التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض- قاعدة في محلول مائي.

1- الجداء الأيوني للماء.

1-1- التحليل البروتوني الذاتي للماء

- للماء الخالص عند 25^0C ، موصلية $\sigma_{H_2O} = 5,5.10^{-6}\ S/m$ (و pH=7,0) موصلية غير منعدمة و هذا يدل على وجود ايونات بالماء .
الماء H_2O قاعدة للمزدوجة $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(\ell)}$ ، و حمض للمزدوجة $H_2O_{(\ell)}/OH^-_{(aq)}$. معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O هو $H_2O+H_2O \square H_3O^+ + OH^-$ و تسمى معادلة التحلل البرتوني الذاتي للماء و هو تحول جد محدود
- نسمي تابثة التوازن المقرون بمعادلة التحلل البرتوني الذاتي للماء بالجداء الأيوني للماء تعبيره : $K_e=[H_3O^+].[OH^-]$

مثال:

درجة الحرارة	25^0C	60^0C	80^0C
قيمة Ke	$1,0.10^{-14}$	$1,0.10^{-13}$	$2,5.10^{-13}$

* يمكن كذلك تعريف مقدار آخر هو : $pKe = -\log Ke$

1-2- المحاليل المحايدة و الحمضية و القاعدية

المحاليل الحمضية	المحاليل المحايدة	المحاليل القاعدية
$[H_3O^+]>[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_2O]>[OH^-].[H_2O]$ $H_3O^+]^2>K_e]$ $pH<\frac{K_e}{2}$	$[H_3O^+]=[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_2O]=[OH^-].[H_2O]$ $H_3O^+]^2=K_e]$ $pH=\frac{K_e}{2}$	$[H_3O^+]<[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_2O]<[OH^-].[H_2O]$ $H_3O^+]^2<K_e]$ $pH>\frac{K_e}{2}$

مثال : pH عند 25^0C

2- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض قاعدة

2-1- تعريف

تكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان حمض AH في الماء كالتالي : $AH_{(aq)}+H_2O_{(l} \leftrightarrow A^-_{(aq)}+H_3O^+_{(aq}$

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

* نسمي ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية نرمز لها بـ K_A و نعبر عنها ب: .

* نعرف الثابتة pK_A للمزدوجة HA/A^- بالعلاقة : $pK_A = -\log K_A$

أمثلة عند 25^0C

المزدوجة	K_A	pK_A
$CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$	$1,58.10^{-5}$	4,8
$NH^+_{4\,(aq)} / NH_{3(aq)}$	$6,3.10^{-10}$	9,2

ملحوظة: K_A لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة و بطبيعة الحمض

2-2- العلاقة بين الـ pH و ثابتة الحمضية K_A .

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

بالنسبة لمزدوجة A/B نكتب : . العلاقة بين pH و pK_A .

$$\log K_A = -\log\left(\frac{[B]}{[A]}.[H_3O^+]\right) = -\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) - \log[H_3O^+]$$

$$pK_A = -\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) + pH$$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

2-3- ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة .

نعتبر التفاعل حمض-قاعدة بين المزدوجتين
$(AH_{(aq)}/A^-_{(aq}$ ذات تابثة الحمضية $K(AH_{(aq)}/A^-_{(aq})$
و $(BH_{(aq)}/B^-_{(aq}$ ذات تابثة الحمضية $K(BH_{(aq)}/B^-_{(aq})$.

معادلة التفاعل $A^-_{(aq)} + BH_{(aq)} \leftrightarrow AH_{(aq)} + B^-_{(aq)}$ تعبير تابثة التوازن : $K = \frac{[BH].[A^-]}{[B^-].[AH]}$

* تعبير تابثة الحمضية $K_A(AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}) = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}$: $K_A(AH_{(aq)}/A^-_{(aq)})$

* تعبير تابثة الحمضية $K_A(BH_{(aq)}/B^-_{(aq)}) = \frac{[B^-].[H_3O^+]}{[BH]}$: $K_A(BH_{(aq)}/B^-_{(aq)})$

تعبير تابثة التوازن K بدلالة $K(AH_{(aq)}/A^-_{(aq)})$ و $K(BH_{(aq)}/B^-_{(aq)})$

$$K = \frac{[BH].[A^-]}{[B^-].[AH]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{\frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}}{\frac{[B^-].[H_3O^+]}{[BH]}} = \frac{[BH].[A^-]}{[B^-].[AH]}$$

$$K = \frac{K_A(AH_{(aq)}/A^-_{(aq)})}{K_A(BH_{(aq)}/B^-_{(aq)})}$$ اي $$K = \frac{K_A(\text{الحمض المتفاعل})}{K_A(\text{الحمض الناتج})}$$

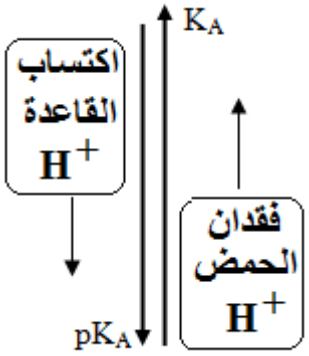
3- مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي.

