

# التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض- قاعدة في محلول مائي .

التوجيهات المتعلقة بالدرس:

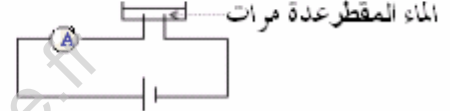
- التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي:
  - التحلل البروتوني الذاتي للماء.
  - ثابتة التوازن المسماة الجداء الأيوني للماء رمزها  $K_w$  و  $pK_w$ .
  - سلم  $pH$ ، محلول حمضي ومحلول قاعدي ومحلول محايد.
  - ثابتة الحمضية، رمزها  $K_a$  و  $pK_a$ .
  - مقارنة سلوك أحماض، لها نفس التركيز في محلول، مع بعضها البعض ومقارنة سلوك قواعد لها نفس التركيز في محلول مائي، مع بعضها البعض.
  - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة.
  - مخططات هيمنة وتوزيع الأنواع الحمضية والقاعدية في محلول.
  - منطقة انعطاف كاشف ملون حمضي - قاعدي.
  - معايرة حمض أو قاعدة في الماء بقياس  $pH$  قصد تحديد الحجم المضاف عند التكافؤ واختيار كاشف ملون حمضي - قاعدي للمعايرة.

## I الجداء الأيوني للماء:

### (1) التحلل البروتوني الذاتي للماء:

#### (أ) تجربة:

ننجز التركيب التالي:



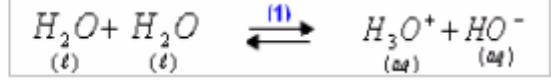
تبين التجربة أن الماء الخالص موصل رديء للتيار الكهربائي .

ويعطي قياس  $pH$  الماء الخالص عند درجة الحرارة  $25^\circ C$  القيمة:  $pH = 7$ .

#### (ب) تعليل:

تعزى موصلية الماء الرديئة للتيار الكهربائي إلى وجود أيونات الأوكسونيوم  $H_3O^+$  وأيونات الهيدروكسيد  $HO^-$  الناتجة عن التحلل البروتوني الذاتي للماء، الذي تكتب معادلته كما يلي:

يسمى هذا التفاعل في المنص (1) بالتحلل البروتوني الذاتي للماء .



وهو تفاعل حمض قاعدة بين المزدوجتين:  $H_3O^+ / H_2O$  و  $HO^- / H_2O$

بما أن  $pH$  الماء الخالص عند  $25^\circ C$  هو  $pH = 7$  فإن الماء الخالص محايد كهربائياً:  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol} / \ell$ .

#### (ج) استثمار:

لنبين أن هذا التفاعل غير كلي أي أنه محدود .

ننشئ جدول التقدم لتحديد قيمة نسبة تقدم التفاعل عند التوازن:

معادلة التفاعل			التقدم	الحالات
$2 H_2O (l) \rightleftharpoons H_3O^+ (aq) + HO^- (aq)$			0	الحالة البدئية
كميات المادة بالمول				
$n_o$	0	0	0	حالة التوازن
$n_o - 2x_{eq}$	$x_{eq}$	$x_{eq}$	$x_{eq}$	

بالنسبة لحجم  $V_s = 1\ell$  من الماء الخالص لدينا:

$$n_o = \frac{m}{M_{(H_2O)}} = \frac{\rho_{eau} \times V_s}{M_{(H_2O)}} = \frac{1 \text{ g/cm}^3 \times 10^3 \text{ cm}^3}{18 \text{ g/cm}^3} = 55,5 \text{ mol} / \ell$$

كمية مادة  $H_2O$  البدئية:

تقدم التفاعل عند التوازن:

$$x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{eq} \times V_s = 10^{-pH} \times V_s = 10^{-7} \text{ mol} / \ell \times 1\ell = 10^{-7} \text{ mol}$$

$$x_{max} = \frac{n_o}{2} = \frac{55,5}{2} \approx 27,8 \text{ mol}$$

التقدم الأقصى هو الذي يوافق الإخفاء الكلي للماء ، أي:

وبذلك تكون نسبة التقدم النهائي:  $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \times 10^{-9} = 3,6 \times 10^{-7} \%$  وهي نسبة جد ضعيفة .

**استنتاج:** التحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود.

## (2) الجداء الأيوني للماء:

ثابتة التوازن المقرونة بالتحلل البروتوني الذاتي للماء: نرسم إليها ب:  $K_e$  (وهي تمثل الجداء الأيوني للماء).

