

## التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي .

### I - الجداء الأيوني للماء

#### 1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء .

##### نشاط 1

الماء المقطر المستعمل بمختبر الكيمياء ليس خالصا لأنه يحتوي على ثنائي أوكسيد الكربون و كذا بعض الأنواع من الأيونات . فالمختبرات المختصة هي الوحيدة التي تتوفر على المعدات الضرورية لتحضير الماء الخالص .

تقنيا يتميز الماء الخالص عند درجة الحرارة 25°C بموصلية  $\sigma_{H_2O} = 5,5.10^{-6} S.m^{-1}$  و  $pH = 7,0$  .

1

فهل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء ، أم موصل جيد ؟  $\sigma_{Cu} = 5,9.10^7 S.m^{-1}$

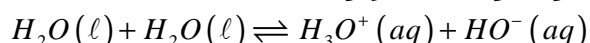
2 - الماء  $H_2O$  هو قاعدة مزدوجة  $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$  وحمض المزدوجة  $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$  .

2 - 1 أكتب معادلة التفاعل بين الحمض  $H_2O$  و القاعدة  $H_2O$

الماء نوع أمفوليتي ، حيث يلعب دور الحمض في المزدوجة  $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$  ودور القاعدة في

المزدوجة  $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$  وبالتالي يحدث داخل الماء تفاعل حمض قاعدة بين حمض المزدوجة

الأولى وقاعدة المزدوجة الثانية ، حسب المعادلة التالية :



#### يسمى التفاعل في المنحى المباشر بالتحلل البوتوني للماء

2 - 2 علل تواجد أيونات الأوكسونيوم  $H_3O^+$  وأيونات الهيدروكسيد  $HO^-$  في الماء الخالص .

توجد أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد في الماء الخالص نتيجة التحلل البروتوني الذاتي للماء

2 - 3 حدد عند 25°C بالنسبة لحجم  $V=1\ell$  من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن والتقدم

الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .

نعطي : الكتلة الحجمية للماء  $\rho_{eau} = 1g/cm^3$

نشئ جدول الوصفي للتقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$		
البدئية	0	$n_i(H_2O)$	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i(H_2O)-x$	x	x
عند التوازن	$x_{eq}$	$n_i(H_2O)-x_{eq}$	$x_{eq}$	$x_{eq}$

حسب الجدول الوصفي لدينا عند التوازن :

تقدم التفاعل عند 25°C :

$$x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V$$

$$x_{eq} = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-7} mol / \ell$$

التقدم الأقصى هو :

لنفترض أن التفاعل كلي أي أن المتفاعل المحد هو الماء :

$$n_i(H_2O) - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_i}{2}$$

$$x_{max} = \frac{m(H_2O)}{2.M(H_2O)} = \frac{\rho_{eau} \cdot V}{2M(H_2O)} = 28mol$$

نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{max}} = 3,6.10^{-9}$$

مما يبين أن التفاعل جد محدود في المنحى المباشر أي الماء الخالص يحتوي أساسا على جزيئات الماء وكمية جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد .

**التحلل الروتوني الذاتي للماء ، تفاعل جد محدود .**

2 - أعط تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند 25°C ؟  
ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي :

$$K_e = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [HO^-]_{\acute{e}q}$$

تسمى بالجداء الأيوني للماء .

**نعرف الجداء الأيوني للماء بالنسبة للمحاليل المائية بالعلاقة :**

$$K_e = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [HO^-]_{\acute{e}q}$$

**تتعلق الثابتة  $K_e$  بدرجة حرارة المحلول .**

**عند 25°C تأخذ الثابتة  $K_e = 1,0.10^{-14}$**

**نستعمل كذلك الثابتة  $pK_e = -\log K_e$**

**تتزايد قيمة الثابتة  $K_e$  بتزايد درجة الحرارة .**

**تمرين تطبيقي :**

تتوفر على محلولين A و B عند درجة الحرارة 25°C .

تركيز الأيونات  $HO^-$  في المحلول A هو :  $[HO^-]_A = 4,3.10^{-4} \text{ mol / l}$  و pH المحلول B هو  $pH = 9,2$

1 - أحسب pH المحلول A .

2 - أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد  $HO^-$  في المحلول B .

3 - المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية .

من خلال الجداء الأيوني للماء نستنتج :

يكون في محلول محايد  $[HO^-] = [H_3O^+]$  و  $pH = pK_e$

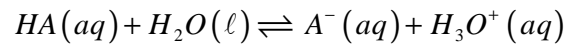
يكون في محلول حمضي :  $[HO^-] < [H_3O^+]$  و  $pH < \frac{1}{2} pK_e$

يكون محلول قاعدي :  $[HO^-] > [H_3O^+]$  و  $pH > \frac{1}{2} pK_e$

## II - ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض

### 1 - تعريف

نكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان الحمض HA في الماء على الشكل التالي :



تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل بثابتة الحمضية ويعبر عنها بالعلاقة التالية

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية إلا بدرجة الحرارة .

مثال :  $K_A(NH_4^+ / NH_3) = 8,0.10^{-11}$  عند درجة حرارة 0°C

$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 6,3.10^{-10}$  عند درجة حرارة 5°C

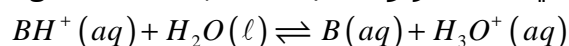
$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 3,1.10^{-9}$  عند درجة حرارة 50°C

نعرف الثابتة  $pK_A$  للمزدوجة  $AH/A^-$  بالعلاقة  $pK_A = -\log K_A$

اسم المزدوجة	$pK_A$	المزدوجة
أيون الأوكسونيوم	0	$H_3O^+ / H_2O$
أيون هيدروجينوكبريتات	1,9	$HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$
حمض الفوسفوريك	2, 1	$H_3PO_4(aq) / H_2PO_4^-(aq)$
حمض الفليوريدريك	3,5	$HF(aq) / F^-(aq)$
حمض الميثانويك	3,8	$HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$
حمض البنزويك	4,2	$C_6H_5COOH(aq) / C_6H_5COO^-(aq)$
حمض الإيثانويك	4,8	$CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$
حمض ثنائي أوكسيد الكربون	6,4	$CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$
أيون الأمونيوم	9,2	$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$
أيون هيدروجينوكربونات	10,3	$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$
الماء	14,0	$H_2O(\ell) / HO^-(aq)$

### ملحوظة :

في حالة المزدوجة  $BH^+/B$  نكتب معادلة تفاعل الحمض  $BH^+$  مع الماء على الشكل التالي :



تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة  $BH^+/B$  هو :

$$K_A = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

### 2 - العلاقة بين pH و ثابتة الحمضية $K_A$ .

بالنسبة لكل مزدوجة  $A/B$  يكن أن نكتب :

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$$

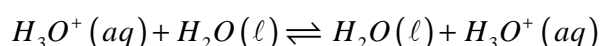
$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

### 3 - ثابتنا الحمضية بالنسبة للماء .

الماء نوع أمفوليتي يتدخل في مزدوجتين قاعدة / حمض :



ثابتة الحمضية  $K_A$  للمزدوجة  $H_3O^+ / H_2O$  هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض  $H_3O^+$  مع الماء .

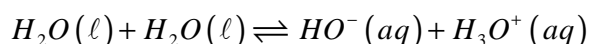


$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$$

نعبر عن الثابتة الحمضية  $K_{A1}$  بالعلاقة التالية :



ثابتة الحمضية  $K_A$  للمزدوجة  $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$  هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض  $H_2O$  مع الماء .

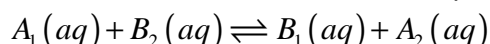


نعبر عن الثابتة الحمضية  $K_{A2}$  بالعلاقة التالية :  $pK_{A2} = pK_e$  :  $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$

$$K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \Rightarrow pK_{A2} = 14 \text{ لدينا } 25^\circ C$$

#### 4 - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة .

لنعبر التفاعل حمض - قاعدة بين الحمض  $A_1$  المنتمي للمزدوجة  $A_1/B_1$  والقاعدة  $B_2$  المنتمية للمزدوجة  $A_2/B_2$  :



نعبر عن ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل ب :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} \Rightarrow K = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2] \cdot [H_3O^+]}$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-pK_1}}{10^{-pK_2}} = 10^{(pK_2 - pK_1)}$$

### III - مقارنة سلوك الأحماض والقواعد في محلول مائي .

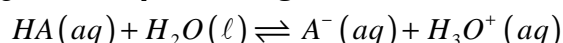
#### 1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

##### نشاط تجريبي 2

نعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$

pH = 3.4	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-5}$	محلول حمض الإيثانويك ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) $S_1$
pH = 2.9	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-4}$	محلول حمض الميثانويك ( $\text{HCOOH}$ ) $S_2$

1 - أكتب معادلة التفاعل الذي عند إذابة الحمض HA في الماء .



2 - أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز C للمذاب المأخوذ .

