

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 - علما أن موصلية فلز النحاس ، الذي يوصف بالموصل الجيد للتيار الكهربائي ، تساوي $\sigma_{Cu} = 5,9.10^7 S.m^{-1}$ ، فهل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء ، أم موصل جيد ؟

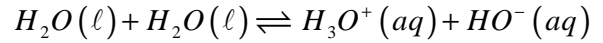
2 - الماء H_2O هو قاعدة مزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ وحمض المزدوجة $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$.

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 :

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

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

التقدم الأقصى هو :

لنفترض أن التفاعل كلي أي أن المتفاعل المحد هو الماء :

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

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

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 البروتوني 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 $pH = pK_e$

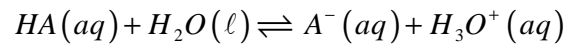
يكون في محلول حمضي : $[HO^-] < [H_3O^+]$ و $pH < \frac{1}{2} pK_e$

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

II - ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض

1 - تعريف

تكتب 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

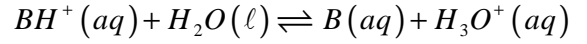
$K_A(NH_4^+ / NH_3) = 3,1.10^{-9}$ عند درجة حرارة 50°C

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 :

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

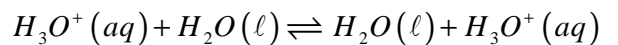
$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

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 .

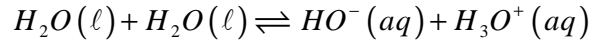


$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$$

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 .

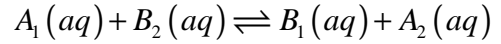


نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A2} بالعلاقة التالية : $pK_{A2} = pK_e$ $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e \Rightarrow pK_{A2} = pK_e$

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 .

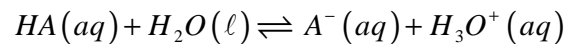
1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

نشاط تجريبي 2

نعتبر محلولين S_1 و S_2

pH = 3.4	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-5}$	محلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) 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 (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
τ	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 أصغر كانت نسبة التقدم النهائي أكبر بالنسبة للمحاليل حمضية لها التركيز نفسه .

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 τ 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 تصاعدي ل τ 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

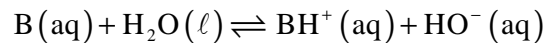
نعتبر محلولين S_1 و S_2 لهما نفس التركيز $C=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، عند 25°C .

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°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 τ بدلالة pH محاليل قاعدية لها نفس التركيز ؟

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

القاعدة	الأمونياك	مثيل أمين
pH	10,6	11,4
τ	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 τ بدلالة K_A .

تبين النتائج أنه كلما كانت τ 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 τ

وأن دالة تنازلياً لـ K_A

خلاصة :

بالنسبة للنفس التركيز ، تكون قاعدة أقوى (τ 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 :

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

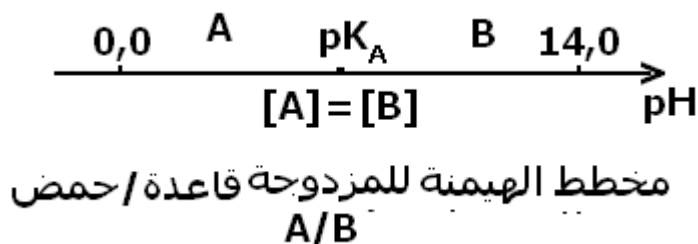
نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

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 .

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 $pH = pK_A$.

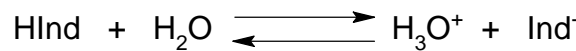
3 - الكواشف الملونة

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 :

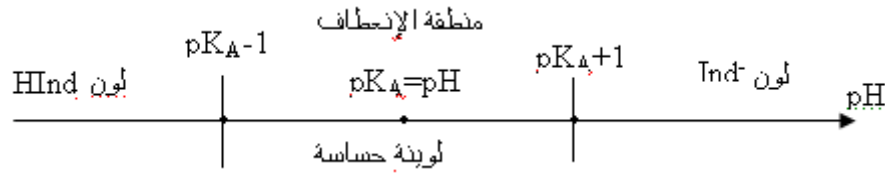
$$\log \left[\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right] \leq -1 \text{ أي أن } \left[\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \right] \leq 10$$

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

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

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



V - 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 :

- كليا : يستهلك فيه المتفاعل المحد كليا .

- سريعا : ينتهي لحظيا أو بعد مدة قصيرة .

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

2 - طريقة المعايرة

المعايرة الملوانية وهي تعتمد على تغير لون الخليط خلال التفاعل .

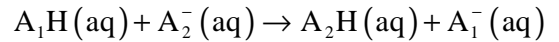
المعايرة بقياس الموصلية : وهي تعتمد على تتبع تطور موصلية الخليط خلال التفاعل .

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 .

مثلا 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 متفاعلا محدا للتفاعل .

- بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلا محدا للتفاعل .

