

Résumé Chap: 07

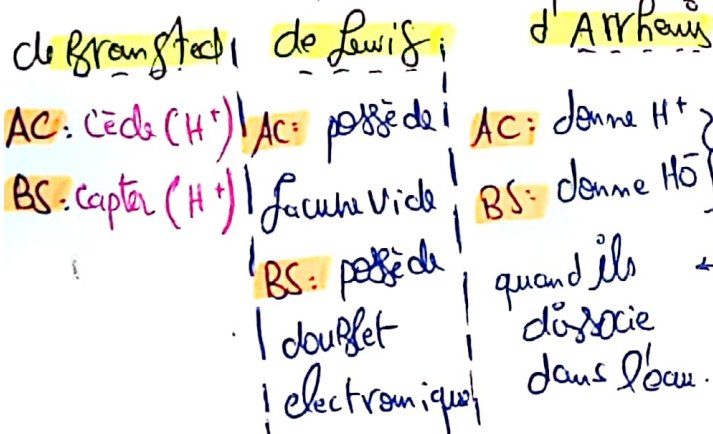
Réactions Ac. Base

Sommaire:

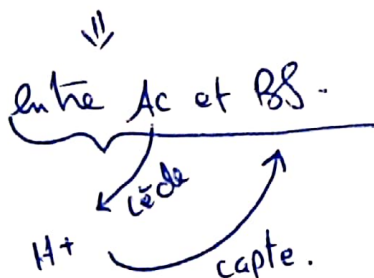
- 1/- Evolution du Notion Ac, BS.
- 2/- Réaction Ac, BS.
- 3/- Concentration H_3O^+ et pH
- 4/- Force des Ac, BS.
- 5/- Calcul de pH des solutions



1/- Notion AC. BS.



2/- Réaction Ac/BS:



→ Équation de Demi-réaction

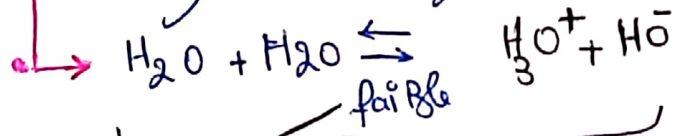
→ " globale de la "

• des (H^+) On se trouve pas la zone

Il faut: présence Ac: cède Base: capter

• H_2O : caractère amphotère.

comportement Basique avec l'acide / comportement Acide avec la Base.



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{[H_2O]^2} = 3,24 \times 10^{-18} \text{ à } T=25^\circ C (298K)$$

$$K_{eq} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

$$3,24 \times 10^{-18} \times 55,5 \text{ mol/l}$$

$$10^{-14} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$$

3/- $[H_3O^+]$ et pH

HO^- ⇒ utilisé comme référence pour Déterminer l'acidité / Basicité d'une solution aqueuse.

• Selon le principe d'électrilité du solution: $[H_3O^+] = [HO^-]$

donc: $K_e = [H_3O^+]^2 \text{ ou } [HO^-]^2 = 10^{-14}$

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

Acidité d'une solution :

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

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-7} ; pH = 7 : \text{ml. neutre} \\ [H_3O^+] > 10^{-7} ; pH < 7 : \text{ml. Basique} \\ [H_3O^+] < 10^{-7} ; pH > 7 : \text{Acide.} \end{array} \right.$$

et aussi $[HO^-] = 10^{-7}$.

$$pH_b = -\log [HO^-]$$

et donc : $pH_a + pH_b = 14$

41- La force d'un Acide ou d'une Base faible.

⚠ ⇒ On peut déterminer l'acidité ou la basicité seulement pour AC, BS. ⇒ faible ⇒ On peut suivre la cinétique de la réaction (≠ pour les AC, BS forte = réaction très rapide et complète de même sens).

→ par les CST $\begin{cases} K_a, K_b \\ pK_a, pK_b. \end{cases}$

pour les AC.

$$K_a = \frac{[BS] \cdot [H_3O^+]}{[AC]}$$

$$pK_a = -\log K_a.$$

$K_a \nearrow$ et $pK_a \searrow$: AC est forte et inversement

pour les BS.

