التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

I. الجذاء الأيوني للماء

• التحلل البروتوني الذاتي للماء

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

تعريف

التحلل البروتوني الذاتي للماء هو تفاعل حمض- قاعدة يحدث بين جزيئات الماء يؤدي إلى توازن كيميائي معادلته: $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

☜ معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي المعادلة الحصيلة للانتقال البروتوني الذي يحصل بين مزدوجتي الماء:

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

خاصية

في الماء الخالص: $\left[H_3O^+\right]_{éq} = \left[HO^-\right]_{éq}$

• الجذاء الأيوني للماء

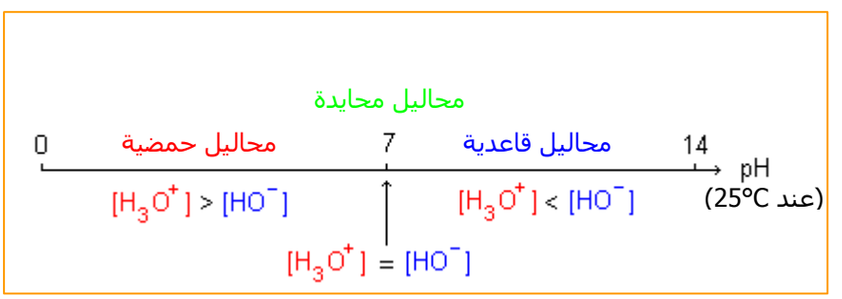
تعريف

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء تسمى الجذاء الأيوني للماء و تعبيرها: $K_e = \left[H_3O^+\right]_{éq} \cdot \left[HO^-\right]_{éq}$

☜
- يطبق هذا التعريف على جميع المحاليل المائية.
- K_e ثابتة لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة، عند درجة الحرارة 25°C: $K_e = 10^{-14}$
- يميز التوازن الأيوني للماء أيضا بالعدد: $pK_e = -\log K_e$

و عند درجة الحرارة 25°C: $pK_e = 14$

• سلم الـ pH



للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

II. ثابتة الحمضية

تعريف

ثابتة الحمضية لمزدوجة A/B هي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة تفاعل حمض هذه المزدوجة مع الماء:

$$A_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + B_{(aq)}$$

و تعبيرها هو:

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

أيضا تميز مزدوجة A/B بالثابتة:

$$pK_A = -\log K_A$$

K_A و pK_A عددان بدون وحدة.

- أمثلة:

المزدوجة	pK_A	K_A
H_3O^+ / H_2O	0,0	1,0
H_2O / HO^-	14,0	$1,0.10^{-14}$
CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8	$1,6.10^{-5}$

- تعبير pH محلول مائي لمزدوجة A/B:

من تعبير ثابتة الحمضية تستنتج العلاقة التالية:

$$pH = pK_A + \log\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

III. ثابتة التوازن لتفاعل حمض - قاعدة

نعتبر التفاعل بين حمض مزدوجة A_1/B_1 و قاعدة مزدوجة $A_2/B2$.يؤدي هذا التفاعل إلى توازن

معادلته:

$$A_{1(aq)} + B_{2(aq)} \rightleftarrows B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$$

ثابتة هذا التوازن هي:

$$K = \frac{[B_1]_{eq} \cdot [A_2]_{eq}}{[A_1]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}}$$

و باعتبار ثابتتي الحمضية الموافقتين للمزدوجتين:

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_1]_{eq}}{[A_1]_{eq}} \quad \text{و} \quad K_{A2} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}}{[A_2]_{eq}}$$

يستنتج التعبير التالي:

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

• مثال:

نعتبر تفاعل حمض الإيثانويك مع أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي.

معادلة التفاعل: $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

المزدوجتان المتدخلتان هما: $pK_{A1} = 4,8$: CH_3COOH / CH_3COO^-

و $pK_{A2} = 14,0$: H_2O / HO^-

ثابتة التوازن هي: $K = \dfrac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}$

و قيمتها هي: $K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}} = 10^{14,0 - 4,8} = 1,7.10^9$

يلاحظ أن $K > 1,0.10^4$: يمكن اعتبار التفاعل كليا في المنحى المباشر.

IV. قوة حمض أو قاعدة في محلول مائي

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

يمكن تمييز قوة حمض أو قاعدة باستعمال نسبة التقدم النهائي أو الpH أو ثابتة الحمضية.

