

التوازنات الحمضية القاعدية في الماء

المعيرة الحمضية القاعدية

الجزء الايوني للماء .

1. التحلل البروتوني الذاتي للماء

ما هي مكونات الماء الخالص؟

يعطي قياس PH الماء الخالص و موصليته عند درجة الحرارة 25° : $PH=7$ و $\sigma=5.5\mu S m^{-1}$ يحتوي الماء على ايونات : ايونات الاوكسونيوم H_3O^+ و الهيدروكسيد OH^- التي تأتي من التحلل البروتوني للماء و هو تفاعل حمض قاعدة لبعض جزيئات الماء حسب :



ما هي نسبة التحلل: نسبة التقدم النهائي τ ؟

ما تركيز المولي للماء نأخذ : $V=1L$ $n=1000/18=55.5mol$ $[H_2O]=55.5molL^{-1}$

$$\tau = 4/10^9 \quad Xf = [H_3O^+]V = 10^{-7} mol \quad Xm = \frac{55.5}{2} \approx 28mol$$

تفكك الماء جد جد محدود: من بين مليار جزيئة من الماء تتفكك 4.

2- الجزء الايوني للماء

تتواجد ايونات الاوكسونيوم H_3O^+ و الهيدروكسيد OH^- في الماء الخالص و كذلك في كل محلول مائي و بنسب متفاوتة .

نسمي ثابتة التوازن للتحلل البروتوني الذاتي للماء بالجزء الايوني Ke .

$$Ke = [H_3O^+][OH^-] \text{ بدون وحدة . و تتعلق فقط بدرجة الحرارة } \theta$$

$$pKe = -\log Ke = 14 \quad Ke = 10^{-14} \quad \text{عند } 25^{\circ}$$

$$pKe = 14.2 \quad Ke = 0.7 \cdot 10^{-14} \quad \text{عند } 20^{\circ}$$

$$pKe = 13 \quad Ke = 10^{-13} \quad \text{عند } 40^{\circ}$$

3- المحليل المائية الحمضية القاعدية المحايدة

عند 25° : محلول حمضي : $[H_3O^+] > [OH^-]$ $[H_3O^+] > 10^{-7}$ $pH < 7$

محلول قاعدي : $[H_3O^+] < [OH^-]$ $[H_3O^+] < 10^{-7}$ $pH > 7$

محلول محايد : $[H_3O^+] = [OH^-]$ $[H_3O^+] = 10^{-7}$ $pH = 7$

عند درجة حرارة اخرى :

* محلول حمضي $pH < \frac{1}{2} pKe$

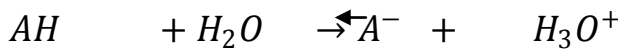
* محلول قاعدي $pH > \frac{1}{2} pKe$

$$pH = \frac{1}{2} pK_e \text{ * محلول محايد}$$

مثال 1: عند 25° فان pH=3 لمحلول مائي (S) ما قيمتي $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$.
 مثال 2: عند 40° فان $pH_1=6.5 \leftarrow (S_1)$ و $pH_2=7 \leftarrow (S_2)$ ما طبيعة كل محلول.

II. ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض قاعدة.

نعتبر التفاعل المحدود لحمض AH مع الماء و الذي يؤدي الى توازن كيميائي



نسمي K_A ثابتة الحمضية للمزدوجة AH/A^- ثابتة التوازن المقرونة بنوبان الحمض AH في الماء K.

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

لا تتعلق K_A الا بدرجة الحرارة .

$$pK_A = -\log K_A$$

امثلة: نحضر عند 25° محلولاً لحمض الايثانويك تركيزه $C_A=10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ ؛ $pH=2.9$ عين K_A للمزدوجة

احسب PK_A CH_3COOH/CH_3COO^-

نحضر عند 25° محلولاً للامونياك تركيزه $C_B=10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ ؛ $pH=10.6$ عين التقدم النهائي τ ثم

احسب PK_A للمزدوجة NH_4^+/NH_3 .