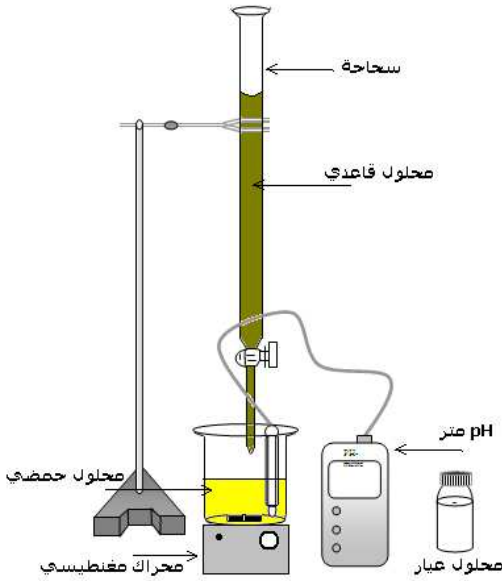
4 - معلمة التكافؤ

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 $pH=f(V_B)$.

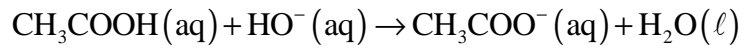
2 – معايرة حمض بقاعدة

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

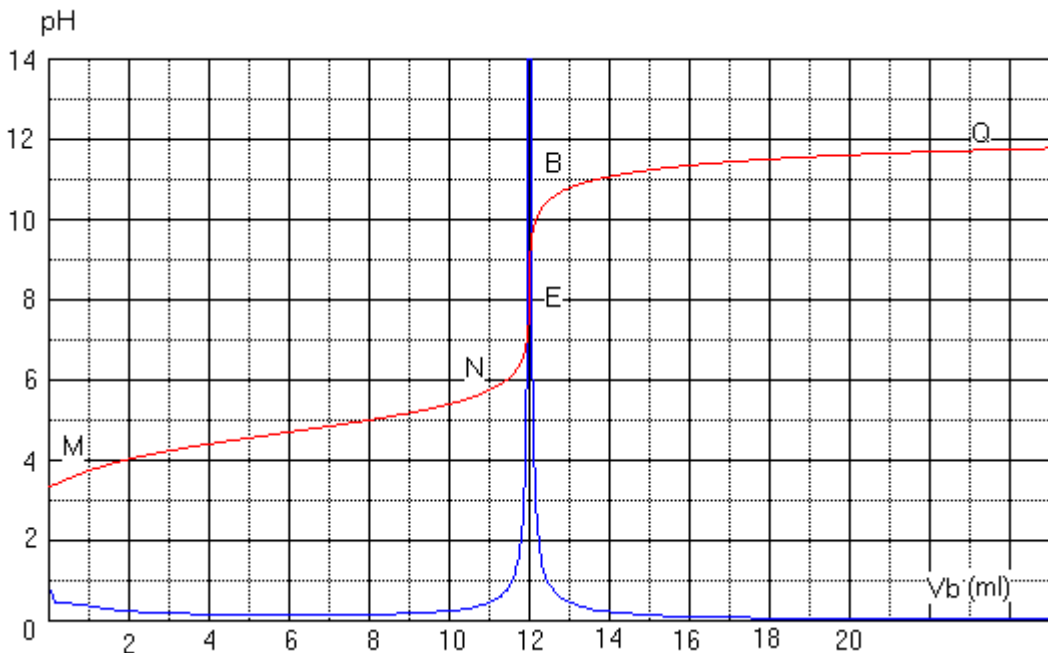
تجربة : في كأس يحتوي على $V_a=20\text{ml}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=10^{-2}\text{mol/l}$ ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_b=10^{-2}$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_b(\text{ml})$	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

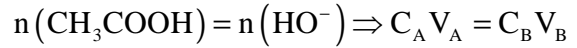
أ – معادلة تفاعل المعايرة :



ب – منحنى تغير pH : $pH = f(V_b)$



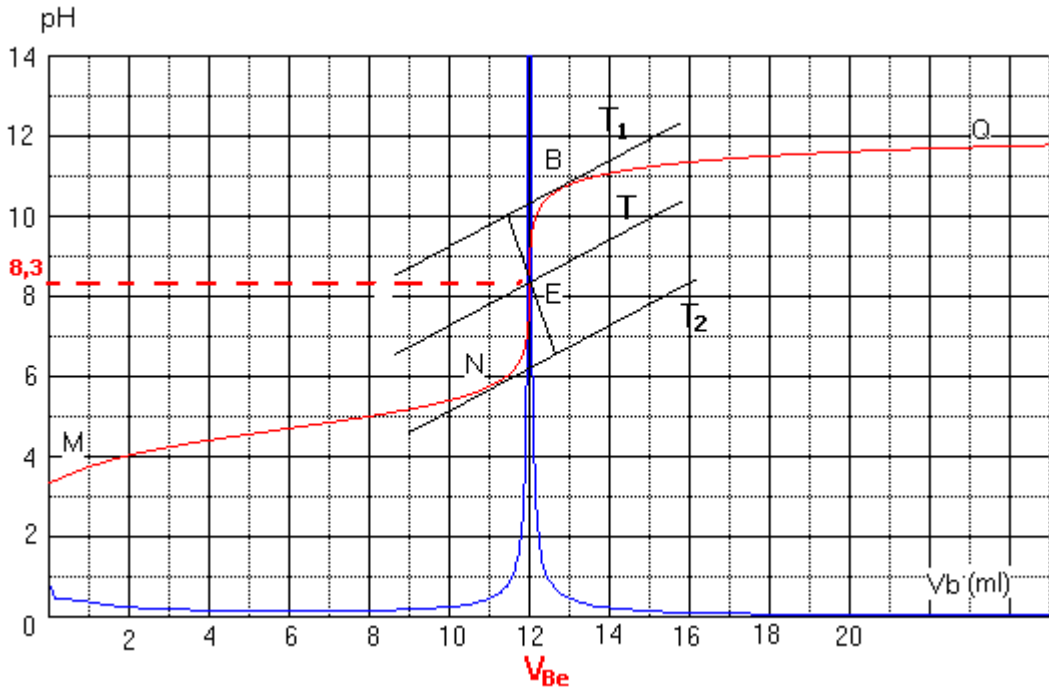
- المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :
- * الجزء MN : $0 < V_B < 11 \text{ ml}$ يتغير pH قليلا لأن HO^- تختفي كليا . هو المتفاعل المحد .
 - * الجزء NB : $11 \text{ ml} < V_B < 13 \text{ ml}$ يتغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد . توجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .
 - * الجزء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

