



الثانية باكالوريا
الكيمياء

الجزء الثاني :
التحولات غير الكلية
لمجموعة كيميائية
الوحدة 5
س 4 / س 5

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض-قاعدة في محلول مائي

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

1- الجداء الأيوني للماء :

1-1 التحلل البروتوني الذاتي للماء :

الماء المقطر الذي نستعمله بالمختبر ليس خالصا لأنه يحتوي على ثنائي أكسيد الكربون وكذا بعض الأنواع من الأيونات . يعطي قياس موصلية و pH الماء الخاص عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$ القيم

$$\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} S \cdot m^{-1} \quad \text{و} \quad pH = 7,0$$

أ- هل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء أم موصل جيد ؟ علما أن موصلية النحاس الذي يوصف بأنه موصل جيد للكهرباء هي $\sigma_{Cu} = 5,9 \cdot 10^7 S \cdot m^{-1}$.

بما أن $\sigma \neq 0$ و $\sigma_{Cu} \gg \sigma$ فإن الماء الخالص موصل رديء للكهرباء لاحتوائه على الأيونات .

ب- اكتب معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O .

يعتبر الماء H_2O أمفوليت والمزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما H_2O/HO^- و H_3O^+/H_2O

نصف معادلة التفاعل هي $H_2O(l) \rightleftharpoons HO^-(aq) + H^+(aq)$ و $H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2O(l)$

إن معادلة التفاعل هي $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$

ج- علل تواجد أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ وأيونات الهيدروكسيد HO^- في الماء .

يرجع وجود H_3O^+ و HO^- إلى التصادم الفعال بين جزيئات الماء ويسمى هذا التفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء .

د- حدد ، عند $25^{\circ}C$ ، بالنسبة لحجم $V = 1 L$ من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن و التقدم

الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . نعطي $\rho(eau) = 1 g \cdot cm^{-3}$

ننشئ جدول التقدم .

$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$			معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول			التقدم	حالة المجموعة
n_0	0	0	0	الحالة البدئية
$n_0 - 2x$	x	x	$x(t)$	خلال التحول
$n_0 - 2x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	الحالة النهائية

لدينا : $x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{eq} \cdot V = 10^{-pH} \times 1 = 10^{-7} mol$

ولدينا $x_{max} = \frac{n_0(H_2O)}{2} = \frac{m}{2M(H_2O)} = \frac{\rho \cdot V}{2M(H_2O)} = \frac{10^3 \times 1}{2 \times 18} = 27,78 mol$

وبالتالي $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{27,78} = 3,6 \cdot 10^{-9}$ إذن التحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود .

ه- اعط تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند $25^{\circ}C$ ؟

ثابتة التوازن هي : $K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq} = 10^{-14}$ وتسمى الجداء الأيوني للماء .

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 \\ \log 1 &= 0 \\ \log xy &= \log x + \log y \\ \log \frac{x}{y} &= \log x - \log y \\ \log 10^a &= a \\ \log y = x &\Leftrightarrow y = 10^x \end{aligned}$$

إن التفاعلات حمض - قاعدة
جد سريعة ، لذلك نقبل أن
حالة التوازن تكون دائما
محقة في المحاليل المائية .
في هذه الحالة سنستغني عن
الإشارة « eq » لاحقا .

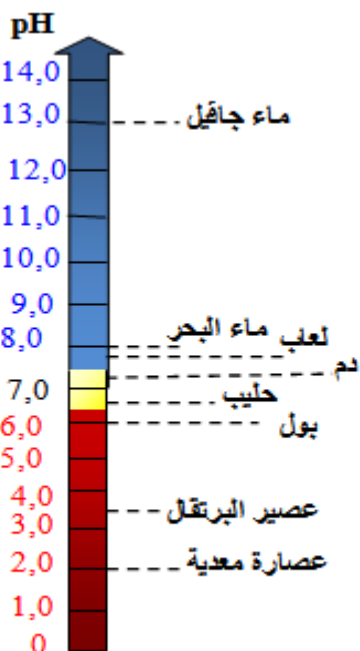
إن الموصلية الضعيفة للماء الخالص ناتجة عن تفاعل جد محدود لجزيئات الماء مع بعضها حسب المعادلة التالية : $2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$ يسمى هذا التفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء .

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء ، الجداء الأيوني للماء نرمل له بـ K_e حيث عند التكافؤ نكتب : $K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$ يمثل $[H_3O^+]_{eq}$ و $[HO^-]_{eq}$ عددين مساويين لتركيز H_3O^+ و HO^- معبر عنهما بالوحدة $mol.L^{-1}$.

