قوة الأحماض والقواعد
Forces des acides et des bases

فقرات الدرس :

ـ ثابتة الحمضية

ـ ترتيب المزدوجات حمض قاعدة في الماء

ـ الكواشف الملونة

الأهداف

على المستوى المعرفي :

ـ ثابتة الحمضية K_A و $pK_A = -\log K_A$

ـ الكاشف الملون يتميز بمنطقة انعطافه .

ـ مجالات هيمنة كل نوع كيميائي لمزدوجة على سلم pH .

على مستوى المهارات :

ـ حساب ثابتة الحمضية أو pK_A انطلاقا من تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول .

ـ مقارنة قوى الأحماض أو القواعد باعتماد الثوابت الحمضية والعكس .

ـ استعمال جدول المعطيات ـ جدول pK_A ، منطقة انعطاف الكاشف الملون .

أساليب التقويم

سلسلة التمارين

المراجع

الكتاب المدرسي ـ التوجيهات الرسمية ـ chimie collection eurin - gié Ter .c-e

I ـ ثابتة الحمضية

1 ـ تعريف بثابتة الحمضية .

نعتبر التفاعل الحمضي القاعدي بين المزدوجتين A/B و H_3O^+/H_2O يؤدي هذا التفاعل إلى توازن كيميائي

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

يتميز هذا التوازن بثابتة تسمى بثابتة الحمضية نعبر عنها بالعلاقة التالية :

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

ملحوظتان :

ـ تتعلق الثابتة K_A بدرجة الحرارة

ـ K_A ليشت لها وحدة .

2 ـ صلاحية العلاقة (1)

تتحقق العلاقة (1) في المحاليل المائية المخففة كيفما كانت الأنواع الكيميائية الموجودة .

مثال : يتكون محلول مائي من الأمونياك ومن كلورورالأمونيوم فالعلاقة $K_A(NH_4^+/NH_3)$ بين الأنواع الكيميائية NH_4^+ و NH_3 و H_3O^+ تتحقق دائما . ولو وجدت معها أنواع أخرى كيميائية في المحلول .

3 ـ المقدار pK_A

نعرف المقدار pK_A بالعلاقة التالية : $pK_A = -\log K_A$

يمكن أ، نستنتج : $K_A = 10^{-pK_A}$

4 ـ العلاقة بين pH و pK_A

انطلاقا من تعريف الثابتة K_A نستنتج أن

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

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

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

ملحوظة مهمة :

في كل محلول مائي يحتوي على المزدوجة A/B ،

في نفس الوقت تتحققان المعادلتان الكيميائيتان :

ـ الجداء الأيوني للماء

$K_e = [OH^-]\,[H_3O^+]$

ـ ثابتة الحمضية

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

مثال : عند قياس pH محلول مائي لحمض ألإيثانويك تركيزه 10^{-2}mol/l نجد pH =3.4 عند 25° .

التفاعل الراجح هو :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-3.4}$mol/l $= 4.10^{-4}$ mol/l

نعتبر محلولا مائيا للأمونياك تركيزه $C_A = 10^{-2}$mol/l وpH هذا المحلول هو 10.6 .

1 ـ أحسب تركيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول .

2 ـ أستنتج الثابتة الحمضية K_A للمزدوجة NH_4^+/NH_3 .

الجواب :

1 ـ ألأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول : NH_4^+ و NH_3 و H_3O^+ و OH^- .

المعادلة المهيمنة في المحلول هي :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$

$[H_3O^+] = 2.5.10^{-11}$mol/l

$[OH^-] = 10^{-3.4} = 4.10^{-4}$ mol/l

$[NH_4^+] = [OH^-] = 4.10^{-4}$mol/l

$[NH_3] + [NH_4^+] = 10^{-2}$ mol/l

$[NH_3] = 10^{-2} - 4.10^{-4} = 9.6.10^{-3}$ mol/l

نستنتج من خلال هذه الحسابات :

$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_A = 6.10^{-6}$$

$pK_A = 9.2$

$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 10^{-2}\ mol/l$

$[CH_3COOH] = 9.6.10^{-3} mol/l$

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$ أي أن $K_A = 1.7.10^{-5} mol/l$

$pK_A = 4.8$

* مجالات الهيمنة

من العلاقة السابقة يمكن تعريف ثلاثة مجالات :

- $pH = pK_A$

$[A] = [B]$ في هذه الحالة يكون للحمض والقاعدة المرافقة له نفس التركيز .