الحالة	التقدم	$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
الحالة البدئية	0	CV	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	CV-x	وفير	x	x
حالة التوازن	$x_{\text{éq}}$	CV- $x_{\text{éq}}$	وفير	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

عند التوازن نكتب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

3 - أتمم الجدول التالي :

الحمض	حمض الإيثانويك	حمض الميثانويك
pH	3,4	2,9
$\tau$	4%	12,6%
$K_A$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$pK_A$	4,75	3,74

4 - كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها التركيز نفسه ؟  
كلما كان pH

5 - ما تأثير قيمة الثابتة الحمضية  $K_A$  على نسبة التقدم النهائي ؟

من خلال الجدول يتبين أن نسبة التقدم النهائي تكون مرتفعة كلما كانت ثابتة الحمضية أكبر بالنسبة لمحاليل حمضية لها التركيز نفسه .

**خلاصة :**

**يكون حمض  $A_1$  أقوى من حمض  $A_2$  ، إذا كانت ، بالنسبة للتركيز نفس ، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر ( $\tau_1 > \tau_2$ )**

6 - أكتب تعبير  $K_A$  بدلالة  $\tau$  نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول حمضي . من خلال الجدول الوصفي نستنتج أن :

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = [A^-]_{\acute{e}q} = \frac{x_{\acute{e}q}}{V}$$

$$[AH]_{\acute{e}q} = C - \frac{x_{\acute{e}q}}{V}$$

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{C} \Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \tau \cdot C$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{C - [H_3O^+]_{\acute{e}q}} \Rightarrow K_A = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C - \tau \cdot C} \Rightarrow K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

$K_A$  دالة تصاعدية ل  $\tau$  وبالتالي فإذا كانت :  $\tau_1 > \tau_2$  فإن  $K_{A1} > K_{A2}$  وبالتالي  $pK_{A1} < pK_{A2}$

**خلاصة :**

بالنسبة لأحماض في محاليل مائية لها نفس التركيز ، يكون حمض أقوى ، إذا :  
- كان pH المحلول ضعيفا .

- كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  للمزدوجة المتدخلة كبيرة ، أي أن الثابتة  $pK_A$  صغيرة .

## 2 - مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

### نشاط تجريبي 3

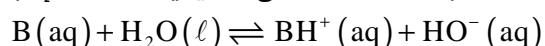
نعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  لهما نفس التركيز  $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ، عند  $25^\circ\text{C}$  .

$S_1$  : محلول الأمونياك  $K_{A1}=6,3 \cdot 10^{-10}$

$S_2$  : محلول مثيل أمين  $K_{A2}=2 \cdot 10^{-11}$

نقيس pH هذين المحلولين عند  $25^\circ\text{C}$  ، فنجد تباعا  $pH_1=10,6$  و  $pH_2=11,4$  .

1 - أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند إذابة القاعدة B في الماء .



2 - أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز للمذاب C المأخوذ .

$$\tau = \frac{n(HO^-)_{\acute{e}q}}{n_i(B)} = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

3 - كيف تتغير نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بدلالة pH محاليل قاعدية لها نفس التركيز ؟

يتبين من التعبير ل  $\tau$  بدلالة pH أنه كلما كان pH أكبر ، كانت  $\tau$  أكبر بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز .

القاعدة	الأمونياك	مثيل أمين
pH	10,6	11,4
$\tau$	4%	25%
$K_A$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$pK_A$	9,2	10,7

4 - حدد في هذه الحالة كيف تتغير  $\tau$  بدلالة  $K_A$  .

تبين النتائج أنه كلما كانت  $\tau$  أكبر تكون  $K_A$  أصغر وال  $pK_A$  أكبر

الحالة	التقدم	$B(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons BH^+(aq) + HO^-(aq)$			
الحالة البدئية	0	$n_i(B)$	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	$n_i(B)-x$	وفير	x	x
حالة التوازن	$X_{\acute{e}q}$	$n_i(B)-X_{\acute{e}q}$	وفير	$X_{\acute{e}q}$	$X_{\acute{e}q}$

لدينا ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل هي :

$$K = \frac{[BH^+]_{\acute{e}q} [HO^-]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[B]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{\acute{e}q} [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[B]_{\acute{e}q}} \times [HO^-]_{\acute{e}q} \times [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{1}{K_A} \cdot K_e$$

$$K = \frac{K_e}{K_A}$$

يمكن التعبير عن ثابتة التوازن K بدلالة نسبة التقدم النهائي كالتالي :

$$x_{max} = C \cdot V \quad \text{لدينا } [B]_i = C \quad \text{و } \tau = \frac{X_{\acute{e}q}}{x_{max}} \quad \text{حيث أن } C \cdot V = x_{max}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{\acute{e}q} [HO^-]_{\acute{e}q}}{[B]_{\acute{e}q}} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{C\tau^2}{1-\tau} \Rightarrow K_A = \frac{1-\tau}{C\tau^2} \cdot K_e$$

أي أن ثابتة التوازن دالة تصاعدية ل  $\tau$

وأن دالة  $K_A$  تنازلية ل  $\tau$

خلاصة :

بالنسبة للنفس التركيز ، تكون قاعدة أقوى ( $\tau$  كبيرة) ، إذا :

\_ كان pH المحلول كبيرا .

