

الفصل III: التوازنات

حمض - أساس

الأستاذة: العيد نسيمة

"الكيمياء التحليلية" هي تخصص أساسي في مجال التحليلات النوعية و/أو الكمية. إن المعلومات المكتسبة من خلال فهم الكيمياء في المحلول المائي و بشكل خاص التفاعلات الحمضية القاعدية ، تفاعلات الترسيب ومنتجات الذوبان وكذلك تفاعلات الأكسدة والارجاع، هي أساسية في عدد كبير من المجالات مثل علم الأحياء الدقيقة، الكيمياء الحيوية وعلم السموم وسلامة الأغذية وعلم الأحياء والكيمياء بالطبع لذلك من المهم جدًا أن تكون قادرًا على توقع نوع التفاعل الذي يمكن أن يحدث في بيئة معينة.

التوازن حمض - أساس - Equilibre Acide -base

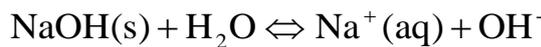
1. تعريف الحمض - الأساس

حسب ارينيس:

- الحمض هو كل مركب كيميائي في محلول مائي قادر على فقدان ايون H^+ أو أكثر كالتالي :



- الأساس هو كل فرد كيميائي في محلول مائي قادر على تحرير ايون OH^- أو أكثر كالتالي:



حسب برونشند:

- الحمض هو كل مركب كيميائي قادر على فقدان ايون H^+ أو أكثر كالتالي :



- الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على اكتساب H^+ أو أكثر كالتالي:



مثل:



من هذا التعريف نستنتج أن التفاعل حمض أساس هو عبارة عن انتقال للبروتون H^+ من الحمض إلى الأساس.

حسب لويس:

الحمض هو كل مركب كيميائي يستقبل زوج الكتروني H أو أكثر. اذن فهو محب للالكترونات (électrophile) مثال: Ag^+ , Fe^{2+}

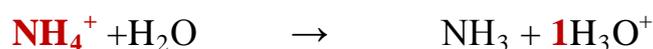
الأساس هو كل مركب كيميائي يمنح زوج الكتروني أو أكثر. اذن فهو محب للنواة (nucléophile) مثال: OH^- , S^{2-}

أمثلة عن أحماض: HCl و CH_3COOH

- ويكون انحلال HCl و CH_3COOH في الماء كالتالي :



تمرين تطبيقي : اعتمادا على مفهوم الأساس عند لوري وبرونشتد ; عين الحمض في كل تحول كيميائي تتمذجه المعادلات التالية , وما هو عدد H^+ المفقودة في كل حمض ؟



أمثلة عن الأسس : NH_3 , CH_3COO^- , HO^- , CH_3NH_2

ويكون انحلال NH_3 , CH_3COO^- في الماء كالتالي :

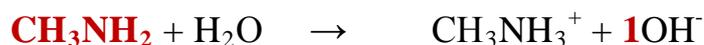
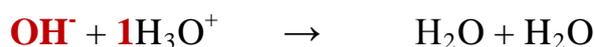
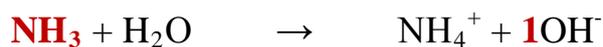


انحلال غاز النشادر في الماء هو تحول كيميائي , جزئي النشادر NH_3 اكتسب H^+ أثناء التفاعل الكيميائي , فهو أساس.



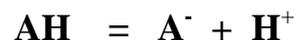
شاردة الإيثانوات أساس لأنها اكتسبت H^+ أثناء تفاعل كيميائي .

تمرين تطبيقي: اعتمادا على مفهوم الأساس عند لوري وبرونشتد عين الأساس في كل تحول كيميائي تتمذجه المعادلات الآتية , وما هو عدد شوارد H^+ المثبتة في كل أساس



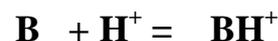
2- مفهوم الثنائية : أساس / حمض (Acide/Base)

✚ يفقد الحمض **AH** بروتونا حسب المعادلة النصفية حمض – أساس:



نعرف الثنائية أساس / حمض بأنها جملة متكونة من الحمض **AH** والأساس المرافق A^- الذين تربطهما هذه المعادلة ونكتب بالشكل : **AH/ A^-**

✚ يكتسب الأساس بروتونا حسب المعادلة النصفية حمض – أساس:



نعرف الثنائية أساس / حمض بأنها جملة متكونة من الأساس **B** و الحمض المرافق BH^+ الذين تربطهما هذه المعادلة ونكتب بالشكل : **BH⁺/ B**

حيث نكتب الحمض دائما على يسار الخط المائل والأساس على يمين الخط المائل .

مثال 1:

- أكتب الأسس المرافقة للأحماض التالية $HCl, CH_3COOH, NH_4^+, H_3O^+, H_2O,$ و HCO_3^- اكتب الثنائيات الموافقة.

الإجابة :

نتحصل على الأساس المرافق بنزع H^+ من الحمض.

الثنائيات أساس / حمض	الحمض	الأساس المرافق	
HCl / Cl ⁻	HCl	Cl ⁻	HCl = H ⁺ + Cl ⁻
CH ₃ COOH / CH ₃ -COO ⁻	CH ₃ - COOH	CH ₃ - COO ⁻	CH ₃ -COOH = CH ₃ -COO ⁻ + H ⁺
NH ₄ ⁺ / NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃	NH ₄ ⁺ = NH ₃ + H ⁺
H ₃ O ⁺ / H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ O	H ₃ O ⁺ = H ₂ O + H ⁺
H ₂ O / OH ⁻	H ₂ O	OH ⁻	H ₂ O = OH ⁻ + H ⁺
HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻ = CO ₃ ⁻² + H ⁺

مثال 2:

- أكتب الأحماض المرافقة للأسس التالية :



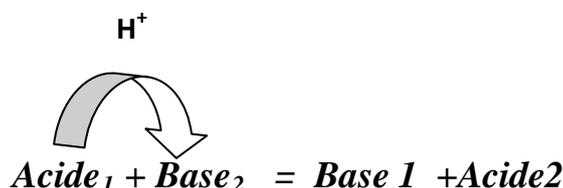
الاجابة : نتحصل على الحمض المرافق باضافة H⁺ الى الأساس.