- $pH < pK_A$

$$\log\frac{[A]}{[B]} < 0 \qquad [A] < [B]$$

يكون في هذه الحالة تركيز الحمض أكبر من قاعدته المرافقة . نقول أن النوع A مهيمن إذا كان $\frac{[A]}{[B]} > 10$

واعتمادا على الثابتة الحمضية

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[H_3O^+]}{K_A} = 10^{pK_a - pH} > 10^1$$

$pK_A - pH > 1$

$pH < pK_A - 1$

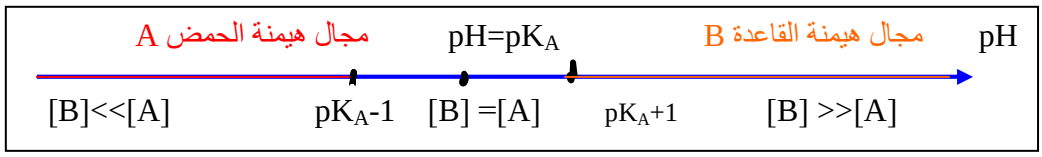
- $pH > pK_A$

في هذه الحالة يكون تركيز القاعدة أكبر من تركيز حمضها المرافق . نقول أن B مهيمنة إذا كانت

$$\frac{[B]}{[A]} > 10$$

$$\frac{[B]}{[A]} = 10^{pH - pK_a} > 10^1$$

$pH > pk_A + 1$



II ـ ترتيب المزدوجات حمض ـ قاعدة في الماء

1 ـ قوة حمض وقوة قاعدة

ـ حالة الأحماض الضعيفة .

الحمض الأقوى هو الذي ينتج أكبر عدد من أيونات H_3O^+ في لتر من المحلول .

مثال :

محلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) S_1	$K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ $1.8.10^{-5} mol/l$	$C_A = 10^{-2} mol/l$	pH = 3.4
محلول حمض المبثانويك (HCOOH) S_2	$K_A(HCOOH/HCOO^-)$ $1.8.10^{-4} mol/l$	$C_A = 10^{-2} mol/l$	pH = 2.9

* دراسة المحلول S_1 :

تأين حمض الإيثانويك في الماء :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

حساب تراكيز الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول :

حمض الإيثانويك حمض ضعيف $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]_1 = 4.10^{-4} mol/l$

$[CH_3COOH] = 10^{-2} - [CH_3COO^-] = 9.6.10^{-3} mol/l$

أي أن $K_{A1} = 1.7.10^{-5} mol/l$ $\boldsymbol{K_A = \dfrac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}}$

* دراسة المحلول S_2 :

تاين حمض الميثانويك في الماء :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

حساب تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول :

$[HCOO^-] = [H_3O^+]_2 = 1.3.10^{-3} mol/l$

$[HCOOH] = 10^{-2} - [HCOO^-] = 8.7.10^{-3} mol/l$

أي أن $K_{A2} = 1.8.10^{-4} mol/l$ $\boldsymbol{K_A = \dfrac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}}$

$[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2$ أي أن $K_{A1} > K_{A2}$ أو كذلك $pK_{A1} < pK_{A2}$

خلاصة :

يكون الحمض أقوى عندما تكون ثابتة الحمضية K_A أكبر أو قيمة pK_A أصغر .

ـ حالة القواعد الضعيفة

القاعدة الأقوى هي التي تنتج أكبر عدد من أيونات OH^- في لتر من الماء .

