

1- الجداء الأيوني للماء.

1-1 التحليل البروتوني الذاتي للماء

- للماء الخالص عند 25°C ، موصلية $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ (و $\text{pH}=7,0$) موصلية غير منعدمة و هذا يدل على وجود ايونات بالماء .
الماء H_2O قاعدة للمزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، و حمض للمزدوجة $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{OH}^-(\text{aq})$. معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O هو $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ و تسمى معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء و هو تحول جد محدود
- نسمي ثابتة التوازن المقرون بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء بالجداء الأيوني للماء تعبيره : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$
مثال:

درجة الحرارة	25°C	60°C	80°C
قيمة K_e	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

* يمكن كذلك تعريف مقدار آخر هو : $\text{p}K_e = -\log K_e$

1-2 المحاليل المحايدة و الحمضية و القاعدية

المحاليل القاعدية	المحاليل المحايدة	المحاليل الحمضية
$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]$
$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 < K_e$	$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e$	$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e$
$\text{pH} > \frac{K_e}{2}$	$\text{pH} = \frac{K_e}{2}$	$\text{pH} < \frac{K_e}{2}$

مثال : pH عند 25°C



2- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض قاعدة

2-1 تعريف

تكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان حمض AH في الماء كالتالي : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
* نسمي ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية نرمل لها ب K_A و نغير عنها ب : $K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$
* نعرف الثابتة $\text{p}K_A$ للمزدوجة HA/A^- بالعلاقة : $\text{p}K_A = -\log K_A$

أمثلة عند 25°C

$\text{p}K_A$	K_A	المزدوجة
4,8	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$
9,2	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$

ملحوظة: K_A لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة و بطبيعة الحمض

2-2 العلاقة بين الـ pH و ثابتة الحمضية K_A .

بالنسبة لمزدوجة A/B نكتب : $K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$. العلاقة بين pH و $\text{p}K_A$

$$-\log K_A = -\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]\right) = -\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) - \log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$$

2-3 ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة .

نعتبر التفاعل حمض-قاعدة بين المزدوجتين

$\text{K}(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq}))$ ذات ثابتة الحمضية

و $\text{K}(\text{BH}(\text{aq})/\text{B}^-(\text{aq}))$ ذات ثابتة الحمضية

معادلة التفاعل $\text{AH}(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{BH}(\text{aq})$ تعبير ثابتة التوازن : $\text{K} = \frac{[\text{BH}].[\text{A}^-]}{[\text{B}^-].[\text{AH}]}$

* تعبير ثابتة الحمضية $\text{K}_A(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})) = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$: $\text{K}_A(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq}))$

$$K_A(\text{BH}_{(\text{aq})}/\text{B}^{-}(\text{aq})) = \frac{[\text{B}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{BH}]}$$

* تعبير ثابتة الحمضية $K_A(\text{BH}_{(\text{aq})}/\text{B}^{-}(\text{aq}))$: تعبير ثابتة التوازن K بدلالة $K(\text{BH}_{(\text{aq})}/\text{B}^{-}(\text{aq}))$ و $K(\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}(\text{aq}))$

$$K = \frac{[\text{BH}][\text{A}^{-}]}{[\text{B}^{-}][\text{AH}]} = K = \frac{[\text{BH}][\text{A}^{-}]}{[\text{B}^{-}][\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]} = \frac{[\text{A}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{B}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{BH}]}$$

$$K = \frac{K_A(\text{الحمض المتفاعل})}{K_A(\text{الحمض الناتج})} \text{ أي } K = \frac{K_A(\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}(\text{aq}))}{K_A(\text{BH}_{(\text{aq})}/\text{B}^{-}(\text{aq}))}$$

3- مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي.