\_ كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  للمزدوجة المتدخلة صغيرة أي الثابتة  $pK_A$  كبيرة .

#### IV مخططات الهيمنة والتوزيع .

##### 1 - مخططات الهيمنة

بالنسبة لمزدوجة حمض - قاعدة A(aq)/B(aq) في محلول مائي تتحقق العلاقة التالية :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

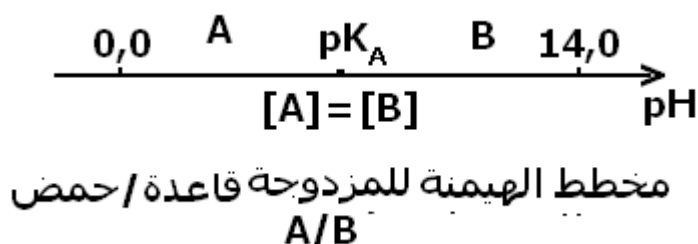
نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

إذا كان  $pH = pK_A$  أي أن  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$  يكون

$[A] = [B]$  يكون للحمض وقاعدته المرافقة لهما

نفس التركيز . ولا يهيمن أي من النوعين .

إذا كان  $pH > pK_A$  أي أن  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$  ، يكون



.  $[A] < [B]$  تهيمن القاعدة B .

إذا كان  $pH < pK_A$  أي أن  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$  ، يكون  $[A] > [B]$  يهيمن الحمض A

تمرين تطبيقي : حدد مجال pH الذي يهيمن فيه حمض وقاعدة المزدوجة  $NH_4^+/NH_3$  نعطي  $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  .

## 2 - مخططات التوزيع .

لنعتبر محلولاً مائياً ، يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .

نسمي نسبة الحمض في محلول المقدار  $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A]+[B]}$  وكذلك نسبة القاعدة في المحلول

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

يمثل مخطط التوزيع في الشكل جانبه لنوعي المزدوجة  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  تطور النسبتين المئويتين للحمض والقاعدة بدلالة pH المحلول ، عند نفس درجة الحرارة . عند تقاطع المنحنيين يكون  $\alpha(B) = \alpha(A)$  إذن  $[A] = [B]$  أي ان  $pH = pK_A$  .

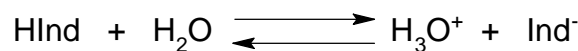
## 3 - الكواشف الملونة

### 1 - تعريف

الكاشف الملون حمض عضوي ضعيف أو قاعدة ضعيفة إذا وجد في محلول مائي فإن لوني الحمض وقاعدته المرافقة مختلفين .

### ب - تأين الكاشف الملون في الماء

نرمز للصيغة العامة للكاشف الملون ب Hind المعادلة الحصيلة لتأين



الكاشف الملون في الماء Hind الصيغة الحمضية للكاشف الملون  $Ind^-$  الصيغة القاعدية للكاشف الملون

$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} : \text{يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية } K_A$$

والتي يمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$pH = pK_{Ai} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

حيث يمكن تمييز ثلاث حالات :

**- الحالة الأولى :**  $[Ind^-]_e \gg [HInd]_e$

الصيغة القاعدية للكاشف هي التي تسيطر، ففي هذه الحالة  $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$

$$pH \geq pK_{Ai} + 1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{Ai} \geq 1 \quad \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 1$$

**الحالة الثانية :**  $[Ind^-]_e \ll [HInd]_e$

الصيغة الحمضية للكاشف هي التي تسيطر ففي هذه الحالة عندنا :