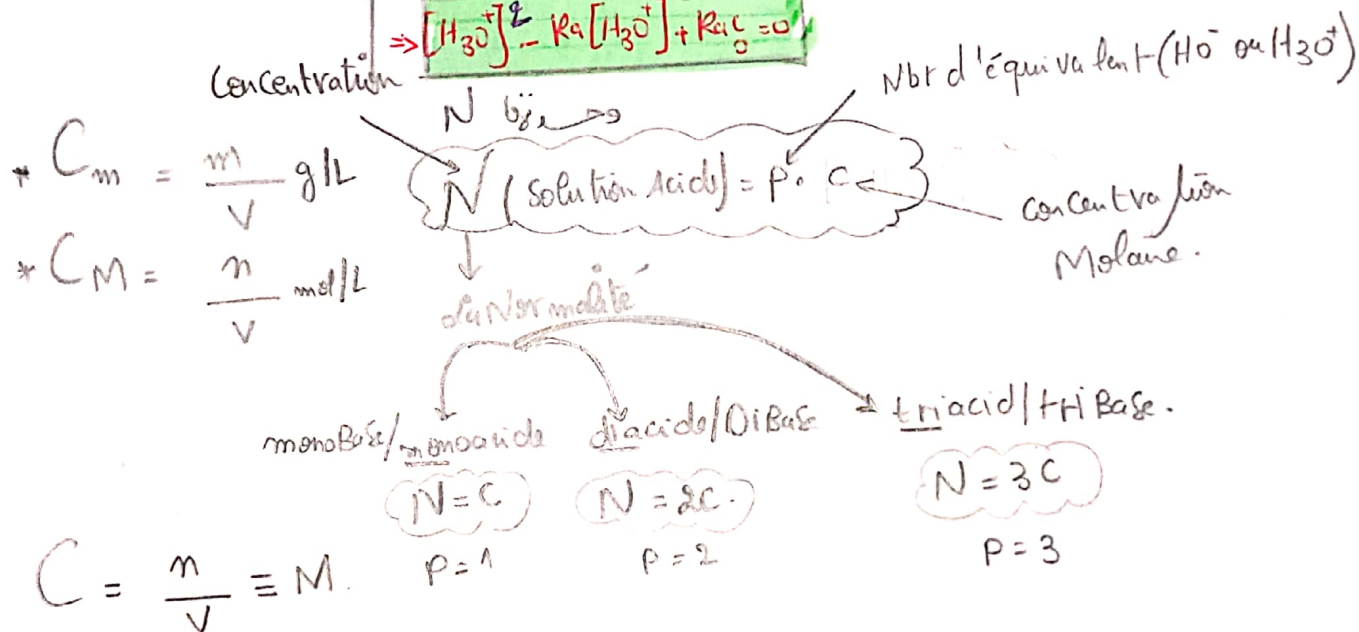
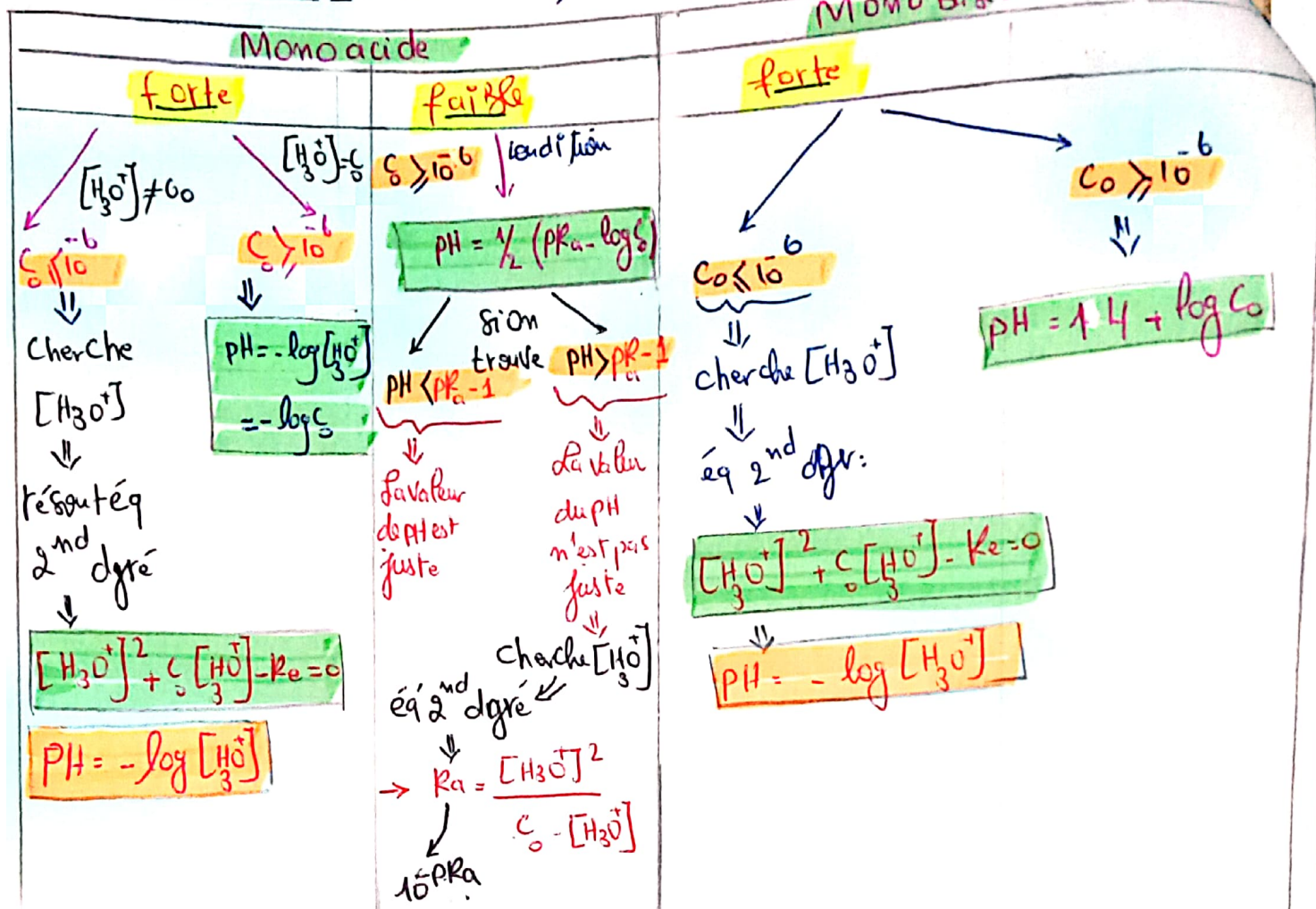
$$K_b = \frac{[AC] [HO^-]}{[BS]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$pK_b = pK_e - pK_a.$$