3-1 مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي

يتفاعل الحمض مع الماء فإن ثابتة التوازن هي ثابتة الحمضية $K = K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{A}]}$ مع $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{c}$

$$\text{نجد } K_A = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

بالنسبة لتركيز نفسها يكون حمض أقوى (τ كبيرة) كلما كانت ثابتة الحمضية K_A كبيرة أي (pK_A اصغر)

3-2 مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

يتفاعل القاعدة مع الماء فإن ثابتة التوازن $K = \frac{[\text{A}][\text{OH}^{-}]}{[\text{B}]}$ مع $\tau = \frac{[\text{OH}^{-}]}{c}$ نجد $K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$

$$K_A(\text{A/B}) = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau^2} \cdot K_e \text{ ومنه } K = \frac{K_e(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{-})}{K_A(\text{A/B})}$$

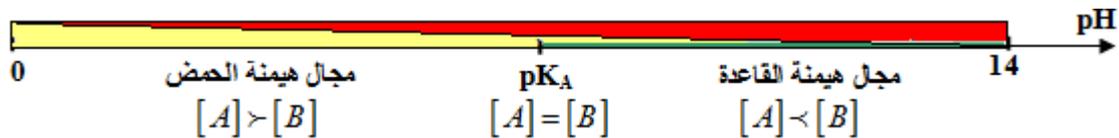
نستنتج ان بالنسبة لتركيز نفسه تكون قاعدة أقوى (τ كبيرة) ، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A صغيرة أي (pK_A اكبر)

4- مخطط الهيمنة و التوزيع:

4-1 مخطط الهيمنة

بالنسبة لمزدوجة $\text{A}_{(\text{aq})}/\text{B}_{(\text{aq})}$ في محلول مائي ، تتحقق العلاقة: $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)}$ أي $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$

- إذا كان $\text{pH} < \text{pK}_A$: أي $10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)} < 1$ و التالي $[\text{A}] > [\text{B}]$: الحمض مهيم في الوسط
- إذا كان $\text{pH} = \text{pK}_A$: أي $10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)} = 0$ و التالي: $[\text{A}] = [\text{B}]$: تساوي هيمنة الحمض و القاعدة
- إذا كان $\text{pH} > \text{pK}_A$: أي $10^{(\text{pH}-\text{pK}_A)} > 1$ و التالي $[\text{A}] < [\text{B}]$: القاعدة مهيمنة في الوسط



4-2 مخطط التوزيع

لنعتبر محلولاً مائياً ، يحتوي على الحمض A و قاعدته المرافقة B .

$$\alpha(A) = \frac{[\text{A}]}{[\text{A}] + [\text{B}]}$$

$$\alpha(B) = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}] + [\text{B}]}$$

* يمثل المخطط المقابل ، مخطط التوزيع لنوعي المزدوجة

A/B ، تطور (%) للحمض و القاعدة بدلالة pH المحلول ، عند نفس درجة الحرارة .

* عند تقاطع المنحنيين ، يكون $\alpha(A) = \alpha(B)$ و منه : $[\text{A}] = [\text{B}]$ أي أن $\text{pH} = \text{pK}_A$.

4-3 حالة الكواشف الملونة

* تعريف: الكاشف الملون حمضي-قاعدي ، مزدوجة حمضية-قاعدية، نرسم لها $\text{HInd} / \text{Ind}^{-}$ ، بحيث يكون للشكلين الحمضي HInd و القاعدي Ind^{-} لونان مختلفان في محلول مائي.

$$K_{A,\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HInd}]}$$

* مجال هيمنة لون الحمض و لون القاعدة

* إصطلاحاً نقبل ان لون القاعدة يغلب في الوسط إذا كان تركيز القاعدة Ind^{-} اكبر بعشر مرات من تركيز الحمض HInd أي $\frac{[\text{Ind}^{-}]}{[\text{HInd}]} > 10$ مع $\text{pH} = \text{pK}_{A,\text{Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^{-}]}{[\text{HInd}]}$ و بالتالي نجد $\text{pH} > \text{pK}_{A,\text{Ind}} + 1$

* إصطلاحاً نقبل ان لون الحمض يغلب في الوسط إذا كان تركيز الحمض HInd اكبر بعشر مرات من تركيز القاعدة Ind^{-} أي $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{-}]} > 10$ مع $\text{pH} = \text{pK}_{A,\text{Ind}} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{-}]}$ و بالتالي نجد $\text{pH} < \text{pK}_{A,\text{Ind}} - 1$

