

10 صفحات	مادة الكيمياء	الأستاذ أيوب مرضي
الجزء الثاني: التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية	مستوى الثانية بكالوريا علوم تجريبية	
مدة الإنجاز (درس+تمارين): 4 س + 1 س	مسلك : علوم الحياة و الأرض – علوم فيزيائية – ع ر	
التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي		الدرس الخامس
Transformations associées aux réactions acide – base en solution aqueuse		

I. التحلل البروتوني الذاتي للماء autoprotolyse.

1. تعريف:

يتميز الماء بخاصية الأمفوليت، حيث يلعب دور حمض في في المزدوجة $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ و دور قاعدة في المزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

يحدث تفاعل حمض - قاعدة بين جزيئات الماء لكلتا المزدوجتين، ليسمى هذا التفاعل بـ: **التحلل البروتوني الذاتي للماء**، حيث تتأين خلاله جزيئات الماء جزئياً لتعطي أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ ، و أيونات الهيدروكسيد HO^- .

نحصل على معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء انطلاقاً من نصفي المعادلتين حمض - قاعدة للمزدوجتين السابقتين، بحيث:



و منه المعادلة الحاصلة:

2. نسبة التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء:

أ. نشاط تجريبي 1:

نقبل أنه عند 25°C ، يساوي pH الماء الخالص 7، و أن كتلته الحجمية هي $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{g/L}$.

$$(1) \quad \text{أحسب كمية المادة البدئية للتر واحد من الماء.} \\ \text{لدينا: } n_i(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,6 \text{ mol}$$

(2) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء.

معادلة التفاعل			التقدم	الحالة
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$		
كميات المادة بالمول (mol)				
55,6		0	0	البدئية
$55,6 - 2x$		x	x	الوسطية
$55,6 - 2x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(3) حدد قيمة التقدم الأقصى x_{max} .

$$\text{باعتبار الماء هو المتفاعل المحد لدينا: } x_{\text{max}} = 55,6/2 = 27,8 \text{ mol}$$

(4) حدد قيمة التقدم عند التوازن $x_{\text{éq}}$.

$$\text{لدينا: } x_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-7} \cdot 1 = 10^{-7} \text{ mol}$$

(5) أحسب نسبة التقدم النهائي τ .

$$\text{لدينا: } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \cdot 10^{-9} \ll 1$$

ب. خلاصة:

نلاحظ أن $\tau \ll 1$ ، أي أن الماء يحتوي أساساً على جزيئات الماء و نسبة جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ ، و أيونات الهيدروكسيد HO^- ، إذن فالتحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود.

3. الجذاء الأيوني للماء:

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}$$

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء بـ **الجذاء الأيوني للماء** و يرمز لها بالرمز K_e ، بحيث:

ملحوظات:

- الجذاء الأيوني للماء مقدار بدون وحدة.
- عمليا نستعمل الثابتة pK_e بحيث: $K_e = 10^{-pK_e} \Leftrightarrow pK_e = -\log K_e$
- تتعلق هاتان الثابتتان بدرجة الحرارة فقط، بحيث عند درجة الحرارة 25°C لدينا: $pK_e = 14 \Leftrightarrow K_e = 10^{-14}$

4. المحاليل الحمضية و القاعدية و المحايدة:

أ. المحاليل الحمضية:

يكون المحلول حمضيا إذا كان: $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$

بضرب الطرفين في $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ فنجد: $[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 > K_e$ أي أن: $\log([H_3O^+]_{\text{éq}})^2 > \log K_e$