K_e مقدار بدون وحدة ويساوي ، عند $25^\circ C$ ، $K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ ، وتستعمل أيضا pK_e حيث $pK_e = -\log K_e = 14$.

2-1- المحاليل المحايدة والحمضية والقاعدية :

نعرف الطابع الحمضي أو القاعدي أو المحايد لمحلول بمقارنة pH هذا المحلول مع pH الماء الخالص عند نفس درجة الحرارة .



قيم بعض الأوساط عند $25^\circ C$

☞ يكون المحلول محايدا إذا كان $[H_3O^+] = [HO^-]$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = [H_3O^+]^2$$

$$-\log K_e = -\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+]$$

إذن $pH = \frac{pK_e}{2}$ ، عند $25^\circ C$ لدينا $pH = 7$

☞ يكون المحلول حمضيا إذا كان $[H_3O^+] > [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2 > K_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+] < -\log K_e$$

إذن $pH < \frac{pK_e}{2}$ ، عند $25^\circ C$ لدينا $pH < 7$

☞ يكون المحلول قاعديا إذا كان $[H_3O^+] < [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2 < K_e$$

$$-\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+] > -\log K_e$$

إذن $pH > \frac{pK_e}{2}$ ، عند $25^\circ C$ لدينا $pH > 7$



2- ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض :

1-2- تعريف :

يعبر عن ذوبان الحمض HA في الماء بمعادلة التفاعل :



تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية ويعبر

$$K_A = \frac{[A_{(aq)}^-] \cdot [H_3O_{(aq)}^+]}{[HA_{(aq)}]} \quad \text{عنها بـ :}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية K_A إلا بدرجة الحرارة .

نعرف كذلك $pK_A = -\log K_A$ و $K_A = 10^{-pK_A}$

2-2- العلاقة بين الـ pH وثابتة الحمضية K_A :

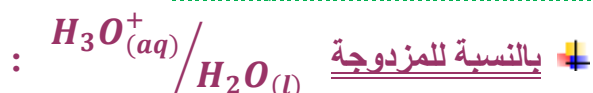
يمكن أن نكتب بالنسبة لكل مزدوجة قاعدة / حمض أي A/B

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B] \cdot [H_3O_{(aq)}^+]}{[A]}$$

$$pK_A = -\log [H_3O_{(aq)}^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{إذن}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{وبالتالي :}$$

3-2- ثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء :

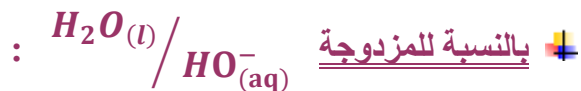


معادلة تفاعل الحمض $H_3O_{(aq)}^+$ مع الماء هي

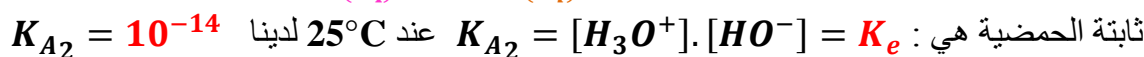


$$K_{A1} = \frac{[H_3O_{(aq)}^+]}{[H_3O_{(aq)}^+]} = 1 \quad \text{ثابتة الحمضية هي :}$$

أي $pK_{A1} = -\log K_{A1} = 0$ كيفما كانت درجة الحرارة .



معادلة تفاعل الحمض $H_2O_{(l)}$ مع الماء هي



$$K_{A2} = [H_3O_{(aq)}^+] \cdot [HO_{(aq)}^-] = K_e \quad \text{ثابتة الحمضية هي :}$$

$$K_{A2} = 10^{-14} \quad \text{عند } 25^\circ\text{C} \text{ لدينا}$$

$$\text{أي } pK_{A2} = -\log K_{A2} = 14 \quad \text{عند } 25^\circ\text{C} .$$

4-2- ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة :

يعبر عن التفاعل بين المزدوجتين A_1/B_1 و A_2/B_2 بالمعادلة :

$$A_{1(aq)} + B_{2(aq)} \rightleftharpoons B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$$

$$K = \frac{[B_{1(aq)}] \cdot [A_{2(aq)}]}{[A_{1(aq)}] \cdot [B_{2(aq)}]} = \frac{[B_{1(aq)}][H_3O_{(aq)}^+]}{[A_{1(aq)}]} \cdot \frac{[A_{2(aq)}]}{[B_{2(aq)}][H_3O_{(aq)}^+]}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} \quad \text{إذن}$$

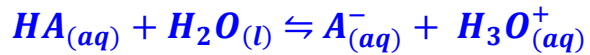
3- قوة حمض و قوة قاعدة :

1-3- سلوك الأحماض في محلول مائي :

نعتبر محلولين S_1 لحمض الإيثانويك و S_2 لحمض البنزويك لهما نفس التركيز $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، عند 25°C .

