

وبذلك تكون نسبة التقدم النهائي: $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \times 10^{-9} = 3,6 \times 10^{-7} \%$ 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 ب: K_e (وهي تمثل الجداء الأيوني للماء).

K_e الجداء الأيوني للماء
لا يتغير 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 $pK_e = -\log K_e$

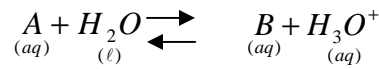
العلاقة تصبح: $pH < \frac{pK_e}{2}$ بالنسبة لمحلول حمضي.

* 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 مقدارينون وحدة لا تتعلق سوى بدرجة الحرارة.

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

2) العلاقة بين pH وثابتة الحمضية K_A :

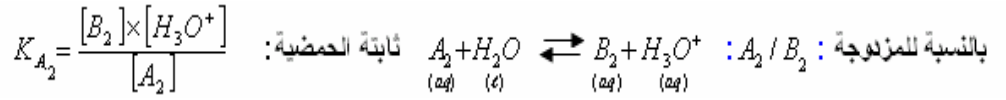
من خلال العلاقة السابقة لدينا: $[H_3O^+] = \frac{K_A \times [HA]}{[A]}$ إذن: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_A - \log \frac{[HA]}{[A]}$

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: $K_{A_1} = \frac{[B_1] \times [H_3O^+]}{[A_1]}$

(aq) (l) (aq) (aq)



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) (aq) (aq) (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		التقدم	الحالات
$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ (aq) (ℓ) (aq) (aq)			
كميات المادة			
cV	بوفرة	0	الحالة البدئية
$cV - x_{\max}$	بوفرة	$x_{\text{éq}}$	الحالة النهائية

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

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

تراكيز الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل:

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

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

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: τ ، 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		التقدم	الحالات
$B + H_2O \rightleftharpoons A + HO^-$ (aq) (ℓ) (aq) (aq)			
كميات المادة			
cV	بوفرة	0	الحالة البدئية
$cV - x_{\max}$	بوفرة	$x_{\text{éq}}$	الحالة النهائية

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

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

تركيز الأنواع الكيميائية عند نهاية التفاعل :

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

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

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 τ ، وبالتالي:

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

مخططات الهيمنة والتوزيع:

(1) مخططات الهيمنة:

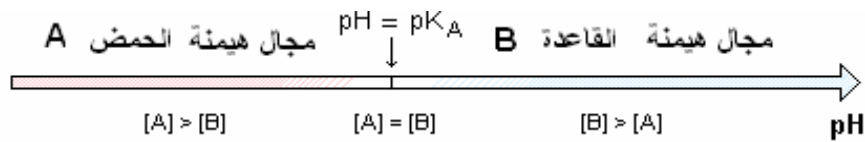
العلاقة بين pH وثابتة الحمضية K_A هي كما يلي:

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

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:

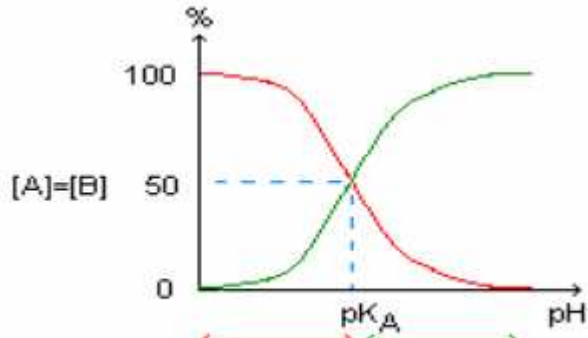
نعتبر محلولاً مائياً يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .

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 المنتميتان 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 له In^- ، لهما لوانان مختلفان في المحاليل المائية.

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

تكتب معادلة تأينه في الماء كما يلي $In^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HIn + H_2O$ ونرمز 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 بتركيز متقاربة ، واللون الملاحظ هو لون

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

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 $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$ 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:

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