

## ١- الجداء الأيوني للماء :

## ١-١- التحلل البروتوني الذاتي للماء :

الماء المقطر الذي نستعمله بالمخبر ليس خالصا لأنه يحتوي على ثانوي أوكسيد الكربون وكذا بعض الأنواع من الأيونات. يعطي قياس موصلية و  $pH$  الماء الخاص عند درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$  القيم .  $pH = 7,0$  و  $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$

أ- هل يمكن وصف الماء الخالص بغاز للكهرباء أم موصل رديء أم موصل جيد؟ علماً أن موصلية النحاس الذي يوصف بأنه موصل جيد للكهرباء هي  $\sigma_{Cu} = 5,9 \cdot 10^7 S.m^{-1}$ .

بـ- أكتب معادلة التفاعـل بين الحمض  $H_2O$  و القاعدة  $Cu(OH)_2$  بما أن  $0 \neq \sigma$  و  $\sigma \gg \sigma_{Cu}$  فإن الماء الخالص موصل رديء للكهرباء لاحتوائه على الأيونات .

يعتبر الماء  $H_2O$  أمفوليت والمذووجتان المتدخلتان في التفاعل هما  $H_3O^+$  و  $HO^-$

نصف معادلة التفاعل هي  $H_2O_{(l)} + H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+$  و  $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HO_{(aq)}^- + H_{(aq)}^+$

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^- \quad \text{إذن معادلة التفاعل هي}$$

ج- عل 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  $25^{\circ}\text{C}$  ، بالنسبة لحجم  $L = 1\text{ cm}^3$  من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن و التقدم الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . نعطي  $\rho(eau) = 1\text{ g.cm}^{-3}$  .

$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$			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

$$x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{eq} \cdot V = 10^{-pH} \times 1 = 10^{-7} \text{ mol} \quad \text{لدينا}$$

$$x_{max} = \frac{n_0(H_2O)}{2} = \frac{m}{2M(H_2O)} = \frac{\rho \cdot V}{2M(H_2O)} = \frac{10^3 \times 1}{2 \times 18} = 27,78 \text{ mol} \quad \text{ولدينا}$$

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.

٥- اعطِ تعبير ثابتة التوازن المقرّونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند  $25^{\circ}\text{C}$  ؟

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 دائماً محققة في المحاليل المائية . في هذه الحالة سنستقرى عن الإشارة « eq » لاحقاً .

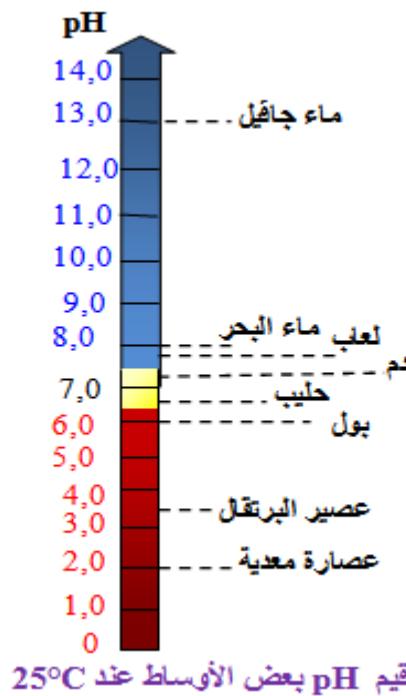
إن الموصولة الضعيفة للماء الخالص ناتجة عن تفاعل جد محدود لجزيئات الماء مع بعضها حسب المعادلة التالية :  $2H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HO^-$  يسمى هذا التفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء .

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء الجذاء الأيوني للماء نرمز له بـ  $K_e$  حيث عند التكافؤ نكتب :  $K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$  يمثل  $[H_3O^+]_{eq}$  و  $[HO^-]_{eq}$  عددين مساوين لتركيز  $H_3O^+$  و  $HO^-$  معبر عنهم بالوحدة  $mol \cdot L^{-1}$  .