المحلول الحمضي	S_1	S_2
pH	3,4	3,1
K_A	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحمض HA مع الماء .



ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل بدلالة pH و C .

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{n_{eq}(H_3O^+)}{n_i(HA)} = \frac{[H_3O^+].V}{C.V} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

ج- احسب τ و pK_A بالنسبة للمحلولين S_1 و S_2 .

$$\text{لدينا } \tau = \frac{10^{-pH}}{C} \quad \text{إذن}$$

المحلول الحمضي	S_1	S_2
pH	3,4	3,1
K_A	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
pK_A	4,8	4,2
τ	4%	8%

د- كيف تتغير τ بدلالة الـ pH ؟

بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كان pH المحلول أصغر ، كانت τ أكبر .

هـ- ما تأثير K_A على τ ؟

$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_i(HA)$	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i(HA) - x$	بوفرة	x	x	x(t)	خلال التحول
$n_i(HA) - x_{eq}$	بوفرة	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	الحالة النهائية

$$\text{لدينا : } [HA] = \frac{n_i(HA) - x_{eq}}{V} = \frac{CV - CV \cdot \tau}{V} = C(1 - \tau) \quad \text{و} \quad [A^-] = [H_3O^+] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{x_{max} \cdot \tau}{V} = C \cdot \tau$$

$$\text{إذن} \quad K_A = \frac{[A_{(aq)}^-] \cdot [H_3O_{(aq)}^+]}{[HA_{(aq)}]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

إذن بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كانت K_A أكبر ، كانت τ أكبر .

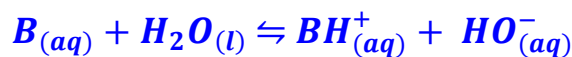
بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات تركيز نفسه، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة هذا الحمض أكبر أي ثابتة pK_A أصغر، كان pH المحلول أقل ونسبة التقدم النهائي τ أكبر أي تفكك الحمض أكثر أي أن الحمض أقوى. إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ فإن A_1 حمض أقوى من الحمض A_2 .

2-3- سلوك القواعد في محلول مائي :

نعتبر محلولين S_1 للامونياك و S_2 لمثيل أمين لهما نفس التركيز $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، عند 25°C .

أ- اكتب معادلة التفاعل القاعدية B مع الماء .

S_2	S_1	المحلول القاعدي
11,4	10,6	pH
2.10^{-11}	$6,3.10^{-10}$	K_A



ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل بدلالة pH و C .

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{n_{eq}(HO^-)}{n_i(B)} = \frac{[HO^-].V}{C.V} = \frac{K_e}{[H_3O^+].C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

S_2	S_1	المحلول الحمضي
11,4	10,6	pH
2.10^{-11}	$6,3.10^{-10}$	K_A
10,7	9,2	pK_A
25%	4%	τ

ج- احسب τ و pK_A بالنسبة للمحلولين S_2 و S_1 .

$$\tau = \frac{10^{pH-pK_e}}{C} \quad \text{إذن}$$

د- كيف تتغير τ بدلالة الـ pH ؟

بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كان pH المحلول أكبر ، كانت τ أكبر .

هـ- ما تأثير K_A على τ ؟

$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_i(B)$	بوفرة	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i(B) - x$	بوفرة	x	x	x(t)	خلال التحول
$n_i(B) - x_{eq}$	بوفرة	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	الحالة النهائية

$$\text{لدينا : } [B] = \frac{n_i(B) - x_{eq}}{V} = \frac{CV - CV.\tau}{V} = C(1 - \tau) \quad \text{و} \quad [HO^-] = [B^+] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{x_{max}.\tau}{V} = C.\tau$$

$$\text{إذن ثابتة التوازن هي } K = \frac{[BH^+].[HO^-]}{[B]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

$$\text{و لدينا } K = \frac{[BH^+].[HO^-]}{[B]} = \frac{[BH^+].[HO^-].[H_3O^+]}{[B].[H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A}$$

$$\text{إذن } K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau^2} K_e$$

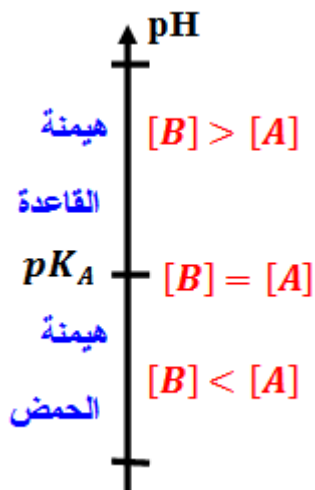
إذن بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كانت K_A أصغر ، كانت τ أكبر .