أي: $-\log([H_3O^+]_{\text{éq}})^2 < -\log K_e$ ، أي أن: $-\log([H_3O^+]_{\text{éq}}) < -\log K_e$

$$\text{pH} < \frac{1}{2} pK_e \quad \text{و منه}$$

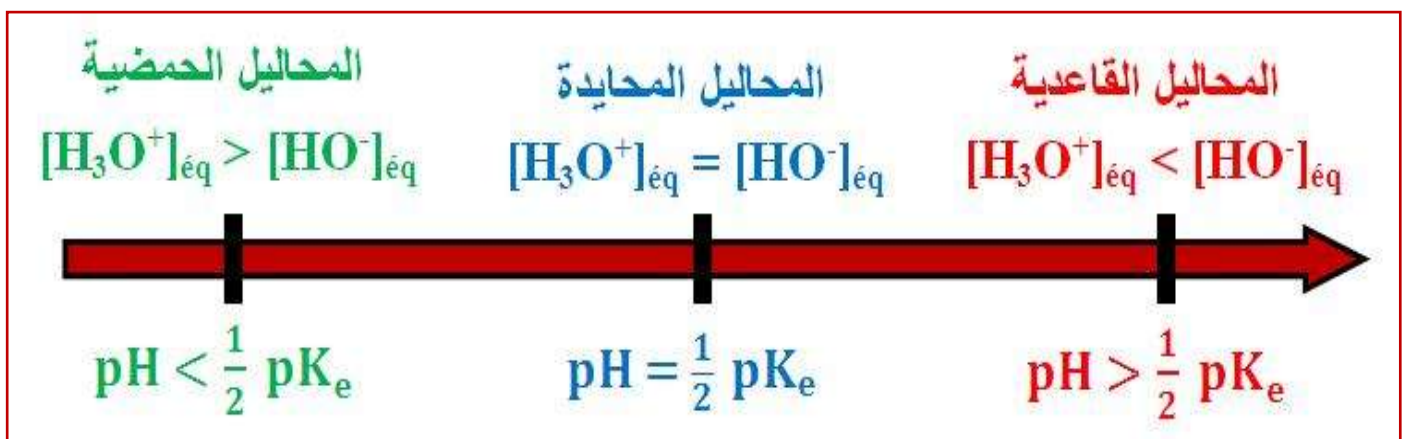
ب. المحاليل القاعدية:

يكون المحلول قاعديا إذا كان: $[H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}}$ بنفس الطريقة نجد: $\text{pH} > \frac{1}{2} pK_e$

ج. المحاليل المحايدة:

يكون المحلول محايدا إذا كان: $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$ بنفس الطريقة نجد: $\text{pH} = \frac{1}{2} pK_e$

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة 25°C :



5. تطبيق 1:

الأسئلة

- 1) تتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_A) له $\text{pH} = 3,2$. أوجد العلاقة بين $[HO^-]$ و pH ثم أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد في هذا المحلول.
- 2) تتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_B) تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول هو $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. أوجد قيمة pH المحلول.

الأجوبة

$$(1) \text{ نعلم أن: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \text{ أي أن: } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ أي } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\text{أي أن: } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,2}} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$(2) \text{ نعلم أن: } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ وأن } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \text{ أي أن: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

$$\text{أي أن: } \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-4}}\right) = 10,63$$

II. الثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض:

1. تعريف:

نعتبر عن تفاعل حمض المزدوجة HA/A^- مع الماء بالمعادلة التالية:

$$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$$

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل **بالثابتة الحمضية للمزدوجة HA/A^-** ويرمز لها بالرمز K_A ، بحيث:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

ملحوظات:

- الثابتة الحمضية لمزدوجة AH/A^- مقدار بدون وحدة.
- عمليا نستعمل الثابتة pK_A بحيث: $\text{pK}_A = -\log K_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-\text{pK}_A}$
- تتعلق هاتان الثابتتان بدرجة الحرارة فقط.

2. العلاقة بين pK_A و pH لمزدوجة HA/A^- :

لدينا: $K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$ وبتطبيق اللوغاريتم العشري على طرفي هذه المتساوية نجد ما يلي:

$$\text{pK}_A = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right) \text{ أي } -\log K_A = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\text{و منه: } \text{pK}_A = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right) \text{ و بالتالي: } \text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right)$$

3. الثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء:

♦ **بالنسبة للمزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$** : لدينا: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ بحيث:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 1 \text{ أي أن } \text{pK}_A = 0$$

♦ **بالنسبة للمزدوجة $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$** : لدينا: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ بحيث:

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = K_e \text{ و عند } 25^\circ\text{C} \text{ نجد أن: } K_A = 10^{-14} \text{ أي } \text{pK}_A = 14$$

4. ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة:

نعتبر التفاعل حمض - قاعدة في محلول مائي لكل مزدوجة من بين المزدوجتين: AH_2/A^-_2 , AH_1/A^-_1 بحيث:

$$\text{♦ بالنسبة للمزدوجة (1): } \text{AH}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-_1 + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ و } K_{A1} = \frac{[\text{A}^-_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_1]_{\text{éq}}}$$

$$\text{♦ بالنسبة للمزدوجة (2): } \text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ و } K_{A2} = \frac{[\text{A}^-_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2]_{\text{éq}}}$$

نعتبر التفاعل حمض - قاعدة بين حمض المزدوجة AH_1/A_1^- و قاعدة المزدوجة AH_2/A_2^- بحيث:



$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_2]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_1]_{\text{éq}}}$$
 ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي:

$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_2]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_1]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$
 بضرب البسط و المقام في $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ نجد:

$$K = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} \text{ أي أن } K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA_1]_{\text{éq}}} \times \frac{[HA_2]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}} = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$
 أي:

$$K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$$
 و منه:

5. تطبيق 2:

الأسئلة

- نمزج محلولاً مائياً لإيتانوات الصوديوم ($Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$) و كلورور الأمونيوم ($NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$)
- أكتب معادلة التفاعل بين $NH_4^+_{(aq)}$ و $CH_3COO^-_{(aq)}$.
 - أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.
- نعطي عند $25^\circ C$: $pK_{A2}(CH_3CO_2H/CH_3COO^-) = 4,75$; $pK_{A1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

الأجوبة

1) معادلة التفاعل الحاصل: $NH_4^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3(aq) + CH_3CO_2H(aq)$

2) لدينا: $K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 10^{(4,75 - 9,2)} = 3,54 \cdot 10^{-5}$

III. سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي.

1. سلوك الأحماض في محلول مائي:

أ. نشاط تجريبي 2:

نقبل أنه عند $25^\circ C$ ، محلولين مائيين S_1 و S_2 لحمضين AH_1 و AH_2 لهما نفس التركيز المولي: $C = 0,01 \text{ mol/L}$

- ♦ AH_1 : حمض الإيتانويك CH_3COOH - $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ - $pH_1 = 3,4$
- ♦ AH_2 : حمض البنزويك C_6H_5COOH - $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ - $pH_2 = 2,8$

1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل الحمض AH للمزدوجة AH/A^- مع الماء.

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول (mol)				التقدم	الحالة
CV	وافر	0	0	0	البداية
CV - x	وافر	x	x	x	الوسطية
CV - $x_{\text{éq}}$	وافر	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين AH_1 و AH_2 .

لدينا: $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-pH}}{C}$ و منه: $\tau_1 = 4\%$ و $\tau_2 = 13\%$.

(3) أحسب الثابتة pK_A لكل حمض.

نعلم أن: $pK_A = -\log K_A$ و منه: $pK_{A1} = 4,79$ و $pK_{A2} = 4,2$.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي τ و الثابتة الحمضية K_A .

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{[HA]_{\text{éq}}}$$

$$\text{مع أن: } [H_3O^+]_{\text{éq}} = \tau \cdot C \text{ و } [HA]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}} = C(1 - \tau)$$

$$K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{(1 - \tau)} \text{ إذن: } K_A = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C(1 - \tau)} = \frac{\tau^2 \cdot C^2}{C(1 - \tau)}$$

(5) ماذا تستنتج علما أن حمض البنزويك أقوى من حمض الإيثانويك؟

نستنتج أن الحمض يكون أقوى إذا كانت:

- نسبة تقدمه τ لتفاعله مع الماء كبيرة.
- ثابتته الحمضية K_A كبيرة أو pK_A صغيرة.
- لمحلوله المائي pH أصغر.

ب. خلاصة:

بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات التركيز نفسه نجد أن:

- ♦ ارتفاع pH المحلول المائي يؤدي إلى انخفاض نسبة التقدم τ .
- ♦ ارتفاع نسبة التقدم τ يؤدي إلى ارتفاع الثابتة الحمضية K_A ومنه انخفاض pK_A .