* منطقة انعطاف الكاشف الملون : هي المنطقة التي يغير فيها الكاشف الملون لونه من لون الصيغة القاعدية الى لون الصيغة الحمضية او العكس

$$pK_{A,Ind} - 1 < pH < pK_{A,Ind} + 1$$

في هذه الحالة يأخذ الكاشف الملون لون وسطيا بين لوني الحمض و القاعدة يسمى لويته حساسة- teinte sensible



* بعض الكواشف الملونة ومميزاتها

الكاشف الملون	لون الشكل القاعدي	منطقة الانعطاف	لون الشكل الحمضي
أزرق الميتاكروريل	أصفر	1,2 - 2,8	أحمر
الهيليانثين	أصفر	3,1 - 4,4	أحمر
أخضر البروموكريزول	أزرق	3,8 - 5,4	أصفر
أحمر الكلوروفينول	أحمر	4,8 - 6,4	أصفر

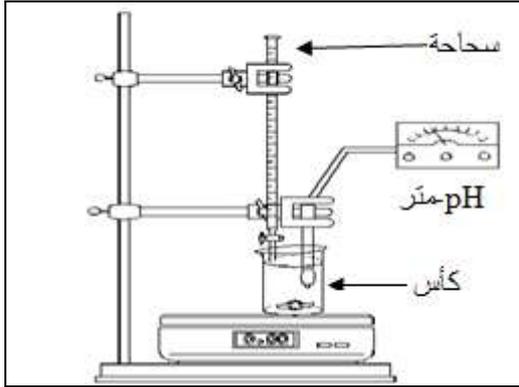
5- المعايير حمض-قاعدة

5-1- المعايير حمض-قاعدة بقياس pH .

* مبدأ المعايرة تهدف المعايرة الى تحديد تركيز محلول مجهول وذلك بانجاز تفاعل

حمض - قاعدة يسمى تفاعل المعايرة و يجب ان يكون سريعا و كليا و انتقائيا

* التركيب التجريبي



* التكافؤ الحمضي - القاعدي

عند التكافؤ يكون الخليط متناسبا و تستهلك المتفاعلات وفق المعاملات التناسبية

$$n(A) = \frac{n(B)}{b} \text{ و } a \text{ معاملات تناسبية}$$

في كل تحول حمضي قاعدي $a=b=1$

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \text{ اي } n(A) = n(B) \text{ علاقة التكافؤ الحمضي القاعدي}$$

* تحديد نقطة التكافؤ.

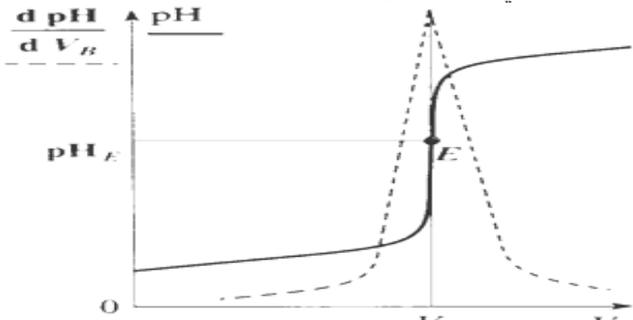
طريقة الدالة المشتقة

$$\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B) \text{ حيث تمثل } \frac{dpH}{dV_B} = g(V_B) \text{ و } pH = f(V_B) \text{ نرسم المنحنيين}$$

$$\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B) \text{ الدالة المشتقة ل } pH \text{ بدلالة الحجم } V \text{ عند نقطة التكافؤ تأخذ الدالة}$$