$$pK_e = 14 = pK_a + pK_b$$

$K_b \nearrow$, $pK_b \searrow$: Base forte et inversement de son AC. conjugué.

7/- calcul de pH: donne tout calcul de pH en 2^e Relations: un seul



PH المحاليل المائية	K_e الجداء الشاردي للماء (في المحاليل المائية)
- من أجل المحاليل الممددة (المحفقة) حيث $[H_3O^+] \leq 5.10^{-2}$ يعطى : $[H_3O^+] = 10^{-PH}$	- يتفكك الماء ذاتيا وفق المعادلة التالية : $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$
- يعطى : $PH = -\log [H_3O^+]$	- يعطى : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-PKe}$
- يتزايد الـ PH كلما تناقص $[H_3O^+]$ والعكس صحيح.	- يعطى : $PKe = -\log K_e$
- من أجل قياس PH محلول يمكن استعمال جهاز قياس الـ PH متر (إذا تطلب القياس دقة) أو ورق الـ PH أو كاشف ملون (إذا كان القياس لا يتطلب دقة).	- في درجة حرارة $25^\circ C$ يعطى : $K_e = 10^{-14}$ و $PKe = 14$

محاليل أساسية	محاليل معتدلة	محاليل حامضية
$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] > [OH^-]$
$PH > \frac{1}{2} PKe$	$PH = \frac{1}{2} PKe$	$PH < \frac{1}{2} PKe$