2. سلوك القواعد في محلول مائي:

أ. نشاط تجريبي 3:

نقبل أنه عند $25^\circ C$ ، محلولين مائيين S_1 و S_2 لقاعدتين A_1^- و A_2^- لهما نفس التركيز المولي: $C=0,01 \text{ mol/L}$

- ♦ A_1^- : الأمونياك NH_3 - $K_{A1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ - $pH_1 = 10,6$
- ♦ A_2^- : ميثيل أمين CH_3NH_2 - $K_{A2} = 2,0 \cdot 10^{-11}$ - $pH_2 = 11,4$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل القاعدة A^- للمزدوجة AH/A^- مع الماء.

$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول (mol)				التقدم	الحالة
CV	وافر	0	0	0	البدئية
CV - x	وافر	x	x	x	الوسطية
CV - $x_{\text{éq}}$	وافر	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول و K_e . ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين A_1^- و A_2^- .

$$\text{لدينا: } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[HO^-]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{K_e}{C \cdot 10^{-pH}}$$

(3) أحسب الثابتة pK_A لكل حمض.

نعلم أن: $pK_A = -\log K_A$ و منه: $pK_{A1} = 9,2$ و $pK_{A2} = 10,7$.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي τ و الثابتة الحمضية K_A .

بالنسبة للقواعد تكتب الثابتة الحمضية انطلاقا من معادلة تفاعل الحمض مع الماء أي: $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

$$\text{مع أن: } [HO^-]_{\text{éq}} = \tau \cdot C \text{ و } \frac{K_e}{[HO^-]_{\text{éq}}} [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{\tau \cdot C}$$

$$\text{و } [A^-]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C - [HO^-]_{\text{éq}} = C(1 - \tau)$$

$$K_A = \frac{(1 - \tau) \cdot K_e}{\tau^2 \cdot C} \text{ إذن: } K_A = \frac{C(1 - \tau) \cdot K_e}{\tau^2 \cdot C^2}$$

(5) ماذا تستنتج علما أن ميثيل أمين أقوى من الأمونياك؟

نستنتج أن القاعدة تكون أقوى إذا كانت:

- نسبة تقدمها τ لتفاعلها مع الماء كبيرة.
- ثابتتها الحمضية K_A صغيرة أو pK_A كبيرة.
- لمحلولها المائي pH أكبر.

ب. خلاصة:

بالنسبة لمحاليل مائية لقواعد ذات التركيز نفسه نجد أن:

- ♦ ارتفاع pH المحلول المائي يؤدي إلى ارتفاع نسبة التقدم τ .
- ♦ ارتفاع نسبة التقدم τ يؤدي إلى انخفاض الثابتة الحمضية K_A ومنه ارتفاع pK_A .

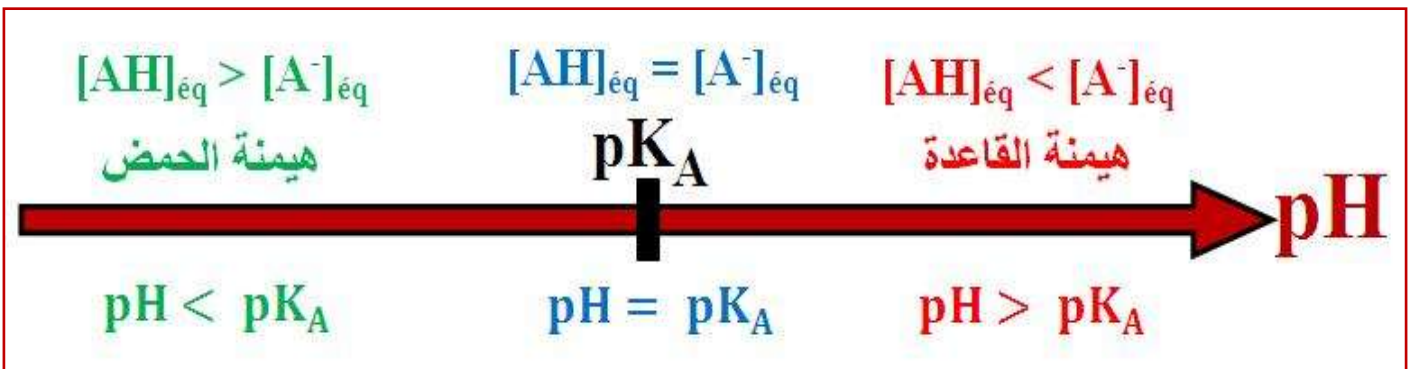
IV. مجالات الهيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي.

