هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

التحولات المقرونة بتفاعلات حمض ـ قاعدة

1) المحاليل المائية :

التفاعلات حمض ـ قاعدة المدروسة تحدث دائما في وسط مائي : إذن من الضروري الاهتمام بالسلوك الحمض ـ القاعدي للمذيب ألا و هو الماء .



1 ـ 1) التحلل الذاتي البروتوني الذاتي للماء :

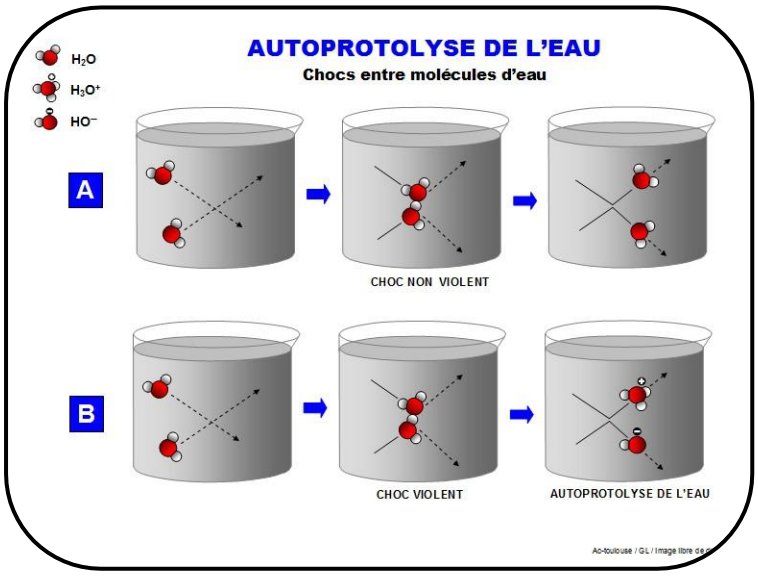
إذا قمنا بقياس موصلية الماء الخالص (ماء مقطر) ، الجهاز يشير إلى قيمة غير منعدمة : $\sigma = 5,5\,\mu S.m^{-1}$

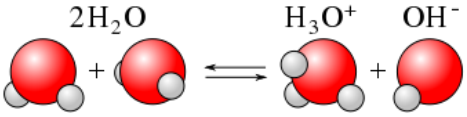
و منه فإن الماء موصل للتيار الكهربائي بشكل ضعيف : يحتوي على أيونات آتية من تفاعل ذاتي للماء .....

نعلم أن الماء أمفوليت ، حيث يلعب دور حمض و قاعدة بالتتابع في المزدوجات : $H_2O_{(\ell)} / HO^-_{(aq)}$ و $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(\ell)}$

H_2O يتفاعل ذاتيا فنحصل على أيونات الهيدروكسيد و أيونات الأكسونيوم :

$$H_2O_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \quad \rightleftarrows \quad H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$





هذا التفاعل يسمى التحلل الذاتي البروتوني للماء ، و الذي يحدث في كل محلول مائي .

و نفسر موصلية الماء بكونه يحتوي عل أيونات الأكسونيوم و أيونات الهيدروكسيد .

يمكن أن نكتب : $\sigma = \lambda\left(H_3O^+\right)\left[H_3O^+\right]_{éq} + \lambda\left(HO^-\right)\left[HO^-\right]_{éq}$

و حسب معادلة التحلل الذاتي : $\left[H_3O^+\right]_{éq} = \left[HO^-\right]_{éq}$

إذن : $$\left[H_3O^+\right]_{éq} = \left[HO^-\right]_{éq} = \frac{\sigma}{\lambda\left(H_3O^+\right) + \lambda\left(HO^-\right)}$$

مع $\lambda\left(H_3O^+\right) = 35\,mS.m^2.mol^{-1}$ و $\lambda\left(HO^-\right) = 20\,mS.m^2.mol^{-1}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