$K_e$  الجداء الأيوني للماء  
لا يتعلق سوى بدرجة الحرارة

$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$$

و نستعمل أحيانا:  $pK_e$  الذي تربطه بالجداء الأيوني العلاقة:

$$pK_e = -\log K_e$$

**ملحوظة:** عند درجة الحرارة  $25^\circ C$ :  $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$  و  $pK_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} = 14$

## II المحاليل المحايدة - الحمضية والقاعدية.

\* يكون المحلول محايدا إذا كان:  $[H_3O^+] = [HO^-]$

وفي هذه الحالة يصبح الجداء الأيوني للماء:  $K_e = [H_3O^+]^2$  ومنه:  $[H_3O^+] = pK_e^{\frac{1}{2}}$

إذن:  $pH = \frac{pK_e}{2}$   $pH = -\log [H_3O^+] = -\log pK_e^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{pK_e}{2}$

\* يكون المحلول حمضيا إذا كان:  $[H_3O^+] > [HO^-]$

بضرب طرفي هذه المتفاوتة في  $[H_3O^+]$  نحصل على:  $[H_3O^+]^2 > [HO^-] \times [H_3O^+]$  أي:  $[H_3O^+]^2 > K_e$

ومنه:  $[H_3O^+] > K_e^{\frac{1}{2}}$  ندخل دالة اللوغاريتم على طرفي هذه المتفاوتة فتصبح:  $\log [H_3O^+] > \log K_e^{\frac{1}{2}}$

نضرب الكل في (-1) فنحصل على:  $-\log [H_3O^+] < -\log K_e^{\frac{1}{2}}$  أي:  $pH < -\frac{1}{2} \log K_e$  بما أن  $pK_e = -\log K_e$

العلاقة تصبح:  $pH < \frac{pK_e}{2}$  بالنسبة لمحلول حمضي.

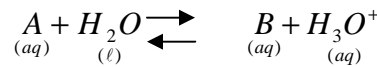
أي:  $pH > \frac{pK_e}{2}$

\* يكون المحلول قاعديا إذا كان:  $[H_3O^+] < [HO^-]$

## III ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض - قاعدة

### (1) تعريف:

تكتب معادلة تفاعل مزدوجة حمض-قاعدة A/B كما يلي:



**ثابتة الحمضية** للمزدوجة حمض قاعدة تعطيها العلاقة التالية:

$$K_A = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

وهي مقدار بدون وحدة لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

ولدينا:  $K_A = 10^{-pK_A} \Leftrightarrow pK_A = -\log K_A$

(2) العلاقة بين  $pH$  وثابتة الحمضية  $K_A$ :

من خلال العلاقة السابقة لدينا:  $[H_3O^+] = \frac{K_A \times [HA]}{[A]}$  إذن:  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_A - \log \frac{[HA]}{[B]}$

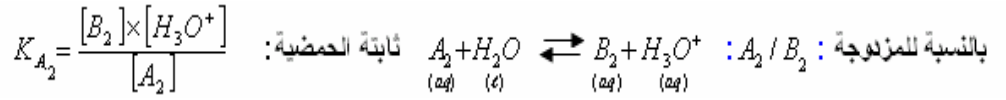
أي:  $pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[HA]}$

(3) ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة:

بالنسبة للمزدوجة:  $A_1 / B_1$ : ثابتة الحمضية:  $A_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$

(aq)                    (l)                    (aq)                    (aq)

$$K_{A_1} = \frac{[B_1] \times [H_3O^+]}{[A_1]}$$



وبالنسبة للتفاعل حمض قاعدة بين الحمض  $A_1$  للمزدوجة  $A_1 / B_1$  والقاعدة  $B_2$  للمزدوجة  $A_2 / B_2$ :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

ثابته التوازن:  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$   $(aq) \quad (aq) \quad (aq) \quad (aq)$

## IV قوة الحمض وقوة القاعدة:

### (1) مقارنة قوة الأحماض:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة الحمض:

يكون الحمض  $A_1H$  أقوى من الحمض  $A_2H$ ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي لـ  $A_2H$  ( $\tau_1 > \tau_2$ ).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

من خلال جدول تقدم تفاعل حمض  $A$  (ذي تركيز  $C$ ) مع الماء:

معادلة التفاعل			الحالات
$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ $(aq) \quad (l) \quad (aq) \quad (aq)$			التقدم
كميات المادة			الحالة البدئية
$Cv$	بوفرة	0	0
$cV - x_{\max}$	بوفرة	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