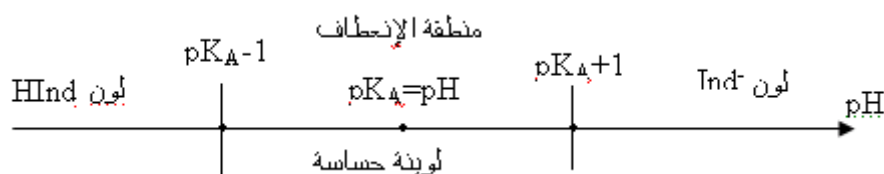
$$\log \left[ \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right] \leq -1 \text{ أي أن } \left[ \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \right] \leq 10$$

$$pH \leq pK_{Ai} - 1 \quad \text{إذن} \quad pH - pK_{Ai} \leq -1$$

$$[Ind^-] = [HInd] \quad \text{الحالة الثالثة} :$$

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني  $Ind^-$  و  $HInd$  الذي يؤدي إلى منطقة الانعطاف . وتسمى اللبونة المحصل عليها **لبونة حساسة** . وفي هذه الحالة تكون  $K_A = [H_3O^+]$  و  $pK_A = pH$

ومنطقة  $pH$  المحصورة بين  $pK_{Ai} - 1$  و  $pK_{Ai} + 1$  تسمى بمنطقة الانعطاف



## ٧ - المعايرة حمض - قاعدة

### 1 - تعريف

معايرة محلول حمض ( أو قاعدة ) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل ( أو القاعدة المستعملة ) في هذا المحلول ، وذلك بإنجاز تفاعل حمض - قاعدة يسمى بتفاعل المعايرة . شروط تفاعل المعايرة :

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

- كلياً : يستهلك فيه المتفاعل المحد كلياً .

- سريعاً : ينتهي لحظياً أو بعد مدة قصيرة .

- انتقائياً : لا يتفاعل النوع المعيار المختار إلا مع النوع المعيار .

### 2 - طريقة المعايرة

المعايرة الملوانية وهي تعتمد على تغير لون الخليط خلال التفاعل .

المعايرة بقياس الموصلية : وهي تعتمد على تتبع تطور موصلية الخليط خلال التفاعل .

المعايرة بقياس  $pH$  وهي تعتمد على تتبع تطور  $pH$  الخليط خلال التفاعل .

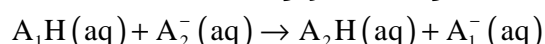
### 3 - التكافؤ

يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض - قاعدة ، عند اختفاء المتفاعلين ( المعيار والمعاير ) حسب النسب

الستوكيومترية أي نسب توافق المعاملات التناسبية الموافقة لمعدلة تفاعل المعايرة

مثلاً أثناء معايرة محلول مائي لحمض  $A_1H$  بمحلول مائي لقاعدة  $A_2^-$  يحدث تفاعل بين حمض المزدوجة

$A_1H/A_1^-$  وقاعدة المزدوجة  $A_2H/A_2^-$  حسب المعادلة التالية :



عند التكافؤ لدينا :  $n(A_1H) = n(A_2^-)$

**ملحوظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل :**

**- قبل التكافؤ ، يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .**

**- بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .**

### 4 - معلمة التكافؤ

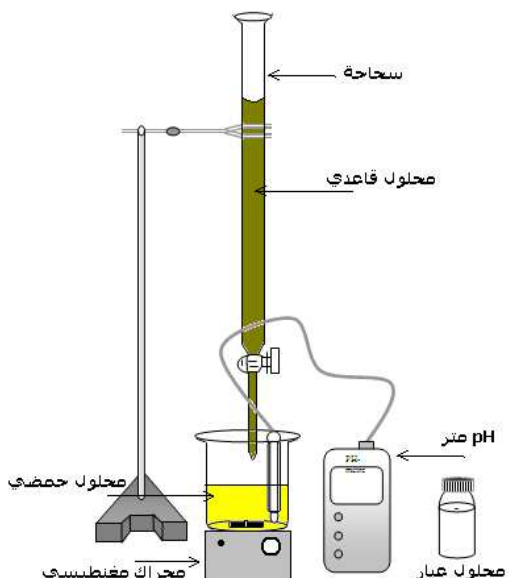
نمعلم التكافؤ بالتغيير المفاجئ للمميزة الفيزيائية المتغيرة خلال التفاعل ( لون المحلول ،  $pH$  ، الموصلية ) .

عند التكافؤ ، تكون كميتا المتفاعلين ( المعيار والمعاير ) شبه منعدمة ، ويسمى حجم المحلول المعيار المضاف ، حجم التكافؤ ونرمز له ب  $V_E$  .



