



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

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  $H_2O(l) + H^+(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq)$   
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 .

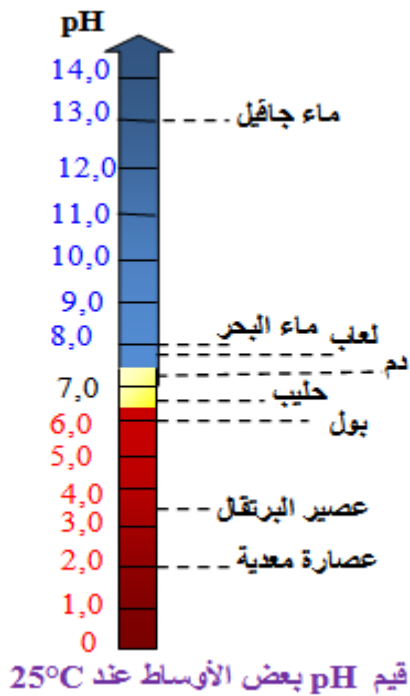
إن الموصلية الضعيفة للماء الخالص ناتجة عن تفاعل جد محدود لجزيئات الماء مع بعضها حسب المعادلة التالية :  $2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$  يسمى هذا التفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء .

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 .



☞ 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

$$K_A = \frac{[A^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]} \text{ عنها بـ :}$$

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 $K_A$ :

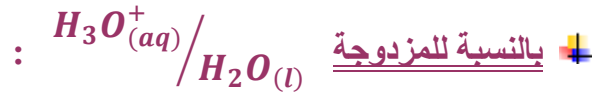
يمكن أن نكتب بالنسبة لكل مزدوجة قاعدة / حمض أي  $A/B$

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B] \cdot [H_3O^+_{(aq)}]}{[A]}$$

$$pK_A = -\log [H_3O^+_{(aq)}] - \log \frac{[B]}{[A]} \text{ إذن}$$

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

### 3-2- ثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء :

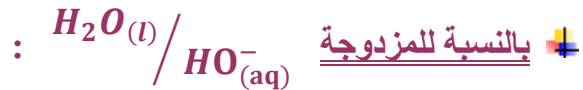


معادلة تفاعل الحمض  $H_3O^+_{(aq)}$  مع الماء هي



$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{[H_3O^+_{(aq)}]} = 1 \text{ ثابتة الحمضية هي :}$$

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



معادلة تفاعل الحمض  $H_2O_{(l)}$  مع الماء هي  $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ثابتة الحمضية هي :  $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$  عند  $25^\circ C$  لدينا  $K_{A2} = 10^{-14}$

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

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

يعبر عن التفاعل بين المزدوجتين  $A_1/B_1$  و  $A_2/B_2$  بالمعادلة :  $A_1_{(aq)} + B_2_{(aq)} \rightleftharpoons B_1_{(aq)} + A_2_{(aq)}$

$$K = \frac{[B_1_{(aq)}] \cdot [A_2_{(aq)}]}{[A_1_{(aq)}] \cdot [B_2_{(aq)}]} = \frac{[B_1_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{[A_1_{(aq)}]} \cdot \frac{[A_2_{(aq)}]}{[B_2_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]} \text{ يعبر عن ثابتة التوازن لهذا التفاعل بـ :}$$

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

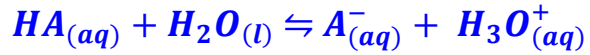
### 3- قوة حمض و قوة قاعدة :

#### 3-1- 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  $25^\circ\text{C}$  .

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  $\tau$  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  $\tau$  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
$\tau$	4%	8%

د- كيف تتغير  $\tau$  بدلالة الـ  $pH$  ؟

بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كان  $pH$  المحلول أصغر ، كانت  $\tau$  أكبر .

هـ- ما تأثير  $K_A$  على  $\tau$  ؟

$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$				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

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

$$\text{إذن} \quad K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA_{(aq)}]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$$

إذن بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كانت  $K_A$  أكبر ، كانت  $\tau$  أكبر .

