

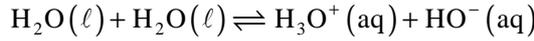
التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

I - الجداء الأيوني للماء

1 - التحلل البروتوني الذاتي للماء .

الماء H_2O هو قاعدة مزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$ وحمض مزدوجة $H_2O(l)/HO^-(aq)$. 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 :

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}$$

تسمى بالجداء الأيوني للماء .

تتعلق الثابتة K_e بدرجة حرارة المحلول .

عند 25°C تأخذ الثابتة $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. نستعمل كذلك الثابتة $pK_e = -\log K_e$

تتزايد قيمة الثابتة K_e بتزايد درجة الحرارة .

تمرين تطبيقي :

نتوفر على محلولين A و B عند درجة الحرارة 25°C .

تركيز الأيونات HO^- في المحلول A هو : $[HO^-]_A = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ و pH المحلول B هو $pH = 2,9$

1 - أحسب pH المحلول A .

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

2 - المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية .

من خلال الجداء الأيوني للماء نستنتج :

يكون في محلول محايد $[HO^-] = [H_3O^+]$ و يكون $pH = pK_e$

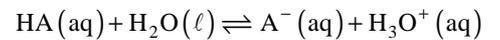
يكون في محلول حمضي : $[HO^-] < [H_3O^+]$ و $pH < \frac{1}{2} pK_e$

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 : $K_A(NH_4^+/NH_3) = 8,0 \cdot 10^{-11}$ عند درجة حرارة 0°C

$K_A(NH_4^+/NH_3) = 6,3 \cdot 10^{-10}$ عند درجة حرارة 5°C

$K_A(NH_4^+/NH_3) = 3,1 \cdot 10^{-9}$ عند درجة حرارة 50°C

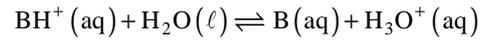
نعرف الثابتة pK_A للمزدوجة AH/A^- بالعلاقة $pK_A = -\log K_A$

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

اسم المزدوجة	pK _A	المزدوجة
أيون الأوكسونيوم	0	H ₃ O ⁺ / H ₂ O
أيون هيدروجينوكبريتات	1,9	HSO ₄ ⁻ (aq) / SO ₄ ²⁻ (aq)
حمض الفوسفوريك	2, 1	H ₃ PO ₄ (aq) / H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)
حمض الفلوريدريك	3,5	HF (aq) / F ⁻ (aq)
حمض الميثانويك	3,8	HCOOH (aq) / HCOO ⁻ (aq)
حمض البنزويك	4,2	C ₆ H ₅ COOH (aq) / C ₆ H ₅ COO ⁻ (aq)
حمض الإيثانويك	4,8	CH ₃ COOH (aq) / CH ₃ COO ⁻ (aq)
حمض ثنائي أوكسيد الكربون	6,4	CO ₂ , H ₂ O / 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 ₂ O (l) / HO ⁻ (aq)

ملحوظة :

في حالة المزدوجة BH⁺/B تكتب 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 يمكن أن نكتب :

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

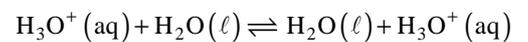
$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

3 - ثابتة الحمضية بالنسبة للماء .

الماء نوع أمفوليتي يتدخل في مزدوجتين قاعدة / حمض :



ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة H₃O⁺ / H₂O هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H₃O⁺ مع الماء .

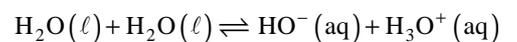


$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$$

نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A1} بالعلاقة التالية :



ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة H₂O (l) / HO⁻ (aq) هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H₂O مع الماء .



$$K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e \Rightarrow pK_{A2} = pK_e$$

نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A2} بالعلاقة التالية :

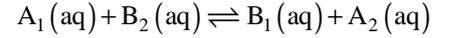
$$K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \Rightarrow pK_{A2} = 14$$

أي عند درجة حرارة 25°C لدينا

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

4 - ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض - قاعدة .

لنعتبر 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 .