الثنائيات أساس / حمض	الأساس	الحمض المرافق	
H ₂ SO ₄ / HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻ + H ⁺ = H ₂ SO ₄
CH ₃ -COOH /CH ₃ -COO ⁻	CH ₃ - COO ⁻	CH ₃ - COOH	CH ₃ -COO ⁻ + H ⁺ = CH ₃ - COOH
NH ₄ ⁺ / NH ₃	NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃ + H ⁺ = NH ₄ ⁺
H ₃ O ⁺ / H ₂ O	H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ O + H ⁺ = H ₃ O ⁺
H ₂ O / OH ⁻	OH ⁻	H ₂ O	OH ⁻ + H ⁺ = H ₂ O
HCN/ CN ⁻	CN ⁻	HCN	CN ⁻ + H ⁺ = HCN

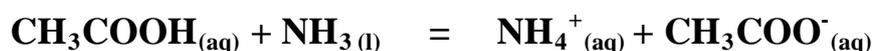
3- التفاعلات حمض – أساس :

تعريف

- التفاعلات حمض – أساس ناتجة عن انتقال H^+ أو أكثر من الحمض HA_1 لثنائية (أساس / حمض $_1$) إلى الأساس A_2^- في ثنائية (أساس / حمض $_2$) , حسب المعادلة :

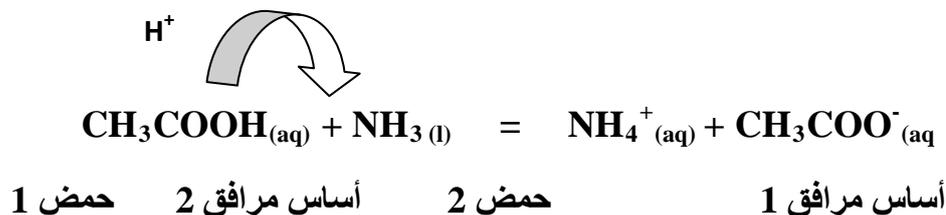


مثال : يتفاعل حمض الإيثانويك مع الأمونيا وفق المعادلة التالية :



➤ جزيء CH_3COOH فقد H^+ و تحول إلى شاردة الإيثانوات CH_3COO^- ومنه نقول أن CH_3COOH حمض ونتج منه أساس مرافق هو شاردة الإيثانوات CH_3COO^- الجزيء CH_3COOH والشاردة CH_3COO^- يشكلان ثنائية : (أساس / حمض) وتمثل بـ (CH_3COOH / CH_3COO^-)

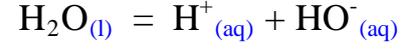
➤ جزيء NH_3 اكتسب H^+ وتحول إلى شاردة NH_4^+ ومنه نقول أن NH_3 أساس ونتج منه حمض مرافق هو شاردة NH_4^+ الجزيء H_2O والشاردة H_3O^+ يشكلان ثنائية : أساس / حمض . نمثلها : NH_4^+ / H_2O ومنه يكون التمثيل :



التفاعل حمض -أساس ناتج من انتقال شاردة H^+ من الحمض CH_3COOH لثنائية (أساس / حمض $_1$) إلى الأساس NH_3 لثنائية (أساس / حمض $_2$)

4- الثنائيتان (أساس/ حمض) للماء (Notion d'amphotère (ou d'ampholyte) :

- يسلك الماء سلوك الحمض لأن في إمكانه أن يتخلى عن بروتون H^+ حسب المعادلة التالية :



وتكون الثنائية : H_2O/HO^-

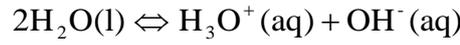
- كما يسلك الماء سلوك أساس عندما يكتسب بروتون H^+ حسب المعادلة التالية :



وتكون الثنائية : H_3O^+/H_2O

- يقال عن الماء أنه جسم مذذب

بالتالي يمكن كتابة معادلة تفكك الماء على الشكل التالي



هذا التوازن يتميز بثابت اتزان

$$K_{\text{equilibre}} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_{\text{equilibre}} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} = K_e$$

الثابت K_e يسمى بالجداء الشاردي للماء. عند درجة حرارة 25 يكون التركيز المولي لشوارد $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ متساوية و تساوي $10^{-7} M$.

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$$

غالبا ما نستعمل مصطلح pK_e و الذي يمثل اللوغارتم العشري

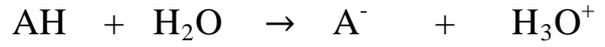
$$pK_e = -\log K_e = 14$$

5- قوة الأحماض و الأسس في الماء

يقصد بها مدى قدرة الحمض أو الأساس على التفكك في الماء.

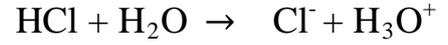
• قوة الحمض

يكون الحمض قويا إذا كان تفككه تاما و يتم التفاعل في اتجاه واحد.



مثال :

• حمض كلور الماء HCl هو حمض قوي تكون معادلته تفككه كالتالي.



أمثلة عن أحماض قوية أخرى :

• حمض الكبريت H_2SO_4 .

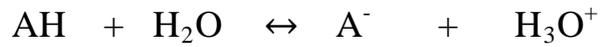
• حمض النيتريك HNO_3 .

• حمض يوديد الهيدروجين HI ؛

• حمض بروميد الهيدروجين HBr ؛

• حمض الفوق كلوريك HClO_4 .