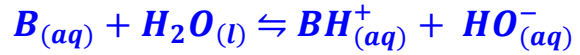
بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات تركيز نفسه، كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  لمزدوجة هذا الحمض أكبر أي ثابتة  $pK_A$  أصغر، كان  $pH$  المحلول أقل ونسبة التقدم النهائي  $\tau$  أكبر أي تفكك الحمض أكثر أي أن الحمض أقوى. إذا كان  $\tau_1 > \tau_2$  فإن  $A_1$  حمض أقوى من الحمض  $A_2$  .

#### 3-2- 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  $25^\circ\text{C}$  .

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  $\tau$  لهذا التفاعل بدلالة  $pH$  و  $C$  .

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

ج- احسب  $\tau$  و  $pK_A$  بالنسبة للمحلولين  $S_1$  و  $S_2$  .

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

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

د- كيف تتغير  $\tau$  بدلالة الـ  $pH$  ؟

بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كان  $pH$  المحلول أكبر ، كانت  $\tau$  أكبر .

هـ- ما تأثير  $K_A$  على  $\tau$  ؟

$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$				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

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

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

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

$$\text{إذن } K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau^2} K_e \text{ حيث } K_A \text{ دالة تناقصية لـ } \tau .$$

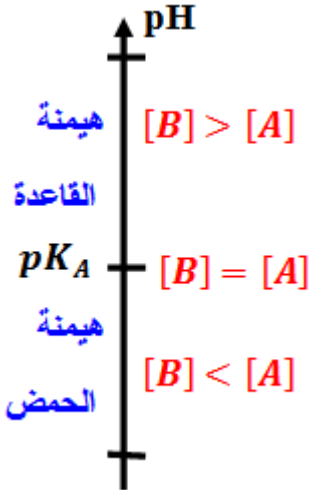
إذن بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كانت  $K_A$  أصغر ، كانت  $\tau$  أكبر .

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 ونسبة التقدم النهائي  $\tau$  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.

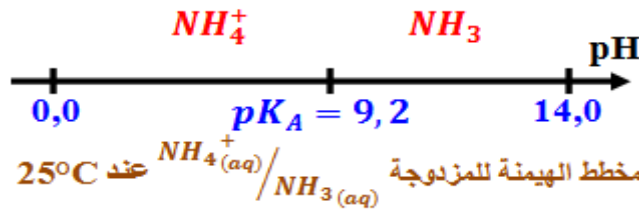
■ إذا كان  $pH = pK_A$  أي  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$  إذن  $\frac{[B]}{[A]} = 1$

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 المؤبقتين للشكلين الحمضي والقاعدي بدلالة

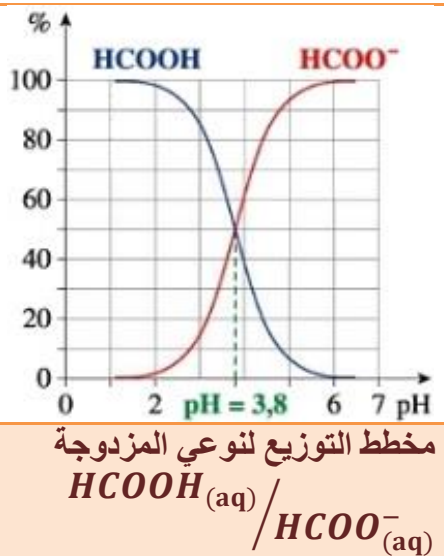
$$pH, \text{ حيث: } \alpha(A) = \%A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \times 100$$

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

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

$$[B] = [A] \text{ إذن } pH = pK_A$$

#### 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.



قاعدي اللوينة حمضي الحساسية

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  $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$

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

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

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

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

وبالتالي  $pH > pK_A + 1$  إذن  $[H_3O^+] - \log\left(\frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}\right) < -1$

👁 بالنسبة للمجال  $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$  ، المسمى منطقة الانعطف ، يكون



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

### 5- المعايرة حمض - قاعدة :

#### 1-5- 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 .

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 .

#### 2-5- التكافؤ :

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

بصفة عامة :

$\alpha A_1 + \beta B_2 \rightleftharpoons \gamma B_1 + \delta A_2$				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

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



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** .