الخليط عند التكافؤ يساوي 8,3 .

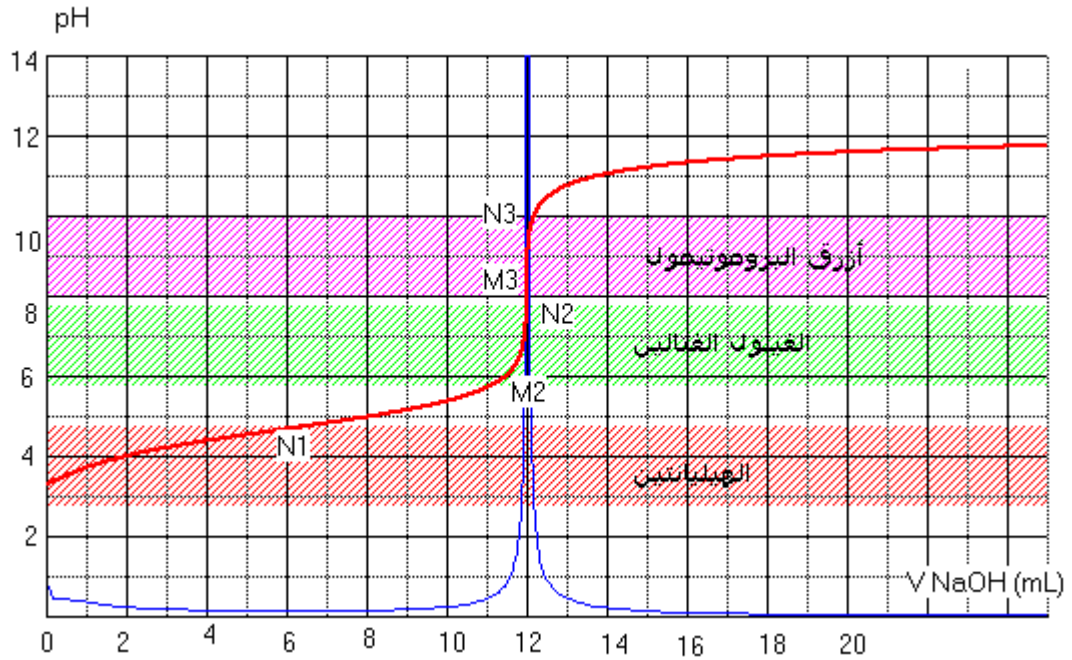
V - المعايرة الملوانية

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 المعيار .

2 - اختيار الكاشف الملون لمعايرة حمضية - قاعدية .

لتحديد الكاشف الملون المناسب يجب تمثيل مناطق انعطاف الكواشف على المنحنى $pH=f(V)$ حيث يمثل V حجم المحلول المعيار المضاف .
مثال : خلال معايرة حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم

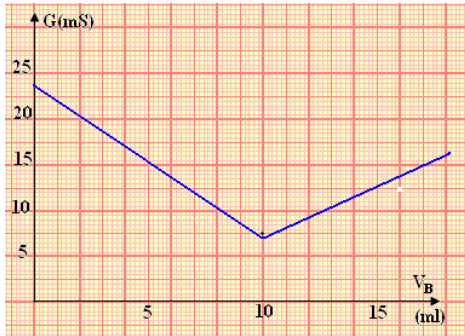


نلاحظ من خلال المنحنى :

- 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 pH نقطة التكافؤ .



IV - تتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس الموصلية .

لتتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان $\sigma = f(V)$ الذي يمثل تطور الموصلية σ 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	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
البدئية	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
 في هذه الحالة المتفاعل المحد هو المتفاعل المعيار ، أي أيونات الهيدروكسيد HO^- وبالتالي فالتقدم الأقصى في هذه الحالة هو : $x_{max} = C_B V_B$

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

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

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

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 .