هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

التحولات المقرونة بتفاعل حمض- قاعدة

I - الجداء الأيوني للماء :

1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء :

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

تعريف:

التحلل البروتوني للماء هو تفاعل حمض-قاعدة يحدث بين جزيئات الماء يؤدي الى توازن كيميائي معادلته :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

معادلة التحلل البروتوني للماء هي المعادلة الحصيلة لانتقال البروتوني بين مزدوجتي الماء :

$$H_2O \rightleftarrows HO^- + H^+$$
$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$
$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

2 - الجداء الأيوني للماء :

تعريف :

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجداء الأيوني للماء تعبيرها : $Ke= [H_3O^+]_{éq}.[HO^-]_{éq}$

- ✓ يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية (وفي الماء الخالص).
- ✓ Ke ثابتة لا تتعلق الا بدرجة الحرارة ، عند 25°C : $Ke=10^{-14}$.
- ✓ تعرف الثابتة PKe بالعلاقة :

$$PKe=-logKe$$

عند 25°C $Ke=10^{-14}$ و $PKe=14$.

3 - سلم PH :

3-1- تذكير :

يعرف PH محلول مائي بالعلاقة : $PH= -log[H_3O^+]$

بما أن $Ke=[H_3O^+][HO^-]$ فان $[H_3O^+] = \frac{Ke}{[HO^-]}$ اذن : $PH=-log\frac{Ke}{[HO^-]}$

نستنتج : $PH=PKe+ log[HO^-]$

3-2- سلم PH :

- ➢ يكون المحلول حمضيا اذا كان : $[H_3O^+]> [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2> [H_3O^+][HO^-]$$
$$-log[H_3O^+]^2<-logKe$$
$$2PH<PKe$$
$$\boxed{PH<\frac{1}{2}PKe}$$

- ➢ يكون المحلول قاعديا اذا كان : $[H_3O^+]<[HO^-]$

$$[H_3O^+]^2<[H_3O^+][HO^-]$$
$$-log[H_3O^+]^2>-logKe$$
$$2PH>PKe$$
$$\boxed{PH>\frac{1}{2}PKe}$$

- ➢ يكون المحلول محايدا اذا كان : $[H_3O^+]=[HO^-]$

أي: $\boxed{PH=\frac{1}{2}PKe}$

عند 25°C :

محلول قاعدي	محلول محايد	محلول حمضي
PH>7	PH=7	PH<7
$[H_3O^+]<[HO^-]$	$[H_3O^+]=[HO^-]$	$[H_3O^+]>[HO^-]$

II- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض-قاعدة :

1 - تعريف :

ثابتة الحمضية هي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل حمض مع الماء .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

نعتبر المزدوجة AH_{aq}/A^-_{aq} المعادلة المقرونة بهذه المزدوجة :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(L)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ثابتة التوازن تكتب :

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

K_A بدون وحدة .

تسمى الثابتة K_A بثابتة الحمضية للمزدوجة AH/A^- وهي لا تتعلق الا بدرجة الحرارة فقط .

تعرف PK_A للمزدوجة AH/A^- بالعلاقة : $PK_A=-\log K_A$

مثال :

نعتبر التفاعل الحمضي القاعدي لحمض الايثانويك CH_3COOH مع الماء :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(L)} \rightleftarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ثابتة الحمضية :

$$K_A=\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

عند 25°C $K_A=1{,}58.10^{-5}$ $PK_A=-\log(1{,}58.10^{-5})=4{,}80$

2-العلاقة بين PH و PK_A .

نعتبر المزدوجة AH/A^- والتي تتفاعل مع الماء وفق المعادلة :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(L)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

لدينا :

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

$$PK_A=-\log K_A = -\log\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$= -\log[H_3O^+]-\log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$PK_A=PH-\log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

وبالتالي نجد : $PH=PK_A+\log\frac{[A^-]}{[AH]}$

تذكير :

$\log a^n = n\log a$ $\quad \log 1 = 0$ $\quad \log 10 = 1$

$\log\frac{a}{b} = \log a - \log b$ $\quad \log a.b = \log a + \log b$

$\log x = y \Leftrightarrow x = 10^y$

III – ثابتة التوازن لتفاعل حمض قاعدة :