• مقارنة قوة حمضين

نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض مع الماء هي: $\tau = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{c} = \dfrac{10^{-pH}}{c}$

قياس pH المحلول و معرفة تركيزه c يمكنان من تحديد نسبة التقدم النهائي.

خاصية 1

عند نفس التركيز يكون حمض A_1 أقوى من حمض A_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي $pH_1 < pH_2$.

خاصية 2

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة الحمض الأقوى هو الذي له أكبر ثابتة حمضية أي أصغر ثابتة pK_A.

• مقارنة قوة قاعدتين

نسبة التقدم النهائي لتفاعل قاعدة مع الماء هي: $\tau = \dfrac{[HO^-]_{éq}}{c} = \dfrac{K_e}{c \cdot 10^{-pH}} = \dfrac{10^{pH-pKe}}{c}$

للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

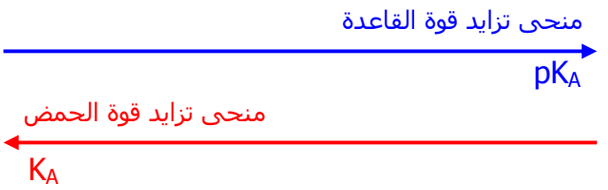
خاصية 3

عند نفس التركيز تكون قاعدة B_1 أقوى من قاعدة B_2 إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ أي $pH_1 > pH_2$.

خاصية 4

عند نفس التركيز و نفس درجة الحرارة القاعدة الأقوى هي التي لها أصغر ثابتة حمضية أي أكبر ثابتة pK_A.

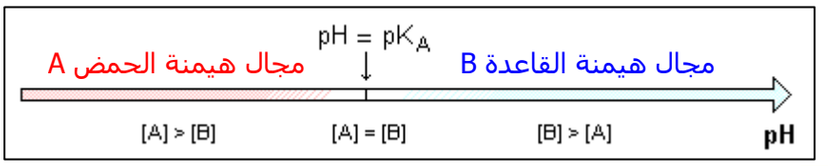
كلما ازدادت قوة حمض كلما تناقصت قوة القاعدة المرافقة:



V. مجالات الهيمنة و مخطط التوزيع لحمض و القاعدة المرافقة

• مجالات الهيمنة

تحدد العلاقة $\log\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = pH - pK_A$ ثلاثة مجالات و ذلك حسب pH المحلول:

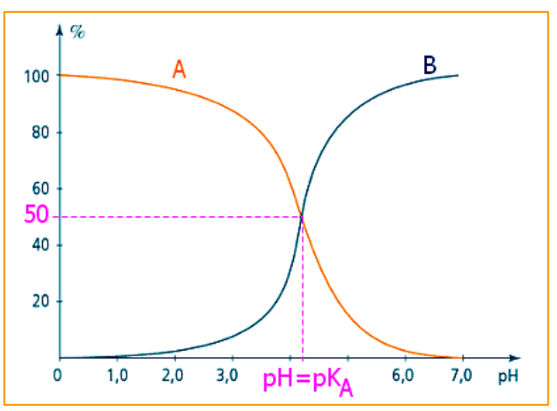


• مخطط التوزيع

يمثل هذا المخطط تغيرات النسبة المئوية لتركيز الحمض و القاعدة المرافقة بدلالة pH المحلول.

- النسبة المئوية لتركيز الحمض: $\%(A) = \frac{[A]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$

- النسبة المئوية لتركيز القاعدة: $\%(B) = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq} + [B]_{eq}} \times 100$



عند نقطة تقاطع المنحنيين: $\%(A) = \%(B) = 50\%$

أي: $[A]_{eq} = [B]_{eq}$

أي: $pH = pK_A$

Madarisy.com : للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع

VI. الكواشف الملونة

تعريف

الكاشف الملون هو مزدوجة حمض- قاعدة رمزها العام HIn/In^- تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي HIn و القاعدي In^-.

