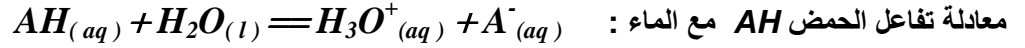


الدرس الثاني

DAHEL MT – Lycée benalioui salah SETIF *****

التحولات المرصقة بالتفاعلات: حمض - أساس

1 - ثابت الحموضة K_A للثنائية: (أساس/حمض)



يعبر ثابت الحموضة عن حالة التوازن التي يصلها هذا التفاعل الكيميائي بين الصفة الحمضية للثنائية (AH / A^-) مع الماء وهو عدد

$$K = K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \quad \text{مجرد من الوحدة:}$$

نتيجة: إن ثابت التوازن لمعادلة تفاعل حمض مع الماء تدعى بثابت الحموضة للثنائية (AH / A^-)

$$K_A = \frac{[H_3O^+][\text{الأساس}]}{[\text{الحمض}]} \Leftrightarrow K_A = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]} \quad \text{وعموما وبالنسبة للثنائية: } A/B \text{ ثابت الحموضة يكتب بالشكل:}$$

2 - PK_A الثنائية (أساس/حمض):

$$PK_A = -\log K_A \Leftrightarrow PK_A = \log \frac{1}{K_A} \quad \text{يعرف الـ } PK_A \text{ بأنه مقلوب اللوغاريتم العشري لـ } K_A \text{ ونكتب:}$$

$$K_A = 10^{-PK_A} \quad \text{هذه العلاقة تكافئ أيضا:}$$

نتيجة: كلما زاد K_A نقص PK_A والعكس صحيح

* ثوابت الحموضة K_A و PK_A تمكننا من مقارنة قوة الأحماض الضعيفة فيما بينها وكذلك قوة الأسس الضعيفة فيما بينها كما يلي:

- يكون الحمض أقوى كلما كان K_A أكبر ، PK_A أصغر ← الحمض يتقدم أكثر في تفاعله مع الماء . أي أن τ_f أكبر

- إذا كان للحمضين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الحمض أقوى كلما كان $[H_3O^+]_f$ أكبر ، PH أقل

- يكون الأساس أقوى كلما كان K_A أقل ، PK_A أكبر ← الأساس يتقدم أكثر في تفاعله مع الماء . أي أن τ_f أكبر

- إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي يكون الأساس أقوى كلما كان $[OH^-]_f$ أكبر ، PH أكبر

3 - العلاقة بين الـ PH والـ PK_A :

$$\Leftrightarrow \log K_A = \log \frac{[H_3O^+][B]}{[A]} \quad \text{من العلاقة: } K_A = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]} \text{ بإدخال لوغاريتم الطرفين:}$$

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

$$-log [H_3O^+] = -log K_A + log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{يمكن ترتيب المعادلة بالشكل :}$$

$$PK_A = -log K_A \quad \text{و} \quad PH = -log [H_3O^+] \quad \text{ولدينا :}$$

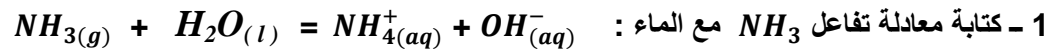
$$\text{إن :} \quad \frac{[B]}{[A]} = 10^{PH-PK_A} \Leftrightarrow PH = PK_A + log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{تسمى هذه العلاقة بعلاقة أندرسون}$$

تطبيق تدريبي :

المحاليل مأخوذة في الدرجة $25^{\circ}C$ ، لدينا محلول مائي للنشادر NH_3 تركيزه المولي $C = 10^{-2} mol.l^{-1}$ وذو $PH = 10,6$

- 1 - أكتب معادلة تفاعل NH_3 مع الماء .
- 2 - ما هي الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول .
- 3 - احسب التراكيز المولية لكل منها .
- 4 - أعط عبارة ثابت الحموضة K_A للثنائية : (NH_4^+/NH_3) .
- 5 - أحسب قيمة K_A الموافقة .
- 6 - إذا علمت أن : $K_A (CH_3 - NH_3^+ / CH_3 - NH_2) = 1,9 \times 10^{-11}$. قارن بين قوتي الأساسين NH_3 و $CH_3 - NH_2$ - علق إجابتك ؟

الإجابة :



- 2 - الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول هي : الجزيئات : H_2O ، NH_3 (غير المنحلة) . الشوارد : OH^- ، H_3O^+ ، NH_4^+ .
- 3 - حساب التراكيز المولية لهذه الأفراد : نستعين بجدول التقدم .