يكون الحمض ضعيفا اذا كان تفككه جزئيا و يتم التفاعل في اتجاهين.



أمثلة عن أحماض ضعيفة

- كل الاحماض العضوية هي أحماض ضعيفة مثل حمض الميثانويك HCOOH و حمض الخل CH_3COOH .

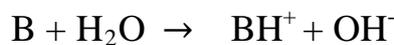
- بعض الأحماض المعدنية مثل

acide fluorhydrique (**HF**), acide hypochloreux (**HOCl**), acide borique

(**H_3BO_3**), acide sulfureux (**H_2SO_3**), acide cyanhydrique (**HCN**).

• **قوة الأساس :**

يكون الأساس قويا إذا كان تفككه تاما و يتم التفاعل في اتجاه واحد.



مثال :

- هيدروكسيد الصوديوم NaOH هو أساس قوي ينحل في الماء وفقا للمعادلة



- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH, هو أساس قوي ينحل في الماء وفقا للمعادلة

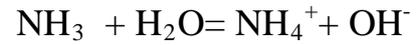


يكون الأساس ضعيفا إذا كان تفككه جزئيا و يتم التفاعل في اتجاهين.



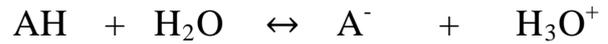
أمثلة عن أحماض ضعيفة :

- النشادر NH₃ هو أساس ضعيف ينحل في الماء وفقا للمعادلة



6- ثابت الاتزان الحامضي Ka

هو ثابت الاتزان الخاص بتفكك الحمض في الماء



يعطى ثابت الاتزان **K** لمعادلة تفكك الحمض الضعيف بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{base.conjuguée}]}{[\text{acide}]}$$

Ka حيث ثابت الاتزان الحامضي للتنائية [AH]/[A⁻].

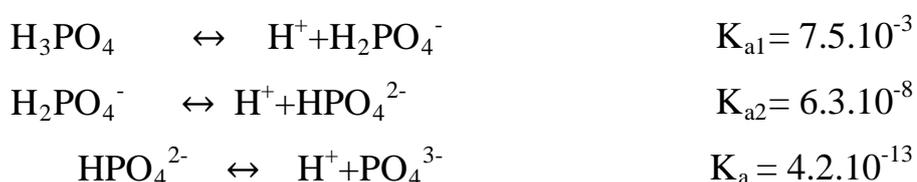
- تكون قيمة **Ka** صغيرة جدا لذا يكون من الأفضل استعمال **pKa = - log (Ka)** و هو قيمة تستعمل لقياس قوة الحمض و أساسه المرافق.

- كلما كانت القيمة العددية للثابت Ka كبيرة (أي pKa صغير) كلما كان الحمض قويا و قاعدته المرافقة ضعيفة.

مثال :

الثنائية (HA/A ⁻)	Ka	pKa
HCOOH/HCOO ⁻	10 ^{-2.75}	2.75
HCN/CN ⁻	10 ^{-7.2}	7.2
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	10 ^{-9.3}	9.3

يذكر أنه بالنسبة للأحماض متعددة الحمضية فان تفككها يتم على مراحل, و لكل مرحلة ثابت حمضية مختلف. مثال :



7- ثابت الاتزان القاعدي K_b

هو ثابت الاتزان الخاص بتفكك الأساس في الماء



يعطى ثابت الاتزان K لمعادلة تفكك الأساس الضعيف بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{OH}^-][\text{acide.conjuguée}]}{[\text{base}]}$$

Kb حيث ثابت الاتزان القاعدي للثنائية [BH⁺]/[B].

- من الأفضل استعمال $\text{pKb} = -\log(\text{Kb})$ و هو قيمة تستعمل لقياس قوة الأساس و حمضه المرافق.

- كلما كانت القيمة العددية للثابت Kb كبيرة (أي pKb صغير) كلما كان الأساس قويا و حمضه المرافق ضعيفا.

8-العلاقة ما بين Kb و Ka

$$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][acide]}{[base]}$$

$$K_e = [OH^-][H_3O^+] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$K_b = \frac{[acide]K_e}{[base][H_3O^+]}$$

$$\frac{K_e}{K_b} = \frac{[base][H_3O^+]}{[acide]} = K_e$$

$$K_a.K_b = K_e = 10^{-14} \dots\dots\dots \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

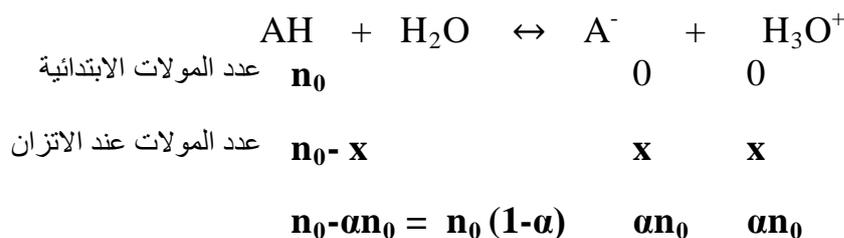
9- العلاقة ما بين Ka و Kb و معامل التفكك α

لدينا $\alpha = n$ متفككة / n ابتدائية

$$\begin{aligned} n \text{ ابتدائية} &= n_0 \quad \text{نعتبر} \\ n \text{ متفككة} &= x \end{aligned}$$

فيكون لدينا :

$$x = \alpha n_0$$



التركيز عند الاتزان $C = n/V$

ثابت الاتزان الحامضي :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{\alpha.n_0}{V} \cdot \frac{\alpha.n_0}{V}}{\frac{n_0 - \alpha.n_0}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2.n_0^2}{V}}{n_0 - \alpha.n_0} = \frac{\alpha^2.n_0}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2.C_0}{(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1 - \alpha)}$$