بالنسبة لمحاليل مائية لقواعد ذات تركيز نفسه ، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة هذا القاعدة أصغر أي ثابتة pK_A أكبر ، كان pH المحلول أكبر و نسبة التقدم النهائي τ للتفاعل أكبر أي زادت قابلية اكتساب القاعدة للبروتون أي أن القاعدة أقوى .

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

4- مخططات الهيمنة والتوزيع :

1-4 مخططات الهيمنة:



بالنسبة لمزدوجة $A_{(aq)}/B_{(aq)}$ لدينا $pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$

■ إذا كان $pH < pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} < 1$

ومنه فإن $[B] < [A]$ إذن الحمض هو الذي يهيمن في المحلول.

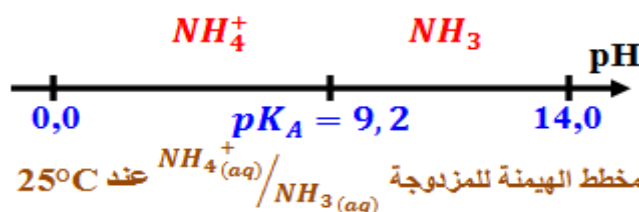
■ إذا كان $pH = pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} = 1$

ومنه فإن $[B] = [A]$ إذن يوجد الحمض والقاعدة المرافقة بنفس التركيز.

■ إذا كان $pH > pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} > 1$

ومنه فإن $[B] > [A]$ إذن القاعدة هي التي تهيمن في المحلول.

مثال:



2-4 مخططات التوزيع:

نسمي مخطط توزيع الحمض والقاعدة المرافقة لمزدوجة A/B المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المؤيبتين للشكلين الحمضي والقاعدي بدلالة

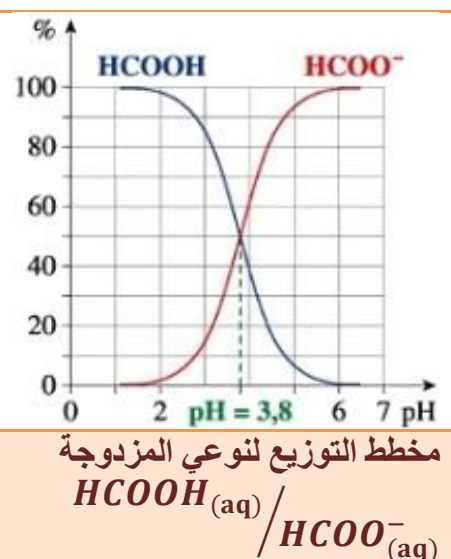
$$pH, \text{ حيث: } \alpha(A) = \%A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \times 100$$

$$\text{و } \alpha(B) = \%B = \frac{[B]}{[A]+[B]} \times 100$$

عند تقاطع منحني التوزيع يكون $\alpha(A) = \alpha(B) = 50\%$ أي

$$pH = pK_A \text{ إذن } [B] = [A]$$

3-4 تطبيق على الكواشف الملونة:



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



لون الشكل الحمضي	منطقة الانعطاف	لون الشكل القاعدي	مثال
أصفر	6,0 - 7,6	أزرق	أزرق البروموتيمول (BBT)
أحمر	3,1 - 4,4	أصفر	الهيلياتين
عديم اللون	8,2 - 10,0	أحمر بنفسجي	فينول فتالين

👁 نقبل أن الكاشف يأخذ شكله الحمضي في محلول إذا كان $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$

$$\text{إذن } \frac{[HIn]}{[In^-]} > 1 \text{ أي } \log\left(\frac{[HIn]}{[In^-][H_3O^+]}\right) > 1$$

قاعدي اللونية حمضي الحساسية

$$\text{أي } 1 > \log\left(\frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}\right) - \log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ إذن } \text{pH} < \text{pK}_A - 1$$

📌 نقبل أن الكاشف يأخذ شكله القاعدي في محلول إذا كان $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < \frac{1}{10}$

$$\text{إذن } \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < -1 \text{ أي } \log\left(\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}[\text{H}_3\text{O}^+]\right) < -1$$

$$\text{وبالتالي } -1 < \log\left(\frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}\right) - \log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ إذن } \text{pH} > \text{pK}_A + 1$$

📌 بالنسبة للمجال $\text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1$ ، المسمى منطقة الانعطف ، يكون



تركيزا الشكلين الحمضي والقاعدي متقاربين ، وبالتالي يأخذ المحلول لونا وسيطا يسمى اللوينة الحساسة للكاشف الملون .