الحالة	التقدم	$NH_{3(g)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$NH_{4(aq)}^+$	+	$OH_{(aq)}^-$
ابتدائية	$x=0$	n_0		بزيادة		0		0
انتقالية	x	$n_0 - x$		بزيادة		x		x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$		بزيادة		x_f		x_f

$$PH = 10,6 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-10,6} \rightarrow [H_3O^+]_f = 2,5 \times 10^{-4} mol.l^{-1}$$

$$[OH^-]_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} = \frac{10^{-14}}{2,5 \times 10^{-11}} = 4 \times 10^{-4} mol.l^{-1}$$

$$[NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = [OH^-]_f = 4 \times 10^{-4} mol.l^{-1}$$

$$[NH_3]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [OH^-]_f$$

$$[NH_3]_f = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} mol.l^{-1}$$

4 - ثابت الحموضة K_A للتثنائية (NH_4^+/NH_3) .

$$K_A = \frac{[H_3O^+]f.[NH_3]f}{[NH_4^+]f} = \frac{2,5 \times 10^{-11} \times 9,6 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-4}} = 6 \times 10^{-10}$$

$$PK_A = -\log K_A = -\log (6 \times 10^{-10}) = 9,22$$

6 - المقارنة بين الأساسين NH_3 و CH_3-NH_2 من حيث القوة :

$$K_{A2} (CH_3-NH_3^+ / CH_3-NH_2) = 1,9 \times 10^{-11} \quad \text{و} \quad K_{A1} (NH_4^+/NH_3) = 6,0 \times 10^{-10}$$

$$NH_3 \text{ الأساس أقوى من الأساس } CH_3-NH_2 \quad \leftarrow \quad K_{A1} > K_{A2}$$

4 - مجالات تغلب الصفة الحمضية والأساسية للتثنائية (A/B) :

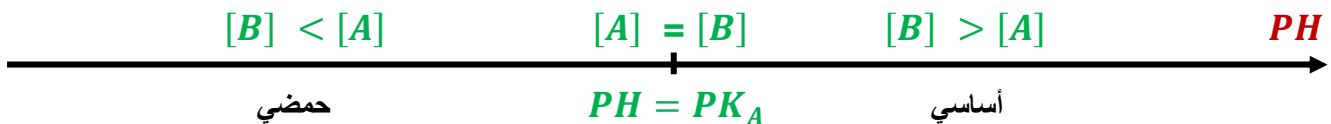
في محلول لحمض ضعيف أو أساس ضعيف يمكن متابعة تطور تركيزي الفريدين الكيميائيين بدلالة PH المحلول من أجل هذا نمثل على الترتيب النسبتين المنويتين لتركيزي الفريدين في مزيجهما وعلى الفواصل نمثل PH المحلول .

$$\frac{[B]}{[A]} = 10^{PH-PK_A} \Leftrightarrow PH = PK_A + \log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{من علاقة أندرسون}$$

$$\text{الحالة (1): } PH = PK_A \quad \leftarrow \quad \frac{[B]}{[A]} = 1 \quad \leftarrow \quad [A] = [B] \quad \leftarrow \quad \text{لا توجد صفة غالبية}$$

$$\text{الحالة (2): } PH > PK_A \quad \leftarrow \quad \log \frac{[B]}{[A]} > 0 \quad \leftarrow \quad \frac{[B]}{[A]} > 1 \quad \leftarrow \quad [B] > [A] \quad \leftarrow \quad \text{الصفة الغالبة هي الأساسية}$$

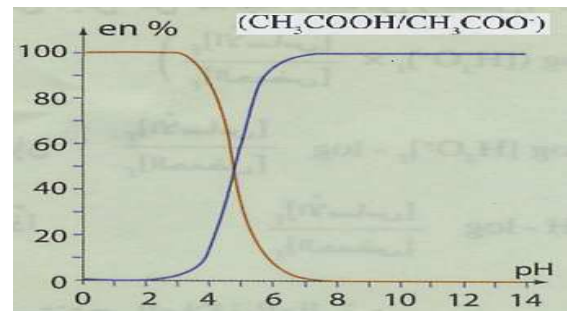
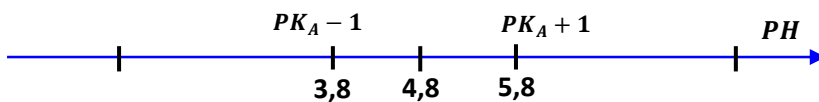
$$\text{الحالة (3): } PH < PK_A \quad \leftarrow \quad \log \frac{[B]}{[A]} < 0 \quad \leftarrow \quad \frac{[B]}{[A]} < 1 \quad \leftarrow \quad [B] < [A] \quad \leftarrow \quad \text{الصفة الغالبة هي الحمضية}$$



مثال : مخطط توزيع الصفة الغالبة للتثنائية : (CH_3COOH/CH_3COO^-)

عند تقاطع المنحنيين يكون :

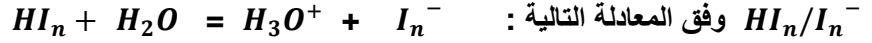
$$50\% = CH_3COOH \quad \% = CH_3COO^- \quad \%$$