ملاحظة: اذا كانت قيمة α ضعيفة جدا فبإمكاننا إهمالها أمام 1 و تصبح عبارة كالتالي :

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_0$$

10- الأس الهيدروجيني للمحاليل المائية

1-10- تعريف الأس الهيدروجيني - pH – potentiel d'hydrogène

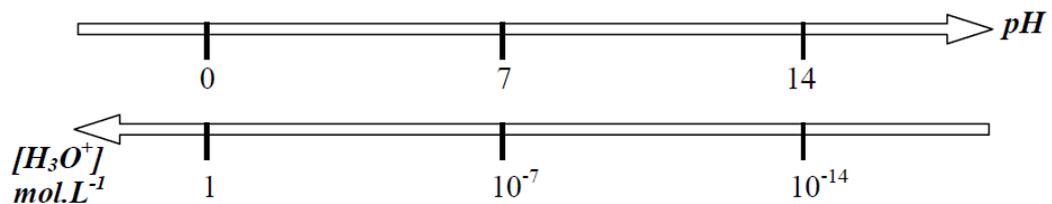
في كثير من المجالات سواء كانت صناعية أو طبية من الضروري أن تكون قادراً على تحديد حموضة المحاليل المستخدمة. و يعبر عن هذه الحموضة بحساب الأس الهيدروجيني حسب العلاقة التالية

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

حيث :

- بالنسبة الى الماء المقطر, عند 25 ; $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 7$
- بالنسبة للمحاليل الحمضية: $[H_3O^+] > [OH^-]$; $pH < 7$
- بالنسبة للمحاليل القاعدية : $[H_3O^+] < [OH^-]$; $pH > 7$

سلم ال pH



بالمثل يمكن التعبير عن قاعدية المحاليل باستخدام pOH حيث :

$$pOH = -\log [OH^-]$$

و انطلاقاً من ثابت تفكك الماء $K_e = [OH^-][H_3O^+]$

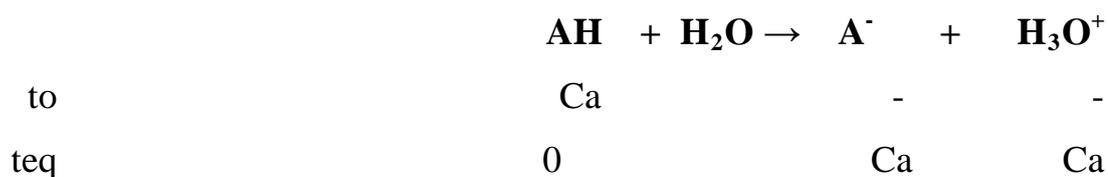
$$-\log K_e = -\log [OH^-] + -\log [H_3O^+]$$

$$pK_e = pOH + pH$$

عادةً ما يتم قياس الرقم الهيدروجيني للمحلول بواسطة مقياس الأس الهيدروجيني ، وهو في الواقع خلية pile حيث تتناسب القوة الدافعة الكهربائية المقاسة مع تركيز أيونات H_3O^+ . كما يمكن استعمال طريقة أخرى أقل دقة و هي أوراق الأس الهيدروجيني.

(أ) pH حمض قوي

بالنسبة للحمض القوي ، يكون التفكك في الماء كليا:



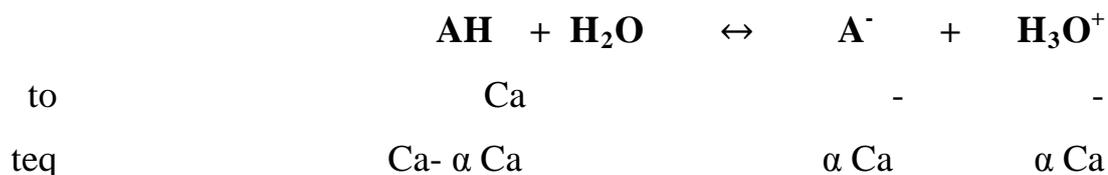
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ca}$$

$$\text{pH} = -\text{Log Ca}$$

(ب) pH حمض ضعيف

يتفكك الحمض الضعيف جزئياً حسب المعادلة



بالموازاة يتفكك الماء حسب المعادلة:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- حسب قانون انحفاظ الشحنة :

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

و لان الوسط حامضي :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]}$$

- حسب قانون انحفاظ الكتلة :

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

التفكك ضعيف و بالتالي يمكن اهمال $[\text{A}^-]$ بالنسبة ل $[\text{AH}]$

و بالتالي:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2}$$

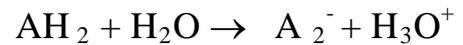
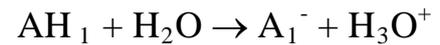
$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(K_a \cdot C)^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(-\text{Log}K_a - \text{log} C)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{log} C)$$

ج) خليط من حمضين

1- خليط من حمضين قويين

فلنعتبر مزيجاً من حمضين قويين و AH_1 (C_1 , V_1) و AH_2 (C_2 , V_2). في محلول مائي الأحماض القوية تتفكك تماماً



نفس المنطق والنهج المتبع بالنسبة لحمض قوي ، لذلك سيكون لدينا:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \bullet$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_1 + C'_2 \bullet$$

حيث C'_1 و C'_2 هي التراكيز الجديدة للحمضين AH_1 و AH_2 بالنسبة للحجم الاجمالي: V_t

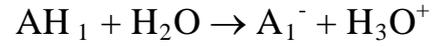
$$C'_1 = C_1 V_1 / V_T ; \quad C'_2 = C_2 V_2 / V_T$$

و منه :

$$pH = \pm \text{Log} (C'_1 + C'_2)$$

2- خليط حمض قوي وحمض ضعيف

لدينا حمض قوي و $AH_1 (C_1, V_1)$:



وحمض ضعيف و $AH_2 (C_2, V_2)$:



ينتج عن التفكك التام للحمض القوي أيونات H_3O^+ معتبرة في المحلول مما سيقال من إنتاج H_3O^+ في التفاعل الخاص بالحمض الضعيف (انزياح الاتزان نحو اليسار)، مما يجعل كمية H_3O^+ الناتجة عن الحمض الضعيف أكثر إهمالاً ($A_2H \ll A_2^-$). وبالتالي ، و بالتالي pH الخليط سيفرضه الحمض القوي $[H_3O^+] = C_1 \Rightarrow$

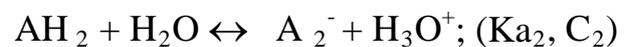
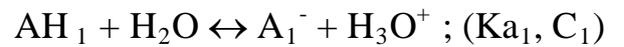
$$pH = -\text{Log} C'_1$$

حيث C'_1 هو التركيز الجديد للحمض AH_1 بالنسبة للحجم الاجمالي: V_t

$$C'_1 = C_1 V_1 / V_T$$

3- خليط من حمضين ضعيفين

لدينا خليط من حمضين ضعيفين :



- قانون فعل الكتلة :

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]} \quad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

- قانون انحفاظ الشحنة :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1} \cdot [HA_1]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_2} \cdot [HA_2]}{[H_3O^+]}$$

$$C_1 = [HA_1] + [A_1^-]$$

$$C_2 = [HA_2] + [A_2^-]$$

- الأحماض الضعيفة قليلة التفكك و بالتالي: $(A_2H \gg A_2^-)$ و $(H_1A \gg A^-)$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1} \cdot C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_2} \cdot C_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1} \cdot C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_2} \cdot C_2}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a_1} C_1 + K_{a_2} \cdot C_2$$

$$[H_3O^+] = [K_{a_1} C_1 + K_{a_2} \cdot C_2]^{1/2}$$

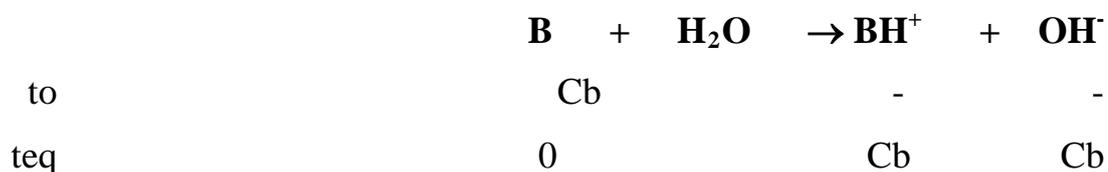
$$\boxed{pH = -\frac{1}{2} \text{Log}(K_{a_1} \cdot C'_1 + K_{a_2} \cdot C'_2)}$$

حيث C'_1 و C'_2 هي التراكيز الجديدة للحمضين AH_1 و AH_2 بالنسبة للحجم الاجمالي: V_t

$$C'_1 = C_1 V_1 / V_T ; \quad C'_2 = C_2 V_2 / V_T$$

ج) pH أساس قوي

بالنسبة للأساس القوي ، يكون التفكك في الماء كليا:



$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = Cb$$

$$pOH = -\log Cb$$

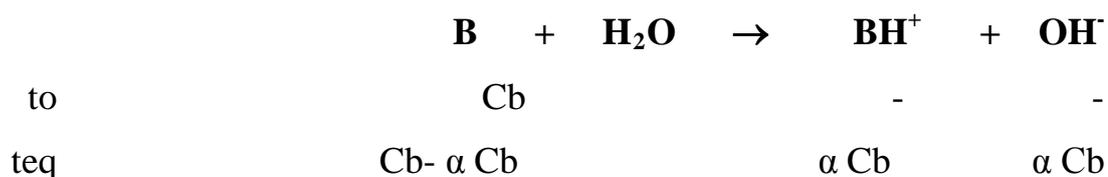
$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log Cb)$$

$$pH = 14 + \log C_b$$

د) pH أساس ضعيف

يتفكك الاساس الضعيف جزئيا حسب المعادلة



$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]}$$

- قانون انحفاظ الشحنة $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$

- الوسط قاعدي و لذا نهمل $[H_3O^+]$ و تصبح $[OH^-] = [BH^+]$

- قانون انحفاظ الكتلة $Cb = [B] + [BH^+]$

- الحمض ضعيف التفكك و لذا نهمل $[BH^+]$ و تصبح $Cb = [B]$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(-\text{Log}K_b - \text{Log}C_b)$$

\Rightarrow

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + \text{Log}C_b)$$

لدينا : $pK_a + pK_b = 14$

و بالتالي :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\text{Log}C_b.$$

(ج) خليط من قاعدتين

كيفية حساب الأس الهيدروجيني لخليط القواعد سيكون متطابقاً مع المعتمدة في حالة خليط الأحماض:

(1) قاعدة قوية + قاعدة ضعيفة:

$$pH = 14 + \text{Log}(C'_1 + C'_2)$$

(2) قاعدة قوية + قاعدة ضعيفة:

$$pH = 14 + \text{Log} C'_1$$

(3) قاعدة ضعيفة + قاعدة ضعيفة:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(\text{Log}(C'_1/K_{a1} + C'_2/K_{a2}))$$