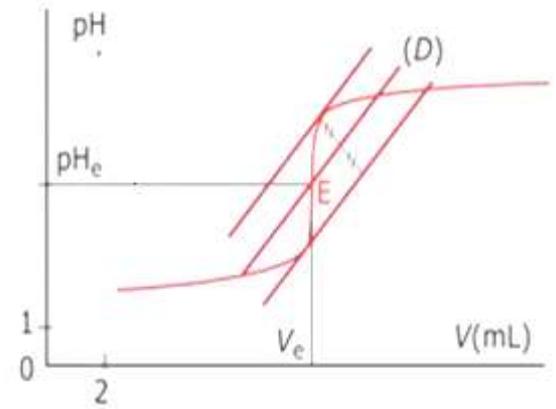
قيمة قصوى : في حالة معايرة الحمض بالقاعدة

قيمة دنيا : في حالة معايرة القاعدة بالحمض



طريقة المماسات

نخط المماسين T_1 و T_2 للمنحنى $pH = f(V_B)$ في النقطتين A و B ، ثم نخط المستقيم (D) الموازي ل T_1 و T_2 الموجود على نفس المسافة بينهما نقطة تقاطع T مع المنحنى $pH = f(V)$. تسمى E

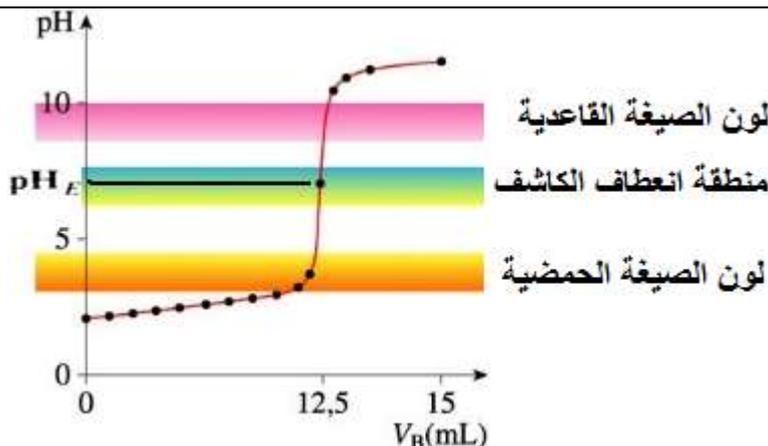


5-2- المعايرة الملوانية حمض-قاعدة

هي معايرة حمضية -قاعدية حيث نعلم معلمة التكافؤ بتغير لون الوسط وذلك باستعمال كاشف ملون مناسب

يكون الكاشف الملون صالحا لتحديد التكافؤ خلال معايرة حمضية قاعدية إذا كانت منطقة انعطافه تضم قيمة pH_E المحلول عند التكافؤ

$$pH_E \in [\text{منطقة انعطاف الكاشف الملون}]$$



6- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية القاعدية.

معايرة القاعدة بالحمض	معايرة الحمض بالقاعدة	معادلة التفاعل
$A^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq) \rightarrow AH(aq) + H_2O(l)$	$AH(aq) + HO^{-}(aq) \rightarrow A^{-}(aq) + H_2O(l)$	معايرة التفاعل
<p>قبل التكافؤ: الحمض H_3O^{+} متفاعل محدد $n(A) - x_m = 0$ أي ومن ثم $x_m = n(A) = C_A \cdot V_A$</p>	<p>قبل التكافؤ: القاعدة OH^{-} متفاعل محدد $n(B) - x_m = 0$ أي ومن ثم $x_m = n(B) = C_B \cdot V_B$</p>	تعبير x_m
$[H_3O^{+}] = \frac{n(A) - x_f}{V_A + V_B} = 10^{(-pH)}$ $x_f = C_A \cdot V_A - (V_A + V_B) \cdot 10^{(-pH)}$	$[OH^{-}] = \frac{n(B) - x_f}{V_A + V_B} = 10^{(pH - pK_e)}$ $x_f = C_B \cdot V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(pH - pK_e)}$	تعبير x_f
$\tau = \frac{C_A \cdot V_A - (V_A + V_B) \cdot 10^{(-pH)}}{C_A \cdot V_A}$	$\tau = \frac{C_B \cdot V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(pH - pK_e)}}{C_B \cdot V_B}$	تعبير τ