علاقة الـ PH و PKe

$$PH = \frac{1}{2} PKe$$

ثابت الحموضة K_a

- للتمييز بين الأحماض الضعيفة فيما بينها والتميز بين الأسس الضعيفة فيما بينها نعرف مقدار كيميائي ندعوه بثابت الحموضة K_a (يتعلق بدرجة حرارة المحلول المائي).	- يكون الحمض أقوى كلما K_a أكبر و PKa أقل
$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f} = \frac{[H_3O^+]_f [A^-]_f}{[HA]_f} = 10^{-PKa} = K$	- يكون الحمض أقل قوة كلما كان K_a أقل و PKa أكبر
$PKa = -\log K_a$	- يكون الأساس أقوى كلما كان K_a أقل و PKa أكبر
عندما يكون الماء أساسا (H_3O^+/H_2O) $PKa = 0$, $K_a = 1$	- يكون الأساس أقل قوة كلما كان K_a أكبر و PKa أقل
عندما يكون الماء حمضا (H_2O/OH^-) $PKa = 14$, $K_a = 10^{-14}$	
علاقة الـ PH و PKa : $PH = PKa + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$	

مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية

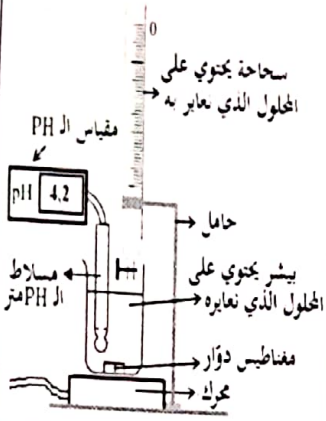
$PH < PKa$	$[أساس]_f > [الحمض]_f$	- يتغلب الحمض على الأساس (صفة حامضية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$PH > PKa$	$[أساس]_f < [الحمض]_f$	- يتغلب الأساس على حمض المرافق (صفة أساسية غالبية أو سائدة) عندما يكون
$PH = PKa$	$[أساس]_f = [الحمض]_f$	- لا يكون أحد من الحمض والأساس غالبا (لا توجد صفة غالبية أو سائدة) عندما يكون
<p>مخطط الصفة الغالبة : لدراسة الصفة الغالبة، يستعمل مخطط الصفة الغالبة الذي يبرز تطور النسبتين المتوحدتين للصفة الحامضية والصفة الأساسية بدلالة الـ PH.</p> <p>نسبة الأساس في المحلول : $\% الأساس = \frac{[أساس]_f}{[أساس]_f + [الحمض]_f} \times 100$</p> <p>نسبة الحمض في المحلول : $\% الحمض = \frac{[الحمض]_f}{[أساس]_f + [الحمض]_f} \times 100$</p> <p>عند تقاطع المنحنيين $\% الحمض = \% الأساس = 50\%$ وهذا يعني $[أساس]_f = [الحمض]_f$ أي $PH = PKa$ والمعايرة في هذه النقطة بلغت نصف التكافؤ.</p>		

الكاشف الملون

- الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية والصفة الأساسية ليس لها نفس اللون ونرمز لثنائية بـ : (HIn/In^-) .	- معادلة تفاعل الكاشف الملون مع الماء : $HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
- إن لون محلول الكاشف يتعلق بالنسبة $R = \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ وبالنسبة R وبالنسبة PH بقية الـ PH	ثابت الحموضة لثنائية (HIn/In^-) نرمز له بـ K_i
<p>(اللون الأصلي للكاشف) $[HIn]$ لون الحمض</p> <p>(لون الأساس) $[In^-]$ لونهما يغير اللون</p> <p>بقيم الـ PH : $PK_i - 1$, PK_i, $PK_i + 1$</p>	$PH = PK_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ $K_i = \frac{[H_3O^+]_f [In^-]_f}{[HIn]_f}$
	أفضل كاشف للمعايرة هو الذي يملك مجاله يشمل نقطة التكافؤ.

المعيرة (معايرة PH المتربة)

المعيرة: هي عملية كيميائية تحدث بين الأنواع الكيميائية. الهدف منها تحديد تركيز مجهول. توجد عدة أنواع من المعايرة منها معايرة الأحماض والأكاسيد.



البروتوكول التجريبي: مثلاً السحاحة بالمحلول المعاير ويكون إما حمض قوي أو أساس قوي (ولكن أساس مثلاً) تركيزه C_b . نأخذ حجم معين V_a من محلول معاير تركيزه مجهول C_a (محلول حمضي مثلاً).

