الجزء الثاني : التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية الوحدة 5 ذ . هشام محجر	التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض-قاعدة في محلول مائي *Transformations liées à des réactions acido-basiques dans une solution aqueuse*	بسم الله الرحمن الرحيم الثانية باكالوريا الكيمياء-جميع الشعب الصفحة : $\frac{1}{2}$

* يحدث في جميع المحاليل المائية التحلل البروتوني الذاتي للماء معادلته $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل الجداء الأيوني للماء $K_e = [H_3O^+]_{eq}.[HO^-]_{eq}$

مع $pK_e = -\log K_e$. عند $25°C$ ، $K_e = 10^{-14}$ و $pK_e = 14$

عند $25°C$ يكون الماء الخالص هو $pH = 7$ و $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} mol.L^{-1}$

* يعبر عن ذوبان الحمض HA في الماء بمعادلة التفاعل : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية للمزدوجة HA/A^- : $K_A = \frac{[A^-_{(aq)}].[H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]}$

مع $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$. بالنسبة لـ $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$: $K_{A_1} = 1$ و $pK_{A_1} = 0$

و بالنسبة لـ $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$: $K_{A_2} = K_e$ و $pK_{A_2} = 14$ عند $25°C$.

* معادلة تفاعل حمض وقاعدة : $A_{1(aq)} + B_{2(aq)} \leftrightharpoons B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$ إذن $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$

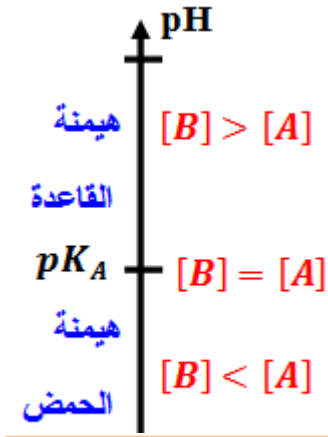
* سلوك الحمض : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ إذن $K_A = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$

إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ فإن A_1 حمض أقوى من الحمض A_2 .

* سلوك القاعدة : $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ إذن $K_A = \frac{1-\tau}{C\tau^2}K_e$

إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ فإن B_1 قاعدة أقوى من القاعدة B_2 .

* مخطط الهيمنة للمزدوجة A/B هو



* الكاشف الملون الحمضي – القاعدي مزدوجة قاعدة / حمض نرمز لها بصفة عامة بـ HIn/In^- ويتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي والقاعدي في محلول مائي .

في شكله الحمضي : $[HIn] > 10[In^-]$.

في شكله القاعدي : $[In^-] > 10[HIn]$.

* تهدف المعايرة الحمضية – القاعدية إلى تحديد تركيز حمض أو قاعدة في محلول ، ويجب أن يكون التفاعل : كليا وسريعا وانتقائيا .

عند التكافؤ اختفاء المتفاعلين (المعايَر و المعاير) كليا حسب النسب التناسبية أي $\frac{n_i(A_1)}{\alpha} = \frac{n_i(B_2)}{\beta}$ إذن $\frac{C_A.V_A}{\alpha} = \frac{C_B.V_B}{\beta}$

وتتميز بتغير مفاجئ في pH المحلول .

تتم معلمة التكافؤ بقياس pH ، قياس المواصلة ، لون كاشف ملون تضم منطقة انعطافه pH_E .

يمكن تحديد نقطة التكافؤ E : مبيانيا بطريقة المماسات ، بخط منحنى الدالة المشتقة $\frac{dpH}{dV}$ ، باستعمال كاشف ملون.

تمرين 1 :

احسب تركيز الأيونات $H_3O^+_{(aq)}$ و $H^-_{(aq)}$ في محلول مائي ذي $pH = 2,6$. نعطي $K_e = 10^{-14}$

تمرين 2 :

يساوي تركيز أيونات الهيدروكسيد في محلول مائي $8,6.10^{-3} mol.L^{-1}$. نعطي $K_e = 10^{-14}$

1- احسب تركيز أيونات الأوكسونيوم في هذا المحلول .

2- حدد قيمة pH المحلول .