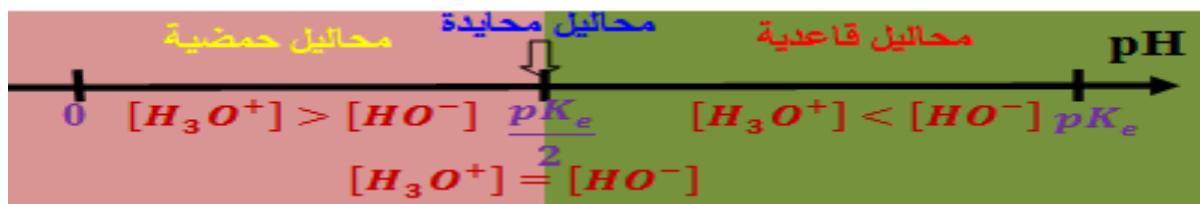
$K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$  ، عند  $25^\circ C$  ،  $pK_e = -\log K_e = 14$  حيث  $pK_e$  مقدار بدون وحدة ويساوي ، عند  $25^\circ C$  ،  $pH = 7$  ،  $pH = \frac{pK_e}{2}$  و تستعمل أيضاً

## 2-1- المحاليل المحايدة والحمضية والقاعدةية :

نعرف الطابع الحمضي أو القاعدي أو المحايد لمحلول بمقارنة pH هذا المحلول مع pH الماء الخالص عند نفس درجة الحرارة .



إذن يكون المحلول محائداً إذا كان  $[H_3O^+] = [HO^-]$   $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = [H_3O^+]^2$   $-\log K_e = -\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+]$   $pH = 7$  ، عند  $25^\circ C$  لدينا  $pH = \frac{pK_e}{2}$  إذن  $[H_3O^+] > [HO^-]$  يكون المحلول حمضياً إذا كان  $[H_3O^+]^2 > K_e$   $-\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+] < -\log K_e$   $pH < 7$  ، عند  $25^\circ C$  لدينا  $pH < \frac{pK_e}{2}$  إذن  $[H_3O^+] < [HO^-]$  يكون المحلول قاعدياً إذا كان  $[H_3O^+]^2 < K_e$   $-\log [H_3O^+]^2 = -2\log [H_3O^+] > -\log K_e$   $pH > 7$  ، عند  $25^\circ C$  لدينا  $pH > \frac{pK_e}{2}$



$pK_A$	المزدوجة
0	$H_3O_{(aq)}^+ / H_2O_{(l)}$
1,9	$HSO_4^-_{(aq)} / SO_4^{2-}_{(aq)}$
2,1	$H_3PO_4_{(aq)} / H_2PO_4^-_{(aq)}$
3,5	$HF_{(aq)} / F^-_{(aq)}$
3,8	$HCO_2H_{(aq)} / HCO_2^-_{(aq)}$
4,2	$C_6H_5CO_2H_{(aq)} / C_6H_5CO_2^-_{(aq)}$
4,8	$CH_3CO_2H_{(aq)} / CH_3CO_2^-_{(aq)}$
6,4	$CO_2, H_2O / HCO_3^-_{(aq)}$
7,2	$H_2PO_4^-_{(aq)} / HPO_4^{2-}_{(aq)}$
9,2	$NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$
10,3	$HCO_3^-_{(aq)} / CO_3^{2-}_{(aq)}$
12,1	$HPO_4^{2-}_{(aq)} / PO_4^{3-}_{(aq)}$
14,0	$H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$

## 2- ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض :

### 1-1-2- تعريف :

يعبر عن ذوبان الحمض  $HA$  في الماء بمعادلة التفاعل:



تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية ويعبر

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

لا تتعلق ثابتة الحمضية  $K_A$  إلا بدرجة الحرارة.

$$K_A = 10^{-pK_A} \quad \text{و} \quad pK_A = -\log K_A$$

## 2- العلاقة بين الـ $pH$ وثابتة الحمضية :

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

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

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

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

## 3- ثابتة الحمضية لمزدوجة الماء :

$$: H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)} \quad \text{بالنسبة للمزدوجة}$$

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



$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{[H_2O_{(l)}]} = 1 \quad \text{ثابتة الحمضية هي :}$$

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

$$: H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)} \quad \text{بالنسبة للمزدوجة}$$

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

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

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

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

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

$$K = \frac{[B_1_{(aq)}] \cdot [A_2_{(aq)}]}{[A_1_{(aq)}] \cdot [B_2_{(aq)}]} = \frac{[B_1_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{[A_1_{(aq)}]} \cdot \frac{[A_2_{(aq)}]}{[B_2_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}$$

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

إذن

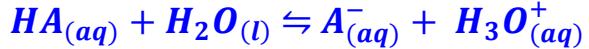
### 3- قوة حمض و قوة قاعدة :

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

$S_2$	$S_1$	المحلول الحمضي
3,1	3,4	$pH$
$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$K_A$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحمض  $HA$  مع الماء.



ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي  $\tau$  لهذا التفاعل بدلالة  $pH$  و  $C$ .

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

عند التوازن لدينا

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

$S_2$	$S_1$	المحلول الحمضي
3,1	3,4	$pH$
$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$K_A$
4,2	4,8	$pK_A$
8%	4%	$\tau$

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

د- كيف تتغير  $\tau$  بدلالة  $pH$ ؟

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

هـ- ما تأثير  $K_A$  على  $\tau$ ؟

معادلة التفاعل			
التقدم	حالة المجموعة		
0	الحالة البدئية		
$x(t)$	خلال التحول		
$x_{eq}$	الحالة النهائية		

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

كميات المادة بالمحلول

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

لدينا :

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

إذن  $K_A$  حيث دالة تزايدية لـ  $\tau$ .

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  $pH$  محلول 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  $A_2$ .

#### 2-3 سلوك القواعد في محلول مائي :

نعتبر محلولين  $S_1$  للأمونياك و  $S_2$  لمثيل أمين لهما نفس التركيز  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ، عند  $25^\circ\text{C}$ .

$S_2$	$S_1$	المحلول القاعدي
11,4	10,6	$pH$
$2 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$K_A$

أ- اكتب معادلة التفاعل القاعدة  $B$  مع الماء .



ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي  $\tau$  لهذا التفاعل بدلالة  $C$  و  $pH$  .

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

عند التوازن لدينا

$S_2$	$S_1$	المحلول الحمضي
11,4	10,6	$pH$
$2 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$K_A$
10,7	9,2	$pK_A$
25%	4%	$\tau$

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

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

د- كيف تتغير  $\tau$  بدلالة  $pH$  ؟

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

هـ- ما تأثير  $K_A$  على  $\tau$  ؟

معادلة التفاعل			
كميات المادة بالمول		النقدم	النسبة المجموعية
$n_i(B)$	بوفرة	0	0
$n_i(B) - x$	بوفرة	x	x(t)
$n_i(B) - x_{eq}$	بوفرة	$x_{eq}$	$x_{eq}$

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

لدينا :  $\tau = \frac{[BH^+].[HO^-]}{[B]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$  إذن ثابتة التوازن هي  $K$  حيث  $K$  دالة تزايدية لـ  $\tau$  .

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

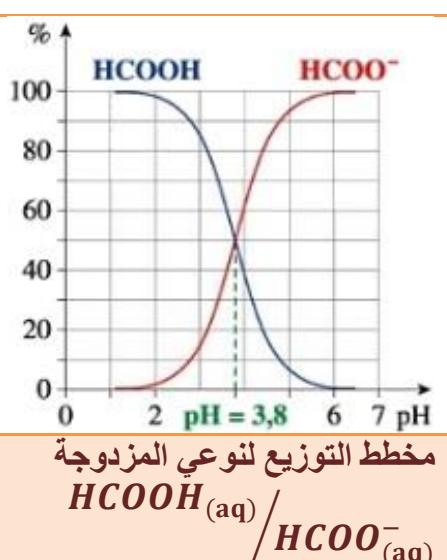
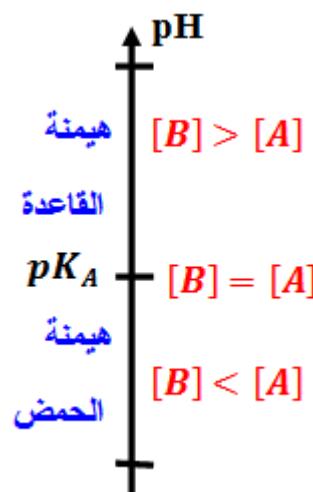
و لدينا  $K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau^2} K_e$  إذن  $K_A$  حيث  $K_A$  دالة تناضصية لـ  $\tau$  .