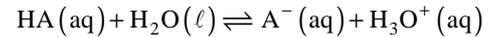
1 - مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

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 S_1 (CH_3COOH)
pH = 2.9	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/l}$	$K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$ $1.8 \cdot 10^{-4}$	محلول حمض الميثانويك S_2 (HCOOH)

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	$\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{A}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$			
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 :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C}$$

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 لمحاليل 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 نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء أكبر ($\tau_1 > \tau_2$)

تعبير الثابتة الحمضية K_A بدلالة τ في حالة محلول حمضي :

6 - أكتب تعبير K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول حمضي .

من خلال الجدول الوصفي نستنتج أن :

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$[AH]_{\text{éq}} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \tau \cdot C$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_A = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C - \tau \cdot C} \Rightarrow K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

K_A دالة تصاعديّة 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 .

$$\tau = \frac{n(HO^-)_{\text{éq}}}{n_i(B)} = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{10^{pH - pK_A}}{C}$$

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

خلاصة : تكون قاعدة B_1 أقوى من قاعدة ، إذا كانت بالنسبة للتركيز نفسه ، نسبة التقدم النهائي لتفاعلها مع

الماء أكبر $\tau_2 > \tau_1$

تعبير ثابتة الحمضية K_A بدلالة τ في حالة محلول قاعدي :

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 :

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

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

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

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

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

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

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

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

أي أن ثابتة التوازن دالة تصاعديّة ل τ
وأن K_A دالة تنازليّة ل τ

خلاصة :

بالنسبة للنفس التركيز ، تكون قاعدة أقوى (τ كبيرة) ، إذا :

- كان pH المحلول كبيراً .

- كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة المنحدلة صغيرة أي الثابتة pK_A كبيرة .

IV مخططات الهيمنة والتوزيع .

1 - مخططات الهيمنة

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

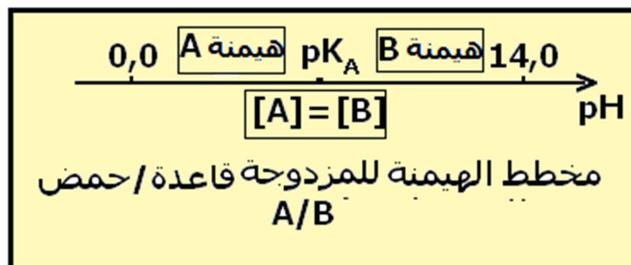
$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

إذا كان $pH = pK_A$ أي أن $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ يكون $[A] = [B]$ يكون للمحلول 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 .

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

لدينا حسب العلاقة بين pH و pK_A : $pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$

أي أن

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

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

$$C = [A] + [B] \Rightarrow \frac{[B]}{C} + \frac{[A]}{C} = 1 \text{ نضع}$$

نسمي نسبة الحمض في محلول المقدار $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]} = \frac{[A]}{C}$ وكذلك نسبة القاعدة في المحلول المقدار :

$$\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]} = \frac{[B]}{C}$$

ولدينا $\alpha(A) + \alpha(B) = 1$

وبالتالي فإن

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{\alpha(B)}{\alpha(A)} = 10^{pH - pK_A}$$

$$\alpha(A) + \alpha(B) = 1 \Rightarrow \alpha(B) = 1 - \alpha(A)$$

$$\frac{1 - \alpha(A)}{\alpha(A)} = 10^{pH - pK_A} \Rightarrow \frac{1}{\alpha(A)} - 1 = 10^{pH - pK_A}$$

$$\alpha(A) = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

$$\alpha(B) = 1 - \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}} = \frac{10^{pH - pK_A}}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

نحسب النسب المئوية بالنسبة لـ :

$pH = pK_A$ تكون لدينا $\alpha(A) = 50\%$ و $\beta(B) = 50\%$

$pH = pK_A - 1$ تكون لدينا $\alpha(A) = 90,9\%$ و $\beta(B) = 9,1\%$

$pH = pK_A + 1$ تكون لدينا $\alpha(B) = 90,9\%$ و $\beta(A) = 9,1\%$

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

الكواشف الملونة

الكاشف الملون حمض أو قاعدة و هو مزدوجة حمض - قاعدة يرمز لها بـ HIn/In^- حيث يكون للشكلين الحمضي $Hind$ و

القاعدي ind^- لوان مختلفان في محلول مائي.

معادلة تفاعل $Hind$ مع الماء هي: $HInd(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HIn^-(aq) + H_3O^+(aq)$

يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية K_A : $K_A = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HInd]}$ و التي يمكن كتابتها على الشكل التالي: $pH = pK_{Ai} + \log\left(\frac{[Ind^-]}{[HInd]}\right)$

يتعلق لون الكاشف بالنسبة: $\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$ ، أي بقيمة pH .

نقبل أن المحلول يأخذ لون الشكل الحمضي إذا كان $[HInd] > 10[Ind^-]$ أي $pH < pK_{Ai} - 1$ و يأخذ لون الشكل القاعدي إذا كان

$$10[HInd] < [Ind^-] \text{ أي } pH > pK_{Ai} + 1$$

في حالة $[Ind^-] = [HInd]$

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني HInd و Ind^- وفي هذه الحالة تكون $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]$ و $\text{pK}_A = \text{pH}$ يسمى المجال $\text{pK}_{\text{Ai}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{\text{Ai}} + 1$ منطقة الانعطاف و يكون فيه تركيز النوعين الحمضي و القاعدي من نفس رتبة القدر، و يأخذ الكاشف لونية تسمى اللونية الحساسة.

منطقة الانعطاف		
$\text{pK}_A - 1$	$\text{pK}_A + 1$	
لون HInd	$\text{pK}_A = \text{pH}$	لون Ind^-
الشكل الحمضي	لونية حساسة	الشكل القاعدي

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 :

- كلياً : يستهلك فيه المتفاعل المحد كليا .

- 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 .

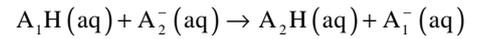
المعايرة بقياس المواصلية : وهي تعتمد على تتبع تطور موصلية الخليط خلال التفاعل .

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 $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ وقاعدة المزدوجة $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ حسب المعادلة التالية :



عند التكافؤ لدينا : $n(\text{A}_1\text{H}) = n(\text{A}_2^-)$

ملحوظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل :

قبل التكافؤ ، يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .

بعد التكافؤ يكون المعيار متفاعلاً محداً للتفاعل .

4 - معلمة التكافؤ

نمعلم التكافؤ بالتغير 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 نتبع الخطوات التالية :

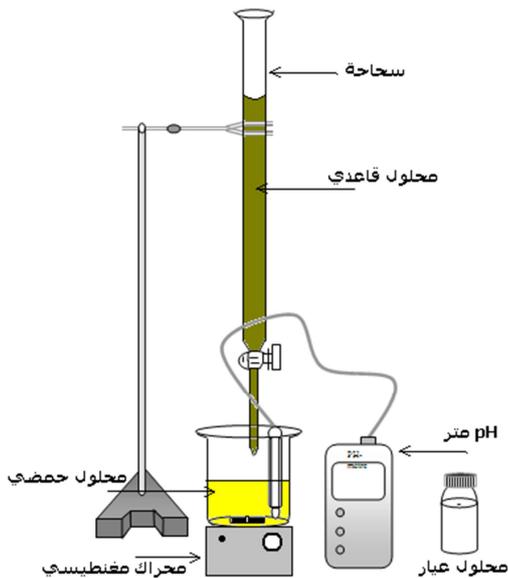
- نعين بواسطة ماصة حجماً معيناً V_A من المحلول المعيار ذي تركيز مجهول مثلاً ونصبه في كأس .

- نضيف إلى محتوى الكأس قليلاً من الماء المقطر ونعمر فيه مجس جهاز

pH - متر بعد ضبطه بواسطة محاليل عيارية، ثم نشغل المحرك المغنطيسي لجعل الخليط متجانساً .

- نملأ السحاحة المدرجة بالمحلول المعيار ذي تركيز معروف .

- نصب تدريجياً بواسطة السحاحة ، محلول المعيار ونقيس pH الخليط عند كل



التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

إضافة .

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

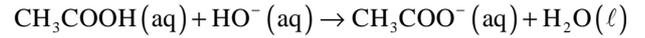
2 – معايرة حمض بقاعدة

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

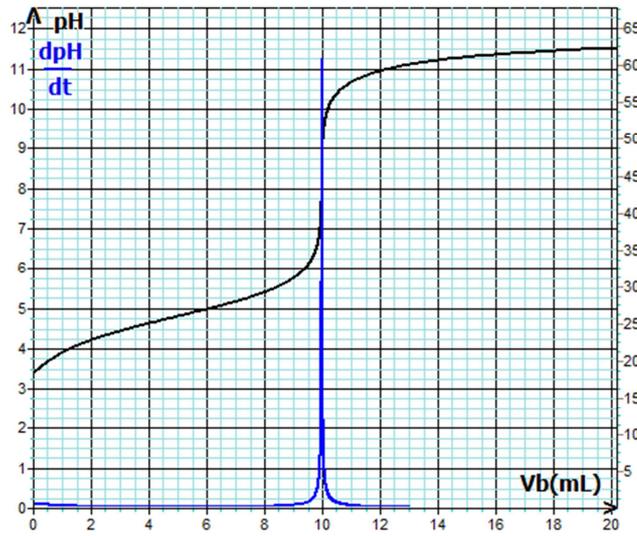
تجربة : في كأس يحتوي على $V_a=20\text{ml}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=12.4\text{ mmol/l}$ ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_B=20.0\text{mmol}$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_B(\text{ml})$	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 : $pH = f(V_b)$



– المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :

* الجزء MN : $0 < V_B < 11\text{ml}$ يتغير pH قليلا لأن HO^- تختفي كليا . 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 ويتناهى إلى قيمة حدية أصبحت HO^- ولم يعد تحول كيميائي وصار المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .

* نحصل على التكافؤ عند إنجاز خليط ستيكيومتري للمتفاعلين ، فحسب الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ نحصل على :

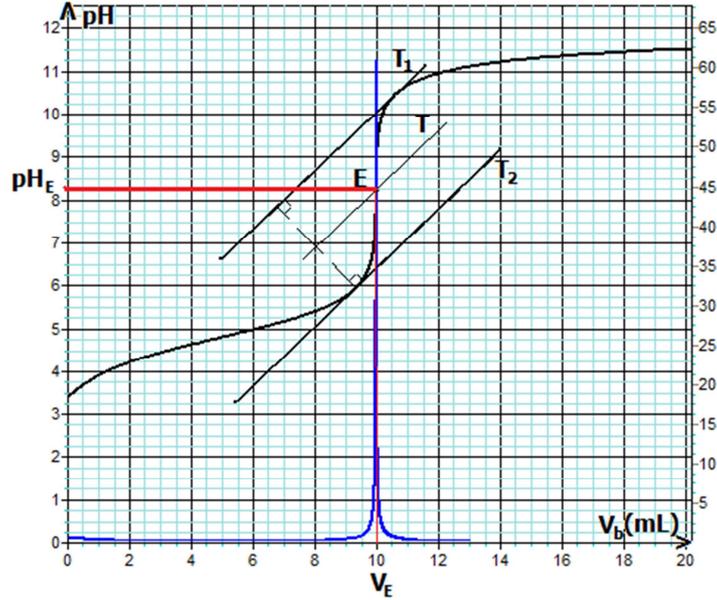


ج – كيفية تحديد نقطة التكافؤ .

* طريقة المماسات :

يمكن تحديد نقطة التكافؤ E للمعايرة الحمضية القاعدية بطريقة هندسية تعتمد خط مماسين T_1 و T_2 للمنحنى $pH=f(V_B)$ متوازيين من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ ، ثم خط المستقيم T الموازي للمماسين ويوجد على نفس المسافة بينهما .

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة



* طريقة الاشتقاق .

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

عند الأفضول V_{bE} ، حجم المحلول المعيار عند التكافؤ ، تكون قيمة المشتقة $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ مطرافاً (قيمة قصوى أو دنيا)

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

V - المعايرة الملوانية

1 - مبدأ المعايرة الملوانية .

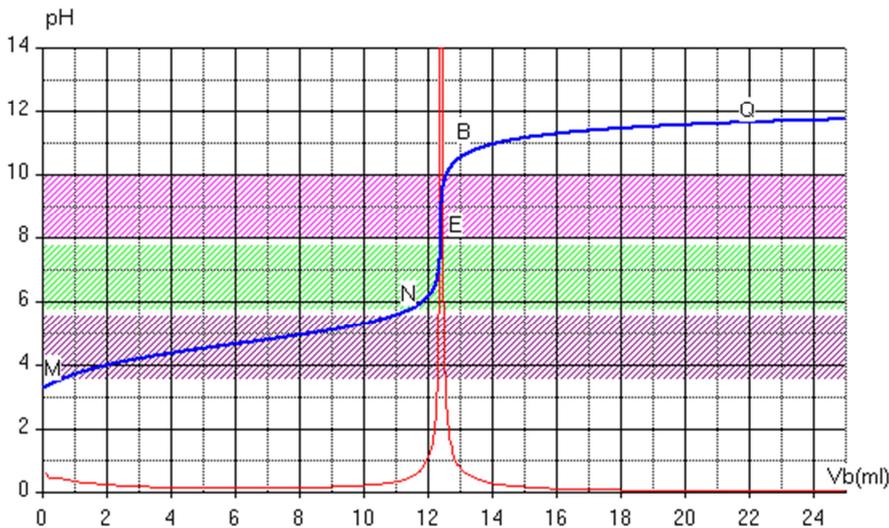
يمكن تحديد حجم التكافؤ V_E لمعايرة حمضية - قاعدية باستعمال كاشف ملون مناسب للمعايرة .

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



التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة

نلاحظ من خلال المنحنى :

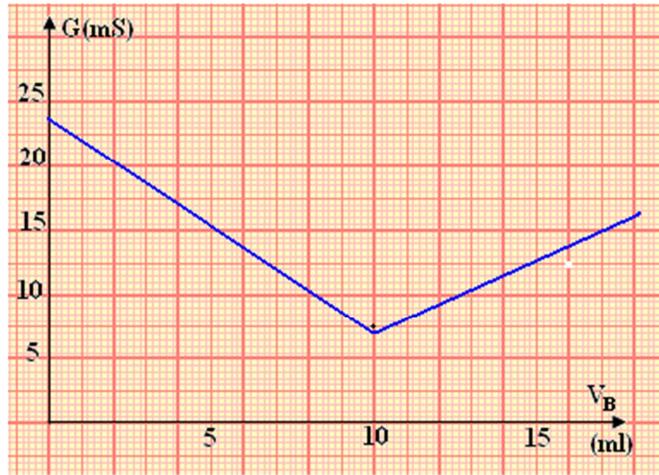
- أن الهيليانتين ينتهي من الانعطاف عند N_1
 - أزرق البروموتيمول يبدأ في الانعطاف عند النقطة M_2 وينتهي من لانعطاف عند النقطة N_2 .
 - الفينول الفتالين يبدأ في الانعطاف عند النقطة M_3 وينتهي عند النقطة N_3 وأن منطقة انعطافه (8,2-10,0) تضم نقطة التكافؤ $pH_E=8,3$ أي أنه يمكن استعمال هذا الكاشف الملون للمعايرة .
- خلاصة :

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

IV - تتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس التوصيلية .

لتتبع معايرة حمض - قاعدة بقياس التوصيلية ، نرسم المبيان $\sigma = f(V)$ الذي يمثل تطور التوصيلية 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)



جدول الوصفي لتطور التفاعل :

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

$$\text{هو : } x_{max} = C_B V_B$$

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

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

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

وبالتالي فإن نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau = \frac{C_B V_B - (V_A + V_B) \cdot 10^{(pH - pK_e)}}{C_B V_B}$$

عند حساب نسبة التقدم لتفاعل المعايرة بالنسبة لحجوم V_B مختلفة وأصغر من V_{BE} نحصل على $\tau = 1$ أي أن التحول لمقرون بتفاعل المعايرة - الحمضية القاعدية تحول كلي .