1. مجالات هيمنة الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:

نعتبر النوعين الكيميائيين، الحمض $AH_{(aq)}$ و قاعدته المرافقة $A^-_{(aq)}$ في محلول مائي، حيث يحقق pH المحلول العلاقة التالية: $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right)$.

- ♦ نقول أن الحمض يهيمن إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} > [A^-]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} < 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right) < 0$ أي $pH < pK_A$ ومنه: $pH - pK_A < 0$
- ♦ نقول أن القاعدة تهيمن إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} < [A^-]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} > 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right) > 0$ أي $pH > pK_A$ ومنه: $pH - pK_A > 0$
- ♦ نقول أن ليس هناك هيمنة إذا كان $[AH]_{\acute{e}q} = [A^-]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}} = 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right) = 0$ أي $pH = pK_A$ ومنه: $pH - pK_A = 0$

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة $25^\circ C$:



مثال:

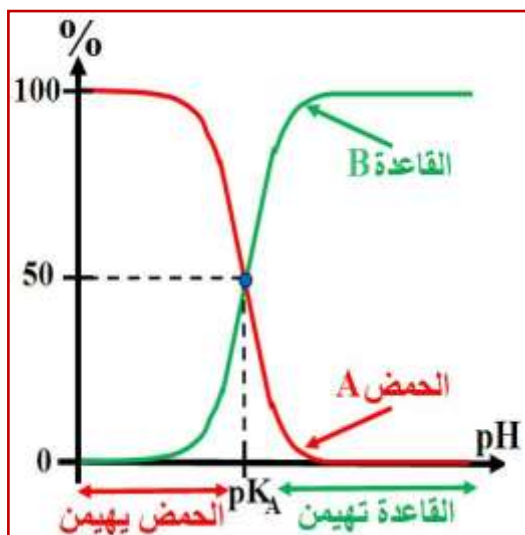
بالنسبة لحمض الإيثانويك $pK_A = 4,8$ ، مجالات هيمنة كل من CH_3COOH و CH_3COO^- هي كالاتي:



نلاحظ أن:

- الحمض يهيمن لا يعني بالضرورة أن المحلول حمضي.
- بالنسبة لحمض الإيثانويك: في المجال $[4,8 ; 7]$ المحلول حمضي بينما القاعدة تهيمن على الحمض.

2. مخطط توزيع الأنواع الحمضية والقاعدية لمزدوجة A/B:



مخطط توزيع الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة A/B، هو المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكلين الحمضي والقاعدي للمزدوجة بدلالة pH.

و يمكن حساب النسبة المئوية لكل شكل باستعمال العلاقتين التاليين:

$$p(B) = \frac{[B]_{\acute{e}q}}{[A]_{\acute{e}q} + [B]_{\acute{e}q}} \times 100 \quad \text{و} \quad p(A) = \frac{[A]_{\acute{e}q}}{[A]_{\acute{e}q} + [B]_{\acute{e}q}} \times 100$$

عند تقاطع منحيي مخطط التوزيع تكون كل من نسبة الحمض و نسبة القاعدة متساويتين بحيث $p(A) = p(B) = 50\%$ أي أن تركيزيهما متساويين، و بالتالي فإن: $pH = pK_A$.

3. تطبيق على الكواشف الملونة الحمضية والقاعدية:

أ. تعريف:

الكاشف الملون الحمضي - القاعدي هو عبارة عن مزدوجة قاعدة / الحمض، نرمز لها عامة بـ $(HInd_{(aq)}/Ind^{-}_{(aq)})$ ، و تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي و القاعدي في محلول مائي.