معادلة التوازن الكيميائي للنوعين الحمضي و القاعدي هي:

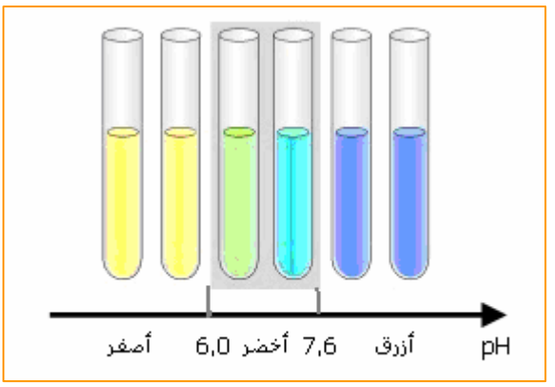
$$HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$$

• مجال الانعطاف لكاشف ملون

تعريف

هو مجال ال pH حيث يتغير لون الكاشف الملون تدريجيا من لون الشكل الحمضي HIn إلى لون الشكل القاعدي In^-.

• مثال: مجال الانعطاف لأزرق البروموتيمول:

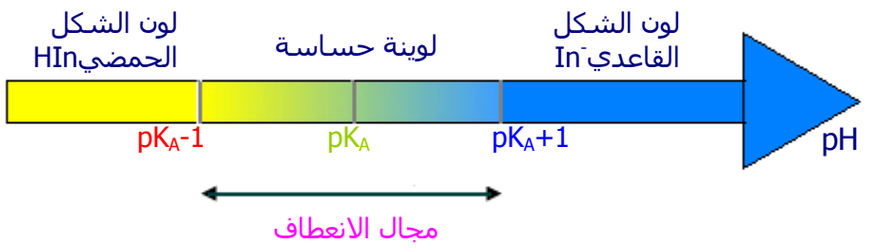


• تحديد مجال الانعطاف نظريا

يتعلق اللون الذي يأخذه كاشف ملون في محلول مائي ب pH المحلول حسب العلاقة التالية:

$$\log\frac{[In^-]_{eq}}{[HIn]_{eq}} = pH - pK_A$$

بقبول أن أحد الشكلين يفرض لونه إذا كان تركيزه يساوي على الأقل عشر مرات تركيز النوع الآخر و بتطبيق العلاقة أعلاه يستنتج مجال الانعطاف النظري الممثل في المخطط التالي:



للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

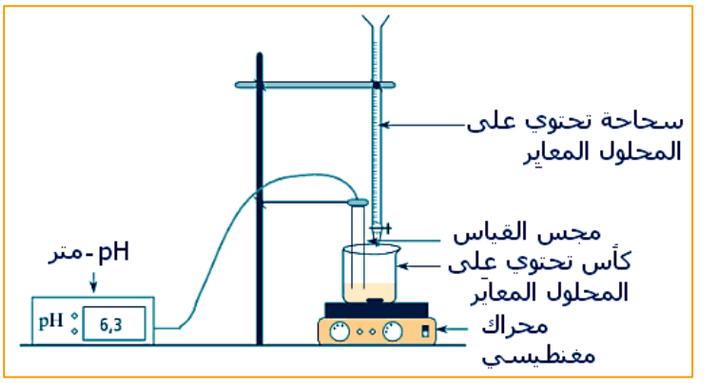
VII. المعايرة الحمضية - القاعدية

تعريف

معايرة حمض أو قاعدة هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول عن طريق إجراء تفاعل حمض- قاعدة يسمى تفاعل المعايرة و الذي ينبغي أن يكون كليا و سريعا.

يعاير حمض بقاعدة و تعاير قاعدة بحمض.

• التركيب التجريبي



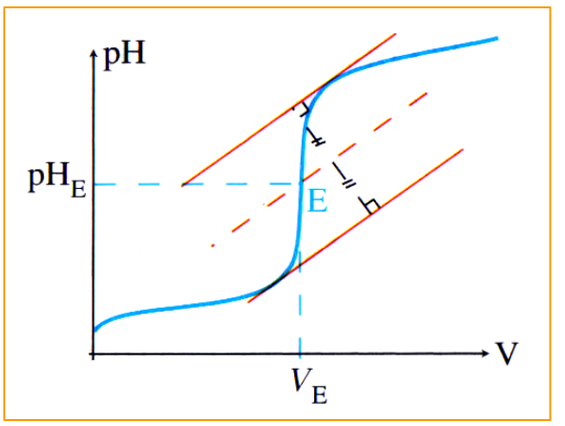
• التكافؤ الحمضي - القاعدي

تعريف

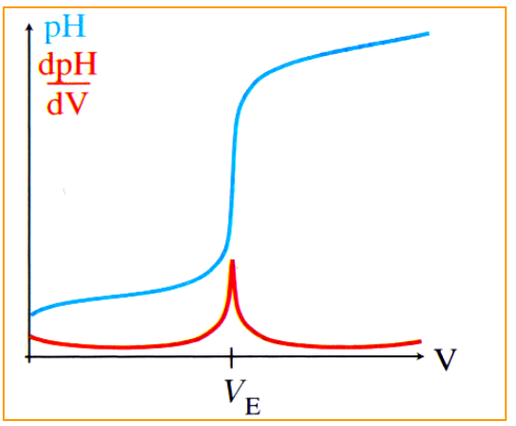
يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعايَر بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة.