ومنه $\left[H_3O^+\right]_{éq}=\left[HO^-\right]_{éq}=\frac{5,5.10^{-6}}{35.10^{-3}+20.10^{-3}}=1,0.10^{-4}\,mol.m^{-3}=1,0.10^{-7}\,mol.L^{-1}$

1 ـ 2) الجداء الإيوني للماء :

ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل الذاتي للماء ، تسمى الجداء الأيوني للماء نرمز لها ب K_e :

$$K_e=\left[H_3O^+\right]_{éq}\times\left[HO^-\right]_{éq}$$

في الماء الخاص و عند 25°C لدينا : $\left[H_3O^+\right]_{éq}=\left[HO^-\right]_{éq}=1,0.10^{-7}\,mol.L^{-1}$

إذن عند 25°C : $K_e=\left(1,0.10^{-7}\right)^2=1,0.10^{-14}$

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

درجة الحرارة	K_e	pKe
0°C	$1,1.10^{-15}$	15,0
25°C	$1,0.10^{-14}$	14,0
40°C	$3,0.10^{-14}$	13,5
60°C	$1,0.10^{-13}$	13,0
80°C	$2,5.10^{-13}$	12,6
100°C	$2,5.10^{-13}$	12,3

نشير إلى أن : $pK_e=-LogK_e$

***تطبيق :**

أحسب ، عند 25°C ، pH محلول لهيدروكسيد $\left(Na^+(aq)+HO^-(aq)\right)$ تركيزه المولي $C=1,0x10^{-2}\,mo\ell.\ell^{-1}$

بما أن $\left[HO^-\right]_{éq}=C$ و باعتماد تعريف K_e نحصل على : $\left[H_3O^+\right]_{éq}=\frac{K_e}{C}$

و باستعمال تعريف pH نكتب : $pH=-\log\left[H_3O^+\right]_{éq}=-\log\left(\frac{K_e}{C}\right)$ و منه : $pH=-\log\left(\frac{1,0.10^{-14}}{1,0.10^{-2}}\right)=12,0$

1 ـ 3) سلم pH :

نقول بأن المحلول محايد إذا كان $\left[H_3O^+\right]_{éq}=\left[HO^-\right]_{éq}$

نقول بأن المحلول حمضي إذا كان $\left[H_3O^+\right]_{éq}>\left[HO^-\right]_{éq}$

نقول بأن المحلول قاعدي إذا كان $\left[H_3O^+\right]_{éq}<\left[HO^-\right]_{éq}$

هذه التعاريف تمكن من تحديد مجال pH لمحلول محايد ، حمضي أو قاعدي :

محلول حمضي $\left[H_3O^+\right]_{éq}>\left[HO^-\right]_{éq}$	محلول محايد $\left[H_3O^+\right]_{éq}=\left[HO^-\right]_{éq}$	محلول قاعدي $\left[H_3O^+\right]_{éq}<\left[HO^-\right]_{éq}$
في كل الحالات يمكن أن نكتب : $K_e=\left[H_3O^+\right]_{éq}\times\left[HO^-\right]_{éq}$		
$\left[H_3O^+\right]_{éq}^2>K_e$	$K_e=\left[H_3O^+\right]_{éq}^2$	$\left[H_3O^+\right]_{éq}^2<K_e$
بما أن $pH=-\log\left[H_3O^+\right]_{éq}$ فإن		
$2\log\left[H_3O^+\right]_{éq}>\log K_e$ $-\log\left[H_3O^+\right]_{éq}<-\left(\frac{1}{2}\right)\log K_e$ $pH<-\frac{\log K_e}{2}$	$\log K_e=2\log\left[H_3O^+\right]_{éq}$ $-\log\left[H_3O^+\right]_{éq}=-\left(\frac{1}{2}\right)\log K_e$ $pH=-\frac{\log K_e}{2}$	$2\log\left[H_3O^+\right]_{éq}<\log K_e$ $-\log\left[H_3O^+\right]_{éq}<-\left(\frac{1}{2}\right)\log K_e$ $pH>-\frac{\log K_e}{2}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

عند $25°C$ لدينا إذن $pK_e = 14,0$.