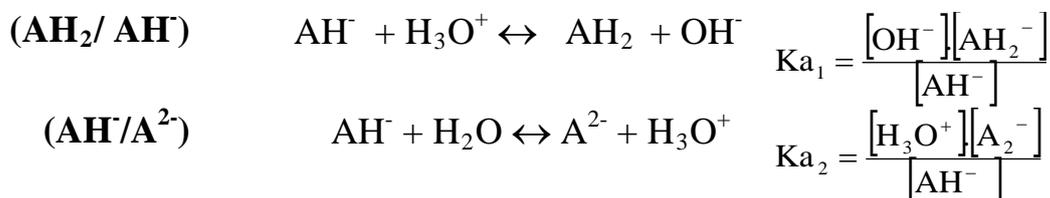
حيث C'_1 و C'_2 هي التراكيز الجديدة للقاعدتين بالنسبة للحجم الاجمالي: V_t

$$C'_1 = C_1 V_1 / V_T ; \quad C'_2 = C_2 V_2 / V_T$$

ه) pH محلول مذذب

فلنعتبر العنصر المذبذب AH^- , فهو يسلك سلوك حمض بالنسبة للثنائية

(AH_2/AH^-) و يسلك سلوك الاساس بالنسبة للثنائية (AH/A^{2-})



لدينا :

$$[H_2A] = [A^{2-}]$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \cdot \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]^2 \cdot \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}$$

$$\Rightarrow K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$$

و بالتالي:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)}$$

و منه فإن pH المحلول المذبذب مستقل عن تركيز المحلول و يتعلق فقط بقيمة pKa للثنائيتين المعنيتين.

و - المحلول المائي الموقى أو المنظم

في بعض التفاعلات الكيميائية والبيوكيميائية من الضروري التحكم في درجة الحموضة في الوسط بحيث تظل ثابتة. و تستخدم المحاليل المنظمة لهذا الغرض.

ان معظم العمليات الفيزيولوجية تتم في اوساط يكون فيها تركيز أيونات الهيدروجين ثابتا ، فمثلا يساوي pH دم الانسان في الحياة الطبيعية 7.36 واي تغير حاد في pH الدم يؤدي إلى الهلاك ، فبالرغم من انتاج مواد حمضية او قلووية نتيجة عملية استقلاب الأغذية فإن pH دم الانسان يبقى ثابتا ، ويفسر ذلك نتيجة أحتواء الدم على منظمات تحفظ تركيزا ثابتا لأيونات الهيدروجين وتدعى هذه المنظمات بالجمل أو المحاليل المنظمة أو الموقية. (Solutions tampons) .

نعرف **المحلول المنظم** بأنه محلول يحتوي على مزيج من حمض ضعيف والقاعدة المرافقة له أو مزيج من أساس ضعيف والحمض المرافق له بنسب متساوية أو متقاربة ، وهي محاليل تقاوم التغيير في تركيز H^+ عند إضافة كميات صغيرة إليها من الحموض أو الأسس.

و-1- أنواع المحاليل الموقية

-1

- محلول حمض ضعيف مع أحد أملاحه وهي تحافظ على قيمة ال pH للمحلول في الوسط الحمضي.

مثل : - محلول حمض الخل مع خلات الصوديوم $(CH_3COOH + CH_3COONa)$.

- محلول من حمض الكربون مع بيروكربونات الصوديوم $(H_2CO_3 + NaHCO_3)$.

-2

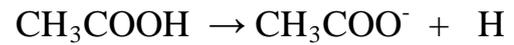
محلول أساس ضعيف مع أحد أملاحه وهو يحافظ على قيمة ال pH للمحلول في الوسط القاعدي.

مثل : - هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم $(NH_4OH + NH_4Cl)$.

و-2- آلية عمل المحلول المنظم او الموقية:

لنفهم آلية عمل المحلول الموقية بشكل واضح نأخذ المثال التوضيحي الذي يدرس آلية عمل المحلول الموقية المؤلف من حمض الخل CH_3COOH مع خلات الصوديوم CH_3COONa

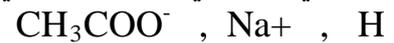
- من المعروف ان حمض الخل حمض ضعيف تأينه غير تام:



بينما ملح خلات الصوديوم يتأين بشكل كامل:



وبالتالي توجد في المحلول الموقية الأيونات الثلاثة التالية:



ولنلاحظ ماذا سيحدث عند إضافة حمض أو أساس إلى المحلول الموقية

➤ **عند إضافة حمض:**

بفرص المحلول المضاف هو حمض كلور الماء الذي يتأين بشكل تام في المحلول وفق المعادلة:



حيث يتفاعل هذا الحمض مع خلات الصوديوم وفق التفاعل:

$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$
ويتشكل نتيجة التفاعل ملح كلوريد الصوديوم الملح المتأين وهو ملح معتدل ويتشكل أيضا حمض الخل الضعيف التأين بالتالي قيمة pH المحلول تبقى ثابتة من جراء إضافة حمض كلور الماء بكمية محدودة.

➤ عند إضافة أساس:

بفرض القلوي المضاف هو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH والذي يتفاعل مع حمض الخل وفق المعادلة:



إذا يتشكل نتيجة التفاعل الماء وملح خلات البوتاسيوم اللذان لا يغيران كثيرا من قيمة الـ pH.

1-7 pH محلول منظم

يتم تحديد pH لمحلول منظم بواسطة pKa الحمض الموجود و أيضا النسبة ما بين تركيز الحمض وقاعدته المرافقة.

المحلول المنظم يتكون من حمض HA وقاعدته المرافقة A^- :



و يحسب pH حسب العلاقة:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

لتحضير محلول منظم من درجة حموضة معينة ، من الحكمة اختيار ثنائية (قاعدة/ حمض) ذات pKa قريب من الـ pH المطلوب.

مثال:

لدينا محلول يحتوي على 0.4 مول من حمض الفورميك HCO_2H و 0.1 مول من قاعدته المرافقة

HCO_2Na مع $\text{pKa} = 3.75$.

