,1	9,5	9,9	10,6	pH

(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 .