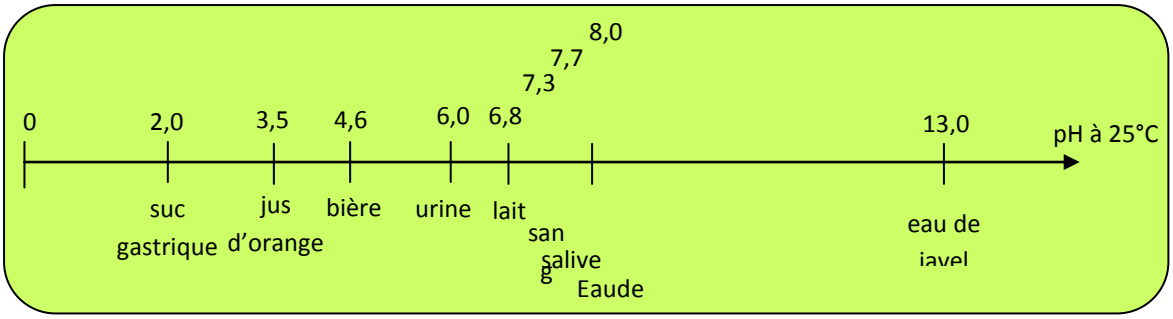
و دائما عند $25°C$:

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

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



أمثلة :



2) الأحماض و القواعد في محلول مائي :

2 ـ 1) ثابتة الحمضية K_A أو pK_A .

2 ـ 1 ـ 1) الحالة العامة :

معادلة تفاعل حمض لمزدوجة قاعدة / حمض مع الماء هي : $AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل تسمى ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة قاعدة / حمض ، حيث :

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

ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض تتعلق فقط بدرجة الحرارة .

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

إسم الحمض	pK_A	المزدوجة
أيون الأكسزنيوم	0	$H_3O^+(aq) / H_2O(l)$
أيون الهيدروجينو كبريتات	1,9	$HSO4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$
حمض الفوسفوريك	2,1	$H_3PO_4(aq) / H_2PO_4^-(aq)$
حمض الفلورودريك	3,5	$HF(aq) / F^-(aq)$
حمض الميتانويك	3,8	$HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$
حمض البنزويك	4,2	$C_6H_5COOH(aq) / C_6H_5COO-(aq)$
حمض الإيتانويك	4,8	$CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$
ثنائي أوكسيد الكربون	6,4	$CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$
أيون ثنائي هيدروجينو فوسفاط	7,2	$H_2PO_4^-(aq) / HPO_4^{2-}(aq)$
أيون الأمونيوم	9,2	$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

أيون هيدروجينو كربونات	10,3	$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$
أيون هيدرو جينو فوسفاط	12,1	$HPO_4^{2-}(aq) / PO_4^{3-}(aq)$
الماء	14,0	$H_2O(l) / HO^-(aq)$

***مثال :**

ثابتة الحمضية للمزدوجة أمونياك / أيون الأمونيوم .

معادلة تفاعل الحمض مع الماء : $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+_{(aq)}$

ثابتة الحمضية عند 25°C تساوي $6,3x10^{-10}$ حيث $pK_A = 9,2$ و لها التعبير : $K_A = \dfrac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$

بتطبيق الدالة اللوغرتمية على هذا التعبير نحصل على علاقة مهمة :

$$\log K_A = \log\left(\frac{[base]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[acide]_{éq}}\right)$$

$$-pK_A = \log[H_3O^+]_{éq} + \log\left(\frac{[base]_{éq}}{[acide]_{éq}}\right)$$