نبدأ عملية المعايرة وذلك بفتح الصنوبر. من أجل كل حجم V_b مسكوب من السحاحة نقرأ قيمة الـ PH الموافقة نسجل النتائج في الجدول ثم نرسم المنحنى $PH = f(V_b)$

نقطة التكافؤ: تسمى نقطة التكافؤ كذلك نقطة التعديل لأن $(PH = 7)$

عند التكافؤ يتحقق قانون التكافؤ $C_a V_a = C_b V_{bE}$ حيث V_{bE} حجم المحلول المسكوب عند التكافؤ.

عند التكافؤ يكون التفاعل المتوازن للمعايرة في الشروط التجريبية.

تحديد نقطة التكافؤ: يمكن تحديد نقطة التكافؤ بعدة طرق:

طريقة المسامات - الطريقة اللونية - الطريقة قياس الناقلية - طريقة المشتق $g(V_b) = \frac{dPH}{dV}$

نقطة نصف التكافؤ: في هذه النقطة تختفي نصف كمية الأساس (أو الحمض الابتدائية) وذلك عند إضافة نصف الحجم اللازم للتعديل $V_{bE2} = \frac{V_{bE}}{2}$

أنواع المعايرات

• معايرة حمض قوي أساس قوي

مثلاً: معايرة حمض كلور الماء (H_3O^+, Cl^-) بهيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-)

المعادلة: $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

التركيز المولي للحمض: $[H_3O^+] = C_a = 10^{-PH_0}$

عند التكافؤ E : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$$

$$[Na^+] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$$

• معايرة أساس قوي حمض قوي

مثلاً: $(H_3O^+, Cl^-) \rightarrow (Na^+, OH^-)$

المعادلة: $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, OH^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

التركيز المولي للأساس: $[OH^-] = K_e \times [H_3O^+] = C_b = 10^{PH_0 - 14}$

عند التكافؤ E : $C_a V_{aE} = C_b V_b$

$$[Na^+] = \frac{C_a V_{aE}}{V_{aE} + V_b}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_b V_b}{V_{aE} + V_b}$$

• معايرة حمض ضعيف أساس قوي

مثلاً: معايرة حمض الخل CH_3COOH بالـ (Na^+, OH^-)

المعادلة: $CH_3COOH + (Na^+, OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+, CH_3COO^-)$

$C_a \neq 10^{-PH_0}$

عند التكافؤ E : $C_a V_a = C_b V_{bE}$

عند نقطة نصف التكافؤ E' : $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

• معايرة أساس ضعيف حمض قوي

مثلاً: $(H_3O^+, Cl^-) \rightarrow NH_3$

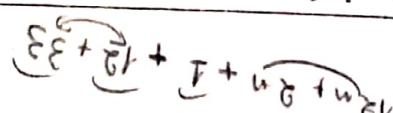
المعادلة: $(H_3O^+, Cl^-) + NH_3 \rightarrow H_2O + (NH_4^+, Cl^-)$

$C_a \neq 10^{PH_0 - 14}$

عند التكافؤ E : $C_a V_{aE} = C_b V_b$

عند نقطة نصف التكافؤ E' : $[NH_3] = [NH_4^+]$

لحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في كل نقطة باستعمال جدول التقدم.



Les solutions tampons

① Déf.

⇒ est un liquid. a. conserver sa pH.
quelque soit les apports
(pseudo tempore)
↓
Les 3 paramètres n'ont pas
les dilutions

respecté.

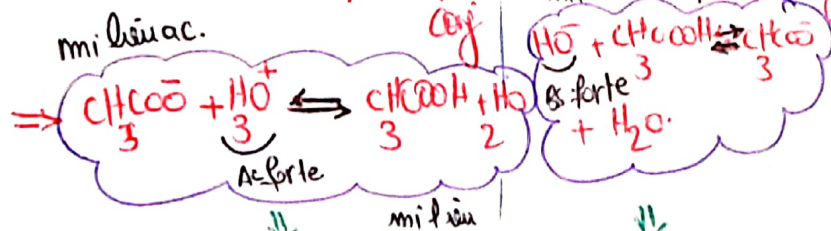
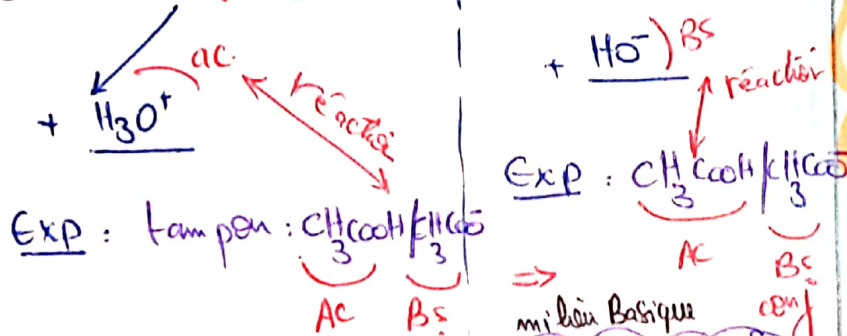
→ doit être constituée d'un