3-1- مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي

بتفاعل الحمض مع الماء فأن تابثة التوازن هي تابثة الحمضية $K = K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$ مع $\tau = \frac{[H_3O^+]}{C}$ مع

نجد $K_A = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$ منها نستنتج ان

بالنسبة لتركيز نفسها يكون حمض أقوى (τ كبيرة) كلما كانت تابثة الحمضية K_A كبيرة اي (pK_A اصغر



3-2- مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

بتفاعل القاعدة مع الماء فان تابثة التوازن $K = \frac{[A][OH^-]}{[B]}$ مع $\tau = \frac{[OH^-]}{C}$ نجد $K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$ مع

ومنه $K_A(A/B) = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C.\tau^2}.K_e$ $\frac{K_e(H_2O/OH^-)}{K_A(A/B)}$

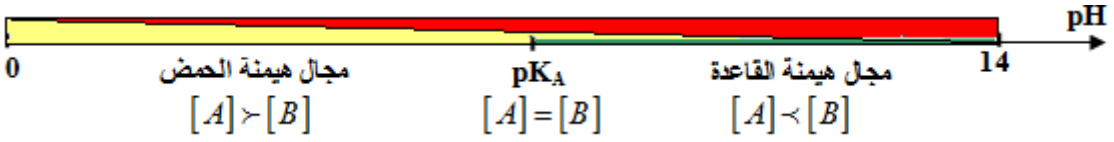
نستنتج ان بالنسبة لتركيز نفسه تكون قاعدة أقوى (τ كبيرة) ، كلما كانت تابثة الحمضية K_A صغيرة اي (pK_A اكبر)

4- مخطط الهيمنة و التوزيع:

4-1- مخطط الهيمنة

بالنسبة لمزدوجة $A_{(aq)}/B_{(aq)}$ في محلول مائي ، تتحقق العلاقة: $pH = pK_A + \log\frac{[B]}{[A]}$ أي $\frac{[B]}{[A]} = 10^{(pH-pK_A)}$

- إذا كان $pH < pK_A$:اي $10^{(pH-pK_A)} < 1$ و التالي $[A] > [B]$:الحمض مهيمن في الوسط
- إذا كان $pH = pK_A$: اي $10^{(pH-pK_A)} = 0$ و التالي: $[A] = [B]$ تساوي هيمنة الحمض و القاعدة
- إذا كان $pH > pK_A$: اي $10^{(pH-pK_A)} > 1$ و التالي $[A] < [B]$:القاعدة مهيمنة في الوسط

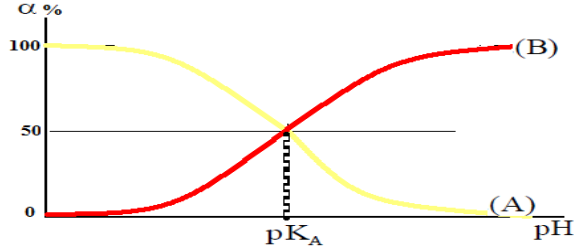


4-2- مخطط التوزيع

لنعتبر محلولا مائيا ، يحتوي على الحمض A و قاعدته المرافقة B .

* نسمي نسبة الحمض في محلول : $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A]+[B]}$

* نسمي نسبة القاعدة في محلول: $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A]+[B]}$



* يمثل المخطط المقابل ، مخطط التوزيع لنوعي المزدوجة A/B ، تطور (%) للحمض و القاعدة بدلالة pH المحلول ، عند نفس درجة الحرارة .

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

4-3- حالة الكواشف الملونة

***تعريف:** الكاشف الملون حمضي-قاعدي ، مزدوجة حمضية-قاعدية، نرمز لها ب HInd /Ind $^-$ ، بحيث يكون للشكلين الحمضي HInd و القاعدي Ind$^-$ لونان مختلفان في محلول مائي.