5- المعايرة حمض - قاعدة :

5-1- المبدأ :

معايرة محلول حمضي (أو قاعدي) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا المحلول ، بإنجاز تفاعل كلي مع متفاعل معاير تركيزه معروف .

المتغير الملاحظ	طريقة المعايرة
لون المحلول	ملوانية
موصلية المحلول	بقياس الموصلية
pH المحلول	بقياس pH

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

✍ **كليا** : يستهلك فيه المتفاعل المحد أي $x_f = x_{max}$.

✍ **سريعا** : ينتهي لحظيا أو بعد مدة قصيرة .

✍ **انتقائيا** : لا يتفاعل النوع المعاير المختار إلا مع النوع المعاير .

✍ **وحيدا** : أي عدم وجود تفاعلات مشوشة .

5-2- التكافؤ :

يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض-قاعدة ، عند اختفاء المتفاعلين (المعاير و المعاير) كليا حسب النسب التناسبية الموافقة لمعادلة تفاعل المعايرة .

$\alpha A_1 + \beta B_2 \rightleftharpoons \gamma B_1 + \delta A_2$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_i(A_1) = C_A V_A$	$n_i(B_2) = C_B V_B$	0	0	0	الحالة البدئية
$n_i(A_1) - x$	$n_i(B_2) - x$	x	x	x(t)	خلال التحول
$n_i(A_1) - x_{eq}$	$n_i(B_2) - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	الحالة النهائية

بصفة عامة :

$$\frac{C_A \cdot V_A}{\alpha} = \frac{C_B \cdot V_B}{\beta}$$

عند التكافؤ تستهلك كليا المتفاعلات أي $x_{eq} = \frac{n_i(A_1)}{\alpha} = \frac{n_i(B_2)}{\beta}$ إذن

تتم معلمة التكافؤ **بالتغير المفاجئ** لمقدار فيزيائي قابل الملاحظة أو القياس ، مثل : pH أو لون المحلول أو موصلية المحلول .

3-5- معايرة حمض في محلول مائي :

1-3-5 معايرة حمض HA يتفاعل كلياً مع الماء :

نعتبر الحمض HA الذي يتفاعل كلياً مع الماء حسب المعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
 نعاير الحمض $H_3O^+_{(aq)}$ بالقاعدة $HO^-_{(aq)}$ ، فنكتب معادلة المعايرة : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

$$K = \frac{1}{[H_3O^+].[HO^-]} = \frac{1}{K_e} \quad \text{ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي :}$$

أي $K = 10^{14}$ عند $25^\circ C$ وهي قيمة كبيرة جداً ، وبالتالي **تفاعل المعايرة كلي** .

2-3-5 معايرة حمض HA يتفاعل جزئياً مع الماء :

نعتبر الحمض HA الذي يتفاعل جزئياً مع الماء حسب المعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
 نعاير الحمض $HA_{(aq)}$ بالقاعدة $HO^-_{(aq)}$ ، فنكتب معادلة المعايرة : $HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

$$K = \frac{[A^-]}{[HA].[HO^-]} = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA].[HO^-].[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} \quad \text{ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي :}$$

غالباً ما تكون $K_A > 10^{-10}$ أي $K > 10^4$ وبالتالي **تفاعل المعايرة يكون كذلك كلياً** .

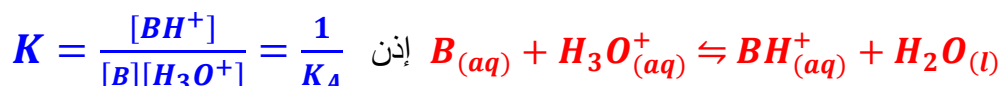
4-5 معايرة قاعدة في محلول مائي :

في حالة قاعدة B تتفاعل كلياً مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي



وبالتالي **تفاعل المعايرة كلي** .

في حالة قاعدة B تتفاعل جزئياً مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي



وهي قيمة كبيرة جداً ، وبالتالي **تفاعل المعايرة يكون كذلك كلياً** .

6- المعايرة حمض - قاعدة بقياس pH :

1-6 المبدأ :

لمعايرة نوع كيميائي ، في محلول مائي ، نأخذ بواسطة ماصة معايرية عينة من هذا المحلول المعاير ونصبها في كأس وننجز التفاعل الكلي لهذا النوع المعاير مع متفاعل معاير تركيزه معروف ، نصبه في سحاحة مدرجة .

نعير pH - متر ونغمر المجس في المحلول المعاير وبعد تشغيل المحرك المغنطيسي ، نضيف بالتتابع حجوماً من المحلول المعاير في الكأس ونقيس في كل مرة pH الخليط التفاعلي عند التوازن .

تمكن القياسات المنجزة من خط منحنى المعايرة $pH = f(V)$.