نعتبر التفاعل بين حمض المزدوجة A_1H/A_1^- و قاعدة المزدوجة A_2H/A_2^- وفق المعادلة :

$$A_1H + A_2^- \rightleftarrows A_2H + A_1^-$$

ثابتة التوازن هي :

$$K=\frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]}$$

باعتبار ثابتتي الحمضية الموافقتين للمزدوجتين :

$$K_{A_1}=\frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \quad و \quad K_{A_2}=\frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$$

نستنتج من تعبير K

$$K=\frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]}\times\frac{[A_2H]}{[A_2^-][H_3O^+]}=\frac{KA_1}{KA_2}$$

$$K=\frac{10^{-PKA_1}}{10^{-PKA_2}}=10^{PKA_2-PKA_1}$$

مثال :

نعتبر تفاعل حمض الايثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي .

$$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(L)}$$

المزدوجتان المتدخلتان هما : CH_3COOH/CH_3COO^- $PK_{A_1}=4{,}8$

H_2O/HO^- $PK_{A_2}=14$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

ثابتة التوازن :

$$K=\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][HO^-]}=10^{PKA_2-PKA_1}=10^{14-4,8}$$

$$K=1,9.10^9$$

يلاحظ أن $K>10^4$ يمكن اعتبار أن التفاعل كليا في المنحى المباشر .

IV -قوة الحمض أو القاعدة في محلول مائي :

قوة حمض (أو قاعدة) هي مدى قابليته (ها)لفقدان (أو اكتساب)بروتون .

1 - مقارنة قوة حمضين :

نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض مع الماء هي : $\tau=\frac{[H_3O^+]}{C}=\frac{10^{-PH}}{C}$

قياس PH المحلول ومعرفة تركيزه C يمكنان من تحديد نسبة التقدم النهائي τ .

- خاصية 1:

عند نفس التركيز يكون حمض A_1H أقوى من حمض A_2H اذا كانت : $\tau_1>\tau_2$ أي $PH_1<PH_2$.

- خاصية 2:

عند نفس التركيز ونفس درجة الحرارة الحمض الأقوى هو الذي له أكبر ثابتة الحمضية أي أصغر ثابتة PK_A .

2 - مقارنة قوة قاعدتين :

نسبة التقدم النهائي لتفاعل قاعدة مع ماء هي : $\tau=\frac{[HO^-]}{C}=\frac{Ke}{C[H_3O^+]}=\frac{10^{-PKe}}{C10^{-PH}}=\frac{10^{PH-PKe}}{C}$

- خاصية 1:

عند نفس التركيز تكون قاعدة A_1^- أقوى من قاعدة A_2^- اذا كانت : $\tau_1>\tau_2$ أي $PH_1<PH_2$.

- خاصية 2:

عند نفس التركيز وعند نفس درجة الحرارة القاعدة الأقوى هي التي لها أصغر ثابتة الحمضية أي أكبر ثابتة PK_A .

نتيجة : كلما ازدادت قوة الحمض كلما تناقصت قوة القاعدة المرافقة .

PK_A

منحى تزايد قوة القاعدة

K_A

منحى تزايد قوة الحمض

V – مجالات الهيمنة ومخطط التوزيع لحمض والقاعدة المرافقة :

1 - مجالات الهيمنة :

تحدد العلاقة $\log\frac{[A^-]}{[AH]}=PH-PKA$ ثلاث مجالات حسب قيمة PH المحلول .

- اذا كان $PH=PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]}=1$ وبالتالي : $[A^-]=[AH]$ للحمض والقاعدة المرافقة نفس التركيز .
- اذا كان $PH>PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]}>1$ وبالتالي : $[A^-]>[AH]$ االصيغة الحمضية هي التي تهيمن .
- اذا كان $PH<PK_A$ أي $\frac{[A^-]}{[AH]}<1$ وبالتالي : $[A^-]<[AH]$ الصيغة القاعدية هي التي تهيمن .

مخطط الهيمنة :



$[A^-]<[AH]$ $[A^-]=[AH]$ $[A^-]>[AH]$

2 - مخطط التوزيع :

يشكل هذا المخطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض والقاعدة الموافقة بدلالة PH المحلول .

