

## 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 ؟

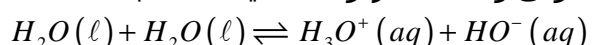
2 - الماء  $H_2O$  هو قاعدة مزدوجة  $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$  وحمض مزدوجة  $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$  .

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  $\rho_{eau} = 1g/cm^3$

ننشئ 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 :  $[HO^-]_A = 4,3.10^{-4} mol / \ell$  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  $pH = pK_e$

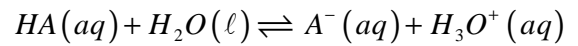
يكون في محلول حمضي :  $[HO^-] < [H_3O^+]$  و  $pH < \frac{1}{2} pK_e$

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

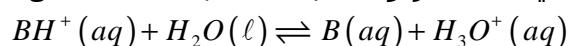
$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 3,1.10^{-9}$  عند درجة حرارة 50°C

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 :

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

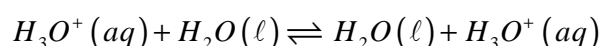
$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

### 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 .

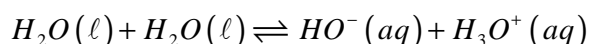


$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$$

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 .

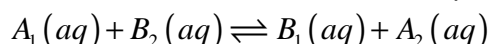


نعبر عن الثابتة الحمضية  $K_{A2}$  بالعلاقة التالية :  $pK_{A2} = pK_e$   $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e \Rightarrow pK_{A2} = pK_e$

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

#### 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 .

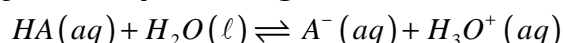
#### 1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

##### نشاط تجريبي 2

نعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$

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

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

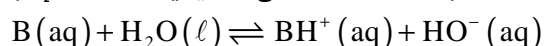
نعتبر محلولين  $S_1$  و  $S_2$  لهما نفس التركيز  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ، عند  $25^\circ\text{C}$  .

$S_1$  : 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   | $x_{\text{éq}}$ | $n_i(B)-x_{\text{éq}}$                                      | وفير | $x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ |

لدينا ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل هي :

$$K = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

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

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

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

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

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

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

أي أن ثابتة التوازن دالة تصاعدياً لـ  $\tau$

وأن  $K_A$  دالة تنازلياً لـ  $\tau$

**خلاصة :**

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

– كان pH المحلول كبيراً .

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

#### IV مخططات الهيمنة والتوزيع .

##### 1 – مخططات الهيمنة

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

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

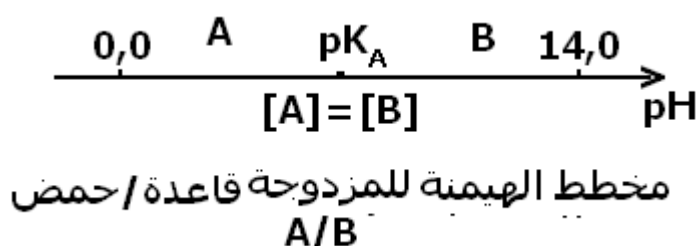
نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

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 .

نسعى 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  $pH = pK_A$

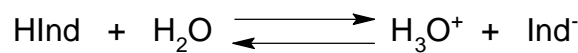
## 3 - الكواشف الملونة

### 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  $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$

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

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

الصيغة الحمضية للكاشف هي التي تسيطر ففي هذه الحالة عندنا :

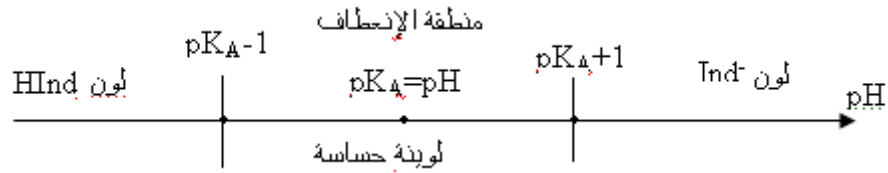
$$\log \left[ \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right] \leq -1 \quad \text{أي أن} \quad \left[ \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \right] \leq 10$$

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

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

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني  $Ind^-$  و  $HInd$  الذي يؤدي إلى منطقة الانعطاف . وتسمى اللونية المحصل عليها **بلونية 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 المحدد 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 .