لدينا:  $x_{\max} = cV$  و:  $n(H_3O^+) = x_{\text{éq}}$  أي:  $[H_3O^+] = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$

وبما أن:  $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}}$  فإن:  $x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\max} = \tau \cdot cV$

تراكيز الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل:

$$[H_3O^+] = [B] = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c\tau$$

$$[A] = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{cV - c\tau \cdot V}{V} = c(1 - \tau)$$

ثابتة الحمضية المقرونة بهذه المعادلة تكتب كما يلي:

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = \frac{(c\tau)^2}{c(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{1-\tau}$$

إن  $K_A$  دالة تصاعدياً لنسبة التقدم النهائي  $\tau$ ، وبالتالي:

يكون الحمض أكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  أكبر والعكس بالنسبة لـ  $pK_A$ .

### (2) مقارنة قوة القواعد:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة القاعدة:

تكون القاعدة  $B_1$  أقوى من القاعدة  $B_2$ ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي لـ  $B_2$  ( $\tau_1 > \tau_2$ ).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

من خلال جدول تقدم تفاعل القاعدة  $B$  (ذات التركيز  $C$ ) مع الماء:

معادلة التفاعل			الحالات
$B + H_2O \rightleftharpoons A + HO^-$ $(aq) \quad (l) \quad (aq) \quad (aq)$			التقدم
كميات المادة			الحالة البدئية
$cV$	بوفرة	0	0
$cV - x_{\max}$	بوفرة	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

لدينا :  $x_{\max} = c.V$  و :  $n(H_3O^+) = x_{\text{éq}}$  أي :  $[H_3O^+] = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$

وبما أن :  $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}}$  فإن :  $x_{\text{éq}} = \tau.x_{\max} = \tau.c.V$

تراكيز الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل :

$$[HO^-] = [A] = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c.\tau$$

$$[B] = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{cV - c.\tau.V}{V} = c(1 - \tau)$$

ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة تكتب كما يلي :

ومن جهة أخرى لدينا :

$$K = \frac{[A][HO^-]}{[B]} = \frac{(c.\tau)^2}{c(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{1-\tau}$$

$$K = \frac{[A][HO^-]}{[B]} \Rightarrow K = \frac{[A][HO^-][H_3O^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A} \Rightarrow K_A = \frac{K_e}{K}$$

إذن :

$$K_A = \frac{1-\tau}{c.\tau^2} \times K_e$$

يتضح من خلال هذه العلاقة أن  $K_A$  دالة تنازلية لـ  $\tau$  ، وبالتالي :

تكون القاعدة أكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  أصغر والعكس بالنسبة لـ  $pK_A$  .

## IIV مخططات الهيمنة والتوزيع :

### (1) مخططات الهيمنة :

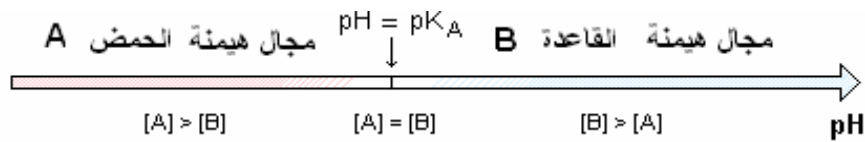
العلاقة بين  $pH$  وثابتة الحمضية  $K_A$  هي كما يلي :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[HA]}$$

من خلال هذه العلاقة يتضح أنه :

- إذا كان  $pH = pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Leftrightarrow [B] = [A]$  لا يهيمن أي من الحمض ولا القاعدة .
- إذا كان  $pH > pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Leftrightarrow [B] > [A]$  القاعدة  $B$  هي المهيمنة .
- إذا كان  $pH < pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Leftrightarrow [B] < [A]$  الحمض  $A$  هو المهيمن .

يمثل مخطط الهيمنة التالي ، مجال الـ  $pH$  الذي يهيمن فيه الحمض  $A$  أو القاعدة  $B$  .



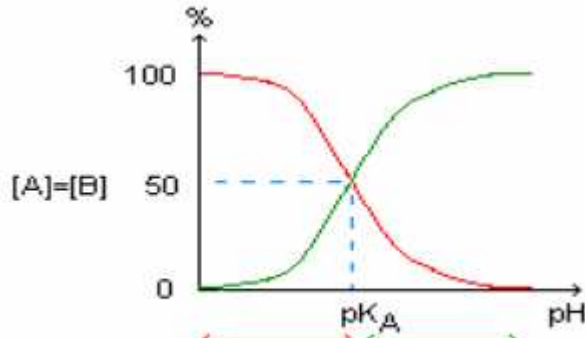
### (2) مخططات التوزيع :

نعتبر محلولاً مائياً يحتوي على الحمض  $A$  وقاعدته المرافقة  $B$  .