محلول الأمونياك S'_1 (NH_3)	$K_A(NH_4^+ / NH_3)$ $6.3.10^{-10} mol/l$	$C_A = 10^{-2} mol/l$	pH = 10.6
محلول ميثيل أمين S'_2 (CH_3NH_2)	$K_A(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2)$ $2.10^{-11} mol/l$	$C_A = 10^{-2} mol/l$	pH =11.35

* دراسة المحلول S'_1 :

تأين الأمونياك في الماء :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

بما أن الأمونياك قاعدة ضعيفة فإن :

$[NH_4^+] = [OH^-]_1 = 4.10^{-4} mol/l$

$[NH_3] = 10^{-2} - [NH_4^+] = 9.6.10^{-3} mol/l$

* دراسة المحلول S'_2 :

تأين مثيل أمين في الماء يؤدي إلى

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

بما أن مثيل أمين قاعدة ضعيفة :

$[CH_3NH_3^+] = [OH^-]_2 = 2.2.10^{-3} mol/l$

$[CH_3NH_2] = 10^{-2}$ - $[CH_3NH_3^+] = 7.8.10^{-3}$ mol/l

$[CH_3NH_3^+] > [NH_4^+]$ أي أن $[OH^-]_1 < [OH^-]_2$ أن القاعدة مثيل أمين أقوى من القاعدة ألأمونياك

$K_{A2} < K_{A1}$ يعني أن $pK_{A1} < pK_{A2}$

خلاصة :

تكون القاعدة أقوى عندما تكون K_A أصغر أو قيمة pK_A أكبر

*حالة الأحماض القوية والقواعد القوية

الأحماض والقواعد القوية تتأين كليا في الماء إذن ثابتتها الحمضية K_A تكون كبيرة جدا . إذن لايمكن مقارنة pK_A لمزدوجات ألأحماض والقواعد القوية .

القاعدة المرافقة لحمض قوي هي قاعدة ضعيفة

مثال : Cl^- قاعدة مرافقة للحمض القوي HCl إذن فهي قاعدة ضعيفة لأنها لاتتفاعل مع الماء وغير قادرة على إنتاج OH^-

.

2 ـ ترتيب المزدوجات حمض ـ قاعدة

* حساب pK_A للمزدوجتين H_3O^+/H_2O و H_2O/OH^-

H_3O^+/H_2O

$$H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$$

$K_A = 1$ و $pK_A = 0$

$pK_A\ (\ H_3O^+/H_2O\ ) = 0$

H_2O/OH^-

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

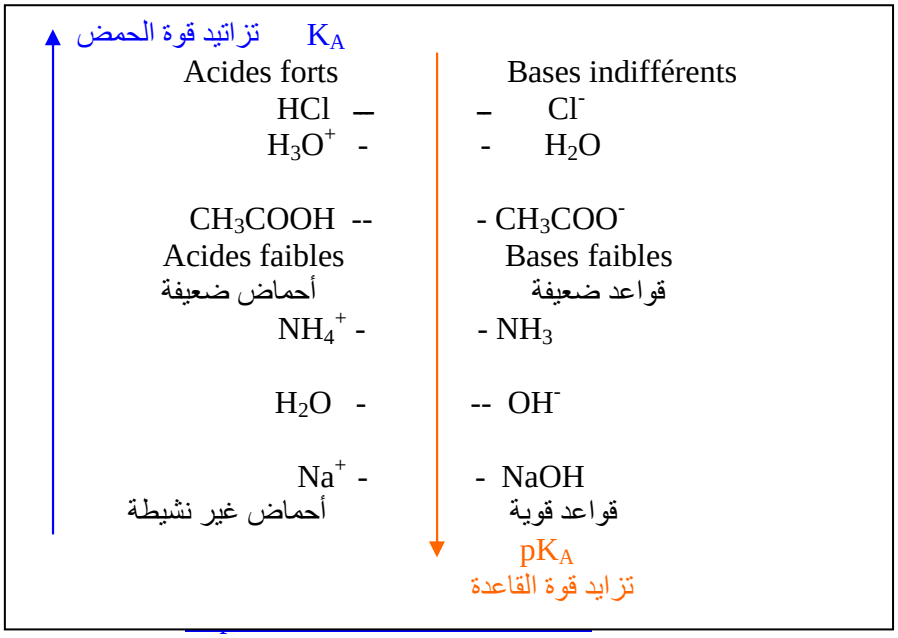
$K_A = K_e$

$pK_A = pK_e = 14$

$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$

نستنتج أن ايون الهيدرونيوم H_3O^+ أقوى حمض ضعيف موجود في محلول مائي . جميع الأحماض القوية أقوى من أيون الهيدروكسيد أقوى قاعدة ضعيفة موجودة في محلول مائي . جميع القواعد القوية أقوى من OH^- .