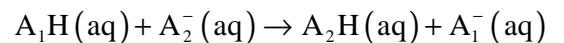
### 3 - التكافؤ

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 المحدد للتفاعل :**

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

**- بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلاً محدداً 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 المغنطيسي 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  $pH=f(V_B)$  .

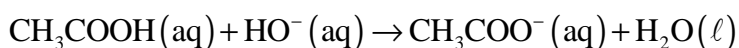
### 2 - معايرة حمض بقاعدة

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

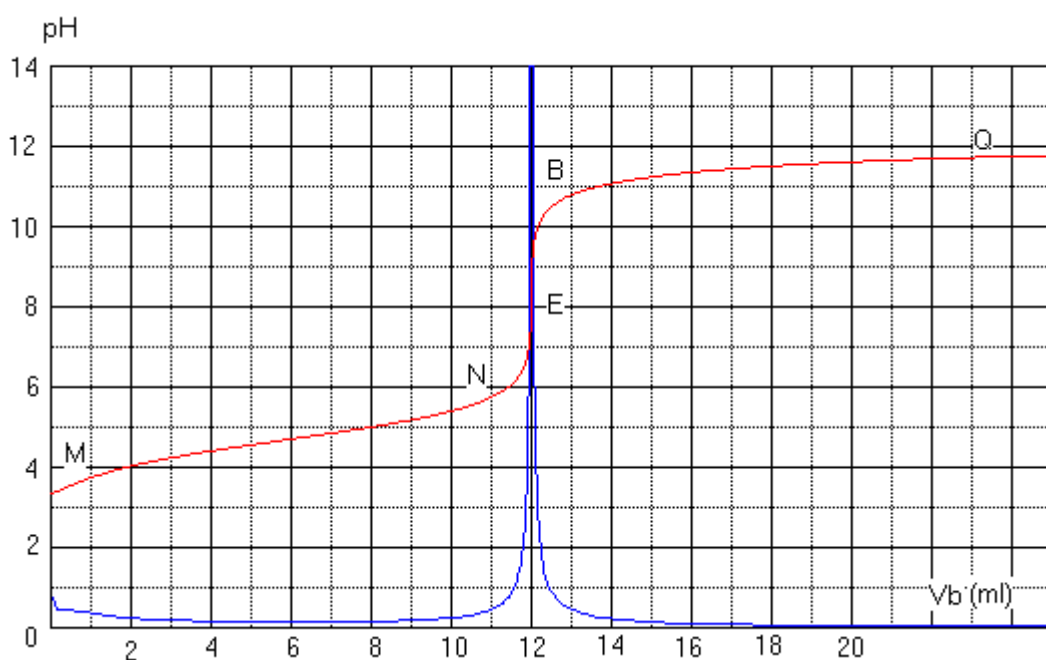
تجربة : في كأس يحتوي على  $V_a=20\text{ml}$  من محلول حمض الإيثانويك تركيزه  $C_a=10^{-2}\text{mol/l}$  ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه  $C_b=10^{-2}$  ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

| $V_b(\text{ml})$ | 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 :



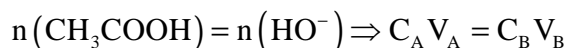
ب - منحنى تغير pH :  $pH = f(V_b)$



– 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 .