الحل: $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{HCO}_2\text{Na}] / [\text{HCO}_2\text{H}]$

$$\text{pH} = 3.75 + \log 0.4 / 0.1 = 3.14$$

ز) pH خليط حمض /أساس

عند المزج بين الحمض والأساس يحدث تفاعل كيميائي، و بالتالي فإنه عند حساب pH الخليط الناتج يجب أن نضع في عين الاعتبار العناصر الكيميائية المتواجدة في المحلول في نهاية التوازن أو عند الاتزان. و هذا يتعلق بكمية المادة الابتدائية لكل من الحمض و الأساس. و لهذا نأخذ بعين الاعتبار ثلاثة احتمالات مختلفة :

$$n_a > n_b \quad \circ$$

$$n_a < n_b \quad \circ$$

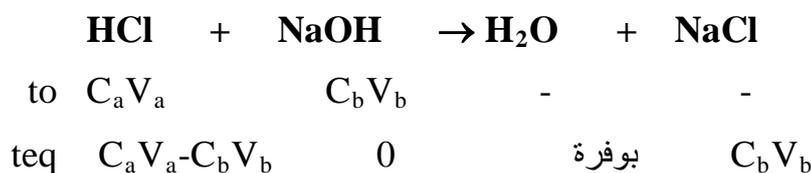
$$n_a = n_b \quad \circ$$

ملاحظة : في الخلطات يجب دائما حساب التراكيز الجديدة للعناصر الكيميائية الموجودة في المحلول بالنسبة للحجم الإجمالي للخليط $V_t = V_a + V_b$.

❖ إذا كان الحمض قوي والقاعدة قوية:



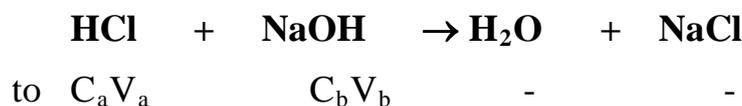
➤ $n_a > n_b \leftrightarrow C_a V_a > C_b V_b \rightarrow$ الوسط حامضي :



- بما أن كمية مادة الحمض أكبر من كمية مادة الأساس، فإن كل الأساس سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الماء و ملح كلور الصوديوم اللذين لا يؤثران في حمضية المحلول و حمض كلور الماء المتبقي (الغير متفاعل) و الذي يتحكم في قيمة الاس الهيدروجيني pH للمحلول. و بما أنه حمض قوي فنستخدم عبارة pH الحمض القوي لحساب الاس الهيدروجيني للمحلول.

$$\text{pH} = -\log C_a' = -\log \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T} \right)$$

➤ $n_b > n_a \leftrightarrow C_b V_b > C_a V_a \rightarrow$ الوسط قاعدي :

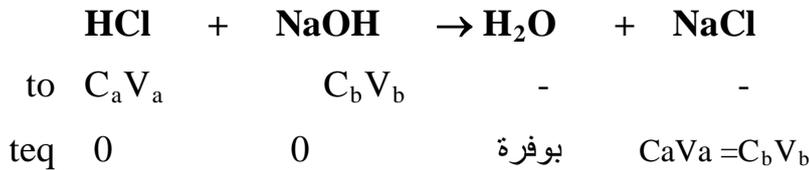




- بما أن كمية مادة الأساس أكبر من كمية مادة الحمض , فإن كل الحمض سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الماء و ملح كلور الصوديوم اللذين لا يؤثران في حمضية المحلول و هيدروكسيد الصوديوم NaOH المتبقي (الغير متفاعل) و الذي يتحكم في قيمة الاس الهيدروجيني pH للمحلول. و بما أنه أساس قوي فنستخدم عبارة pH الأساس القوي لحساب الاس الهيدروجيني للمحلول.

$$\text{pH} = 14 + \log C_a' = 14 + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T} \right)$$

➤ $n_b = n_a \leftrightarrow C_b V_b = C_a V_a \rightarrow \text{pH} = 7$: الوسط معتدل

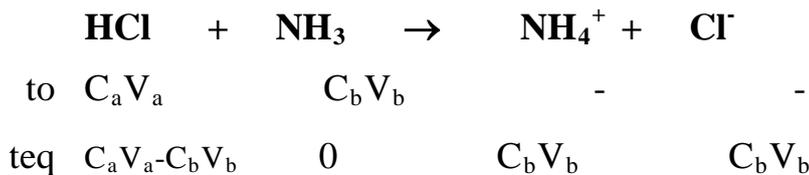


- بما أن كمية مادة الأساس تساوي كمية مادة الحمض , فإن كل من الحمض و الأساس سيتفاعلان كلياً و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الماء و ملح كلور الصوديوم اللذين لا يؤثران في حمضية المحلول و يكون الوسط معتدلاً و قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول هي pH الماء و تساوي 7.

❖ إذا كان الحمض قوي والقاعدة ضعيفة:



➤ $n_a > n_b \leftrightarrow C_a V_a > C_b V_b \rightarrow \text{pH}$ حمض قوي

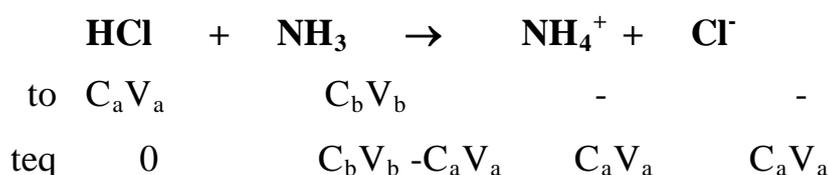


- بما أن كمية مادة الحمض أكبر من كمية مادة الأساس , فإن كل الأساس سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي حمض كلور الماء HCl و الحمض الضعيف NH₄⁺ و Cl⁻ الذي

يعتبر عنصر غير نشط لا يؤثر في حمضية المحلول. و بالتالي فنحن أمام خليط من حمض قوي و حمض ضعيف و لذا يتم إهمال الحمض الضعيف , و الحمض القوي هو الذي يتحكم في قيمة الاس الهيدروجيني pH للمحلول فنستخدم عبارة pH الحمض القوي لحساب الاس الهيدروجيني للمحلول.