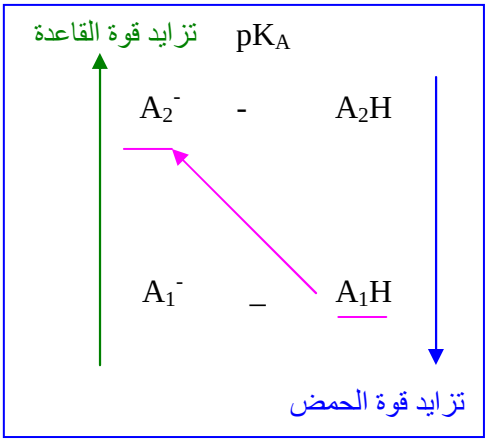
* ترتيب بعض المزدوجات



تفاعلات حمض ـ قاعدة .

نعتبر التفاعل حمض ـ قاعدة بين المزدوجتين A_1H/A_1^- و A_2H/A_2^- والذي يؤدي إلى توازن كيميائي

معادلة التفاعل الحصيلة :



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

نعرف الثابتة K_c بالعلاقة التالية :

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

تسمى K_c بثابتة التوازن

$$K_C = \frac{[A_2H][A_1^-][H_3O^+]}{[H_3O^+][A_2^-][A_1H]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$K_{A1}>K_{A2}$ أي أن $K_c> 1$ يعني أن الحمض A_1H أقوى من الحمض A_2H وبالتالي ينزاح التوازن وفق المنحى الذي يتفاعل فيه الحمض A_1H مع القاعدة الأقوى A_2^- .

في حالة $K_c< 1$ فالتفاعل في المنحى (1) سيكون شبه منعدم أي أن التوازن سينزاح في المنحى (2) .

مثال : إذا وضعنا في الماء إيثانوات الصوديوم وكلورور الأمونيوم ، هل يحدث تفاعل حمض قاعدة بين ألنواع الكيميائية المدخلة ؟

$pK_{A1}(CH_3COOH/CH_3COO^-)= 4.75$

$pK_{A2}(NH_4^+/NH_3) = 9.2$

ألأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول Na^+ و Cl^- نوعان كيميائيان غير نشيطان وبالتالي فالأنواع التي يمكنها أن تتفاعل هي CH_3COO^- و NH_4^+ . يلاحظ أن $pK_{A2}>pK_{A1}$ يعني وبحساب K_c نجد أنها أصغر من واحد إذن فالتفاعل جد محدود في منحى تفاعل CH_3COO^- و NH_4^+ .

مثال :

نضيف محلول الأمونياك على محلول حمض البنزويك هل يحدث تفاعل حمض ـ قاعدة في هذه الحالة ؟

نعطي : $pK_{A1}(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)= 4.2$

$pK_{A2}(NH_4^+/NH_3) = 9.2$

$$C_6H_5COOH + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + NH_4^+$$

$K_c = 10^5$

التوازن سينزاح كليا في المنحى (1)

بالنسبة للمحاليل المائية الحمضية أو القاعدية الضعيفة .

عند إذابة حمض الإيثانويك في الماء نحصل على محلول حمض الإيثانويك . المزدوجات الموجودة في هذه الحالة :

$pK_{A1}(CH_3COOH/CH_3COO^-)$

$pK_A (H_3O^+/H_2O) = 0$ $pK_A(H_2O/OH^-)= 14$

هناك تفاعلان يحدثان في نفس الوقت في الخليط :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ \quad (1)$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

بالنسبة المعادلة (1)

$$K_C = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

$$K_C = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_3O^+][H_2O]}$$

$$K_C = \frac{K_A(CH_3COOH / CH_3COO^-)}{K_A(H_3O^+ / H_2O)}$$

$K_c = 10^{-4.75}/10^0 = 1.8 .10^{-5} < < 1$

يعني أن التفاعل جد محدود في المنحى (1)

بالنسبة للتفاعل (2)

$K_c=K_e=10^{-14}$ هذه القيمة صغيرة جدا أمام قيمة K_c للتفاعل (1) ويتبين كذلك أن هذا التفاعل أيضا محدود أكثر من التفاعل السابق وفي هذه الحالة يكون تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء هو التفاعل الراجح والذي يؤخذ بعين الاعتبار لتحديد حالة المحلول والذي يراقب قيمة pH .