## VI – المعايرة بقياس pH

### 1 – طريقة العمل .



لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH تتبع الخطوات التالية :  
 – نعين بواسطة ماصة حجما معيناً  $V_A$  من المحلول المعيار ذي تركيز مجهول مثلا ونصبه في كأس .  
 – نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر ونغمر فيه مجس جهاز pH – متر بعد ضبطه بواسطة محاليل عيارية، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا .  
 – نملأ السحاحة المدرجة بالمحلول المعيار ذي تركيز معروف .  
 – نصب تدريجيا بواسطة السحاحة ، محلول المعيار ونقيس pH الخليط عند كل إضافة .  
 – ندون في جدول ، الحجم المضاف  $V_B$  من المحلول المعيار و pH الخليط عند كل إضافة ، ثم نخط المنحنى  $pH=f(V_B)$  .

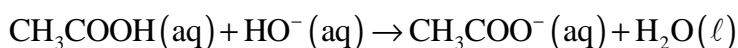
### 2 – معايرة حمض بقاعدة

النشاط التجريبي 4: معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

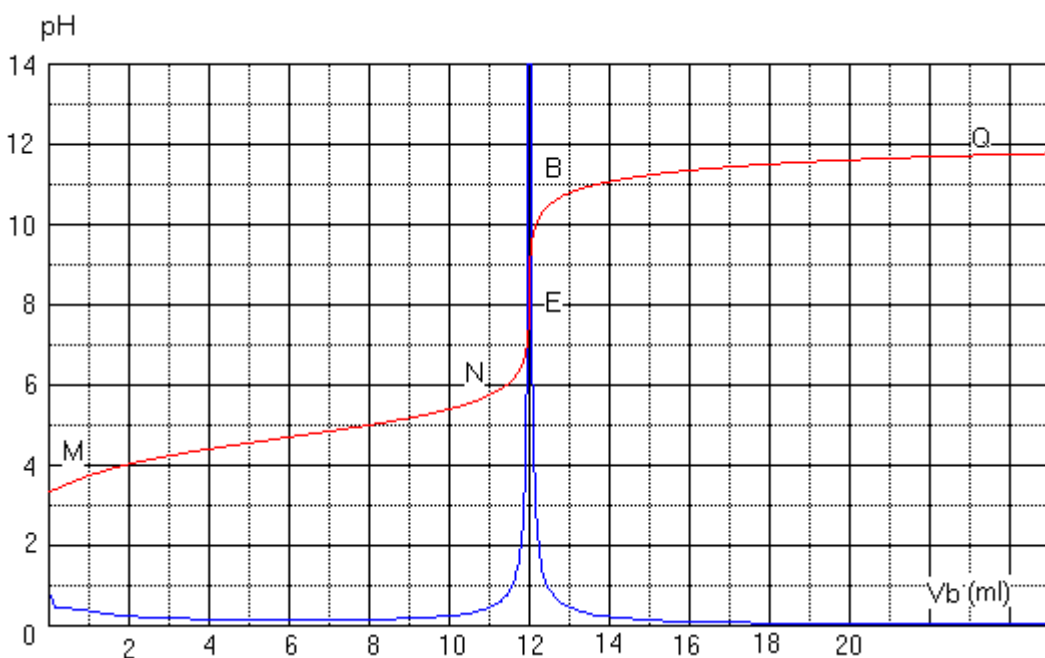
تجربة : في كأس يحتوي على  $V_a=20ml$  من محلول حمض الإيثانويك تركيزه  $C_a=10^{-2}mol/l$  ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه  $C_b=10^{-2}$  ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_b(ml)$	0	2	4	6	8	12	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	21.5	22	24	26	28
pH	3.4	3.8	4.2	4.4	4.6	5	5.4	5.75	5.9	6.1	6.4	8.6	10.4	10.7	10.9	11	11.3	11.5	11.6

### أ – معادلة تفاعل المعايرة :

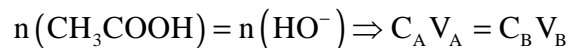


ب – منحنى تغير pH :  $pH = f(V_b)$



- المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :
- \* الجزء MN :  $0 < V_B < 11 \text{ ml}$  يتغير pH قليلا لأن  $\text{HO}^-$  تختفي كليا .  $\text{HO}^-$  هو المتفاعل المحد .
  - \* الجزء NB :  $11 \text{ ml} < V_B < 13 \text{ ml}$  يتغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد . توجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .
  - \* الجزء BQ :  $V_B > 13 \text{ ml}$  يتغير pH قليلا وينتهي إلى قيمة حدية أصبحت  $\text{HO}^-$  ولم يعد تحول كيميائي وصار المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .

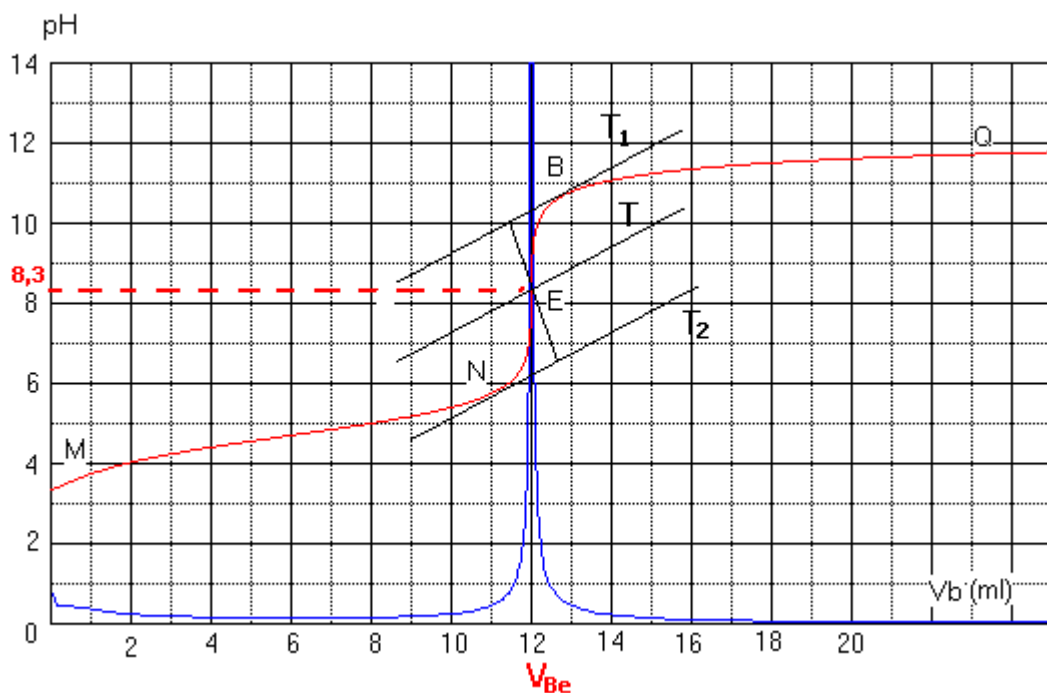
المعايرة عند التكافؤ نحصل على :



### ج – كيفية تحديد نقطة التكافؤ .

\* طريقة المماسات :

يمكن تحديد نقطة التكافؤ E للمعايرة الحمضية القاعدية بطريقة هندسية تعتمد خط مماسين  $T_1$  و  $T_2$  للمنحنى  $\text{pH} = f(V_B)$  متوازيين من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ ، ثم خط المستقيم T الموازي للمماسين ويوجد على نفس المسافة بينهما .



\* طريقة الاشتقاق .

لتحديد نقطة التكافؤ يمكن كذلك استعمال جدول ، خط المنحنى  $g(V_b) = \frac{dpH}{dV_b}$  مشتقة الدالة

$\text{pH} = f(V_b)$  بالنسبة للحجم المضاف  $V_b$  .

عند الأفصول  $V_{bE}$  ، حجم المحلول المعيار عند التكافؤ ، تكون قيمة المشتقة  $g(V_b) = \frac{dpH}{dV_b}$

مطرفا ( قيمة قصوى أو دنيا )

نلاحظ في الشكل أعلاه أن  $g(V_b) = \frac{dpH}{dV_b}$  يأخذ قيمة قصوى عند الأفصول  $V_E = V_{bE} = 12 \text{ ml}$  ، و  $\text{pH}$

الخليط عند التكافؤ يساوي 8,3 .