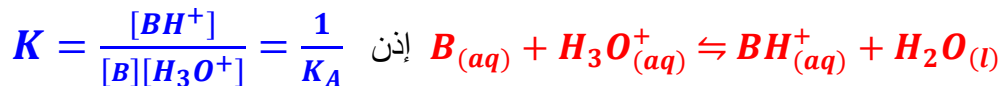
### 4-5 معايرة قاعدة في محلول مائي :

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 تدريجياً ، بواسطة سحاحة حجماً  $V_B$  من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

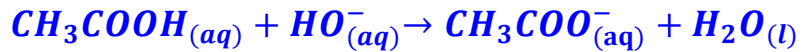
$$C_B = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$$

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

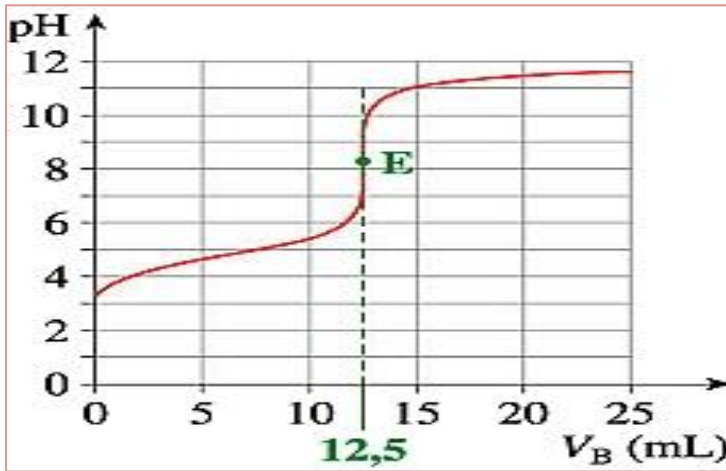
12,4	12,2	12,0	11,0	10,0	9,0	8,0	6,0	4,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
8,3	6,5	6,2	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,3	$pH$

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 مبيانياً .

د- حلل المنحنى  $pH = f(V_B)$  .

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

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

يختفي كلياً فور صبه في المحلول الحمضي أي متفاعل محدد .

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

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

( الحمض  $CH_3COOH_{(aq)}$  ) اختفى كلياً ، 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 تقريباً 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 ، حجماً  $V_B = 20,0 \text{ mL}$  من محلول الأمونياك تركيزه  $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

نضيف إليه تدريجياً ، بواسطة سحاحة حجماً  $V_A$  من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه

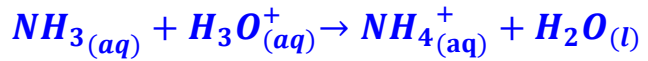
$$C_A = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

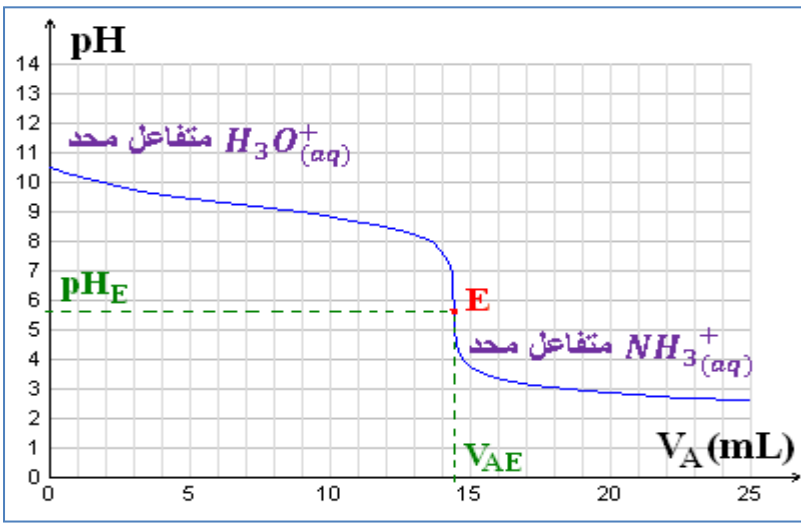
15,0	14,5	14,0	13,0	11,0	9,0	7,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
3,6	4,4	7,3	8,2	8,7	9,0	9,2	9,5	9,8	10,0	10,3	10,6	$pH$

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  $E$  مبيانياً .