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

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

***تطبيق :**

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

بمعرفة $pK_A = 4,8$ للمزدوجة $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ ، يمكن أن نحسب النسبة $\log\left(\dfrac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}\right) = pH - pK_A$

حيث نستنتج : $\dfrac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = 10^{pH-pK_A} = 10^{0,2} = 1,6$

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

2 ـ 1 ـ 2) ثابتتي الحمضية لمزدوجتي الماء :

الماء أمفوليت حيث يتدخل في المزدوجتين :

. المزدوجة $(H_3O^+(aq) / H_2O(l))$ ذات المعادلة : $H_3O^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(l) + H_3O^+(aq)$

بالنسبة لهذه المزدوجة ، $K_A = \dfrac{[H_3O^+(aq)]}{[H_3O^+(aq)]} = 1$ حيث $pK_A = 0$ كيما كانت درجة الحرارة .

. المزدوجة $(H_2O(l) / HO^-(aq))$ ذات المعادلة : $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftarrows HO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

بالنسبة لهذه المزدوجة ، $K_A = [H_3O^+(aq)] \times [HO^-(aq)] = K_e$ حيث $pK_A = pK_e$

و منه $pK_A = 14,0$ عند 25°C

2 ـ 2) مجالات الهيمنة .

بالنسبة لمزدوجة قاعدة / حمض ، مجال هيمنة الحمض هو مجال pH حيث [القاعدة] < [الحمض] .

و مجال هيمنة القاعدة هو مجال pH حيث [الحمض] < [القاعدة] .

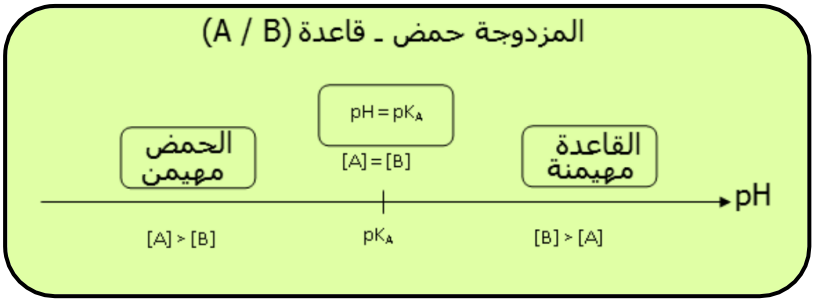
نلاحظ أن هناك ثلاثة حالات بالنسبة لمزدوجة $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$:

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

يمكن أن نلخص هذه النتائج في مخطط للهيمنة :



2 ـ 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 :

% القاعدة = % الحمض =50%

أي أن : [القاعدة] = [الحمض] و $pH = pK_A$

وباعتبار أن مجموع تركيزي الشكلين الحمضي و القاعدي تركيز ثابت و يساوي تركيز المحلول :

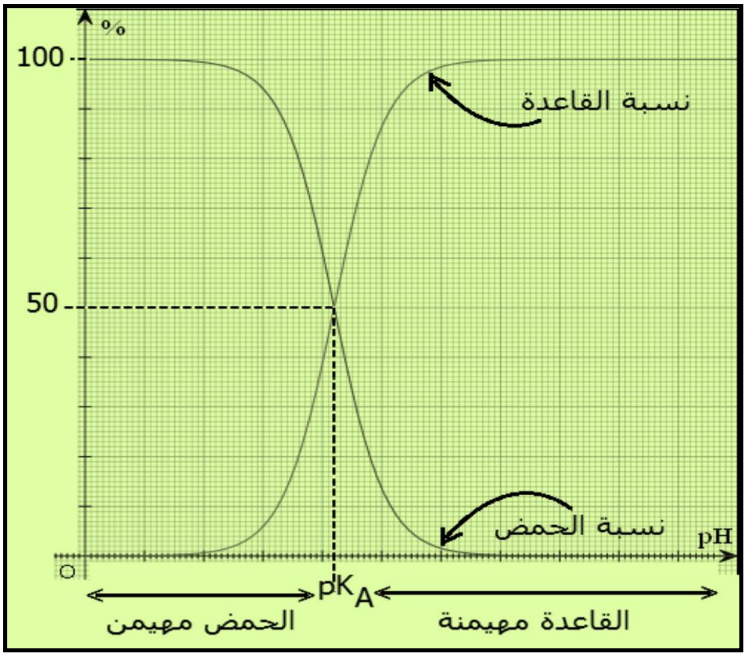
$$[AH] + [A^-] = \frac{C.V - x}{V} + \frac{x}{V} = C$$ فإن :