تكتب معادلة تفاعل $HInd$ مع الماء كالتالي: $HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ind^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ أي أن:

$$pH = pK_{AInd} + \log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right)$$

ب. النوع المهيمن - منطقة الانعطاف:

يرجع لون الكاشف الملون بالنوع المهيمن $HInd$ أو Ind^{-} في المحلول، أي بقيمة pH، و هكذا يمكن أن نميز بين ثلاث حالات:

♦ يأخذ الكاشف لون شكله الحمضي إذا كان $[HInd]_{\acute{e}q} > 10.[Ind^{-}]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} < \frac{1}{10}$ أي

$$\log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right) < -1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} < -1 \quad \text{و منه:} \quad pH < pK_{AInd} - 1$$

♦ يأخذ الكاشف لون شكله القاعدي إذا كان $[Ind^{-}]_{\acute{e}q} > 10.[HInd]_{\acute{e}q}$ أي أن $\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} > 10$ أي

$$\log \left(\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right) > 1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} > 1 \quad \text{و منه:} \quad pH > pK_{AInd} + 1$$

♦ إذا كان $pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1$ يسمى هذا المجال **بمنطقة الانعطاف للكاشف الملون**، تتميز هذه المنطقة بعدم هيمنة أي شكل في المحلول بمعنى أن $[HInd]_{\acute{e}q} = [Ind^{-}]_{\acute{e}q}$ ، كما أن هذا الكاشف يأخذ لونية حساسة وسيطة بين لوني الشكل الحمضي و الشكل القاعدي.

ج. بعض الكواشف الملونة و مجالات انعطافهم:

الكاشف الملون	اللون	مجال الانعطاف	اللون
الهيليانتين	وردي	3.1 - 4.4	أصفر
أزرق البروموتيمول	أصفر	6 - 7.5	أزرق
أحمر الكريزول	أصفر	7.3 - 8.6	أحمر
فينول الفثالين	لا لون له	8.3 - 10	وردي
أصفر الأليزايين	أصفر	10.3 - 12	بنفسجي

V. المعايرة الحمضية – القاعدية.

1. تعريف:

معايرة الحمضية – القاعدية هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول، و ذلك عن طريق إجراء تفاعل حمض – قاعدة. يسمى هذا التفاعل بتفاعل المعايرة. باعتبار أن المحلول المعاير هو B و المحلول المعاير هو A، فإن



من مميزات تفاعل المعايرة أنه:

- ♦ **تفاعل كلي:** يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل، أي أن $\tau=1$.
- ♦ **تفاعل سريع:** يتوقف تطوره بعد مدة زمنية قصيرة من بداية التفاعل.
- ♦ **تفاعل انتقائي:** يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير فقط.

2. التكافؤ الحمضي – القاعدي:

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة. أما في حالة معاملات تناسبية مساوية و عند التكافؤ نجد أن: $n_i(A) = n_E(B)$ أي أن $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$ مع $V_{B,E}$ حجم المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ.

و تتم معلمة تكافؤ المعايرة بتغير مفاجئ لمقدار فيزيائي قابل للملاحظة أو القياس، منها مثلا: قياس الموصلية، قياس pH المحلول، لون الكاشف الملون في المحلول (المعايرة الملوانية)...

3. المعايرة بقياس pH:

لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH (أو قاعدة B بحمض A)، نتبع الخطوات التالية:

- ♦ نعين بواسطة ماصة حجما V_A من المحلول المعاير ذي التركيز C_A مجهول و نصبه في كأس. نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر و نغمر فيه مجس جهاز pH – متر، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا.
- ♦ نملا سحاحة مدرجة بالمحلول المعاير ذي التركيز C_B معروف.
- ♦ نصب تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول المعاير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة.
- ♦ ندون في جدول، الحجم المضاف V_B من المحلول المعاير و pH الخليط عند كل إضافة، ثم نخط المنحنى $pH=f(V_B)$.