مبيانياً 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  $pH$  قليلاً ، لأن المتفاعل المعايير (الحمض  $H_3O^+(aq)$ )

يختفي كلياً فور صبه في المحلول القاعدي أي متفاعل محدد .

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

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

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

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

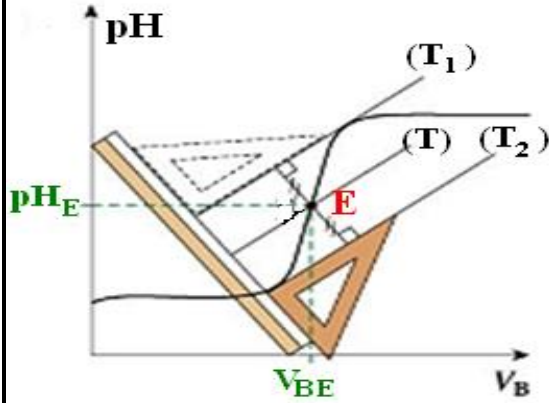
عند التكافؤ ، لدينا  $n_i(NH_3) = n_E(H_3O^+)$  أي  $C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$

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 تقريباً مع القيمة المبيانية .

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

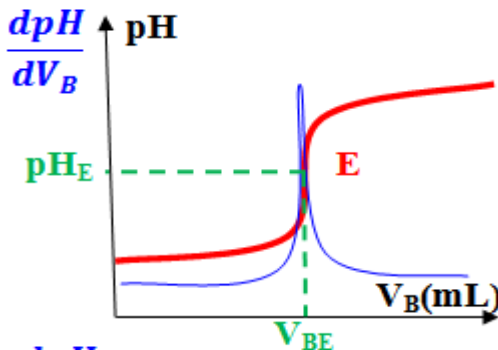
#### 4-6- تحديد حجم التكافؤ :

##### 1-4-6- طريقة المماسين :

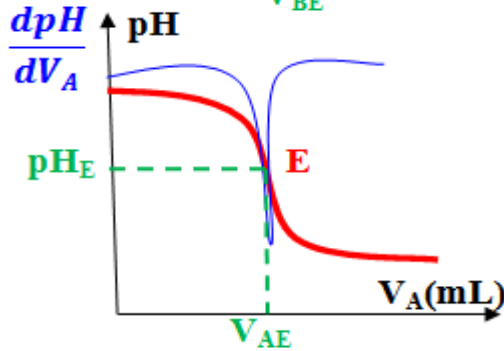


نرسم مستقيمين  $(T_1)$  و  $(T_2)$  متوازيين و مماسين للمنحنى  $pH = f(V)$  من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ  $E$  ، ثم نرسم المستقيم  $(T)$  الموازي للمستقيمين  $(T_1)$  و  $(T_2)$  و المار من منتصف القطعة الفاصلة بين  $(T_1)$  و  $(T_2)$  .  
نقطة التكافؤ  $E$  هي نقطة تقاطع المستقيم  $(T)$  مع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

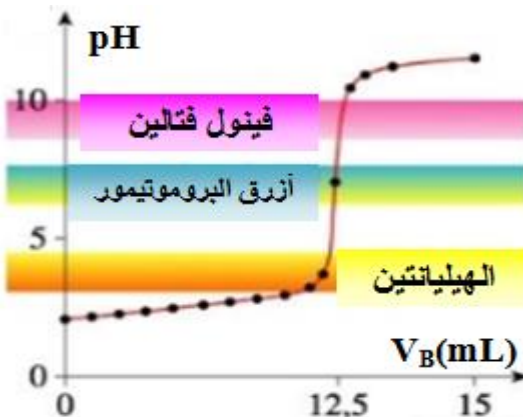
#### 7- المعايرة الملوانية :

##### 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 .

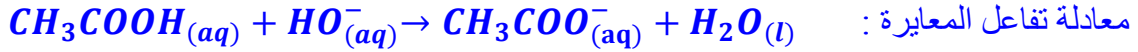
**8- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة حمض-قاعدة : ( خاص بـ ع.ف/ع.ر )**

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  $\tau$  لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية القيمة 1 بعد كل إضافة  $V$  من

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

التحول المقرون بتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية تحول كلي وسريع .