2-6 معايرة حمض بقاعدة :

نصب في كأس ، حجماً $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_A = 12,4 \text{ mmol.L}^{-1}$



نضيف إليه تدريجيا ، بواسطة سحاحة حجما V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

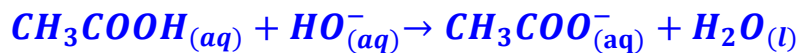
$$C_B = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$$

نقيس pH المحلول المحصل بعد كل إضافة فنحصل على النتائج التالية :

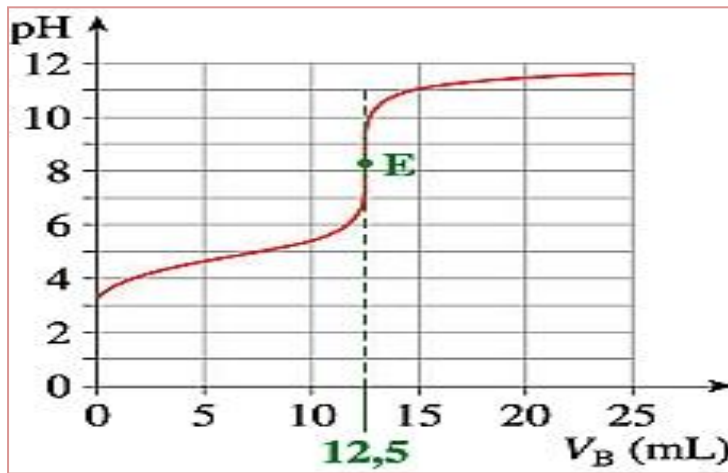
12,4	12,2	12,0	11,0	10,0	9,0	8,0	6,0	4,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
8,3	6,5	6,2	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,3	pH

20,0	18,0	16,0	15,0	14,0	13,5	13,0	12,6	$V_B(\text{mL})$
11,6	11,5	11,3	11,2	11	10,8	10,6	10,1	pH

أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .



ب- مثل المنحنى $pH = f(V_B)$.



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E مبيانيا .

د- حلل المنحنى $pH = f(V_B)$.

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

■ $0 < V_B < 11,5 \text{ mL}$: حيث يتغير الـ pH قليلا ، لأن المتفاعل المعايير (القاعدة $HO^-_{(aq)}$)

يختفي كليا فور صبه في المحلول الحمضي أي متفاعل محدد .

■ $11,5 < V_B < 13,5 \text{ mL}$: حيث نلاحظ تغيرا مفاجئا للـ pH يوافق تغير المتفاعل المحدد .

■ $V_B > 13,5 \text{ mL}$: حيث يتغير الـ pH قليلا و يتناهي إلى قيمة حدية ، لأن المتفاعل المعايير

(الحمض $CH_3COOH_{(aq)}$) اختفى كليا ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة

المتفاعل المعايير .

هـ- احسب الحجم المضاف عند التكافؤ V_{BE} ، ماذا تستنتج ؟

عند التكافؤ ، لدينا $n_i(CH_3COOH) = n_E(HO^-)$ أي $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

إذن $V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{12,4 \times 20}{20} = 12,4 \text{ mL}$ نلاحظ أنها تتوافق تقريبا مع القيمة المبيانية .

نلاحظ أن النقطة المتميزة (نقطة الانعطاف) ذات الإحداثيات (pH_E, V_{BE}) توافق التكافؤ الذي يوافق التغير المفاجئ للـ pH .

3-6 معايرة قاعدة بـ حمض :

نصب في كأس ، حجما $V_B = 20,0 \text{ mL}$ من محلول الأمونياك تركيزه $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

نضيف إليه تدريجيا ، بواسطة سحاحة حجما V_A من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه

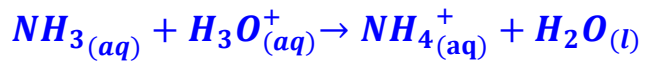
$$C_A = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

نقيس pH المحلول المحصل بعد كل إضافة فنحصل على النتائج التالية :