امثلة اخرى :

المزدوجة	K_A	PK_A
H_2O/OH^-	10^{-14}	14
H_3O^+/H_2O	1	0
CH_3COOH/CH_3COO^-	$1.6 \cdot 10^{-5}$	4.8
$HCOOH/HCCO^-$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	3.8
NH_4^+/NH_3	-10	9.2
$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$		4.2

عند 25°

$$0 \leq pK_a \leq 14$$

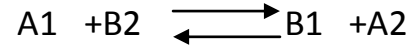
2- العلاقة بين PH و PKA

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

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

نعتبر المزدوجة AH/A^-

3- ثابتة التوازن لتفاعل حمض قاعدة



إذا $K > 10^4$ فان $\tau = 100\%$ و التفاعل كلي . $K = KA_1/KA_2 = 10^{pka_2 - pka_1}$

4- مقارنة قوة الاحماض و القواعد .

1-4 مقارنة قوة حمضين تفاعليهما مع الماء محدود .

* كلما كان الحمض يتفكك اكثر في الماء كلما كان اقوى .

* لمقارنة قوة حمضين في الماء يمكن مقارنة τ لكن بالنسبة لنفس التركيز لان $\tau(c)$

مثال :

الحمض	التركيز	PH	KA	PKA
CH ₃ COOH	C=10 ⁻²	3.4	1.6.10 ⁻⁵	4.8
HCOOH	C=10 ⁻²	2.9	1.6.10 ⁻⁴	3.8

HCOOH حمض اقوى CH₃COOH

$\tau_2 > \tau_1$ اذن



ونلاحظ ان

خلاصة : يكون حمض اقوى من الاخرى اذا :

بالنسبة لنفس التركيز c . (PH)

(PKA)

اي

اي

τ

KA

2-4 مقارنة قوة قاعدتين تفاعليهما مع الماء محدود .

كلما كانت القاعدة تتفكك اكثر في الماء كلما كان اقوى .

* لمقارنة قوة قاعدتين في الماء يمكن مقارنة τ لكن بالنسبة لنفس التركيز لان $\tau(c)$

مثال :

القاعدة	التركيز	PH	KA	PKA
NH ₃	C=10 ⁻²	10.6	6.3 10 ⁻¹⁰	9.2
CH ₃ NH ₂	C=10 ⁻²	11.4	2.10 ⁻¹¹	10.7

NH_3 قاعدة أقوى من CH_3NH_2

$\tau_2 > \tau_1$ إذن

ونلاحظ أن

خلاصة : يكون حمض أقوى من الأخرى إذا :

✓ τ أي
✓ PKA أي
(PH) بالنسبة لنفس التركيز c.
(KA)

كلما كان الحمض أقوى تكون

قاعدته المرافقة أضعف

رتب جميع المزدوجات السابقة حسب تزايد قوة
أحماضها

تزايد قوة الحمض

PH

تزايد قوة القاعدة

ملحوظة : هناك أحماض تتفكك كلياً في الماء $\tau = 100\%$ مثل HCl HNO_3 ... لا يمكن مقارنتها في الماء $KA = \infty$
غير محددة $PKA=0$. قواعدها المرافقة أيونات متفرجة Cl^- NO_3^-

كذلك هناك قواعد تتفكك كلياً في الماء $\tau = 100\%$ مثل $NaOH$ KOH .. لا يمكن مقارنتها في الماء $KA = 0$ و $PKA=\alpha$ أحماضها
أيونات متفرجة K^+ Na^+

III. مجالات الهيمنة ومخططات التوزيع

1- العلاقة بين PH و PKA

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

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

نعتبر المزدوجة AH/A-

2- مجالات الهيمنة

عند ذوبان حمض (أو قاعدة) في الماء و تفاعله محدود، عند التوازن يوجد النوعان حمض AH و قاعدته المرافقة في الماء .

$$pH < pKA$$

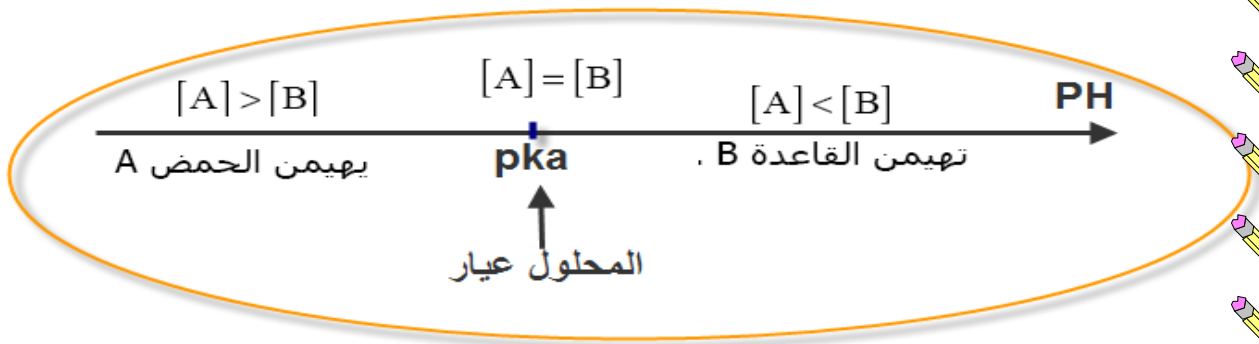
نقول أن AH مهيم في المحلول إذا $[AH] > [A^-]$

$$pH > pKA$$

نقول أن A- مهيم في المحلول إذا $[A^-] > [AH]$

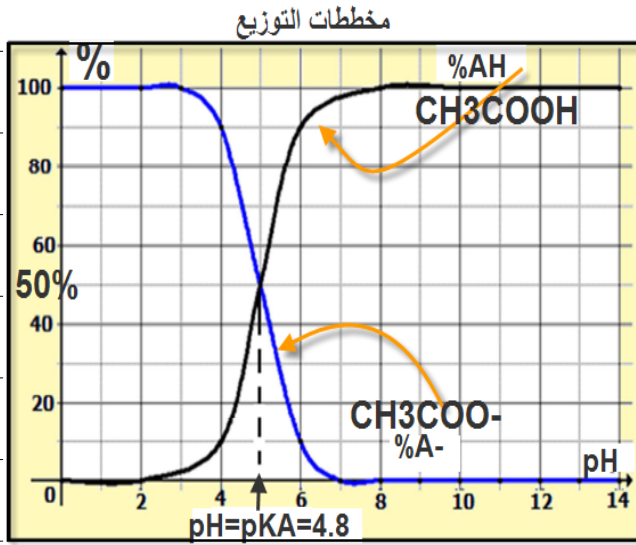
$$pH = pKA$$

نقول أن AH مهيم في المحلول إذا $[AH] = [A^-]$



3- مخططات التوزيع للأنواع الكيميائية

لكل مزدوجة مخطط توزيع يبرز نسب AH و A- في محلول بدلالة PH.



$$\%AH + \%A^- = 100\%$$

$$\text{عندما } PH = PKA \quad \%AH = \%A^-$$

4- الكواشف الملونة

الكاشف الملون هو حمض InH (أو قاعدة In-) يتفكك جزئياً في الماء. مزدوجته InH/In- لها pKa معينة. و In- لهما لوانان A و B مختلفان.

عند إضافة كاشف إلى محلول مائي ذي PH معين نلاحظ اللون A إذا InH مهيم في المحلول. و اللون B إذا In- مهيم في المحلول.

$$\text{عموما: } InH \text{ مهيم إذا } \frac{[InH]}{[In^-]} \geq 10 \quad PH \leq pKa-$$

$$In^- \text{ مهيم إذا } \frac{[In^-]}{[InH]} \geq 10 \quad PH \geq pKa+1$$

عندما يتغير Ph المحلول من pKa-1 إلى pKa+1 يتغير لون الكاشف من A إلى B مروراً بلونية حساسة. تسمى المجال $[pKa-1; pKa+1]$ منطقة انعطاف الكاشف الملون.

امثلة :

الكاشف	PKa	لون In-	منطقة الانعطاف	لون InH
الهيليونتين	3.6	احمر	3.2---4.4	اصفر
BBT	7.2	ازرق	6-----7.6	اصفر
φφ	9.5	نفسجي	8-----10	عديم اللون

1. المعايير الحمضية القاعدية .

1 - المعايير القاعدية

تعيين التركيز C_A لمحلول حمضي S_A بمعرفة تركيز C_B لمحلول قاعدي S_B و العكس.

يجب ان يكون تفاعل المعايرة:

- كليا : يستهلك فيه المتفاعل المحد
- سريعا
- تفاعل واحد بين المعايير و المعايير

هناك المعايرة

- الملوانية : تعتمد على تغير اللون
- بتتبع المواسلة . (الموصلية)
- بتتبع PH الخليط

عند التكافؤ $C_A V_A = C_B V_B$ الخليط تناسبي (ستوكيومتري)

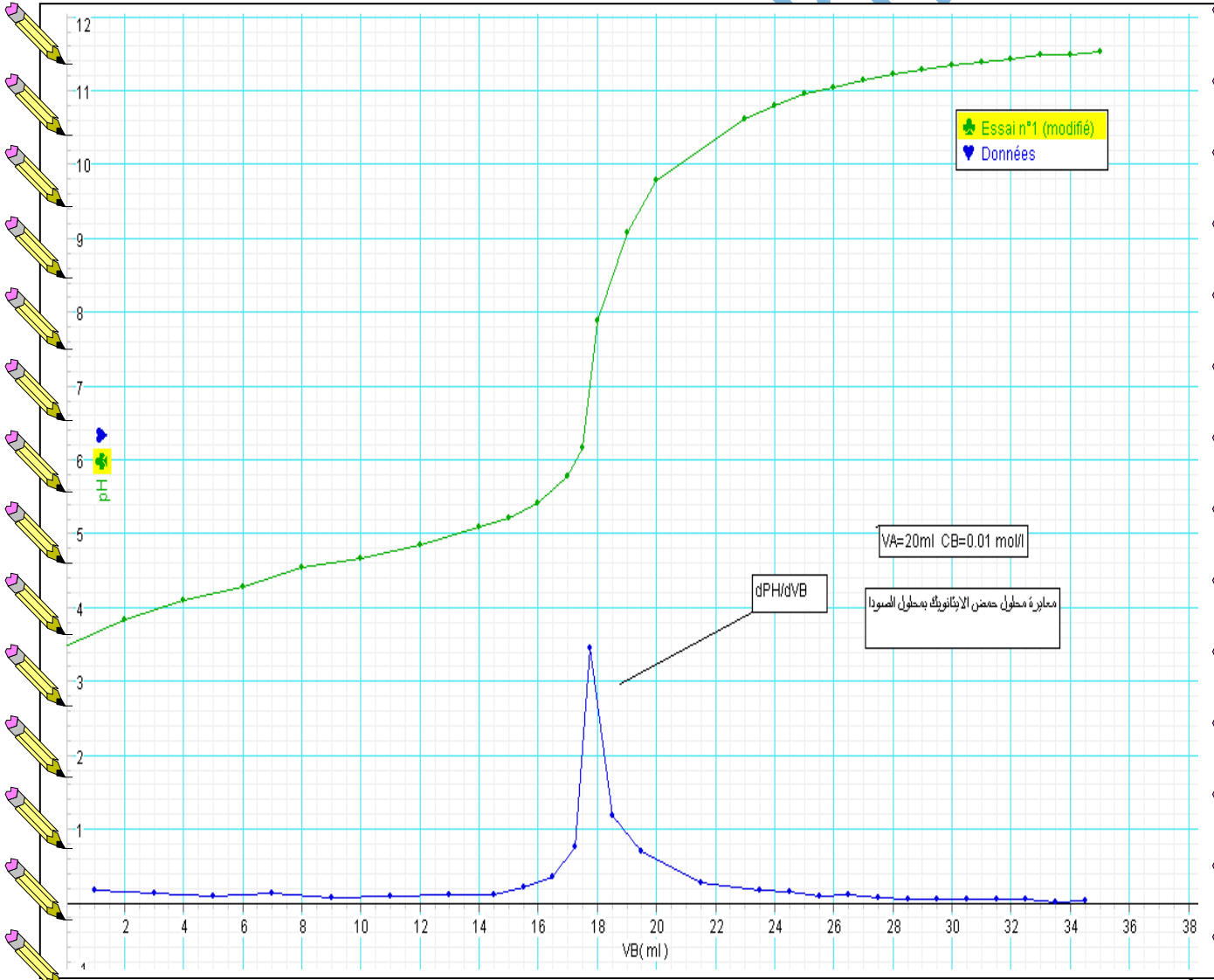
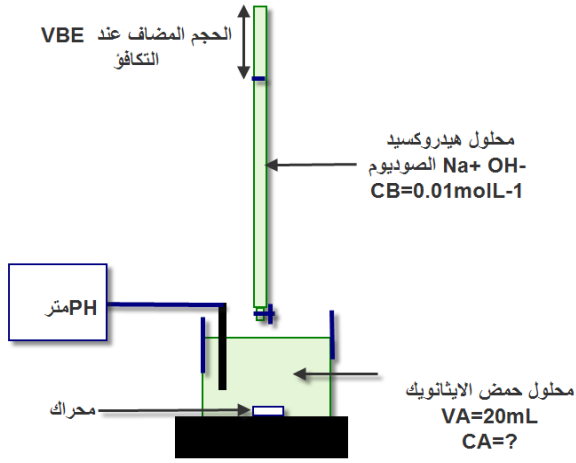
2 - معايرة محلول حمض الايثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم

2 - 1 التركيب

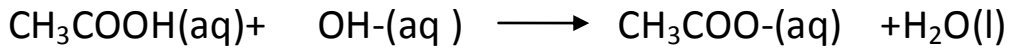


2-2 الطريقة

نصب S_B تدريجيا على S_A و باستعمال لاقط
PH المرتبط بوسيط معلوماتي الذي يسجل قيم
PH بالنسبة لكل حجم VB مضاف و يمثل
منحنى تغيرات PH الخليط بدلالة حجم محلول
الصودا المضاف. (يمكن اضافة كاشف ملون
الفينول فتاليين $\phi\phi$).



3-2 معادلة التفاعل اثناء المعايرة



4-2 التكافؤ

المنحنى : $V_B \leq V_{BE}$ OH^- محد.

. $V_B \approx V_{BE}$ يتغير PH فجأة لدينا نقطة انعطاف = نقطة تكافؤ E .

محد CH_3COOH $V_B \geq V_{BE}$

عند التكافؤ الخليط تناسبى (ستوكيومترى) $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-)$

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

تحديد احداثيات E .

طريقة المستقيمين المتوازيين.

$$f(V_B) = \frac{dPH}{dV_B} \text{ المشتقة } \frac{dPH}{dV_B} \text{ بحث } V_{BE}; \text{ أفصول مطراف}$$

$$V_{BE} = 18 \text{ mL} \quad \underline{PHE = 8.2 > 7}$$

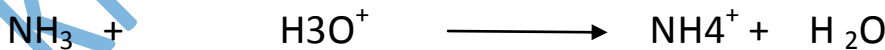
$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0.01 * 18}{20} \approx 0.01 \text{ molL}^{-1}$$

2- 5- اختيار الكاشف الملون

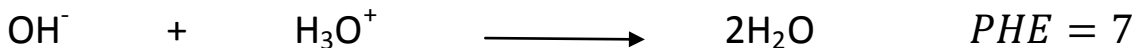
منطقة انعطافه توتر PHE .

في هذه المعايير لفينول فتاليين $\Phi\Phi$

ملحوظة 1: عند معايرة محلول قاعدي (و القاعدة تتفكك جزئيا في الماء مثلا NH_3) بمحلول حمض الكلوريدريك فالنتفاع اثناء المعايرة :

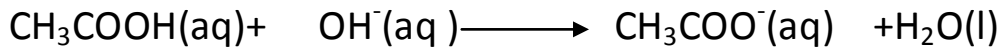


معايرة محلول قاعدي (قاعدة تتفكك كليا في الماء مثلا : محلول هيدروكسيد الصوديوم) التفاعل اثناء المعايرة :



ملحوظة 2: التفاعل اثناء المعايرة كلي

عن $V_B=3.5\text{mL}$ $\text{PH}=4$ احسب τ استنتج ان التفاعل اثناء المعايرة كلي .



$$n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_A V_A > n_i(\text{OH}^-) = C_B V_B \rightarrow \text{OH}^- \text{ محد}$$

$$X_m = C_B V_B = 10^{-2} * 4.10^{-3} = 4.10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_f(\text{OH}^-) = C_B V_B - X_f \rightarrow X_f = C_B V_B - n_f(\text{OH}^-) = C_B V_B - [\text{OH}^-](V_A + V_B)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-10}$$

$$x_f = 10^{-2} 3.510^{-3} - 10^{-10} 23.510^{-3} \approx 3.510^{-5} = X_m \rightarrow \tau = 100\%$$