* **ثابتة الحمضية** لكاشف ملون نرمز لها بـ $K_{A,Ind}$ و نعبر عنها بـ $K_{A,Ind}=\frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$

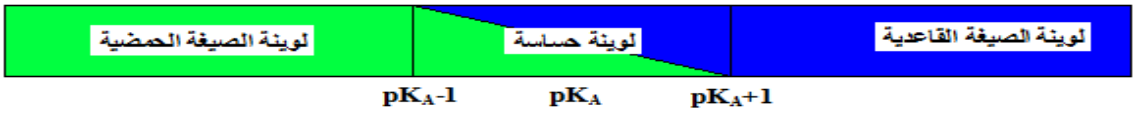
* **مجال هيمنة لون الحمض و لون القاعدة**

* إصطلاحا نقبل ان لون الحمض يغلب في الوسط إذا كان تركيز الحمضHInd اكبر بعشر مرات من تركيز القاعدةInd$^-$ أي $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 10$ مع $pH=pK_{A,Ind}+\log\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$ و بالتالي نجد $pH<pK_{A,Ind}-1$	* إصطلاحا نقبل ان لون القاعدة يغلب في الوسط إذا كان تركيز القاعدةInd$^-$ اكبر بعشر مرات من تركيز الحمضHInd أي $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$ مع $pH=pK_{A,Ind}+\log\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$ و بالتالي نجد $pH>pK_{A,Ind}+1$

* **منطقة انعطاف الكاشف الملون** : هي المنطقة التي يغير فيها الكاشف الملون لونه من لون الصيغة القاعدية الى لون الصيغة الحمضية او العكس

$pK_{A,Ind}-1<pH<pK_{A,Ind}+1$

في هذه الحالة يأخذ الكاشف الملون لون وسطيا بين لوني الحمض و القاعدة يسمى لوينة حساسة-teinte sensible

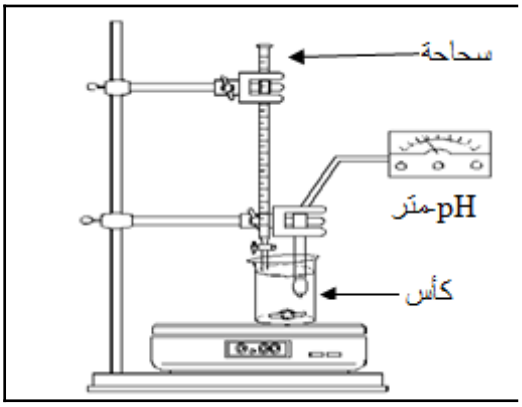


* **بعض الكواشف الملونة ومميزاتها**

الكاشف الملون	لون الشكل القاعدي	منطقة الانعطاف	لون الشكل الحمضي
أزرق الميتاكروزيل	أصفـر	2,8 - 1,2	أحمـر
الهيليانتين	أصفـر	4,4 - 3,1	أحمـر
أخضر البروموكريزول	أزرق	5,4 - 3,8	أصفـر
أحمر الكلوروفينول	أحمـر	6,4 - 4,8	أصفـر

5- المعايرة حمض-قاعدة

5-1- المعايرة حمض-قاعدة بقياس pH .



* **مبدأ المعايرة** تهدف المعاير ة الى تحديد تركيز محلول مجهول و ذالك بانجاز تفاعل حمض – قاعدة يسمى تفاعل المعايرة و يجب ان يكون سريعا و كليا و انتقائيا

* **التركيب التجريبي**

* **التكافؤ الحمضي – القاعدي**

عند التكافؤ يكون الخليط متناسبا و تستهلك المتفاعلات وفق المعاملات التناسبية

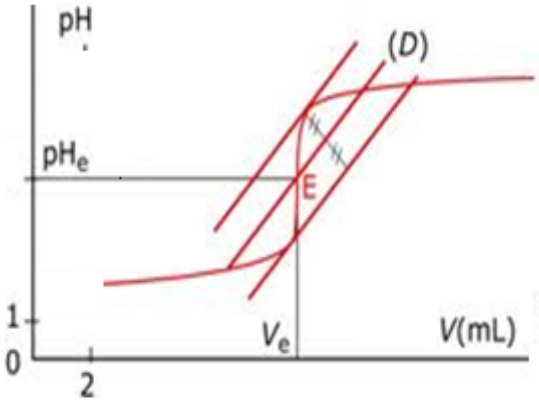
ونكتب $\frac{n(A)}{a}=\frac{n(B)}{b}$ a و b معاملات تناسبية