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

وبذلك نكتب :

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma



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

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

2 ـ 4 سلوك الأحماض و القواعد في محلول .

***تجربة :**

نستعمل في هذه التجربة الأدوات و المواد التالية :

ـ pH ـ متر و ثلاثة محاليل عيارية (أي لها pH ثابت) لها على التوالي : $pH = 4$ ، $pH = 7$ ، $pH = 10$

ـ محاليل حمضية لها نفس التركيز $C = 1,0x10^{-2}\ mo\ell.\ell^{-1}$: حمض الكلوريدريك ، حمض الميتانويك ، حمض الإيتانويك.

ـ محاليل قاعدية لها نفس التركيز $C = 1,0x10^{-2}\ mo\ell.\ell^{-1}$: المثيل أمين ، الأمونياك.

قبل استعمال pH ـ 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_3COOH	3,4	4,8

القاعدة	pH	pK_A
$C_2H_5NH_2$	11,4	10,8
NH_3	10,6	9,2

***استثمار :**

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

ـ بالنسبة لحمض الكلوريدريك : $HCl(g) + H_2O(l) \rightleftarrows Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$

نسبة التقدم النهائي هي $\tau = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{c} = \frac{10^{-pH}}{c} = 1$ أي $\tau = 100\%$

ـ بالنسبة لحمض الميتانويك : $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

نسبة التقدم النهائي هي $\tau = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{c} = \frac{10^{-pH}}{c} = 0,13$ أي $\tau = 13\%$

ـ بالنسبة لحمض الإيتانويك : $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

نسبة التقدم النهائي هي $\tau = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{c} = \frac{10^{-pH}}{c} = 0,040$ أي $\tau = 4,0\%$

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

ـ بالنسبة للمثيل أمين : $C_2H_5NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+(aq) + HO^-(aq)$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

ـ بالنسبة للأمونياك : $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$

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

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 ، لانقرن الثابتة pK_A بالنسبة لأحماض كحمض الكلوريدريك ، الذي يتفاعل كليا مع الماء لتكوين $H_3O^+_{(aq)}$. مثلا حمض النتريك HNO_3 و حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، نقول بأن هذه الأحماض أحماض قوية .

3) الكواشف الملونة :

3 ـ 1) تعريف :

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

نرمز لمزدوجة كاشف ملون إصطلاحا بالرمز : $HInd / Ind^-$

معادلة تفاعل الكاشف الملون مع الماء هي : $HInd_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows Ind^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

3 ـ 2) ملاحظات :

ـ نرمز لثابتة الحمضية للمزدوجة $HInd / Ind^-$ بالرمز $K_{A,Ind}$ حيث : $K_{A,Ind} = \frac{[Ind^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[HInd]_f}$

و بالتالي فإن : $pH = pK_{A,Ind} + Log\frac{[Ind^-]_f}{[HInd]_f}$

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

نميز ثلاث حالات :

ـ نقبل أن العين المجردة تميز بوضوح لون الشكل الحمضي للكاشف في المحلول الذي يوجد به دون لون شكله القاعدي

إذا كان: $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \geq 10 \Rightarrow \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq 0,1 \Rightarrow Log(\frac{[Ind^-]}{[HInd]}) \leq -1 \Rightarrow pH \leq pK_{A,Ind} - 1$