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض-قاعدة في محلول مائي

Transformations liées à des réactions acido-basiques dans une solution aqueuse

ذ . هشام محجر

تمرين 3 :

1- أوجد pH محلول مائي يحتوي على أيونات HO^- تركيزها $[HO^-] = 4,0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

2- ما تركيز أيونات HO^- في محلول مائي ذي $pH = 8,5$ ؟ (جميع القياسات تتم عند $25°C$ حيث $K_e = 10^{-14}$)

تمرين 4 :

1- اكتب معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء.

2- احسب pH محلول مائي تركيزه أيوناته H_3O^+ يساوي ثلاثة أضعاف تركيز أيونات HO^- .

نعطي $K_e = 10^{-14}$

تمرين 5 :

أتمم المزدوجات التالية واكتب أنصاف معادلاتها .

$CH_3COOH_{(aq)}/\ldots\ldots\ldots$ و $\ldots\ldots\ldots/NH_{3(aq)}$

و $\ldots\ldots\ldots/CH_3NH_{2(aq)}$

تمرين 6 :

احسب pK_A بالنسبة للمزدوجتين $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ و $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$. نعطي $K_e = 10^{-14}$

تمرين 7 :

نعتبر **محلولا مائيا لحمض الفلوريدريك** HF .

1- احسب النسبة $\frac{[F^-]}{[HF]}$ في هذا المحلول علما أن $pH = 3,9$. نعطي $pK_A(HF/F^-) = 3,2$

2- ما قيمة pH المحلول إذا كان $[HF] = 2[F^-]$ ؟

تمرين 8 :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \leftrightharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (1)$$

$$NH_{3\,(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightharpoons NH^+_{4\,(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (2)$$

$$HF_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} \leftrightharpoons F^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \quad (3)$$

1- احسب ثابتة التوازن المقرونة بكل تفاعل .

2- أي من هذه التفاعلات يمكن اعتباره تاما ؟

المزدوجة	HF/F^-	$HCOOH/HCOO^-$	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	NH_4^+/NH_3
pK_A	3,2	3,7	4,2	9,2

تمرين 9 :

نحضر **محلولا مائيا** S **لحمض الكلوريدريك** حجمه $V = 500mL$ تركيزه $C = 4.10^{-3} mol.L^{-1}$ ، وذلك بإذابة **غاز كلورور الهيدروجين** HCl في الماء .

1- اكتب معادلة تفاعل HCl مع الماء .

2- تحقق أن التفاعل تام .

3- حدد pH هذا المحلول .

4- احسب حجم الغاز المذاب لتحضير المحلول S .

5- نخفف المحلول السابق خمس مرات . احسب pH المحلول المخفف .

نعطي $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$ و $V_m = 24L/mol$ و $pK_A(HCl/Cl^-) = 3,2$

تمرين 10 :

نتتبع معايرة **محلول حمض الميثانويك** $HCOOH$ ، ذي الحجم $V = 100mL$ ، مع **محلول هيدروكسيد الصوديوم** $(C_B = 0,10 mol.L^{-1})$ بواسطة $pH-$متر .

نقيس pH المحلول بعد كل إضافة V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم .

$V_B(mL)$	0	2	4	6	8	8,5	9
pH	2,7	3,5	3,7	3,9	4,1	4,2	4,5
$V_B(mL)$	9,5	9,8	9,9	10	10,1	10,2	10,5
pH	4,8	5,5	6,0	6,9	8,1	9,4	10,1

1- ارسم تبيانة التركيب التجريبي مبينا أسماء المعدات المستعملة .

2- مثل منحنى تغيرات pH بدلالة V_B .

السلم : $0,5cm$ بالنسبة لوحدة pH

و $0,5cm$ بالنسبة للحجم V_B

3- استنتج ، من المنحنى ، الحجم المضاف $V_{B,E}$ عند التكافؤ .

4- احسب C_A تركيز محلول حمض الميثانويك المعايَر .

5- ما قيمة النسبة $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ عندما يكون $pH = pK_A$

6- استنتج مبيانيا قيمة $pK_A(HCOOH/HCOO^-)$.