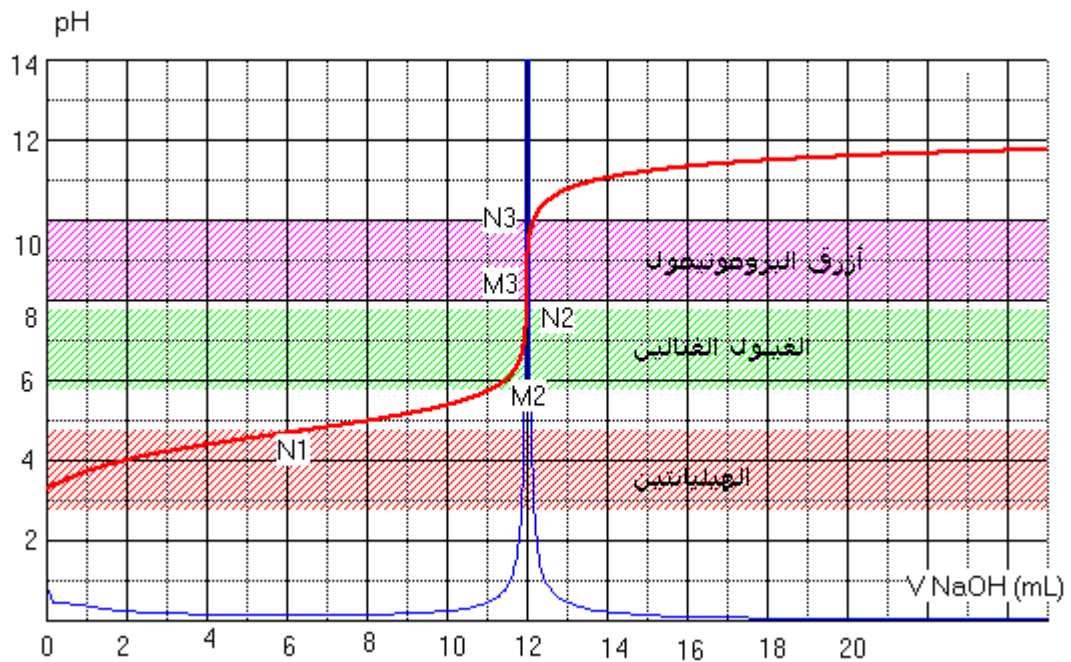
## V \_ المعايير الملوانية

### 1 \_ مبدأ المعايرة الملوانية .

يمكن تحديد حجم التكافؤ  $V_E$  لمعايرة حمضية \_ قاعدية باستعمال كاشف ملون مناسب للمعايرة .  
أثناء المعايرة الملوانية تتم معلمة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملون المضاف إلى المحلول المعايّر .

### 2 \_ اختيار الكاشف الملون لمعايرة حمضية \_ قاعدية .

لتحديد الكاشف الملون المناسب يجب تمثيل من  
يمثل  $V$  حجم المحلول المعايّر المضاف .  
مثال : خلال معايرة حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم



نلاحظ من خلال المنحنى :

- \_ أ، الهيليانتين ينتهي من الانعطاف عند  $N_1$
- \_ أزرق البروموثيمول يبدأ في الانعطاف عند النقطة  $M_2$  وينتهي من لانعطاف عند النقطة  $N_2$  .
- \_ الفيول الفتالين يبدأ في الانعطاف عند النقطة  $M_3$  وينتهي عند النقطة  $N_3$  وأن منطقة انعطافه (8,2-10,0) تضم نقطة التكافؤ  $pH_E=8,3$  أي يمكن استعمال هذا الكاشف الملون للمعايرة .

خلاصة :

يكون كاشف ملون مناسباً لمعايرة حمضية \_ قاعدية ، إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة نقطة التكافؤ .



## IV \_ تتبع معايرة حمض \_ قاعدة بقياس الموصلية .

لتتبع معايرة حمض \_ قاعدة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان  $\sigma = f(V)$  الذي يمثل تطور الموصلية  $\sigma$  بدلالة الحجم  $V$  للمحلول المضاف .

يوافق التكافؤ تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحنى .

## VII \_ نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية \_ القاعدية .

نعتبر تفاعل المعايرة الحمضية \_ القاعدية لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا ( التجربة السابقة )



الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
البداية	0	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	وفير
خلال التفاعل	$x_f$	$C_A V_A - x_f$	$C_B V_B - x_f$	$x_f$	وفير

لتكن  $V_B < V_{BE}$  حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف وبالتالي فالتقدم في هذه الحالة المتفاعل المحد هو المتفاعل المعيار ، أي أيونات الهيدروكسيد -  
 الأقصى في هذه الحالة هو :  $x_{max} = C_B V_B$

\* يمكن قياس pH الخليط التفاعلي من تحديد التركيز  $[\text{HO}^-]$  واستنتاج كمية مادة  $(\text{HO}^-)$  :  $n_f$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ و } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \text{ و حسب الجدول الوصفي :}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{C_B V_B - x_f}{V_A + V_B} \Rightarrow x_f = C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)}$$

وبالتالي فإن نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau = \frac{C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)}}{C_B V_B}$$

عند حساب نسبة التقدم لتفاعل المعايرة بالنسبة لحجوم  $V_B$  مختلفة وأصغر من  $V_{Be}$  نحصل على  $\tau \approx 1$   
 أي أن التحول لمقرون بتفاعل المعايرة - الحمضية القاعدية تحول كلي .