النسبة المئوية لتركيز الحمض : $\%(AH)=\frac{[AH]éq}{[A^-]éq+[AH]éq}$

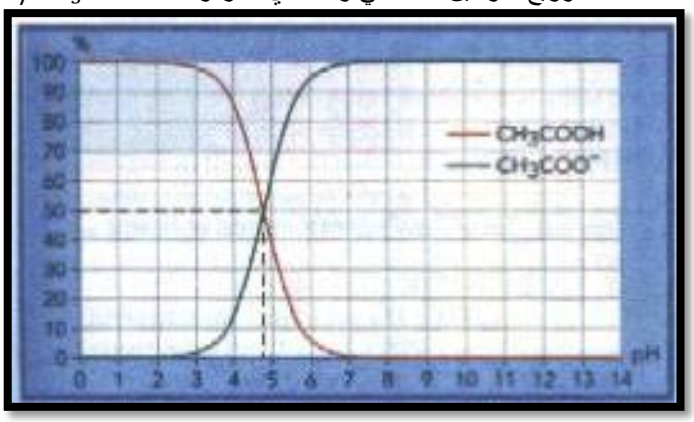
النسبة المؤوية لتركيز القاعدة : $\%(A^-)=\frac{[A^-]}{[A^-]+[AH]}$

عند تقاطع المنحنيين : $\%(A^-)=\%(AH)=50\%$ أي $[AH]_{éq}=[A^-]_{éq}$ يكون : $PH=PK_A$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

مثال مخطط توزيع النوعين الحمضي والقاعدي للمزدوجة : CH_3COOH/CH_3COO^-



VI - الكواشف الملونة :

1- تعريف :

الكاشف الملون الحمضي القاعدي هو مزدوجة حمض-قاعدة حيث للشكلين الحمضي والذي نرمز له HIn والقاعدي والذي نرمز له In^- لونين مختلفين في محلول مائي .

2- منطقة الانعطاف :

- ✓ نعتبر أن المحلول يأخذ لون الشكل القاعدي In^- للكاشف الملون اذا كان $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$

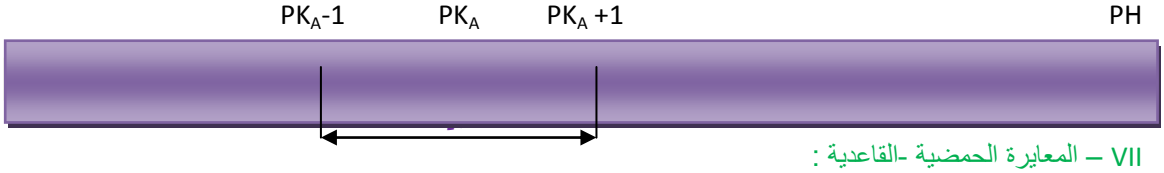
$$PH > PK_A + 1 \Leftarrow \log\frac{[In^-]}{[HIn]} > 1$$

- ✓ نعتبر أن المحلول يأخذ الشكل الحمضي HIn للكاشف الملون اذا كان $\frac{[In^-]}{[HIn]} < 10$

$$PH < PK_A - 1 \Leftarrow \log\frac{[In^-]}{[HIn]} < 1$$

- ✓ في المجال $[PK_A-1 ; PK_A+1]$ الذي يسمى منطقة الانعطاف يأخذ المحلول لونا وسيطيا بين لون الشكل الحمضي والقاعدي يسمى لوينة حساسة للكاشف .

مخطط هيمنة الشكل الحمضي والقاعدي لكاشف ملون :



VII – المعايرة الحمضية -القاعدية :

1 - مبدأ المعايرة الحمضية -القاعدية :

تعريف :

المعايرة الحمضية القاعدية هي تعيين تركيزحمض أو قاعدة بالاعتماد على التفاعل حمض قاعدة والذي يسمى تفاعل المعايرة والذي ينبغي أن يكون كليا وسريعا وانتقائيا .