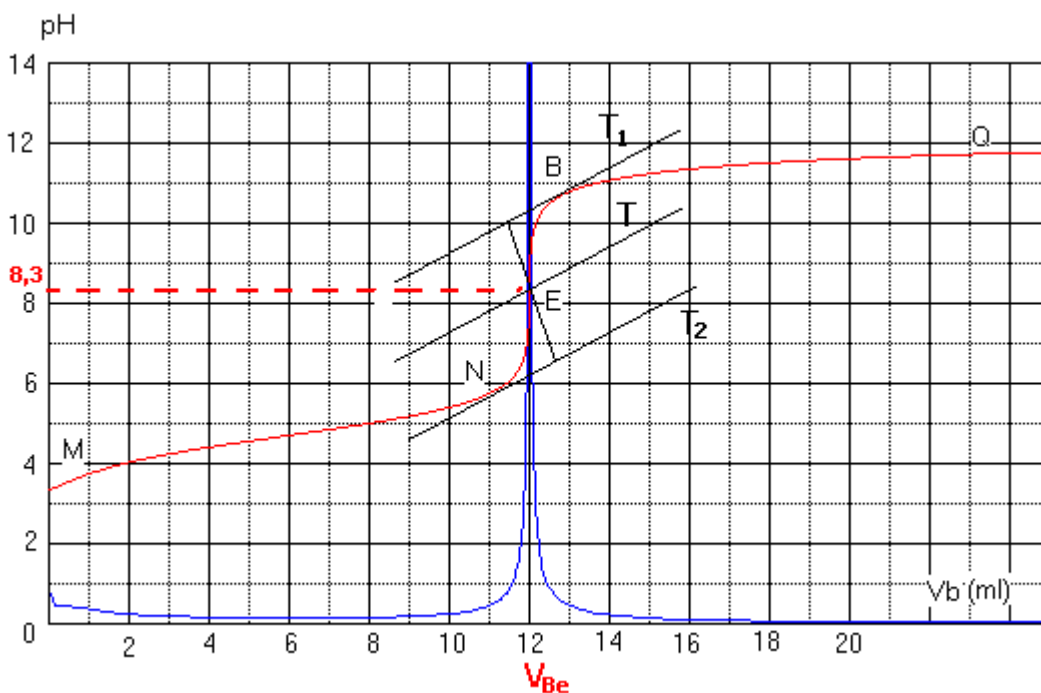
المعايرة عند التكافؤ نحصل على :



### 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  $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$  مشتقة الدالة

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

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

مطرفا ( قيمة قصوى أو دنيا )

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

الخليط عند التكافؤ يساوي 8,3 .

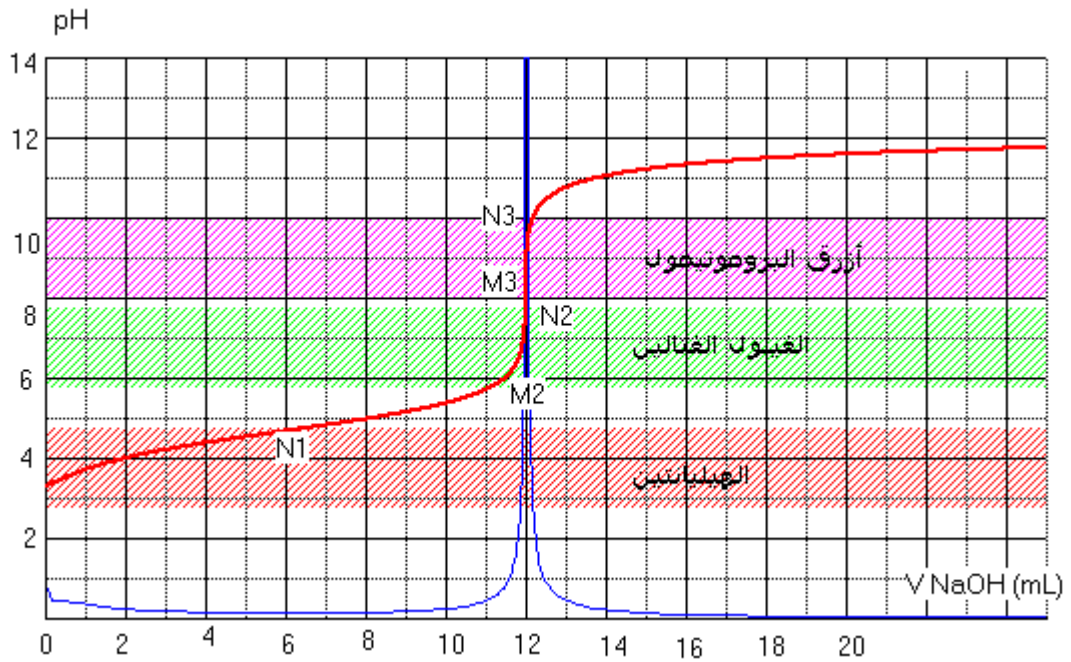
## V - المعايرة الملوانية

### 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

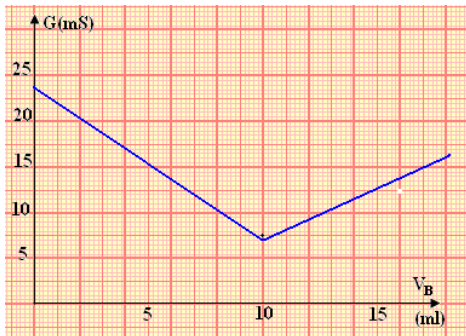


نلاحظ من خلال المنحنى :

- 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 .