4. معايرة حمض بقاعدة: (معايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)

نصب في كأس حجما $V_A=20\text{mL}$ من محلول حمض الإيثانويك $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ تركيزه C_A . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه $C_B=0,02\text{mol/L}$ ونقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

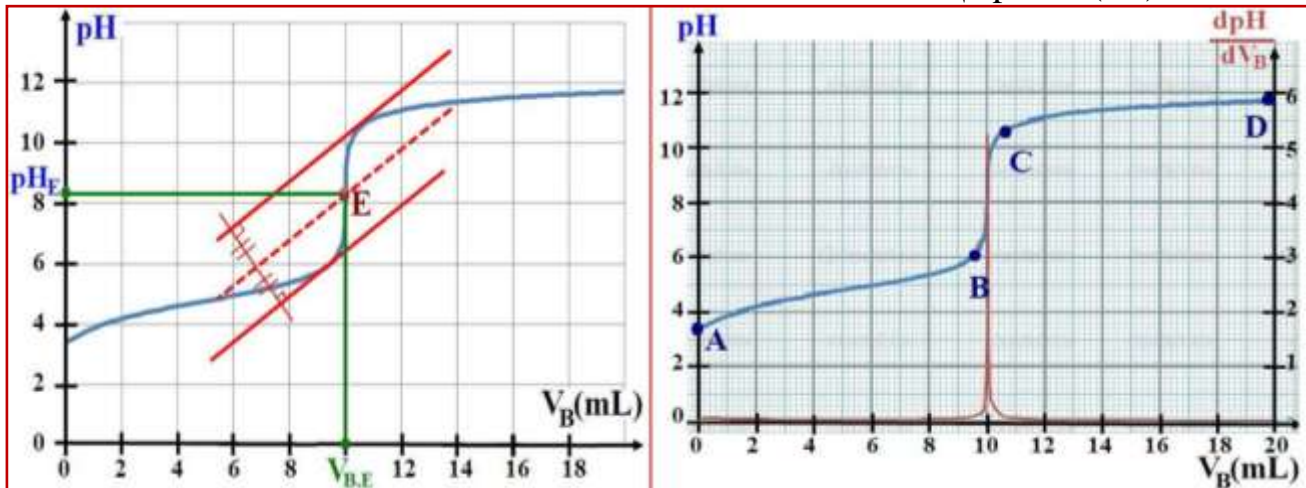
$V_B(\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	9,4	9,6	9,8	10	10,2	10,4	10,6	11	12	14	16	18	20
pH	3,4	4,2	4,6	4,8	5	5,4	5,7	6	6,2	8,3	10,1	10,4	10,6	10,8	11,1	11,3	11,5	11,6	11,7

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

معادلة تفاعل المعايرة:



(2) مثل المنحنى $pH = f(V_B)$ ثم حله.



- بالنسبة للجزء (AB): يرتفع pH تدريجيا مع ارتفاع V_B كما يبقى المحلول حمضيا.
- بالنسبة للجزء (BC): يرتفع pH المحلول بشكل مفاجئ بحيث ينتقل من محلول حمضي إلى محلول قاعدي.
- كما أن هذا الجزء يضم نقطة التكافؤ E ذات الاحداثيات $E(V_{B,E}; pH_E)$.
- بالنسبة للجزء (CD): يرتفع pH تدريجيا مع ارتفاع V_B كما يبقى المحلول قاعديا.

(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

يمكن تحديد احداثيات نقطة التكافؤ E بطريقتين مختلفتين، حيث إما باستعمال طريقة المماسات أو باستعمال منحنى الدالة المشتقة. (أنظر أعلاه) و منه نجد: $E(10\text{mL}; 8,3)$.

(4) أحسب التركيز C_A .