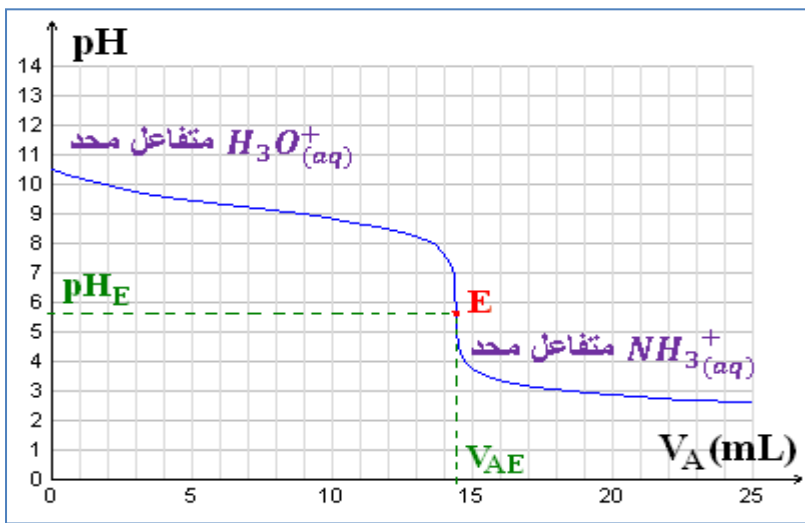
15,0	14,5	14,0	13,0	11,0	9,0	7,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
3,6	4,4	7,3	8,2	8,7	9,0	9,2	9,5	9,8	10,0	10,3	10,6	pH

20,0	18,0	17,0	16,0	$V_B(\text{mL})$
2,7	2,8	3,0	3,2	pH

أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .



ب- مثل المنحنى $pH = f(V_B)$



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E مبيانيا .

مبيانيا نجد $V_{AE} = 14,4 \text{ mL}$ و $pH_E = 5,6$

د- حل المنحنى $pH = f(V_B)$

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

■ $0 < V_A < 13 \text{ mL}$: حيث يتغير الـ pH قليلا ، لأن المتفاعل المعايير (الحمض $H_3O^+(aq)$)

يختفي كليا فور صبه في المحلول القاعدي أي متفاعل محدد .

■ $13 \text{ mL} < V_B < 16 \text{ mL}$: حيث نلاحظ تغيرا مفاجئا للـ pH يوافق تغير المتفاعل المحدد .

■ $V_B > 16 \text{ mL}$: حيث يتغير الـ pH قليلا و يتناهي إلى قيمة حدية ، لأن المتفاعل المعايير

(القاعدة $NH_3(aq)$) اختفى كليا ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة المتفاعل المعايير .

هـ- احسب الحجم المضاف عند التكافؤ V_{BE} ، ماذا تستنتج ؟

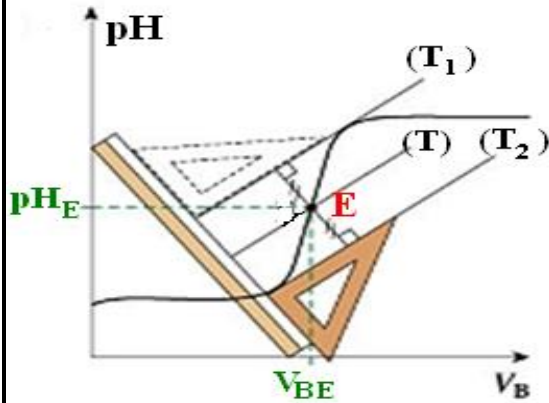
عند التكافؤ ، لدينا $n_i(NH_3) = n_E(H_3O^+)$ أي $C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$

إذن $V_{AE} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 20}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 14,3 \text{ mL}$ نلاحظ أنها تتوافق تقريبا مع القيمة المبيانية .

نلاحظ أن النقطة المتميزة (نقطة الانعطاف) ذات الإحداثيات (pH_E, V_{AE}) توافق التكافؤ الذي يوافق التغير المفاجئ للـ pH .

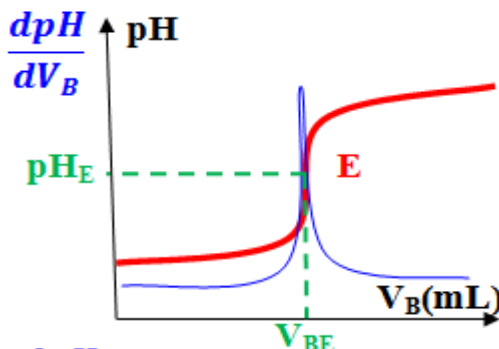
4-6- تحديد حجم التكافؤ :

1-4-6- طريقة المماسين :

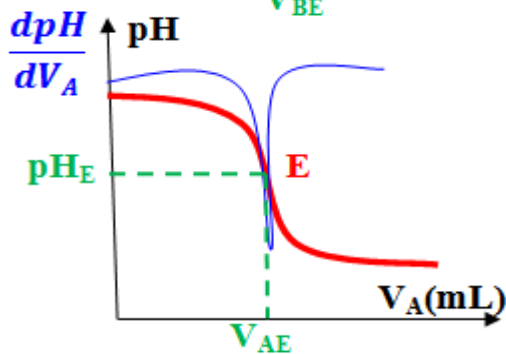


نرسم مستقيمين (T_1) و (T_2) متوازيين و مماسين للمنحنى $pH = f(V)$ من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ E ، ثم نرسم المستقيم (T) الموازي للمستقيمين (T_1) و (T_2) و المار من منتصف القطعة الفاصلة بين (T_1) و (T_2) .
نقطة التكافؤ E هي نقطة تقاطع المستقيم (T) مع المنحنى $pH = f(V)$.