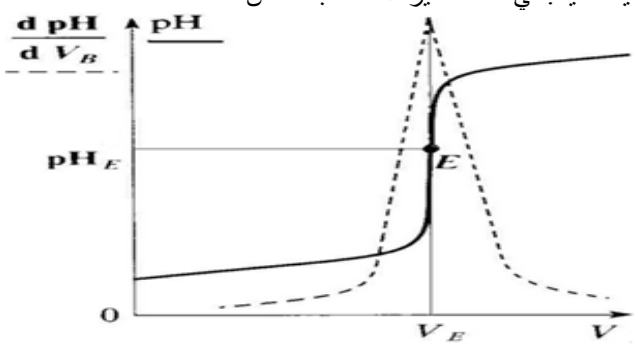
في كل تحول حمضي قاعدي a=b=1

علاقة التكافؤ الحمضي القاعدي n(A)=n(B) اي $C_A.V_A=C_B.V_B$

* **تحديد نقطة التكافؤ.**

طريقة المماسات	طريقة الدالة المشتقة
نخط المماسين T_1 و T_2 للمنحنى (pH=f(V_B في النقطتين A و B ، ثم نخط المستقيم (D) الموازي ل T_1و T_2 الموجود على نفس المسافة بينهما نقطة تقاطع T مع المنحنى (pH=f(V. تسمى E	نرسم المنحنيين (pH=f(V_B و $\frac{dpH}{dV_B}=g(V_B)$ حيث تمثل $\frac{dpH}{dV_B}=g(V_B)$ الدالة $\frac{dpH}{dV_B}=g(V_B)$ المشتقة ل pH بدلالة الحجم V عند نقطة التكافؤ تأخذ الدالة قيمة قصوى : في حالة معايرة الحمض بالقاعدة قيمة دنيا : في حالة معايرة القاعدة بالحمض



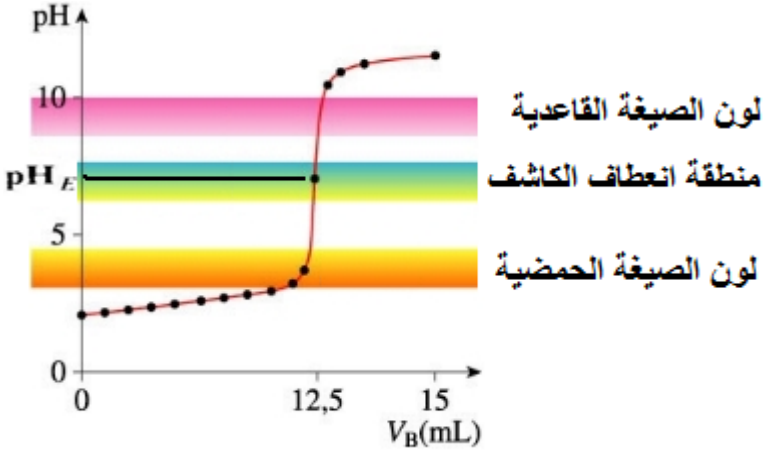


5-2- المعايرة الملوانية حمض-قاعدة

هي معايرة حمضية –قاعدية حيث نمعلم معلمة التكافؤ بتغير لون الوسط و ذلك باستعمال كاشف ملون مناسب

يكون الكاشف الملون صالحا لتحديد التكافؤ خلال معايرة حمضية قاعدية إذا كانت منطقة انعطافه تضم قيمة pH_E المحلول عند التكافؤ

pH_E ∈ [منطقة انعطاف الكاشف الملون]



خاص بالعلوم الفيزيائية و العلوم الرياضية

6- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية القاعدية.

	معايرة الحمض بالقاعدة	معايرة القاعدة بالحمض
معادلة التفاعل	$AH(aq)+HO^-(aq) \rightarrow A^-(aq)+H_2O(\ell)$	$A^-(aq)+H_3O^+(aq) \rightarrow AH(aq)+H_2O(\ell)$
تعبير x_m	قبل التكافؤ :القاعدة OH^- متفاعل محد اي $n(B)-x_m=0$ ومنه $x_m=n(B)=C_B.V_B$	قبل التكافؤ :الحمض H_3O^+ متفاعل محد اي $n(A)-x_m=0$ ومنه $x_m=n(A)=C_A.V_A$
تعبير x_f	$[OH^-]=\frac{n(B)-x_f}{V_A+V_B}=10^{(pH-pKe)}$ $V_A+V_B).10^{(pH-pKe)})x_f=C_B.V_B-$	$[H_3O^+]=\frac{n(A)-x_f}{V_A+V_B}=10^{(-pH)}$ $V_A+V_B).10^{(-pH)})x_f=C_A.V_A-$
تعبير τ	$\tau=\frac{C_B.V_B-(V_A+V_B).10^{(pH-pKe)}}{C_B.V_B}$	$\tau\frac{C_AV_A-(V_A+V_B).10^{(-pH)}}{C_AV_A}$