$$\text{pH} = -\log C_a' = -\log \left(\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T} \right)$$

➤ $n_b > n_a \leftrightarrow C_b V_b > C_a V_a \rightarrow \text{pH}$ محلول منظم



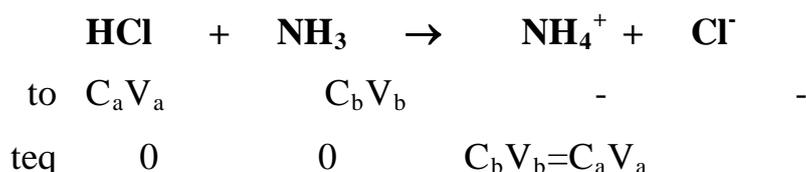
- بما أن كمية مادة الأساس أكبر من كمية مادة الحمض, فان كل الحمض سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الأساس NH₃ و الحمض الضعيف المرافق له NH₄⁺ Cl⁻ و هذا الخليط يعتبر محلولاً منظماً. فنستخدم عبارة pH للمحلول المنظم لحساب الاس الهيدروجيني للمحلول.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{(C_b V_b - C_a V_a) / V_t}{C_a V_a / V_t} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{(C_b V_b - C_a V_a)}{C_a V_a} \right)$$

➤ $n_b = n_a \leftrightarrow C_b V_b = C_a V_a \rightarrow \text{pH}$ حمض ضعيف

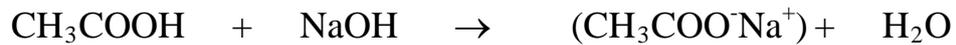


- بما أن كمية مادة الأساس تساوي كمية مادة الحمض , فان كل من الحمض و الأساس سيتفاعلان كلياً و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الحمض الضعيف NH_4^+ و قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول تحتسب باستخدام عبارة pH الحمض الضعيف.

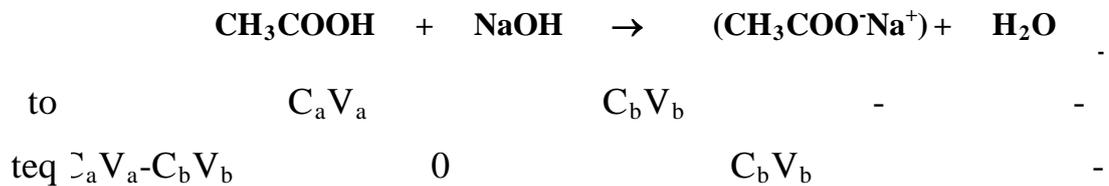
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a') = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_b')$$

$$C_a' = C_b' = \left(\frac{C_a V_a}{V_T} \right) = \left(\frac{C_b V_b}{V_T} \right)$$

❖ إذا كانت القاعدة القوية والحمض الضعيف:



➤ $n_a > n_b \leftrightarrow C_a V_a > C_b V_b \rightarrow \text{pH}$ محلول منظم



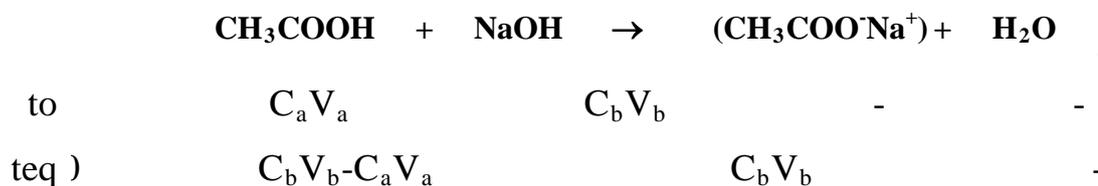
- بما أن كمية مادة الحمض أكبر من كمية مادة الأساس , فان كل الأساس سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الحمض الضعيف CH_3COOH و الأساس المرافق له CH_3COONa . و هو ما يشكل محلولاً منظماً.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{(C_b V_b) / V_t}{C_a V_a - C_b V_b / V_t} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b} \right)$$

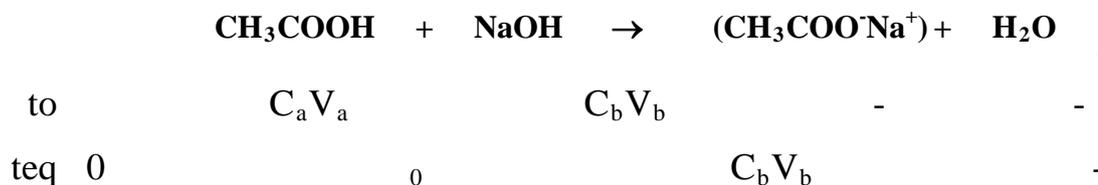
➤ $n_b > n_a \leftrightarrow C_b V_b > C_a V_a \rightarrow \text{pH}$ قاعدة قوية



- بما أن كمية مادة الأساس أكبر من كمية مادة الحمض, فإن كل الحمض سيتفاعل و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الأساس الضعيف CH_3COO^- و الأساس القوي NaOH . نهمل الأساس الضعيف أمام القوي.

$$\text{pH} = 14 + \log C'_a = 14 + \log \left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T} \right)$$

➤ $n_b = n_a \leftrightarrow C_b V_b = C_a V_a \rightarrow \text{pH}$ قاعدة ضعيفة



- بما أن كمية مادة الأساس تساوي كمية مادة الحمض , فإن كل من الحمض CH_3COO^- و الأساس سيتفاعلان كلياً و العناصر المتواجدة في المحلول عند نهاية التفاعل هي الأساس الضعيف و قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول تحتسب باستخدام عبارة pH الأساس الضعيف.

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b + \log C'_b)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C'_b)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log (C_b V_b / V_t))$$