2-4-6- طريقة الدالة المشتقة :



عند الأفضول V_E ، حجم المحلول المعايير عند التكافؤ ، تكون قيمة الدالة المشتقة $\frac{dpH}{dV}$ مطرافاً (قيمة قصوى أو دنيا) .



بالنسبة لمعايرة حمض بقاعدة : يمثل حجم التكافؤ V_E

أفضول أقصى نقطة من المنحنى الممثل للدالة $\frac{dpH}{dV_B}$ ،

وهكذا يمكن تحديد V_E مبيانيا .

بالنسبة لمعايرة قاعدة بحمض : يمثل حجم التكافؤ V_E

أفضول أدنى نقطة من المنحنى الممثل للدالة $\frac{dpH}{dV_A}$ ،

وهكذا يمكن تحديد V_E مبيانيا .

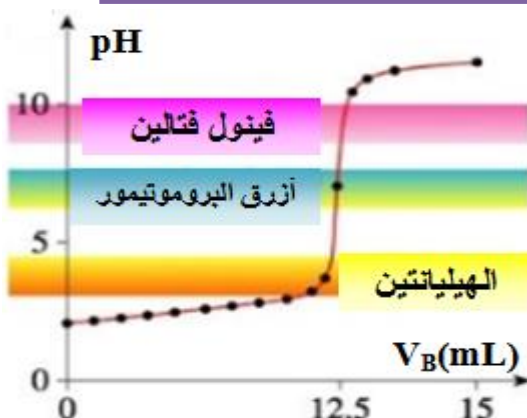
7- المعايرة الملوانية :

1-7- المبدأ :

لنتبع معايرة حمض - قاعدة باستعمال الكاشف الملون ، نضيف بعض القطرات من هذا الكاشف الملون إلى المحلول المعايير ، ثم نصب تدريجياً المحلول المعايير مع تحريك الخليط ، وعندما يتغير لونه ، نتوقف فوراً عن إضافة المحلول المعايير .

أثناء معايرة ملوانية تتم معمة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملون المضاف إلى المحلول المعايير .

2-7- اختيار الكاشف الملون :



بصفة عامة ، يكون كاشف ملون مناسباً لمعايرة حمضية - قاعدية إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة pH_E نقطة التكافؤ .

8- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة حمض-قاعدة : (خاص بـ ع.ف/ع.ر)

نضع في كأس حجما $V_A = 20 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه

$C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ثم نضيف إليه حجما $V_B = 5 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد

الصوديوم تركيزه $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. نقيس فوراً pH الخليط ، فنجد $pH = 4,8$.

أ- اكتب معادلة تفاعل حمض - قاعدة الحاصل .



ب- احسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . استنتج .

الجدول الوصفي :

$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$				معادلة التفاعل	
				التقدم	حالة المجموعة
كميات المادة بالمول				0	الحالة البدئية
$n_i(A) = C_A V_A$	$n_i(B) = C_B V_B$	0	بوفرة	$x(t)$	خلال التحول
$n_i(A) - x$	$n_i(B) - x$	x	بوفرة	x_f	الحالة النهائية
$n_i(A) - x_f$	$n_i(B) - x_f$	x_f	بوفرة		

لدينا : $n_i(A) = C_A \cdot V_A = 0,01 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

و $n_i(B) = C_B \cdot V_B = 0,02 \times 5 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

بما أن المعاملات التناسبية 1 فإن المتفاعل المحد هو $HO^-_{(aq)}$ وبالتالي $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

من خلال الجدول لدينا : $n_f(HO^-) = n_i(HO^-) - x_f$ أي $n_f(HO^-) = n_i(HO^-) - x_f$

لدينا : $[HO^-]_f = 10^{pH - pK_A}$ ومنه : $n_f(HO^-) = [HO^-]_f \cdot (V_A + V_B)$ أي

$n_f(HO^-) = 10^{pH - pK_A} \cdot (V_A + V_B) = 10^{4,8 - 14} \cdot (20 + 5) \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$

إذن $x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-) = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-11} \approx 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

وبالتالي : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$

تقارب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية القيمة 1 بعد كل إضافة V من

المحلول المعايير . $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$

التحول المقرون بتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية تحول كلي وسريع .