في حالة معاملات تناسبية متساوية علاقة التكافؤ هي: $c_A V_A = c_B V_B$

تحدد نقطة التكافؤ بطريقتين:



طريقة المماسات لتحديد نقطة التكافؤ E



طريقة الدالة المشتقة لتحديد حجم التكافؤ V_E

للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

استعمال كاشف ملون

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل ال pH - متر.

تسمى هذه الطريقة المعايرة الملوانية.

قاعدة

الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمضية-قاعدية هو الذي مجال انعطافه يضم pH نقطة التكافؤ.

تضاف قطرات من الكاشف الملون المناسب قبل بدء المعايرة إلى الكأس، ثم يسكب المحلول المعايَر تدريجيا حتى يتغير لون الكاشف: انعطافه يدل على حصول التكافؤ.

و يقرأ حجم التكافؤ على السحاحة المدرجة.

تمارين

تمرين 1

أعطى قياس pH محلول مائي لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه $c = 2{,}5.10^{-3}\ mol.l^{-1}$ النتيجة التالية:

$pH = 3{,}7$ عند $25°C$.

1- أحسب التركيز المولي للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول باستثناء الماء.

2- أحسب ثابتة الحمضية و الثابتة pK_A للحمض المدروس.

نعطي: $K_e = 10^{-14}$ عند $25°C$.

تمرين 2

رتب في المنحى التصاعدي قيم pH المحاليل التالية التي لها نفس التركيز المولي:

- محلول S_1 لكلورور الأمونيوم،
- محلول S_2 لحمض الكلوريدريك،
- محلول S_3 لحمض ثنائي كلورو إيثانويك.

معطيات: تفاعل HCl مع الماء كلي.

$pK_A(Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-) = 1{,}3$; $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}3$

تمرين 3

حدد النوع الأغلبي و النوع الأقلي بالنسبة لكل من المزدوجات حمض- قاعدة التالية في الشروط المذكورة:

1- المزدوجة CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_A = 4{,}8$) عند $pH = 7$،

2- المزدوجة $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$ ($pK_A = 10$) عندما يكون $\left[H_3O^+\right] = 1{,}0.10^{-3}\ mol.l^{-1}$،

3- المزدوجة HNO_2/NO_2^- ($K_A = 5.10^{-4}$) عند $pH = 4$.

تمرين 4

يمزج محلول مائي لكلورور الأمونيوم مع محلول مائي لإيثانوات الصوديوم.

1- أكتب معادلة التفاعل بين المحلولين.

2- أحسب ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة هذا التفاعل.

للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com

معطيات: $pK_{A1}(NH_4^+/NH_3)=9,3$ و $pK_{A2}(CH_3COOH/CH_3COO^-)=4,8$

تمرين 5

يعطي الجدول التالي نتائج قياس الpH خلال معايرة حجم $V_A = 20\ ml$ من محلول مائي لحمض HA بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 0,10\ mol.l^{-1}$:

$V_B(ml)$	0	2	4	8	12	14	16	18	20
pH	3,2	4	4,2	4,6	5,2	6,0	10,5	11,9	12,5

1- مثل المبيان $pH = f(V_B)$.

2- حدد الحجم اللازم لحصول التكافؤ ثم استنتج التركيز المولي للحمض.

3- من بين الكواشف الملونة التالية أيهم يمكن استعماله في هذه المعايرة؟علل جوابك.

- أزرق البروموفينول: أصفر عند pH<3 و أزرق عند pH>4,6 ،
- أحمر الفينول: $pK_A = 7,2$،
- الفينول فتالين: عديم اللون عند pH<8 و أرجواني عند pH>9.

للحصول على المزيد قم بزيارة الموقع : Madarisy.com