Ac faible / Base conjuguée

BS faible / Ac conjuguée.

Exemple. le Sang; le Salive
les sucs gastrique. solutions tampons.

② L'effet d'addition de H_3O^+ et HO^-

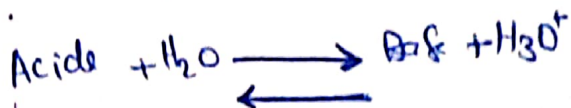


Le pH du tampon.
On ajout H_3O^+ ↓ lorsqu'on
diminue que peu.

Le pH du tampon.
On ajout OH^- ↓ lorsqu'on
augmente que peu.

③ Calcul de pH (mélange tampon)

Ac. PB (ou BS faible) et son
BS conj (Ac conjugué) est
E en équilibre dans la solution



Formule de Henderson
Hasselbalch

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}$$

$$= pKa + \log \frac{n_{Base,eq}}{n_{Acide,eq}}$$

N.B.

① lorsque On dose la solution
tampon d'un Ac. ; Base
faible. ⇒ la dissociation
n'est pas, complet donc
 $n_i = n_{eq}$

Si la dissociation n'est pas
forte.

② dosage Ac. faible / Base forte.
[Base faible / Ac. forte]

⇒ il y a une zone où le pH =
pKa (domaine de Henderson).
donc pour préparer une
tampon ⇒ on réalisera une
mélange d'ac PB / BS conj

et le pH V'a, conservera $pH = pK_a$ du conj
 → pour que la solution soit efficace:

la $[Ac/B] \text{ et } [Bs/B] \geq 1 \text{ mmol.l}^{-1}$

→ mélange équimolaire d'acide et de base

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$

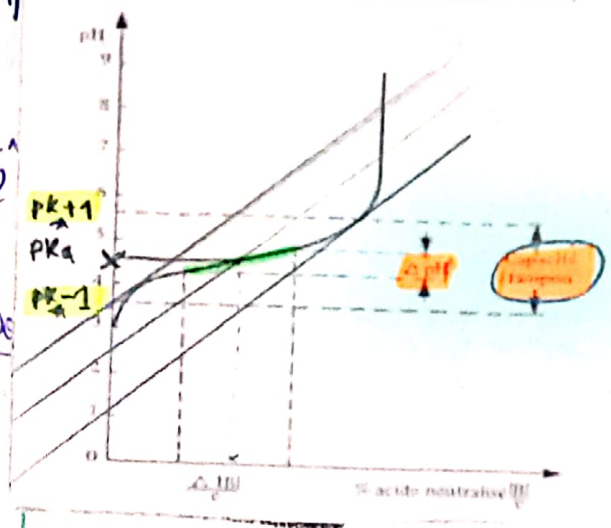
et $n_a = n_b$

$$V_a \neq V_b$$

$$V_t = V_a + V_b$$

$$V_a = \frac{C_b \cdot V_t}{C_a + C_b}$$

$$V_b = \frac{C_a \cdot V_t}{C_a + C_b}$$



④. Limites de l'effet tampon =

• l'addition d'une base ou d'un acide forte provoque une brusque variation du pH \Rightarrow tampon de bord

• effet tampon: où la variation du pH est minimum qui se manifeste par une faible pente dans la courbe de neutralisation

• la capacité tampon: la possibilité de céder ou capter des H^+ sans que s'en suive une variation importante de pH.

→ exprimer par une intervalle de pH. ΔpH

$$\Delta pH = [pK - 1 ; pK + 1]$$