2 - علاقة التكافؤ :

تعريف :

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

في حالة معاملات تناسبية متساوية علاقة التكافؤ تكتب : $C_AV_A = C_BV_B$

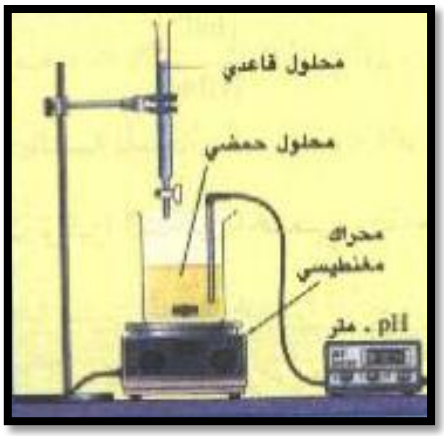
3 - المعايرة الحمضية القاعدية باستعمال PH متر:

نضع في كأس المحلول الذي نريد معايرته وفي السحاحة المحلول الذي نريد أن نعاير به .

التركيب التجريبي لمعايرة حمضية-قاعدية بقياس PH .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma



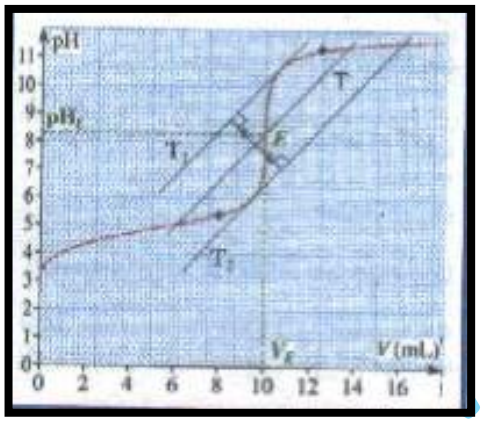
نضيف بالتتابع حجوما لمحلول القاعدي على المحلول الحمضي ثم نقيس PH الخليط عند كل اضافة .

4 - تعيين نقطة التكافؤ :

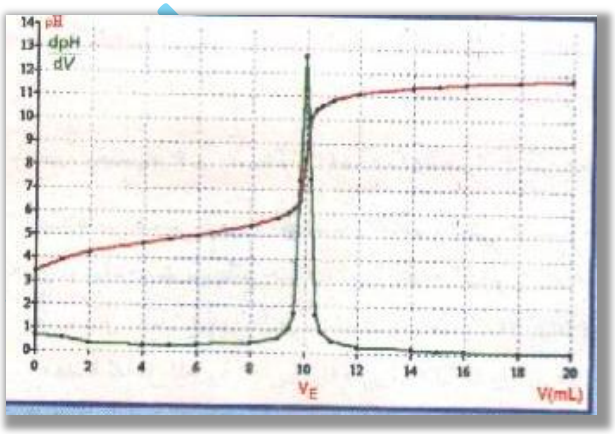
بالاعتماد على المنحنى $PH=f(V_B)$ يمكن تحديد نقطة التكافؤ بطريقة المماسين .انظر الشكل (1) .

بالاعتماد على المنحنى $\frac{dPH}{dVB}=g(V_B)$ الحجم المضاف V_{BE} للمحلول المعاير(بالكسرة) عند التكافؤ يكون مطراف الدالة المشتقة $\frac{dPH}{dVB}$ انظر الشكل (2) .

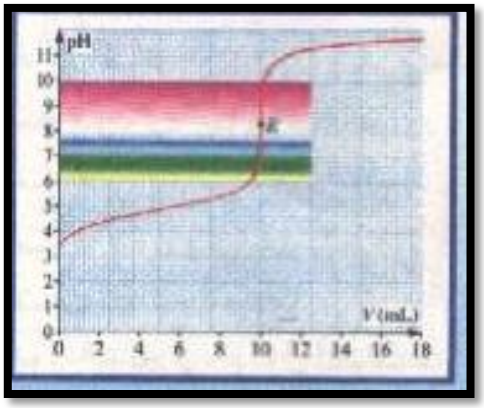
بالاعتماد على الطريقة الملوانية نستعمل كاشفا ملونا ملائما الذي منطقة انعطافه تضم PH التكافؤ.انظر الشكل (3)



الشكل 1



الشكل 2



الشكل 3

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma