

### التوجيهات المتعلقة بالدرس:

- التحلل البروتيني الذاتي للماء.

- ثابتة التوازن المسماة الجداء الأيوني للماء رمزها  $K_w$  و  $pK_w$ .
- سلم  $pH$  ، محلول حمضي ومحلول قاعدي ومحلول محايد.
- ثابتة الحمضية، رمزها  $K_a$  و  $pK_a$ .
- مقارنة سلوك أحماض، لها نفس التركيز في محلول، مع بعضها البعض ومقارنة سلوك قواعد لها نفس التركيز في محلول مائي، مع بعضها البعض.
- ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض — قاعدة.
- مخططات هيمنة وتوزيع الأنواع الحمضية والقاعدية في محلول.
- منطقتا التعطف كاشف ملون حمضي — قاعدي.
- معايرة حمض أو قاعدة في الماء بقياس  $pH$  قصد تحديد الحجم المضاد عند التكافؤ واختيار كاشف ملون حمضي — قاعدي للمعايرة.

## (1) التحلل البروتوني الذاتي للماء:

### (أ) تجربة:

**نتجز التركيب التالي:**

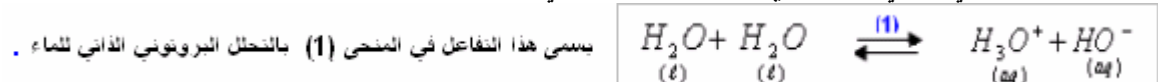


تبين التجربة أن الماء الخالص موصل رديء للتيار الكهربائي .

ويعطي قياس  $pH$  الماء الخالص عند درجة الحرارة  $25^{\circ}C$  القيمة:  $pH = 7$ .

**(ب) تعلیل:**

◀ تعزى موصلية الماء الرد يئة للتيار الكهربائي إلى وجود أيونات الأوكسونيوم  $H_3O^+$  وأيونات الهيدروكسيد  $HO^-$  الناتجة عن التحلل البروتوني الذاتي للماء، الذي تكتب معادلته كما يلي :



وهو تفاعل حمض قاعدة بين المزدوجتين:  $H_3O^+ / H_2O$  و  $H_2O / HO^-$

بما أن  $pH$  الماء الخالص عند  $25^{\circ}C$  هو  $pH = 7$  فإن الماء الخالص محايد كهربائياً :  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol} / \ell$ .

### ج) استثمار:

لنبين أن هذا التفاعل غير كلي أي أنه محدود .

**ننشئ جدول التقدم لتحديد قيمة نسبة تقدم التفاعل عند التوازن :**

|                                                               |                  |                  |                  |
|---------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $2 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ |                  |                  | معادلة التفاعل   |
| كميات المادة بالمول                                           |                  |                  | التقدم           |
| $n_o$                                                         | 0                | 0                | 0                |
| $n_o - 2x_{\acute{e}q}$                                       | $x_{\acute{e}q}$ | $x_{\acute{e}q}$ | $x_{\acute{e}q}$ |
|                                                               |                  |                  | حالة التوازن     |

بالنسبة لحجم  $V_s = 1\ell$  من الماء الخالص لدينا:

$$n_o = \frac{m}{M_{(H_2O)}} = \frac{\rho_{eau} \times V_s}{M_{(H_2O)}} = \frac{1g/cm^3 \times 10^3 cm^3}{18g/cm^3} = 55,5 mol/l : \text{كمية مادة } H_2O \text{ البدنية}$$

### تقدم التفاعل عند التوازن:

$$x_{\text{eq}} = n_{\text{eq}(\text{H}_3\text{O}^+)} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times V_s = 10^{-\text{pH}} \times V_s = 10^{-7} \text{ mol} / \ell \times 1 \ell = 10^{-7} \text{ mol}$$

التقدم الأقصى هو الذي يوافق الإختفاء الكلي للماء ، أي:  $x_{\max} = \frac{n_o}{2} = \frac{55,5}{2} \approx 27,8 \text{ mol}$

وبذلك تكون نسبة التقدم النهائي:  $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \times 10^{-9} = 3,6 \times 10^{-7} \%$  وهي نسبة جد ضعيفة .

**استنتاج:** التحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود.

## 2) الجداء الأيوني للماء:

ثابتة التوازن المقرونة بالتحلل البروتوني الذاتي للماء: نرسم إليها:  $K_e$  (وهي تمثل الجداء الأيوني للماء).

$K_e$  الجداء الأيوني للماء  
لا يتعلق سوى بدرجة الحرارة

$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$$

و نستعمل أحيانا:  $pK_e$  الذي تربطه بالجداء الأيوني العلاقة:

$$pK_e = -\log K_e$$

**ملحوظة:** عند درجة الحرارة  $25^\circ C$ :  $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$  و  $pK_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} = 14$

## II المحاليل المحايدة - الحمضية والقاعدية.

\* يكون المحلول محايدا إذا كان:  $[H_3O^+] = [HO^-]$

وفي هذه الحالة يصبح الجداء الأيوني للماء:  $K_e = [H_3O^+]^2$  ومنه:  $[H_3O^+] = pK_e^{\frac{1}{2}}$

إذن:  $pH = \frac{pK_e}{2}$   $pH = -\log [H_3O^+] = -\log pK_e^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{pK_e}{2}$

\* يكون المحلول حمضيا إذا كان:  $[H_3O^+] > [HO^-]$

بضرب طرفي هذه المتفاوتة في  $[H_3O^+]$  نحصل على:  $[H_3O^+]^2 > [HO^-] \times [H_3O^+]$  أي:  $[H_3O^+]^2 > K_e$

ومنه:  $[H_3O^+] > K_e^{\frac{1}{2}}$  ندخل دالة اللوغاريتم على طرفي هذه المتفاوتة فتصبح:  $\log [H_3O^+] > \log K_e^{\frac{1}{2}}$

نضرب الكل في (-1) فنحصل على:  $-\log [H_3O^+] < -\log K_e^{\frac{1}{2}}$  أي:  $pH < -\frac{1}{2} \log K_e$  بما أن  $pK_e = -\log K_e$

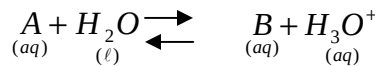
العلاقة تصبح:  $pH < \frac{pK_e}{2}$  بالنسبة لمحلول حمضي.

\* يكون المحلول قاعديا إذا كان:  $[H_3O^+] < [HO^-]$  أي:  $pH > \frac{pK_e}{2}$

## III ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض - قاعدة A/B

### 1) تعريف:

تكتب معادلة تفاعل مزدوجة حمض-قاعدة A/B كما يلي:



**ثابتة الحمضية** للمزدوجة حمض قاعدة تعطيها العلاقة التالية:  $K_A = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[HA]}$  وهي مقدارين وحدة لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

ولدينا:  $K_A = 10^{-pK_A} \Leftrightarrow pK_A = -\log K_A$

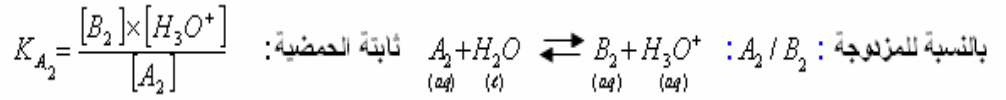
2) العلاقة بين  $pH$  وثابتة الحمضية  $K_A$ :

من خلال العلاقة السابقة لدينا:  $[H_3O^+] = \frac{K_A \times [HA]}{[A]}$  إذن:  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_A - \log \frac{[HA]}{[B]}$

أي:  $pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[HA]}$

3) ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض قاعدة:

بالنسبة للمزدوجة:  $A_1 / B_1$ :  $A_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$  ثابتة الحمضية:  $K_{A_1} = \frac{[B_1] \times [H_3O^+]}{[A_1]}$



وبالنسبة للتفاعل حمض قاعدة بين الحمض  $A_1$  للمزدوجة  $A_1 / B_1$  والقاعدة  $B_2$  للمزدوجة  $A_2 / B_2$ :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

ثابته التوازن:  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$   $(aq) \quad (aq) \quad (aq) \quad (aq)$

## IV قوة الحمض وقوة القاعدة:

### (1) مقارنة قوة الأحماض:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة الحمض:

يكون الحمض  $A_1H$  أقوى من الحمض  $A_2H$ ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي ل:  $A_2H$  ( $\tau_1 > \tau_2$ ).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

من خلال جدول تقدم تفاعل حمض  $A$  (ذي تركيز  $c$ ) مع الماء:

| معادلة التفاعل                                                                  |          |              |                |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------|--------------|----------------|
| $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ $(aq) \quad (l) \quad (aq) \quad (aq)$ |          |              |                |
| الحالات                                                                         | التقدم   | كميات المادة |                |
| الحالة البدئية                                                                  | 0        | بوفرة        | <b>Cv</b>      |
| الحالة النهائية                                                                 | $x_{eq}$ | بوفرة        | $cV - x_{max}$ |

لدينا:  $x_{max} = c.V$  و:  $n(H_3O^+) = x_{eq}$  أي:  $[H_3O^+] = \frac{x_{eq}}{V}$

وبما أن:  $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$  فإن:  $x_{eq} = \tau.x_{max} = \tau.c.V$

تراكم الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل:

$$[H_3O^+] = [B] = \frac{x_{eq}}{V} = c.\tau$$

$$[A] = \frac{cV - x_{eq}}{V} = \frac{cV - c.\tau.V}{V} = c(1 - \tau)$$

ثابتة الحمضية المقرونة بهذه المعادلة تكتب كما يلي:

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = \frac{(c.\tau)^2}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}$$

إن  $K_A$  دالة تصاعدياً لنسبة التقدم النهائي:  $\tau$ ، وبالتالي:

يكون الحمض أكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  أكبر والعكس بالنسبة ل:  $pK_A$ .

### (2) مقارنة قوة القواعد:

(أ) تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة القاعدة:

تكون القاعدة  $B_1$  أقوى من القاعدة  $B_2$ ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر من نسبة التقدم النهائي ل:  $B_2$  ( $\tau_1 > \tau_2$ ).

(ب) تأثير ثابتة الحمضية:

من خلال جدول تقدم تفاعل القاعدة  $B$  (ذات التركيز  $c$ ) مع الماء:

| معادلة التفاعل                                                                |          |              |                |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------|--------------|----------------|
| $B + H_2O \rightleftharpoons A + HO^-$ $(aq) \quad (l) \quad (aq) \quad (aq)$ |          |              |                |
| الحالات                                                                       | التقدم   | كميات المادة |                |
| الحالة البدئية                                                                | 0        | بوفرة        | <b>cV</b>      |
| الحالة النهائية                                                               | $x_{eq}$ | بوفرة        | $cV - x_{max}$ |

لدينا :  $x_{\max} = c.V$  و :  $n(H_3O^+) = x_{\text{eq}}$  أي :  $[H_3O^+] = \frac{x_{\text{eq}}}{V}$

وبما أن :  $\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\max}}$  فإن :  $x_{\text{eq}} = \tau.x_{\max} = \tau.c.V$

تراكيز الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل :

$$[HO^-] = [A] = \frac{x_{\text{eq}}}{V} = c.\tau$$

$$[B] = \frac{cV - x_{\text{eq}}}{V} = \frac{cV - c.\tau.V}{V} = c(1 - \tau)$$

ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة تكتب كما يلي :

ومن جهة أخرى لدينا :

$$K = \frac{[A][HO^-]}{[B]} = \frac{(c.\tau)^2}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}$$

$$K = \frac{[A][HO^-]}{[B]} \Rightarrow K = \frac{[A][HO^-][H_3O^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A} \Rightarrow K_A = \frac{K_e}{K}$$

إذن :

$$K_A = \frac{1 - \tau}{c.\tau^2} \times K_e$$

يتضح من خلال هذه العلاقة أن  $K_A$  دالة تنازلية ل :  $\tau$  ، وبالتالي :

تكون القاعدة اكبر قوة كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  أصغر والعكس بالنسبة ل :  $pK_A$  .

## مخططات الهيمنة والتوزيع :

### (1) مخططات الهيمنة :

العلاقة بين  $pH$  وثابتة الحمضية  $K_A$  هي كما يلي :

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

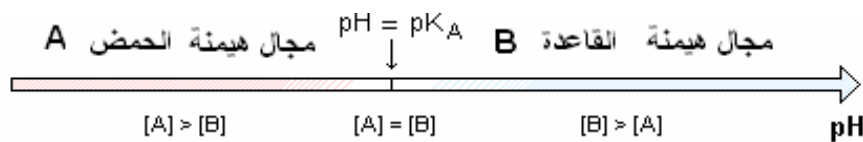
من خلال هذه العلاقة يتضح أنه :

- إذا كان  $pH = pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Leftrightarrow [B] = [A]$  لا يهيمن أي من الحمض ولا القاعدة .

- إذا كان  $pH > pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Leftrightarrow [B] > [A]$  القاعدة  $B$  هي المهيمنة .

- إذا كان  $pH < pK_A$  ،  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Leftrightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Leftrightarrow [B] < [A]$  الحمض  $A$  هو المهيمن .

يمثل مخطط الهيمنة التالي ، مجال ال :  $pH$  الذي يهيمن فيه الحمض  $A$  أو القاعدة  $B$  .



### (2) مخططات التوزيع :

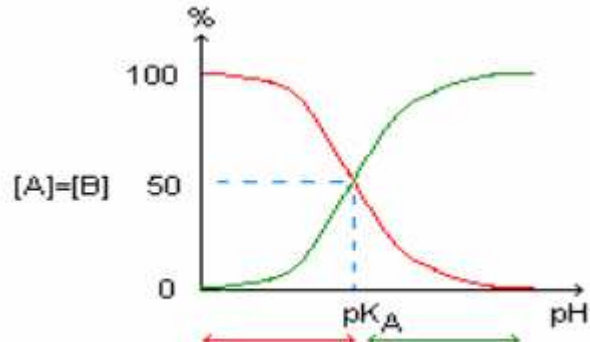
نعتبر محلولاً مائياً يحتوي على الحمض  $A$  وقاعدته المرافقة  $B$  .

نسمي نسبة الحمض في المحلول ، المقدار :  $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

نسمي نسبة القاعدة في المحلول ، المقدار :  $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]}$

يمكن برنامج المحاكات (*logitiel.de.simulation*) من إعطاء المنحنى الذي يمثل النسبة المئوية للأنواع : حمض

$A$  وقاعدة المتتميتان لنفس المزدوجة حمض-قاعدة ، عند درجة حرارة ثابتة ، ويسمى بمخطط التوزيع .



القاعدة B هي المهيمنة. الحمض A هو المهيمن.

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

### 3 الكواشف الملونة:

#### (أ) تعريف:

الكواشف الملونة هي مجرد مزدوجات حمض- قاعدة  $HIn/In^-$  ، تتميز بكون الحمض  $HIn$  والقاعدة المرافقة  $In^-$  لهما لوانان مختلفان في المحاليل المائية.

بالنسبة لأزرق البروموثيمول مثلا : لون الصيغة  $HIn$  أصفر ولون الصيغة  $In^-$  أزرق.

تكتب معادلة تأينه في الماء كما يلي  $In^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HIn + H_2O$  و نرسم لثابتة الحمضية للكاشف الملون ب:  $ka_{ind}$ .

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} \quad \Leftrightarrow \quad ka_{ind} = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

• عندما يكون ال:  $pH$  قريبا من قيمة ال:  $pka_{ind}$  ، يتواجد النوعان المرافقان بتركيزات متقاربة ، واللون الملاحظ هو لون

خليط من الصيغتين  $HIn$  و  $In^-$  ويسمى باللونية الحساسة لأن :  $pH = pka_{ind}$  لأن :  $[HIn] = [In^-]$ .

عموما يتفوق أحد اللونين على الآخر إذا كان تركيزه أكبر من تركيز الثاني  $n$  مرة . (  $n$  تتعلق بنوعية الكاشف الملون ).  
نعتبر  $n = 10$  لتوضيح كيفية تحديد منطقة انعطاف كاشف ملون معين.

- إذا كان :  $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$  لون الصيغة الحمضية  $HIn$  هو الذي يتفوق. إذن :  $\frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} > 10$  أي :  $[H_3O^+] > 10Ka_{ind}$

أي :  $pH < pka_{ind} - 1 \Leftrightarrow -\log[H_3O^+] < -\log 10Ka_{ind}$

- إذا كان :  $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$  أي لون الصيغة القاعدية  $In^-$  هو الذي يتفوق. إذن :  $\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H_3O^+]}{Ka_{ind}} < \frac{1}{10}$  أي :  $[H_3O^+] < \frac{Ka_{ind}}{10}$

كان :

أي :  $pH > pka_{ind} + 1 \Leftrightarrow -\log[H_3O^+] > -\log \frac{Ka_{ind}}{10}$

يسمى المجال :  $pka_{ind} - 1 < pH < pka_{ind} + 1$  منطقة انعطاف الكاشف الملون.

الجدول التالي يحتوي على مميزات بعض الكواشف الملونة:

| الكاشف الملون    | $pka$ | لون الصيغة الحمضية $HIn$ | منطقة الانعطاف | لون الصيغة القاعدية $In^-$ |
|------------------|-------|--------------------------|----------------|----------------------------|
| الهليانثين       | 3,6   | أحمر                     | 3,1 -- 4,4     | أصفر                       |
| أحمر الميثيل     | 5,0   | حمر                      | 4,2 ----- 6,2  | أصفر                       |
| أصفر النيترازين  | 6,4   | أصفر                     | 6,0 ----- 7,0  | أزرق بنفسجي                |
| أزرق البرموتيمول | 7,2   | أصفر                     | 6,0 ----- 7,6  | أزرق                       |
| أحمر الفينول     | 8,0   | أصفر                     | 6,8 ----- 8,4  | أحمر                       |
| الفينول فتاليين  | 9,5   | عديم اللون               | 8,1 ----- 10   | أرجواني                    |