

## 1- الجداء الأيوني للماء.

### 1-1 التحليل البروتوني الذاتي للماء

- للماء الخالص عند  $25^{\circ}\text{C}$  ، 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  $\text{H}_2\text{O}$  قاعدة للمزدوجة  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ، و حمض للمزدوجة  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{OH}^-(\text{aq})$  . معادلة التفاعل بين الحمض  $\text{H}_2\text{O}$  و القاعدة  $\text{H}_2\text{O}$  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	$25^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C}$
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 :  $\text{pH}$  عند  $25^{\circ}\text{C}$



## 2- ثابتة الحمضية لمزدوجة حمض قاعدة

### 2-1 تعريف

تكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان حمض  $\text{AH}$  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  $\text{HA}/\text{A}^-$  بالعلاقة :  $\text{p}K_A = -\log K_A$

### أمثلة عند $25^{\circ}\text{C}$

$\text{p}K_A$	$K_A$	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 $\text{pH}$ و ثابتة الحمضية $K_A$ .

بالنسبة لمزدوجة  $\text{A}/\text{B}$  نكتب :  $K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$  . العلاقة بين  $\text{pH}$  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  $\text{K}_A(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})) = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$  :  $\text{K}_A(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq}))$

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

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

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

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

### 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 ( $\tau$  كبيرة) كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  كبيرة اي ( $pK_A$  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  $K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$

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

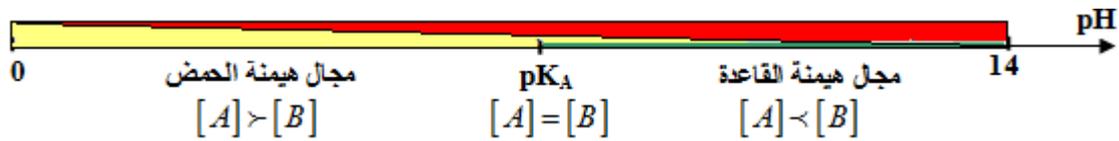
نستنتج ان بالنسبة لتركيز نفسه تكون قاعدة أقوى ( $\tau$  كبيرة) ، كلما كانت ثابتة الحمضية  $K_A$  صغيرة اي ( $pK_A$  اكبر)

### 4- مخطط الهيمنة و التوزيع:

#### 4-1 مخطط الهيمنة

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

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

$$\alpha(A) = \frac{[\text{A}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} \text{ : نسبي نسبة الحمض في محلول}$$

$$\alpha(B) = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} \text{ : نسبي نسبة القاعدة في محلول}$$

\* 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  $\text{pH} = \text{p}K_A$  .

#### 4-3 حالة الكواشف الملونة

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

$$K_{A,\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \text{ و نعبر عنها بـ } K_{A,\text{Ind}} \text{ نرسم لها بـ } K_{A,\text{Ind}}$$

\* مجال هيمنة لون الحمض و لون القاعدة

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

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

\* **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
الهيليانتين	أصفر	3,1 - 4,4	أحمر
أخضر البروموكريزول	أزرق	3,8 - 5,4	أصفر
أحمر الكلوروفينول	أحمر	4,8 - 6,4	أصفر

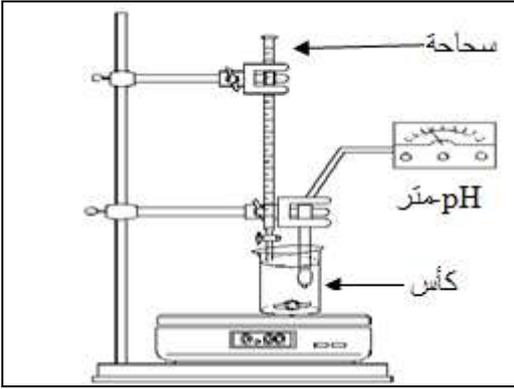
## 5- المعايير حمض-قاعدة

### 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  $a=b=1$

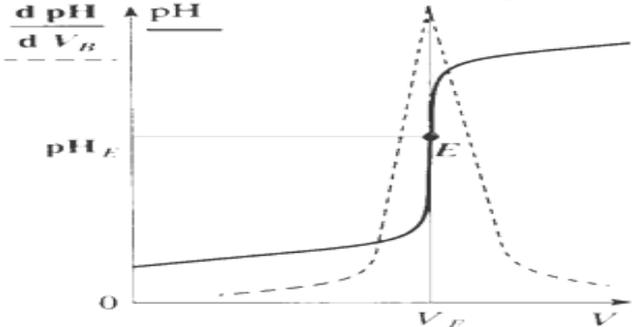
$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \text{ اي } n(A) = n(B) \text{ علاقة التكافؤ الحمضي القاعدي}$$

\* **تحديد نقطة التكافؤ**

طريقة الدالة المشتقة

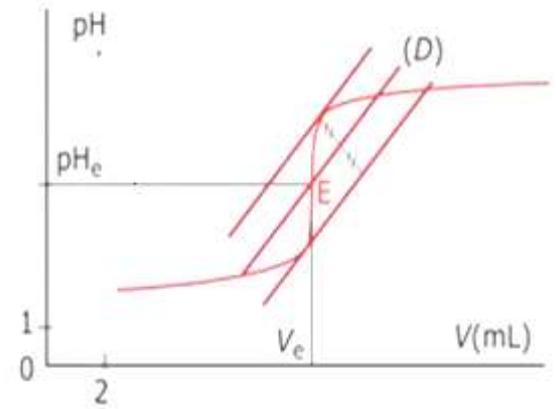
نرسم المنحنيين  $pH = f(V_B)$  و  $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$  حيث تمثل  $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$  الدالة المشتقة ل  $pH = f(V)$  بدلالة الحجم  $V$  عند نقطة التكافؤ تأخذ الدالة  $\frac{dpH}{dV_B} = g(V_B)$  قيمة قصوى : في حالة معايرة الحمض بالقاعدة

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

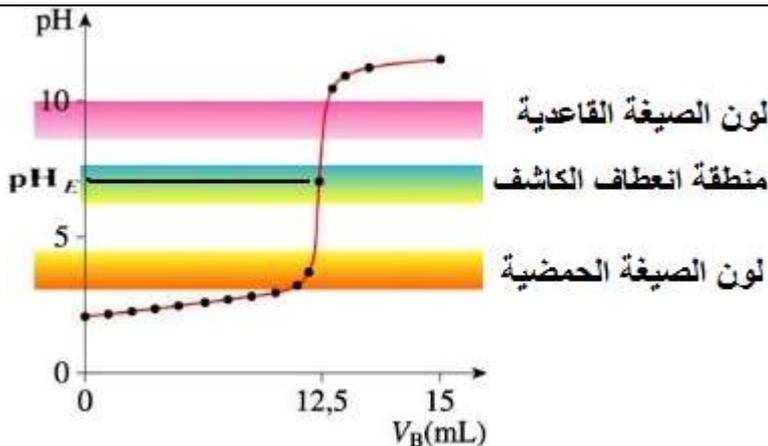


### 5-2- المعايرة الملوانية حمض-قاعدة

هي معايرة حمضية -قاعدية حيث نمعلم معلمة التكافؤ بتغير لون الوسط و ذلك 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 <math>H_3O^+</math> متفاعل محدد  <math>n(A) - x_m = 0</math> أي  ومن ثم <math>x_m = n(A) = C_A \cdot V_A</math></p>	<p>قبل التكافؤ: القاعدة <math>OH^-</math> متفاعل محدد  <math>n(B) - x_m = 0</math> أي  ومن ثم <math>x_m = n(B) = C_B \cdot V_B</math></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 $\tau$