عند التكافؤ لدينا: $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$ يعني أن: $C_A = (C_B \cdot V_{B,E}) / V_A$ نجد أن: $C_A = 0,01\text{mol/L}$

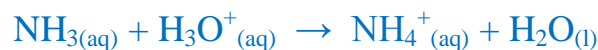
5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريدريك)

نصب في كأس حجما $V_B = 20\text{mL}$ من محلول الأمونياك NH_3 تركيزه C_B . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_A من محلول حمض الكلوريدريك $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$ تركيزه $C_A = 0,02\text{mol/L}$ و نقيس بواسطة pH - متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

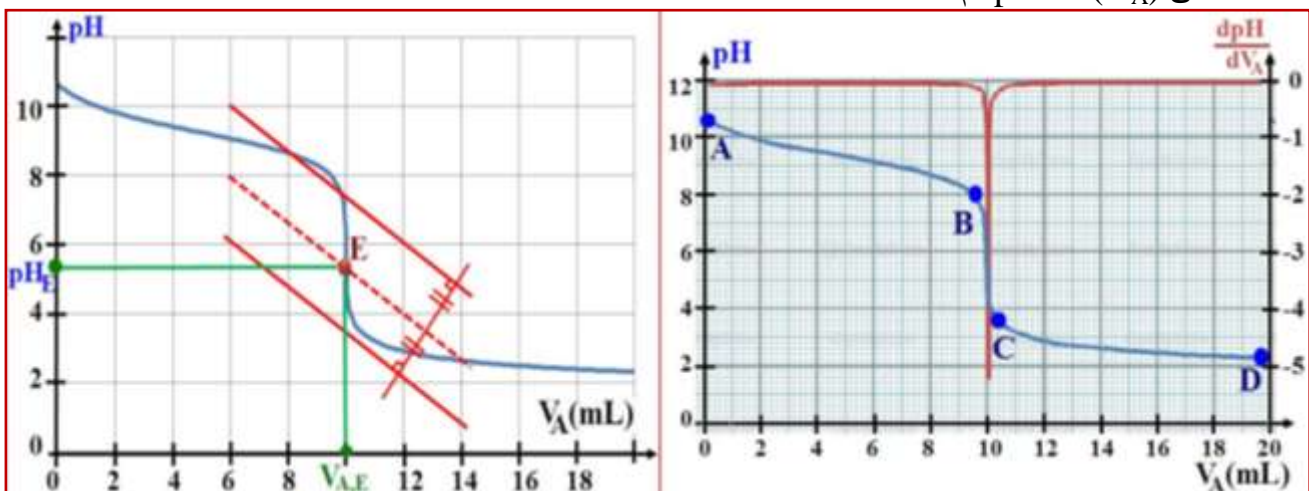
V_A (mL)	20	18	16	14	12	11	10,6	10,4	10,2	10	9,8	9,6	9,4	9	8	6	4	2	0	V_A (mL)
pH	2,3	2,4	2,5	2,6	2,9	3,2	3,4	3,8	3,9	5,75	7,6	7,7	8,1	8,35	8,7	9,1	9,5	9,9	10,6	pH

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

معادلة تفاعل المعايرة:



(2) مثل المنحنى $pH = f(V_A)$ ثم حله.



- بالنسبة للجزء (AB): ينخفض pH تدريجيا مع ارتفاع V_A كما يبقى المحلول قاعديا.
- بالنسبة للجزء (BC): ينخفض pH المحلول بشكل مفاجئ بحيث ينتقل من محلول قاعدي إلى محلول حمضي.
- كما أن هذا الجزء يضم نقطة التكافؤ E ذات الاحداثيات $E(V_{A,E}; pH_E)$.
- بالنسبة للجزء (CD): ينخفض pH تدريجيا مع ارتفاع V_A كما يبقى المحلول حمضيا.

(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

يمكن تحديد إحداثيات نقطة التكافؤ E بطريقتين مختلفتين، حيث إما باستعمال طريقة المماسات أو باستعمال منحنى الدالة المشتقة. (أنظر أعلاه) و منه نجد: $E(10\text{mL} ; 5,75)$.

(4) أحسب التركيز C_B .

عند التكافؤ لدينا: $C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{A,E}$ يعني أن: $C_B = (C_A \cdot V_{A,E}) / V_B$ نجد أن: $C_B = 0,01\text{mol/L}$

6. استعمال الكاشف الملون لتحديد نقطة التكافؤ:

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل الـ pH - متر، تسمى هذه الطريقة بالمعايرة الملوانية. أما الكاشف الملون الملائم للمعايرة الحمضية - القاعدية، هو ذلك الذي مجال انعطافه يضم pH نقطة التكافؤ أي pH_E .