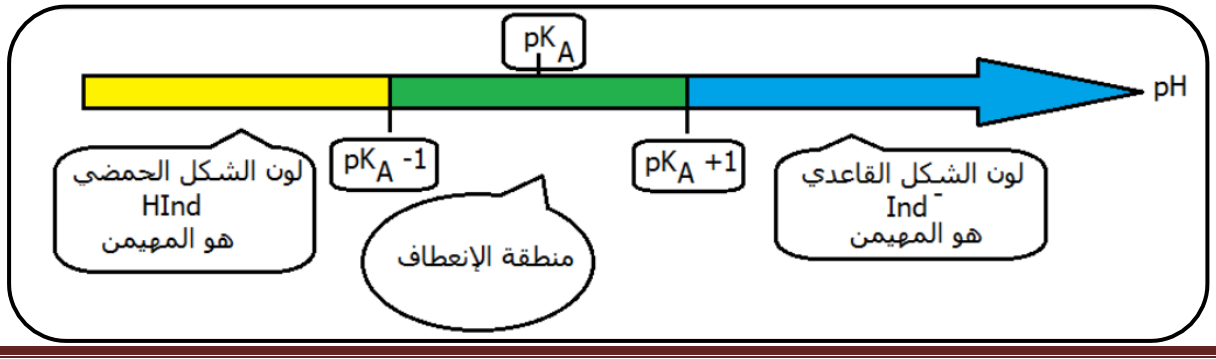
ـ بنفس الطريقة فإن الكاشف الملون يظهر بلون شكله القاعدي بوضوح دون لونه الحمضي في المحلول الذي يوجد به

إذاكان : $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10 \Rightarrow Log(\frac{[Ind^-]}{[HInd]}) \geq +1 \Rightarrow pH \geq pK_{A,Ind} + 1$

ـ يظهر الكاشف الملون بلون مزيج من لون شكله الحمضي و لون شكله القاعدي في المحلول الذي يوجد به إذا كان :

$pK_{A,Ind} - 1 \leq pH \leq pK_{A,Ind} + 1$

و يسمى هذا المجال من سلم pH بمنطقة انعطاف الكاشف .



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

3 ـ 3) أمثلة :

الفينول فتالين	أزرق البروموتيمول **BBT**	هيليانتين	الكاشف الملون
عديم اللون	أصفر	أحمر	لون الشكل الحمضي
8,2 – 10,0	6,0 – 7,6	3,1 – 4,4	منطقة الإنعطاف
أحمر أورجواني	أزرق	أصفر	لون الشكل القاعدي

4) ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض ـ قاعدة .

لنعتبر التفاعل الحاصل بين الحمض A_1 المنتمي للمزدوجة A_1 / B_1 ذات ثابتة الحمضية $K_{A,1}$ ، و القاعدة B_2 المنتمية للمزدوجة A_2 / B_2 ذات ثابتة الحمضية $K_{A,2}$.

المعادلة الموافقة لها التعبير : $A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2$

ثابتة التوازن لهذا التفاعل هي : $K = \dfrac{[B_1]_{éq} \times [A_2]_{éq}}{[A_1]_{éq} \times [B_2]_{éq}}$

يمكن أن نكتب : $K = \dfrac{[B_1]_{éq} \times [A_2]_{éq}}{[A_1]_{éq} \times [B_2]_{éq}} \times \dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq}}$

و منه : $K = \dfrac{[B_1]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[A_1]_{éq}} \times \dfrac{[A_2]_{éq}}{[B_2]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}$

إذن : $K = \dfrac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}}$

***تطبيق :**

أحسب ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل الحاصل بين حمض الميتانويك و أيونات البنزوات :

$$HCOOH(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftarrows HCOO^-(aq) + C_6H_5COOH(aq)$$

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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma