

الكيمياء في السنة الثانية من سلك بكالوريا

محددات علال

2 يناير 2013

المحتويات

5	I حمض - قاعدة
7	1 التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة لمحلول مائي
7	1.1 الجداء الأيوني للماء
7	1.1.1 التحلل البروتوني الذاتي للماء
7	2.1.1 المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية
8	2.1 ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة /حمض
8	1.2.1 تعريف
8	2.2.1 العلاقة بين pH و ثابتة الحمضية K_A
8	3.2.1 ثابتة الحمضية بالنسبة للماء
9	4.2.1 - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة
9	3.1 مقارنة سلوك الأحماض والقواعد في محلول مائي
9	1.3.1 مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي
10	2.3.1 - مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي
12	4.1 مخططات الهيمنة والتوزيع
12	1.4.1 مخططات الهيمنة
12	2.4.1 مخططات التوزيع
13	3.4.1 الكواشف الملونة
15	2 المعايرة حمض - قاعدة
15	1.2 تعاريف
15	1.1.2 تعريف المعايرة الحمضية القاعدية
15	2.1.2 طريقة المعايرة
15	3.1.2 التكافؤ
16	4.1.2 معلمة التكافؤ
16	2.2 المعايرة بقياس pH
16	1.2.2 طريقة العمل
16	2.2.2 معايرة حمض بقاعدة
17	3.2 المعايرة الملوانية
17	1.3.2 مبدأ المعايرة الملوانية
18	4.2 نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية - القاعدية

الباب I

التفاعلات حمض - قاعدة والمعايرة الحمضية القاعدية

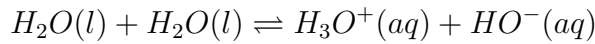
الفصل 1

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة لمحلول مائي

1.1 الجداء الأيوني للماء

1.1.1 التحلل البروتوني الذاتي للماء

الماء H_2O هو قاعدة المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$ وحمض المزدوجة $H_2O(l)/HO^-(aq)$.
جزئته الماء نوع أمفوليتي ، حيث يلعب دور الحمض في المزدوجة $H_2O(l)/HO^-(aq)$ ودور القاعدة في
المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$ وبالتالي يحدث داخل الماء تفاعل حمض قاعدة بين حمض المزدوجة الأولى
وقاعدة المزدوجة الثانية ، حسب المعادلة التالية :



يسمى التفاعل في المنحى المباشر بالتحلل البروتوني للماء
توجد أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد في الماء الخالص نتيجة التحلل البروتوني الذاتي للماء . التحلل
البروتوني الذاتي للماء ، تفاعل جد محدود .
ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي :

$$Ke = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}$$

تسمى Ke بالجداء الأيوني للماء .
تتعلق الثابتة Ke بدرجة حرارة المحلول .
عند $25^\circ C$ تأخذ الثابتة $Ke = 10^{-14}$. نستعمل كذلك الثابتة :

$$pKe = -\log(Ke)$$

تتزايد قيمة الثابتة Ke بتزايد درجة الحرارة .

تمرين تطبيقي :

تتوفر على محلولين A و B عند درجة الحرارة $25^\circ C$ ، تركيز الأيونات HO^- في المحلول A هو : $[HO^-] = 3.10^{-4} mol/l$ و pH المحلول B هو 9, 2

1 - أحسب pH المحلول A .

2 - أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد $[HO^-]$ في المحلول B .

عند درجة الحرارة $25^\circ C$ نعطي ثابتة الجداء الأيوني للماء : $Ke = 10^{-14}$

2.1.1 المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية .

من خلال الجداء الأيوني للماء نستنتج :
في محلول محايد $[H_3O^+] = [HO^-]$ أي أن $pH = pKe$ ، عند $25^\circ C$ يكون $pH = 7$

في محلول حمضي : $[H_3O^+] > [HO^-]$ أي أن $pH < pK_e$ ، عند $25^\circ C$ يكون $pH < 7$
 في محلول قاعدي : $[H_3O^+] < [HO^-]$ أي أن $pH > pK_e$ ، عند $25^\circ C$ يكون $pH > 7$

2.1 ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض

1.2.1 تعريف

نعتبر المزدوجة قاعدة / حمض التالية : $AH(aq)/A^-(aq)$. نعرف الثابتة الحمضية K_A الموافقة لهذه المزدوجة بالعلاقة التالية :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية إلا بدرجة الحرارة .
 نعرف كذلك الثابتة pK_A للمزدوجة $AH(aq)/A^-(aq)$ بالعلاقة :

$$pK_A = -\log(K_A)$$

جدول قيم بعض المزدوجات قاعدة / حمض :

اسم حمض المزدوجة	pK_A	المزدوجة
أيون الأكسونيوم	0	H_3O^+ / H_2O
حمض الميثانويك	3,8	$HCOOH / HCOO^-$
حمض البنزويك	4,2	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$
حمض الإيثانويك	4,8	CH_3COOH / CH_3COO^-
أيون الأمونيوم	9,2	NH_4^+ / NH_3
الماء	14	H_2O / HO^-

2.2.1 العلاقة بين pH و ثابتة الحمضية K_A .

بالنسبة لكل مزدوجة A/B يمكن أن نكتب :

$$K_A = \frac{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}} \Rightarrow \log(K_A) = \log[H_3O^+] + \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

$$-\log(K_A) = -\log[H_3O^+] - \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

$$pK_A = pH - \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

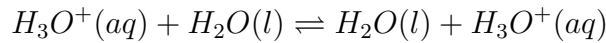
$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

3.2.1 ثابتنا الحمضية بالنسبة للماء .

الماء نوع أمفوليتي يتدخل في مزدوجتين قاعدة / حمض :

بالنسبة للمزدوجة H_3O^+/H_2O

ثابتة الحمضية K_{A1} للمزدوجة H_3O^+/H_2O هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض مع الماء .



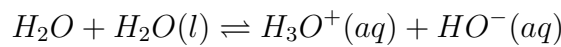
نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A1} بالعلاقة التالية :

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

$$pK_{A1} = 0$$

بالنسبة للمزدوجة H_2O/HO^-

ثابتة الحمضية K_{A2} للمزدوجة H_2O/H_3O^+ هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض مع الماء .



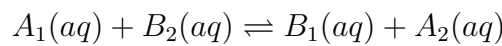
نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A2} بالعلاقة التالية :

$$K_{A2} = [H_3O^+].[HO^-] = K_e$$

$$pK_{A2} = pK_e$$

4.2.1 – ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة .

نعتبر 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 :

$$K = \frac{[A_2]_{eq} \cdot [B_1]_{eq}}{[A_1]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}} \Rightarrow K = \frac{[B_1]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[A_1]_{eq}} \times \frac{[A_2]_{eq}}{[B_2]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}$$

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

3.1 مقارنة سلوك الأحماض والقواعد في محلول مائي .**1.3.1 مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .**

نشاط تجريبي :

نعتبر محلولين S_1 و S_2

S_1 محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH	$K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1,8 \times 10^{-5}$	$pH = 3,4$
S_2 محلول حمض الميثانويك $HCOOH$	$K_A(HCOOH/HCOO^-) = 1,8 \times 10^{-4}$	$pH = 2,9$

- 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 .
- 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	4,74	3,74

- 4 – كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها التركيز نفسه ؟
 5 – ما تأثير قيمة الثابتة الحمضية K_A على نسبة التقدم النهائي ؟
 6 – أكتب تعبير K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول حمضي .

خلاصة :

يكون حمض A_1 أقوى من حمض A_2 ، إذا كانت ، بالنسبة للتركيز نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر

$$\tau_1 > \tau_2$$

تعبير الثابتة الحمضية K_A بدلالة τ في حالة محلول حمضي :
 لدينا :

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}}$$

$$\text{لدينا } [H_3O^+]_{eq} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C} \tau \text{ أي أن } \tau = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C}$$

$$K_A = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$$

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 لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كان ال pH أصغر ، تكون ثابتة الحمضية للمزدوجة المتدخلة أكبر و نسبة التقدم النهائي τ أكبر أي pK_A أصغر .

2.3.1 – مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

نشاط تجريبي :

نعتبر محلولين S_1 و S_2

S_1 محلول الأمونياك NH_3	$K_A(NH_4^+/NH_3) = 6,3 \times 10^{-10}$	$pH = 10,6$
S_2 محلول مثيل أمين CH_3NH_2	$K_A(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 2 \times 10^{-11}$	$pH = 11,4$

- 1 – أكتب معادلة التفاعل الذي عند إذابة القاعدة B في الماء .
 2 – أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز C للمذاب المأخوذ .
 3 – أتمم الجدول التالي :

القاعدة	الأمونياك	مثيل أمين
pH	10,6	11,4
τ	6,3%	25%
K_A	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$
pK_A	9,2	10,7

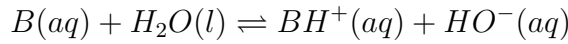
- 4 – كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل قاعدية لها التركيز نفسه ؟
 5 – ما تأثير قيمة الثابتة الحمضية K_A على نسبة التقدم النهائي ؟
 6 – أكتب تعبير K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول قاعدي .

خلاصة :

تكون قاعدة أقوى من قاعدة ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع الماء أكبر

$$\tau_2 > \tau_1$$

تعبير الثابتة الحمضية K_A بدلالة τ في حالة محلول قاعدي :
 نعتبر المعادلة الكيميائية لتفاعل القاعدة B مع الماء :



لدينا الثابتة الحمضية الموافقة للمزدوجة BH^+/B :

$$K_A = \frac{[B]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[BH^+]_{eq}}$$

وثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل في المنحى المباشر :

$$K = \frac{[BH^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{eq}[HO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}$$

$$K = \frac{K_e}{K_A} = 10^{pK_A - pK_e}$$

لدينا $\tau = \frac{[HO^-]_{eq}}{C_B}$ أي أن $[HO^-]_{eq} = [BH^+]_{eq} = \tau \cdot C_B$ و $[B]_{eq} = C_B - [HO^-]_{eq} = C_B - \tau C_B$

$$K = \frac{C_B \tau^2}{1 - \tau}$$

$$K_A = \frac{K_e(1 - \tau)}{\tau^2 C_B}$$

K_A دالة تناقصية بالنسبة ل τ و K دالة تزايدية بالنسبة ل τ

خلاصة :

بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كان ال pH أكبر ، تكون ثابتة الحمضية للمزدوجة المتدخلة أصغر و نسبة التقدم النهائي τ أكبر أي pK_A أكبر .

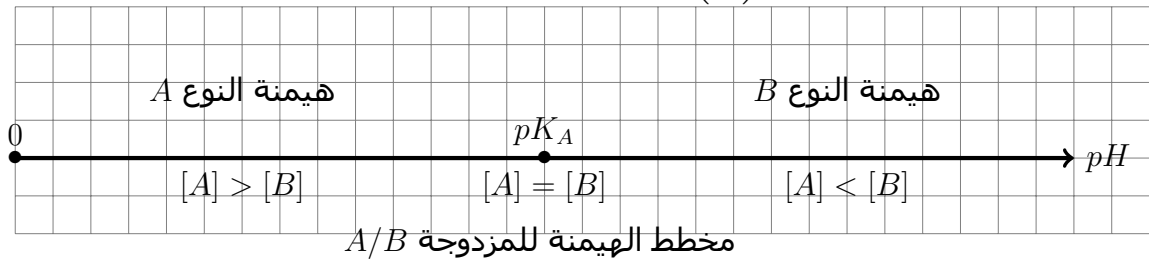
4.1 مخططات الهيمنة والتوزيع .**1.4.1 مخططات الهيمنة**

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

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right)$$

نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :
إذا كان $pH = pK_A$ أي أن $\log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) = 0$ يكون $[A] = [B]$ يكون للحمض وقاعدته المرافقة لهما نفس التركيز ولا يهيمن أي من النوعين .

إذا كان $pH > pK_A$ أي أن $\log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) > 0$ ، يكون $[A] < [B]$ في هذه الحالة تهيمن القاعدة B .
إذا كان $pH < pK_A$ أي أن $\log \left(\frac{[B]}{[A]} \right) < 0$ ، يكون $[A] > [B]$ في هذه الحالة يهيمن الحمض A .

**2.4.1 مخططات التوزيع .**

لنعتبر محلولاً مائياً ، يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .
لدينا حسب العلاقة بين pH و pK_A :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \right)$$

أي أن :

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = 10^{pH - pK_A}$$

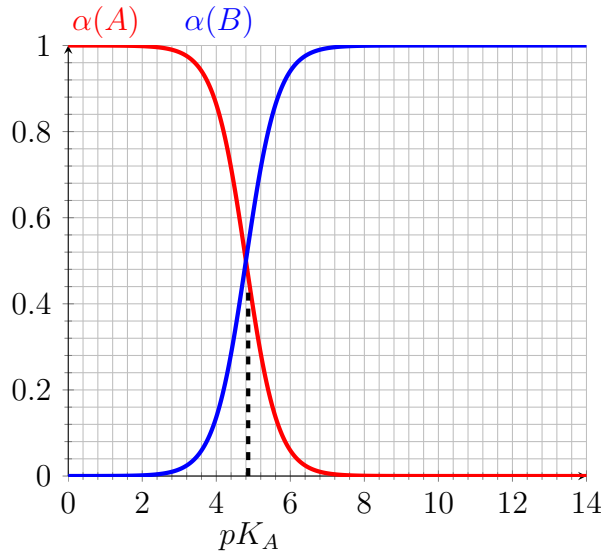
نضع : التركيز المولي الحجمي للمحلول لدينا $C = [A]_{eq} + [B]_{eq}$ أي أن $1 = \frac{[A]_{eq}}{C} + \frac{[B]_{eq}}{C}$

نضع $\alpha(A) = \frac{[A]_{eq}}{C}$ و $\alpha(B) = \frac{[B]_{eq}}{C}$ أي أن $\alpha(A) + \alpha(B) = 1$

$\alpha(A)$ النسبة المئوية للحمض A الموجودة في المحلول و $\alpha(B)$ النسبة المئوية للقاعدة B الموجودة في المحلول .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{\alpha(B)}{\alpha(A)} = 10^{pH-pK_A} \\ \alpha(A) + \alpha(B) = 1 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \alpha(A) = \frac{1}{1 + 10^{(pH-pK_A)}} \\ \alpha(B) = \frac{10^{(pH-pK_A)}}{1 + 10^{(pH-pK_A)}} \end{array} \right.$$

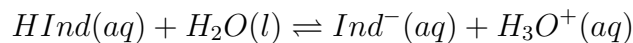
يمثل مخطط التوزيع في الشكل أسفله لنوعي المزدوجة CH_3COOH/CH_3COO^- تطور النسبتين المئويتين للحمض والقاعدة بدلالة pH المحلول ، عند نفس درجة الحرارة .



عند تقاطع المنحنيين يكون $\alpha(A) = \alpha(B)$ إذن $[A] = [B]$ أي ان $pH = pK_A$.

3.4.1 الكواشف الملونة

الكاشف الملون حمض أو قاعدة و هو مزدوجة حمض - قاعدة يرمز لها ب $HInd/Ind^-$ حيث يكون للشكلين الحمضي $HInd$ و القاعدي Ind^- لوان مختلفان في محلول مائي. مثل الكاشف أزرق البروموتيمول شكله الحمضي يأخذ لونا أصفر وشكله القاعدي يأخذ لونا أزرق . معادلة تفاعل $HInd$ مع الماء هي :



يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية K_A :

$$K_A = \frac{[Ind^-] \cdot [H_3O^+]}{[HInd]}$$

والتي يمكن كتابتها على الشكل التالي:

$$pH = pK_A = \log \left(\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \right)$$

يتعلق لون الكاشف بالنسبة:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

أي بقيمة pH

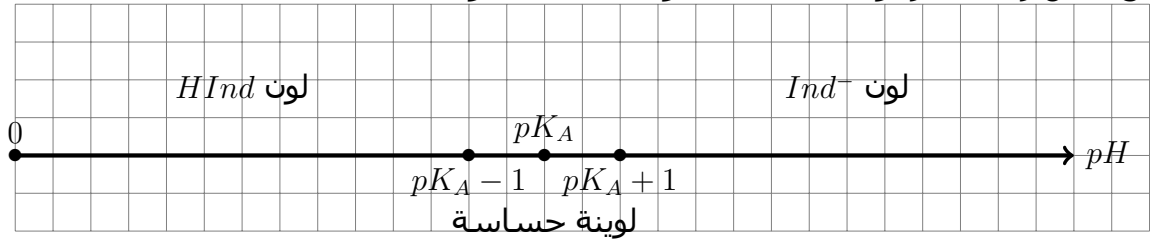
نقبل أن المحلول يأخذ لون الشكل الحمضي إذا كان $\frac{[HIInd]}{[Ind^-]} > 10$ أي أن

$$pH < pK_A - 1$$

و يأخذ لون الشكل القاعدي إذا كان $\frac{[Ind^-]}{[HIInd]} > 10$ أي

$$pH > pK_A + 1$$

في حالة $[HIInd^-] = [Ind]$ لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني Ind^- و $HIInd$ وفي هذه الحالة تكون $K_A = [H_3O^+]$ و $pH = pK_A$ يسمى المجال $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ منطقة الانعطاف و يكون فيه تركيز النوعين الحمضي و القاعدي من نفس رتبة القدر، و يأخذ الكاشف لونية تسمى اللوية الحساسة.



الفصل 2

المعايرة حمض - قاعدة

1.2 تعاريف

1.1.2 تعريف المعايرة الحمضية القاعدية

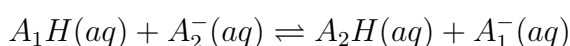
معايرة محلول حمض (أو قاعدة) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا المحلول ، وذلك بإنجاز تفاعل حمض - قاعدة يسمى بتفاعل المعايرة .
شروط تفاعل المعايرة :
يجب أن يكون تفاعل المعايرة :
- كلياً : يستهلك فيه المتفاعل المحد كليا .
- سريعاً : ينتهي لحظياً أو بعد مدة قصيرة .
- انتقائياً : لا يتفاعل النوع المعيار المختار إلا مع النوع المعيار .

2.1.2 طريقة المعايرة

المعايرة الملوانية وهي تعتمد على تغير لون الخليط خلال التفاعل .
المعايرة بقياس المواصلة : وهي تعتمد على تتبع تطور موصلية الخليط خلال التفاعل .
المعايرة بقياس pH وهي تعتمد على تتبع تطور pH الخليط خلال التفاعل .

3.1.2 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 :

$$n(A_1H) = n(A_2^-)$$

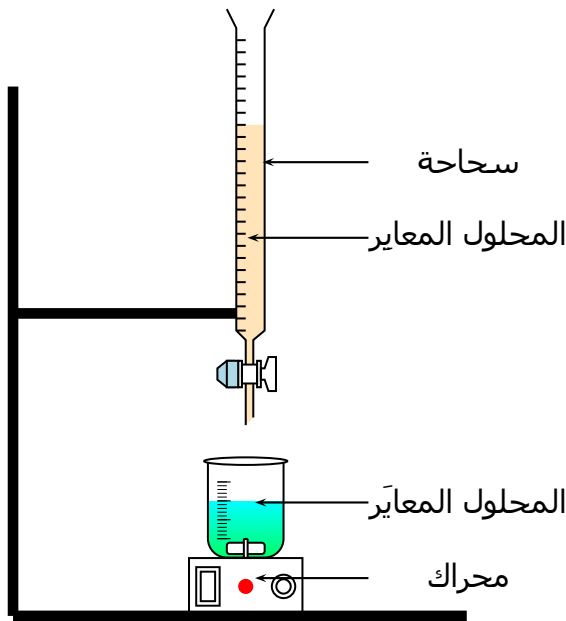
ملحوظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل :
- قبل التكافؤ ، يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .
- بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .

4.1.2 معلمة التكافؤ

نمعلم التكافؤ بالتغيير المفاجئ للمميزة الفيزيائية المتغيرة خلال التفاعل (لون المحلول ، pH ، الموصلية) . عند التكافؤ ، تكون كميتا المتفاعلين (المعايير والمعاير) شبه منعدمة ، ويسمى حجم المحلول المعايير المضاف ، حجم التكافؤ ونرمز له ب V_E .

2.2 المعايرة بقياس pH

1.2.2 طريقة العمل .



لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH نتبع الخطوات التالية :

– نعين بواسطة ماصة حجما معيناً V_A من المحلول المعايير 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 المعايير ذي تركيز معروف .

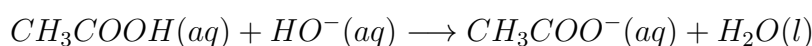
– نصب تدريجيا بواسطة السحاحة ، محلول المعايير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة .
– ندون في جدول ، الحجم المضاف V_B من المحلول المعايير و pH الخليط عند كل إضافة ، ثم نخط المنحنى $pH = f(V_B)$

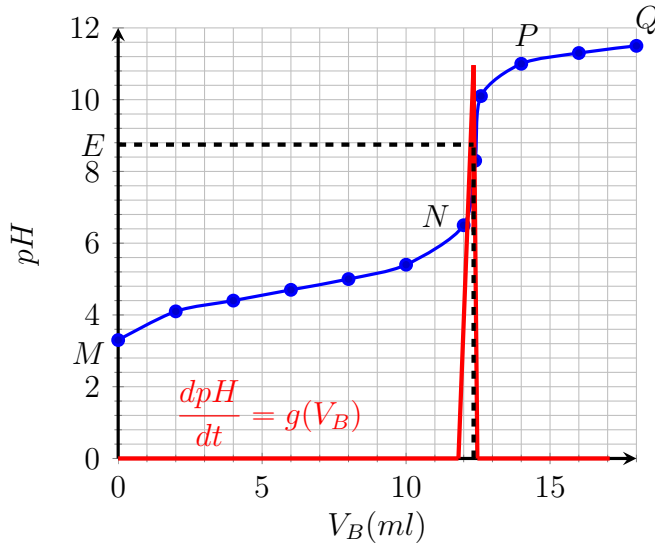
2.2.2 معايرة حمض بقاعدة

النشاط التجريبي 4: معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .
تجربة : في كأس يحتوي على $V_a = 20ml$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a = 12.4mmol/l$ ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_B = 20.0mmol$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة .
ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_B(ml)$	0	2	4	6	8	10	12	12.2	12.4	12.6	14	16	18
pH	3.3	4.1	4.4	4.7	5	5.4	6.2	6.5	8.3	10.1	11	11.3	11.5

أ – معادلة تفاعل المعايرة :





ب - منحنى تغير pH : $f(V_B)$

– المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :
 * الجزء MN : $0 < V_B < 12ml$ يتغير pH قليلا (شبه خطي) HO^- تختفي كليا . HO^- هو المتفاعل المحد .
 * الجزء NQ : $12ml < V_B < 14ml$ تغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد . توجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .
 * الجزء QP : $V_B > 14ml$ يتغير pH قليلا (شبه خطي) المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .

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 $pH = f(V_B)$ متوازيين من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ ، ثم خط المستقيم T الموازي للمماسين ويوجد على نفس المسافة بينهما .
 عند التكافؤ :

$$n(HO^-) = n(CH_3COOH)$$

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

* طريقة الاشتقاق

لتحديد نقطة التكافؤ يمكن كذلك استعمال مجدول ، خط المنحنى $\frac{dpH}{dt} = g(V_B)$ مشتقة الدالة $pH = f(V_B)$ بالنسبة للحجم المضاف V_B .

عند الأفصول V_{BE} ، حجم المحلول المعيار عند التكافؤ ، تكون قيمة المشتقة $\frac{dpH}{dt} = g(V_B)$ مطرافا (قيمة قصوى أو دنيا)

نلاحظ في الشكل أعلاه أن $\frac{dpH}{dt} = g(V_B)$ يأخذ قيمة قصوى عند الأفصول $V_E = V_{BE} = 12,3ml$ ، و pH الخليط عند التكافؤ يساوي 8,3

3.2 المعايرة الملوانية

1.3.2 مبدأ المعايرة الملوانية

يمكن تحديد حجم التكافؤ V_E لمعايرة حمضية – قاعدية باستعمال كاشف ملون مناسب للمعايرة باعتماد الجدول أسفله يمكن اختيار الكاشف الملون المناسب للمعايرة .

الكاشف الملون	أحمر المثيل	أزرق البروموتيمول	فينول الفتالين
منطقة الانعطاف	6.2-4.2	7.6-6.0	10.0-8.2

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 حدد الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة .

خلاصة :

يكون كاشف ملون مناسباً لمعايرة حمضية _ قاعدية ، إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة pH نقطة التكافؤ .

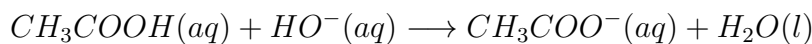
ملحوظة :

عند $25\%C$

- * عند معايرة حمض يتأين جزئياً في الماء ($\tau \gg 1$) بواسطة قاعدة تتأين كلياً في الماء $\tau = 1$ فإن $pH_E > 7$
 - * عند معايرة قاعدة يتأين جزئياً في الماء ($\tau \gg 1$) بواسطة حمض تتأين كلياً في الماء $\tau = 1$ فإن $pH_E < 7$
 - * عند معايرة حمض يتأين كلياً في الماء ($\tau \gg 1$) بواسطة قاعدة تتأين كلياً في الماء $\tau = 1$ فإن $pH_E = 7$
- والعكس صحيح

4.2 نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية _ القاعدية .

نعتبر تفاعل المعايرة الحمضية _ القاعدية لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا (التجربة السابقة)
معادلة التفاعل :



جدول الوصفي لتطور التفاعل :

المعادلة الكيميائية	$CH_3COOH(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$					
الحالة البدئية	$x = 0$	$C_A V_A$	$C_B V_B$	--	0	وفير
خلال التحول	x	$C_A V_A - x$	$C_B V_B - x$	--	x	وفير
الحالة النهائية	x_f	$C_A V_A - x_f$	$C_B V_B - x_f$	--	x_f	وفير

لتكن V_B حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف $V_B < V_{BE}$. 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 $[HO^-]_f$ واستنتاج كمية مادة $n(HO^-)_f$:
لدينا $pH = -\log[H_3O^+]_f$ و $[H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f = Ke$

$$[HO^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]_f} = 10^{(pH - pKe)}$$

أي أن

$$n(HO^-)_f = (10^{(pH - pKe)}) \cdot V_T$$

كذلك يمكن تحديد نسبة التقدم τ
وحسب الجدول الوصفي لدينا :

$$n_f(HO^-) = C_B V_B - x_f$$

$$x_f = C_B V_B - 10^{(pH-pK_e)} \cdot V_T$$

$$\tau = \frac{C_B V_B - 10^{(pH-pK_e)} \cdot V_T}{C_B V_B} = 1 - \frac{10^{(pH-pK_e)} \cdot V_T}{C_B V_B} \simeq 1$$

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 .