نسمي نسبة الحمض في المحلول ، المقدار :  $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

نسمي نسبة القاعدة في المحلول ، المقدار :  $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]}$

يمكن برنام المحاكات (*logitiel.de.simmlation*) من إعطاء المنحنى الذي يمثل النسبة المئوية للأنواع: حمض  $A$  وقاعدة المنتميتان لنفس المزدوجة حمض-قاعدة ، عند درجة حرارة ثابتة ، ويسمى بمخطط التوزيع .



القاعدة B هي المهمة. الحمض A هو المهمين .

عند تقاطع المنحنيين ، يكون  $\alpha(A) = \alpha(B)$  إذن :  $[A] = [B]$  أي:  $pH = pK_A$ .

### 3 الكواشف الملونة:

#### (أ) تعريف:

الكواشف الملونة هي مجرد مزدوجات حمض- قاعدة  $HIn/In^-$ ، تتميز بكون الحمض  $HIn$  والقاعدة المرافقة له  $In^-$ ، لهما لوانان مختلفان في المحاليل المائية.

بالنسبة لأزرق البروموتيمول مثلا: لون الصيغة  $HIn$  أصفر ولون الصيغة  $In^-$  أزرق.

تكتب معادلة تأينه في الماء كما يلي  $In^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HIn + H_2O$  ونرمز لثابتة الحمضية للكاشف الملون ب:  $ka_{ind}$ .

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} \quad \Leftrightarrow \quad ka_{ind} = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

• عندما يكون ال:  $pH$  قريبا من قيمة ال:  $pka_{ind}$ ، يتواجد النوعان المرافقان بتركيز متقاربة، واللون الملاحظ هو لون

خليط من الصيغتين  $HIn$  و  $In^-$  ويسمى باللونية الحساسة لأن:  $pH = pka_{ind}$  :  $[HIn] = [In^-]$ .

عموما يتفوق أحد اللونين على الآخر إذا كان تركيزه أكبر من تركيز الثاني  $n$  مرة. ( $n$  تتعلق بنوعية الكاشف الملون).  
نعتبر  $n = 10$  لتوضيح كيفية تحديد منطقة انعطاف كاشف ملون معين.

- إذا كان:  $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$  لون الصيغة الحمضية  $HIn$  هو الذي يتفوق. إذن:  $\frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} > 10$  أي:  $[H_3O^+] > 10Ka_{ind}$

أي:  $pH < pka_{ind} - 1 \Leftrightarrow -\log[H_3O^+] < -\log 10Ka_{ind}$

- إذا كان:  $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$  أي لون الصيغة القاعدية  $In^-$  هو الذي يتفوق. إذن:  $\frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} < \frac{1}{10}$  أي:  $[H_3O^+] < \frac{Ka_{ind}}{10}$

كان:

أي:  $pH > pka_{ind} + 1 \Leftrightarrow -\log[H_3O^+] > -\log \frac{Ka_{ind}}{10}$

يسمى المجال:  $pka_{ind} - 1 < pH < pka_{ind} + 1$  منطقة انعطاف الكاشف الملون.

الجدول التالي يحتوي على مميزات بعض الكواشف الملونة:

لون الصيغة القاعدية $In^-$	منطقة الانعطاف	لون الصيغة الحمضية $HIn$	$pka$	الكاشف الملون
أصفر	4,4- --- -3,1	أحمر	3,6	الهيليانتين
أصفر	6,2-----4,2	حمر	5,0	أحمر الميثيل
أزرق بنفسجي	7,0-----6,0	أصفر	6,4	أصفر النيترازين
أزرق	7,6-----6,0	أصفر	7,2	أزرق البروموتيمول
أحمر	8,4-----6,8	أصفر	8,0	أحمر الفينول
أرجواني	10-----8,1	عديم اللون	9,5	الفينول فتاليين

SBIRO Abdelkrim Lycée Agricole +Lycée Abdellah chefchouni Oulad -Taima Agadir Maroc

Pour toute observation contactez mon email : [sbiabdou@yahoo.fr](mailto:sbiabdou@yahoo.fr)