III ـ الكواشف الملونة

1 ـ تعريف

الكاشف الملون حمض عضوي ضعيف أو قاعدة ضعيفة إ ذا وجد في محلول مائي فإن لوني الحمض وقاعدته المرافقة مختلفين .

2 ـ تأين الكاشف الملون في الماء

نرمز للصيغة العامة للكاشف الملون ب Hind

المعادلة الحصيلة لتأين

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^-$$

الكاشف الملون في الماء Hind الصيغة الحمضية للكاشف الملون Ind^- الصيغة القاعدية للكاشف الملون

يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية K_A :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

والتي يمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$pH = pK_{Ai} + \log\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

حيث يمكن تمييز ثلاث حالات :

ـ الحالة الأولى . $[Ind^-]_e >> [HInd]_e$

الصيغة القاعدية للكاشف هي التي تسيطر ,ففي هذه الحالة $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$

$\log\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 1$ أي أن $pH - pK_{Ai} \geq 1$ إذن $pH \geq pK_{Ai} + 1$

الحالة الثانية : $[Ind^-]_e << [HInd]_e$

الصيغة الحمضية للكاشف هي التي تسيطر ففي هذه الحالة عندنا :

$\log\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq -1$ أي أن $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq 10$

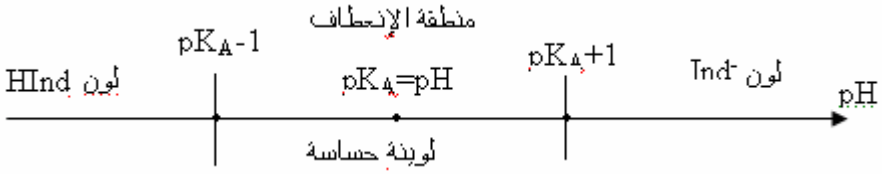
$pH - pK_{Ai} \leq -1$ إذن $pH \leq pK_{Ai} - 1$

الحالة الثالثة : $[Ind^-] = [HInd]$

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني Ind^- و HInd الذي يؤدي إلى منطقة الانعطاف .

وتسمى اللوينة المحصل عليها بلوينة حساسة . وفي هذه الحالة تكون $K_A = [H_3O^+]$ و $pK_A = pH$

ومنطقة pH المحصورة بين $pK_{Ai} - 1$ و $pK_{Ai} + 1$ تسمى بمنطقة الانعطاف



3 ـ استعمال الكواشف الملونة

هناك ثلاث استعمالات أساسية ك

ـ التحديد التقريبي لقيمة pH ملول مائي .

تتم عن طريق مقارنة اللون المحصل عليه بعد إضافة قطرة من الكاشف إلى المحلول مع الألوان الشاهدة للكاشف . فنحصل على قيمة pH بتقريب قدره 0.5 .

ـ مقارنة الأحماض والقواعد

لمقارنة حمضين بواسطة كاشف عام يجب أن يكون للحمضين نفس الحجم ونفس التركيز

مثال : نضيف إلى محلول مائي لحمض الكلوريدريك تركيزه 10^{-2}mol/l وحجمه 10ml بضع قطرات من الهيليانتين فيأخذ لونا أحمر . وبعد إضافة بضع قطرات من الكاشف إلى محلول حمض الإيثانويك تركيزه 10^{-2}mol/ l وحجمه 10ml يأخذ لونا برتقاليا .

أي في الحالة الأولى أن قيمة pH<3.6 وفي الحالة الثانية أن قيمة pH>3.6 (pH الكاشف العام الهيليانتين)

إذن فحمض الكلوريدريك أقوى من حمض الإيثانويك .

ـ استعمال الكاشف العام في المعايرات حمض ـ قاعدة.

الكاشف الملون	pK_A	لون الصيغة الحمضية	منطقة الانعطاف في سلم pH		لون الصيغة القاعدية
الهيليانتين	3.6	أحمر	3.2	4.4	أصفر
أحمر الميثيل	5,0	أحمر	4.2	6.2	أصفر
أزرق البروموثيمول	7.2	أصفر	6.0	7.6	أزرق
أحمر الفينول	8.0	أصفر	6.8	8.4	أحمر
الفينول الفتالين	9.5	عديم اللون	8.2	10	أرجوان