عندها نجد أن : $PH = PK_A = 4,8$

5 - تطبيق على الكواشف الملونة :

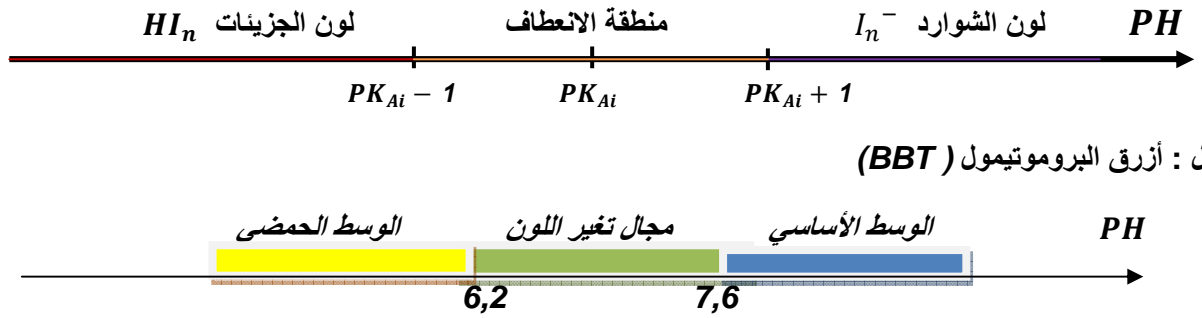
- الكاشف الملون هو نوع كيميائي معقد التركيب غالبا ما يكون حمضا ضعيفا نرمل له بـ HI_n عند وضعها في المحلول تتوازن الثنائية:



ويمكن كتابة علاقة ثابت الحموضة : $K_{Ai} = \frac{[H_3O^+][I_n^-]}{[HI_n]}$ وأيضا : $PH = PK_{Ai} + \log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$

** يأخذ الكاشف لون الحمض (لون n) إذا كان : $PH < PK_{Ai} - 1$

** يأخذ الكاشف لون الأساس (لون I_n^-) إذا كان : $PH > PK_{Ai} + 1$



تطبيق تدريبي : نحقق خليطا متساوي المولات يحتوي على $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ من كل من المحاليل التالية : حمض الأيثانويك ، حمض

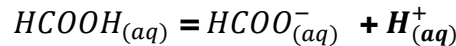
الميثانويك ، إيثانوات الصوديوم وميثانوات الصوديوم من أجل الحصول على محلول حجمه $V = 100 \text{ ml}$.

- 1 - أكتب المعادلتين النصفيتين البروتونيتين الموافقتين للثنائيتين (أساس/حمض) اللتين يشاركون فيهما حمض الميثانويك وحمض الإيثانويك .
- 2 - أكتب معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك وشوارد الإيثانوات .
- 3 - احسب ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل .
- 4 - احسب كسر التفاعل Q_{ri} في الحالة الابتدائية .
- 5 - هل الجملة تتطور في اتجاه تشكل حمض الأيثانويك أم في اتجاه تفككه .

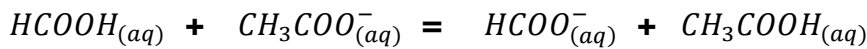
- يعطى : $PK_{A1} (HCOOH/HCOO^-) = 3,8$ ، $PK_{A2} (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,7$

الإجابة : 1 - الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما : $HCOOH/HCOO^-$ و CH_3COOH/CH_3COO^-

المعادلتين النصفيتين الموافقتان لهما : $CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$



2 - نحصل على معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك وشوارد الإيثانوات انطلاقا من المعادلتين النصفيتين البروتونيتين :



3 - ثابت التوازن : $K = \frac{[HCOO^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][HCOOH]}$ وثابت الحموضة لكل ثنائية : $K_{A1} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ ، $K_{A2} = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$

$$K = 7.9 \leftarrow K = \frac{10^{-3.8}}{10^{-4.7}} \leftarrow K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-PK_{A1}}}{10^{-PK_{A2}}} : \text{ومنه نجد أن :}$$

$$Q_{ri} = 1 \leftarrow Q_{ri} = \frac{\left(\frac{2.0 \times 10^{-2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{2.0 \times 10^{-2}}{V}\right)^2} \Leftarrow Q_{ri} = \frac{[CH_3COOH]_i [HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i [CH_3COO^-]_i} : \text{4 - كسر التفاعل :}$$

$$5 - K < Q_{ri} : \text{ينتهي كسر التفاعل نحو ثابت التوازن ويزداد إلى أن يبلغ قيمة } K .$$

- إذن تتطور الجملة في الاتجاه المباشر . ومنه يتشكل حمض الايثانويك .