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  $pH$  محلول أكبر و نسبة التقدم النهائي  $\tau$  للتفاعل أكبر أي زادت قابلية اكتساب القاعدة للبروتون أي أن القاعدة أقوى .

إذا كان  $\tau_1 > \tau_2$  فإن  $B_1$  قاعدة أقوى من القاعدة  $B_2$  .

## 4- مخططات الهيمنة والتوزيع :



## 1-4- مخططات الهيمنة :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]} \quad \text{لدينا } \frac{A_{(aq)}}{B_{(aq)}} \quad \text{بالنسبة لمزدوجة}$$

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

ومنه فإن  $[B] < [A]$  إذن الحمض هو الذي يهيمن في محلول.

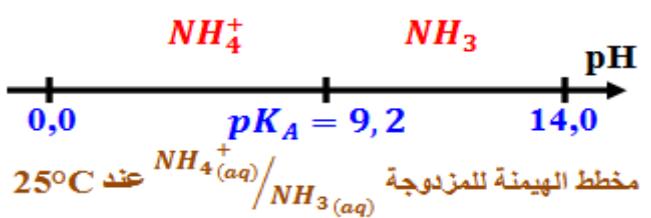
إذا كان  $\frac{[B]}{[A]} = 1$  أي  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$  إذن  $pH = pK_A$  ■

ومنه فإن  $[B] = [A]$  إذن يوجد الحمض والقاعدة المترافقان بنفس التركيز.

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

ومنه فإن  $[B] > [A]$  إذن القاعدة هي التي تهيمن في محلول.

مثال :



## 2-4- مخططات التوزيع :

نسمى مخطط توزيع الحمض والقاعدة المترافقان لمزدوجة  $A/B$  المنحنيين المماثلين للتغيرات النسبتين المترافقتين للشكليين الحمضي والقاعداني بدلاً

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

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

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

$$pH = pK_A \quad \text{إذن } [B] = [A]$$

## 3-4- تطبيق على الكواشف الملونة :



قاعدي التوينة حمضي  
الحسامية

الكافش الملون الحمضي - القاعدي مزدوجة قاعدة / حمض نرمز لها بصفة عامة  
بـ  $HIn/I^-$  ويتميز باختلاف لوني الشكليين الحمضي والقاعداني في محلول مائي.

لون الشكل الحمضي	منطقة الانعطاف	لون الشكل القاعدي	مثال
أصفر	6,0 - 7,6	أزرق	أزرق البروموتيمول (BBT)
أحمر	3,1 - 4,4	أصفر	الهيلياناتين
عديم اللون	8,2 - 10,0	أحمر بنفسجي	فينول فتالين

قبل أن الكافش يأخذ شكله الحمضي في محلول إذا كان  $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$

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

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

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

$$\log\left(\frac{[HIn]}{[In^-][H_3O^+]}\right) < -1 \quad \text{أي} \quad \frac{[HIn]}{[In^-]} < 10^{-1}$$

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

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



تركيز الشكلين الحمضي والقاعدي متقاربين ، وبالتالي يأخذ محلول لونا وسيطا يسمى **اللوينة الحساسة** للكاشف الملون .

## 5- المعايرة حمض - قاعدة :

### 5-1- المبدأ :

المتغير الملاحظ	طريقة المعايرة
لون محلول	ملوانية
موصلية محلول	بقياس المواصلة
pH محلول	بقياس pH

معايرة محلول حمضي (أو قاعدي) هي تعين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا محلول ، بإنجاز تفاعل كلي مع متفاصل معاير تركيزه معروف .

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

كليا : يستهلك فيه المتفاصل المحد أى  $x_f = x_{max}$

سريعا : ينتهي لحظيا أو بعد مدة قصيرة .

انتقائيا : لا يتفاعل النوع المعاير المختار إلا مع النوع المعاير .

وحيدا : أي عدم وجود تفاعلات مشوشه .

### 5-2- التكافؤ :

يتتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض-قاعدة ، عند اختفاء المتفاصلين (المعاير و المعاير) كلية حسب النسب النسبية الموافقة لمعادلة تفاعل المعايرة .

صفة 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

$$\frac{C_A \cdot V_A}{\alpha} = \frac{C_B \cdot V_B}{\beta} \quad \text{إذن} \quad x_{eq} = \frac{n_i(A_1)}{\alpha} = \frac{n_i(B_2)}{\beta}$$

تم معلمة التكافؤ **بالتغير المفاجئ** لمقدار فيزيائي قابل الملاحظة أو القياس ، مثل :  $pH$  أو لون محلول أو موصلية محلول .

### 3-5- معايرة حمض في محلول مائي :

#### 1-3-5- معايرة حمض $HA$ يتفاعل كليا مع الماء :

نعتبر الحمض  $HA$  الذي يتفاعل كليا مع الماء حسب المعادلة التالية :  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  ، فنكتب معادلة المعايرة :  $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي :  $K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{1}{K_e}$

أي  $K = 10^{14}$  عند  $25^\circ C$  وهي قيمة كبيرة جدا ، وبالتالي **تفاعل المعايرة كلي** .

#### 2-3-5- معايرة حمض $HA$ يتفاعل جزئيا مع الماء :

نعتبر الحمض  $HA$  الذي يتفاعل جزئيا مع الماء حسب المعادلة التالية :  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  ، فنكتب معادلة المعايرة  $HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي :  $K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][HO^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[H_3O^+][HO^-][H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e}$

غالبا ما تكون  $K_A > 10^{-10}$  أي  $K > 10^4$  وبالتالي **تفاعل المعايرة يكون كذلك كليا** .

#### 4-5- معايرة قاعدة في محلول مائي :

في حالة قاعدة  $B$  تتفاعل كليا مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض  $H_3O^+_{(aq)}$  هي

$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$  إذن  $25^\circ C$   $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

وبالتالي **تفاعل المعايرة كلي** .

في حالة قاعدة  $B$  تتفاعل جزئيا مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض  $H_3O^+_{(aq)}$  هي

$K = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{1}{K_A}$  إذن  $B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

وهي قيمة كبيرة جدا ، وبالتالي **تفاعل المعايرة يكون كذلك كليا** .

### 6- المعايرة حمض - قاعدة بقياس $pH$ :

#### 1-6- المبدأ :

لماهية نوع كيميائي ، في محلول مائي ، نأخذ بواسطة ماصة معيارية عينة من هذا محلول المعاير ونصبها في كأس وننجز التفاعل الكلي لهذا النوع المعاير مع متفاعل معاير تركيزه معروف ، نصبه في سحاحة مدرجة .

نعيّر  $pH$  - متر ونغمي المحس في محلول المعاير وبعد تشغيل المحرّاك المغناطيسي ، نضيف بالتتابع حجوما من محلول المعاير في الكأس ونقيس في كل مرة  $pH$  الخليط التفاعلية عند التوازن .

تمكن القياسات المنجزة من خط منحنى المعايرة  $pH = f(V)$  .

#### 2-6- معايرة حمض بقاعدة :

نصب في كأس ، حجما  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  من محلول حمض الإيثانويك تركيزه  $C_A = 12,4 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$



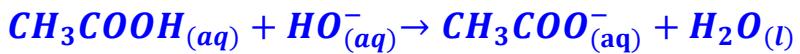
نضيف إليه تدريجيا ، بواسطة ساحة حجما  $V_B$  من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه  $C_B = 20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$

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

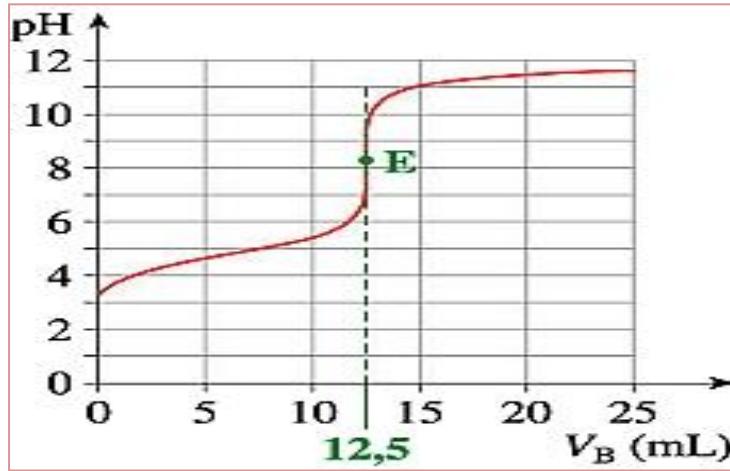
12,4	12,2	12,0	11,0	10,0	9,0	8,0	6,0	4,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
8,3	6,5	6,2	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,3	$\text{pH}$

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	$\text{pH}$

أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .



ب- مثل المنحنى .  $\text{pH} = f(V_B)$



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E مبيانيا .

$$\text{مبيانيا نجد } \text{pH}_E = 8,3 \text{ و } V_{BE} = 12,5 \text{ mL}$$

د- حل المنحنى (  $\text{pH} = f(V_B)$  ) .

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

$0 < V_B < 11,5 \text{ mL}$  ■ : حيث يتغير  $\text{pH}$  قليلا ، لأن المتقاعل المعاير ( القاعدة )  $(\text{HO}_{(aq)}^-)$  يختفي كليا فور صبه في محلول الحمضي أي متقاعل معد .

$11,5 < V_B < 13,5 \text{ mL}$  ■ : حيث نلاحظ تغيرا مفاجئا لـ  $\text{pH}$  يوافق تغير المتقاعل المعد .

$V_B > 13,5 \text{ mL}$  ■ : حيث يتغير  $\text{pH}$  قليلا و يتناهى إلى قيمة حدية ، لأن المتقاعل المعاير (  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  ) اختفى كليا ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة المتقاعل المعاير .

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

عند التكافؤ ، لدينا (  $\text{C}_A \cdot V_A = \text{C}_B \cdot V_{BE}$  ) أي  $n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_E(\text{HO}^-)$  .

إذن  $V_{BE} = \frac{\text{C}_A \cdot V_A}{\text{C}_B} = \frac{12,4 \times 20}{20} = 12,4 \text{ mL}$  نلاحظ أنها تتوافق تقريبا مع القيمة المبيانية .

نلاحظ أن النقطة المتميزة ( نقطة الانعطاف ) ذات الإحداثيات (  $\text{pH}_E$  ،  $V_{BE}$  ) توافق التكافؤ الذي يواافق التغير المفاجئ لـ  $\text{pH}$  .

### 6-3-6- معايرة قاعدة بحمض :

نصب في كأس ، حجما  $V_B = 20,0 \text{ mL}$  من محلول الأمونياك تركيزه  $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

ز. هشام محجر

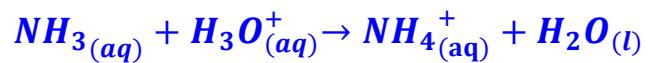
نضيف إليه تدريجياً ، بواسطة ساحة حجما  $V_A$  من محلول حمض الكلوريدريك تركيزه  $C_A = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

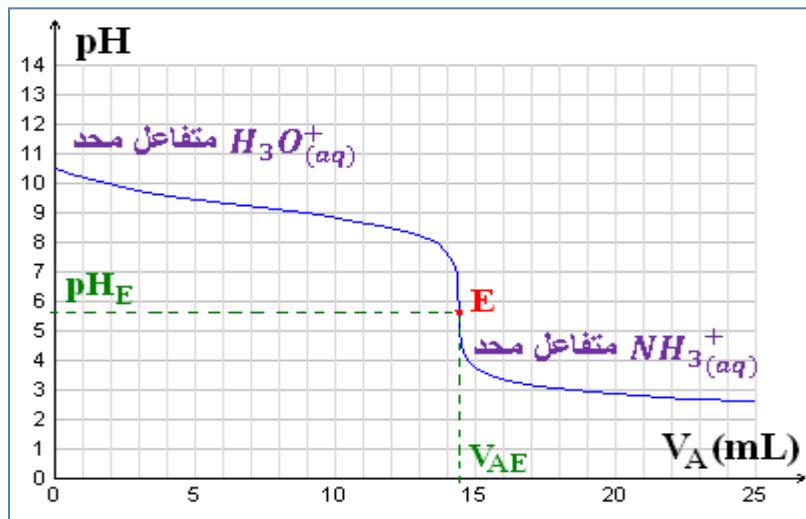
15,0	14,5	14,0	13,0	11,0	9,0	7,0	5,0	3,0	2,0	1,0	0	$V_B(\text{mL})$
3,6	4,4	7,3	8,2	8,7	9,0	9,2	9,5	9,8	10,0	10,3	10,6	$pH$

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 المنحني  $pH = f(V_B)$



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ  $E$  مبيانيا .

مبيانيا نجد  $pH_E = 5,6$  و  $V_{AE} = 14,4 \text{ mL}$

د- حل المنحني  $pH = f(V_B)$

يتكون المنحني من ثلاثة أجزاء :

$0 < V_A < 13 \text{ mL}$  ■ : حيث يتغير  $pH$  قليلاً ، لأن المتفاعل المعاير (الحمض) ( $H_3O^+_{(aq)}$ ) يختفي كلباً فور صبه في محلول القاعدي أي متفاعل محد .

$13 \text{ mL} < V_B < 16 \text{ mL}$  ■ : حيث نلاحظ تغيراً مفاجئاً لـ  $pH$  يواكب تغير المتفاعل المحد .

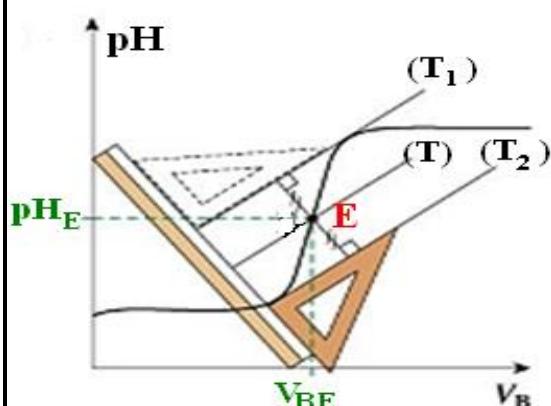
$V_B > 16 \text{ mL}$  ■ : حيث يتغير  $pH$  قليلاً ويتناهى إلى قيمة حدية ، لأن المتفاعل المعاير (القاعدة) ( $NH_3(aq)$ ) اختفى كلباً ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة المتفاعل المعاير .

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

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

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 تقريرياً مع القيمة المبيانية .

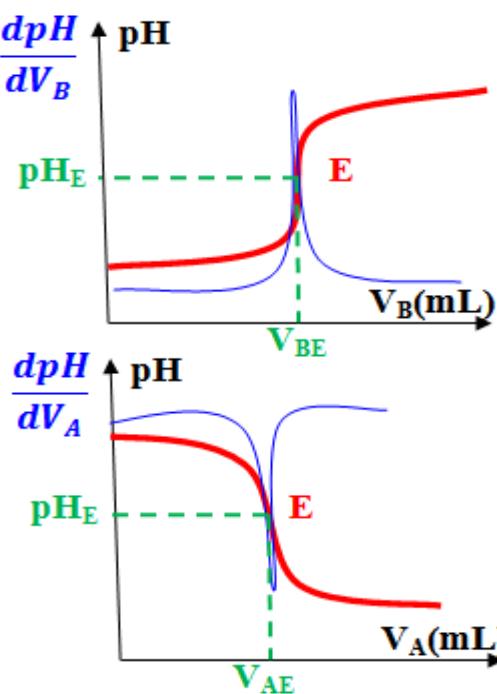
نلاحظ أن النقطة المتميزة (نقطة الانعطاف) ذات الإحداثيات ( $pH_E$  ،  $V_{AE}$ ) تتوافق التكافؤ الذي يواكب التغير المفاجئ لـ  $pH$  .



## 4-4-6- تحديد حجم التكافؤ : 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  $pH = f(V)$  .

## 4-4-6- طريقة الدالة المشتقة :



عند الأقصول  $V_E$  ، حجم محلول المعاير عند التكافؤ ، تكون قيمة الدالة المشتقة  $\frac{dpH}{dV}$  مطراها ( قيمة قصوى أو دنيا ) .

بالنسبة لمعايرة حمض بقاعدة : يمثل حجم التكافؤ  $V_E$  ، أقصول أقصى نقطة من المنحنى الممثل للدالة  $\frac{dpH}{dV_B}$  ، وهكذا يمكن تحديد  $V_E$  مبيانيا .

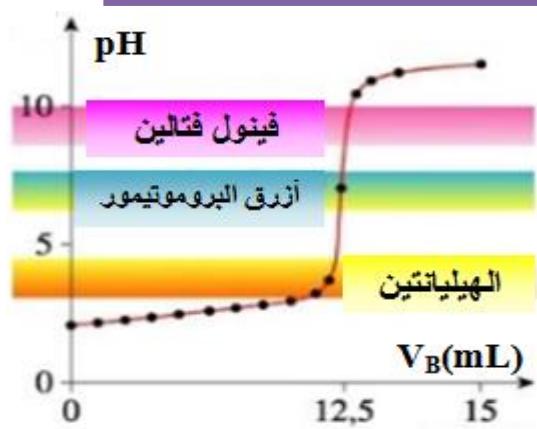
بالنسبة لمعايرة قاعدة بحمض : يمثل حجم التكافؤ  $V_E$  ، أقصول أدنى نقطة من المنحنى الممثل للدالة  $\frac{dpH}{dV_A}$  ، وهكذا يمكن تحديد  $V_E$  مبيانيا .

## 7- المعايرة ملوانية : المبدأ :

لتتبع معايرة حمض – قاعدة باستعمال الكاشف الملوئن ، نضيف بعض القطرات من هذا الكاشف الملوئن إلى محلول المعاير ، ثم نصب تدريجيا محلول المعاير مع تحريك الخليط ، وعندما يتغير لونه ، نتوقف فورا عن إضافة محلول المعاير .

أثناء معايرة ملوانية تتم معلمـة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملوئن المضاف إلى محلول المعاير .

## 7-7- اختيار الكاشف الملوئن :



بصفة عامة ، يكون كاشف ملوئن مناسبا لمعايرة حمضية – قاعدية إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة نقطة التكافؤ  $pH_E$  .

## 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

$C_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ، ثم نضيف إليه حجما  $V_B = 5 \text{ mL}$  من محلول هيدروكسيد

الصوديوم تركيزه  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  . نقيس فورا  $pH$  الخليط ، فنجد  $4,8$  .

أ- اكتب معادلة تفاعل حمض - قاعدة الحاصل .



ب- احسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . استنتج .

الجدول الوصفي :

معادلة التفاعل				النسبة المئوية	الحالة النهائية
كميات المادتين بالمول	كميات المادتين بالمول	كميات المادتين بالمول	كميات المادتين بالمول		
$n_i(A) = C_A V_A$	$n_i(B) = C_B V_B$	0	بوفرة	0	الحالة البدئية
$n_i(A) - x$	$n_i(B) - x$	x	بوفرة	$x(t)$	خلال التحول
$n_i(A) - x_f$	$n_i(B) - x_f$	$x_f$	بوفرة	$x_f$	الحالة النهائية

$$n_i(A) = C_A \cdot V_A = 0,01 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{لدينا :}$$

$$n_i(B) = C_B \cdot V_B = 0,02 \times 5 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{و}$$

بما أن المعاملات التنسابية 1 فإن المتفاصل المد هو  $\text{HO}_{(aq)}^-$  وبالتالي  $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

من خلال الجدول لدينا :  $x_f = n_i(\text{HO}^-) - n_f(\text{HO}^-)$  أي  $n_f(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - x_f$

لدينا :  $n_f(\text{HO}^-) = [\text{HO}^-]_f \cdot (V_A + V_B)$  ومنه :  $[\text{HO}^-]_f = 10^{pH - pK_A}$

$$n_f(\text{HO}^-) = 10^{pH - pK_A} \cdot (V_A + V_B) = 10^{4,8 - 14} \cdot (20 + 5) \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

$$x_f = n_i(\text{HO}^-) - n_f(\text{HO}^-) = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-11} \approx 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{إذن}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1 \quad \text{وبالتالي :}$$

تقرب نسبة التقدم النهائي  $\tau$  لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية القيمة 1 بعد كل إضافة  $V$  من

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$$

التحول المقرن بتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية تحول كلي وسريع .