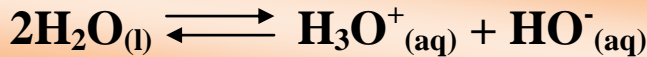


**التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي****الدرس الخامس****Transformations associées aux réactions acide – base en solution aqueuse****I. التحلل البروتوني الذاتي للماء autoprotolyse.****1. تعريف:**

يتميز الماء بخاصية الأمفوليت، حيث يلعب دور حمض في في المزدوجة  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  و دور قاعدة في المزدوجة  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

يحدث تفاعل حمض - قاعدة بين جزيئات الماء لكلتا المزدوجتين، ليسمى هذا التفاعل بـ: **التحلل البروتوني الذاتي للماء**، حيث تتأين خلاله جزيئات الماء جزئياً لتعطي أيونات الأوكسونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$ ، و أيونات الهيدروكسيد  $\text{HO}^-$ .

نحصل على معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء انطلاقاً من نصفي المعادلتين حمض - قاعدة للمزدوجتين السابقتين، بحيث:



و منه المعادلة الحصيلة:

**2. نسبة التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء:****أ. نشاط تجريبي 1:**

نقبل أنه عند  $25^\circ\text{C}$ ، يساوي pH الماء الخالص 7، و أن كتلته الحجمية هي  $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{g/L}$ .

$$(1) \quad \text{أحسب كمية المادة البدئية للتر واحد من الماء.} \\ \text{لدينا: } n_i(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \times 1}{18} = 55,6 \text{ mol}$$

(2) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء.

معادلة التفاعل			التقدم	الحالة
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$		
كميات المادة بالمول (mol)				
55,6		0	0	البدئية
$55,6 - 2x$		x	x	الوسطية
$55,6 - 2x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(3) حدد قيمة التقدم الأقصى  $x_{\text{max}}$ .

$$\text{باعتبار الماء هو المتفاعل المحد لدينا: } x_{\text{max}} = 55,6/2 = 27,8 \text{ mol}$$

(4) حدد قيمة التقدم عند التوازن  $x_{\text{éq}}$ .

$$\text{لدينا: } x_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-7} \cdot 1 = 10^{-7} \text{ mol}$$

(5) أحسب نسبة التقدم النهائي  $\tau$ .

$$\text{لدينا: } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6 \cdot 10^{-9} \ll 1$$

**ب. خلاصة:**

نلاحظ أن  $\tau \ll 1$ ، أي أن الماء يحتوي أساساً على جزيئات الماء و نسبة جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$ ، و أيونات الهيدروكسيد  $\text{HO}^-$ ، إذن فالتحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود.

### 3. الجذاء الأيوني للماء:

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

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء **بالجذاء الأيوني للماء** و يرمز لها بالرمز  $K_e$ ، بحيث:

#### ملحوظات:

- الجذاء الأيوني للماء مقدار بدون وحدة.
- عمليا نستعمل الثابتة  $pK_e$  بحيث:  $K_e = 10^{-pK_e} \Leftrightarrow pK_e = -\log K_e$
- تتعلق هاتان الثابتتان بدرجة الحرارة فقط، بحيث عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  لدينا:  $pK_e = 14 \Leftrightarrow K_e = 10^{-14}$

### 4. المحاليل الحمضية و القاعدية و المحايدة:

#### أ. المحاليل الحمضية:

يكون المحلول حمضيا إذا كان:  $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$

بضرب الطرفين في  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  فنجد:  $[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 > K_e$  أي أن:  $\log([H_3O^+]_{\text{éq}})^2 > \log K_e$

أي:  $-\log([H_3O^+]_{\text{éq}})^2 < -\log K_e$ ، أي أن:  $-\log([H_3O^+]_{\text{éq}}) < -\log K_e$

$$\text{pH} < \frac{1}{2} pK_e \quad \text{و منه}$$

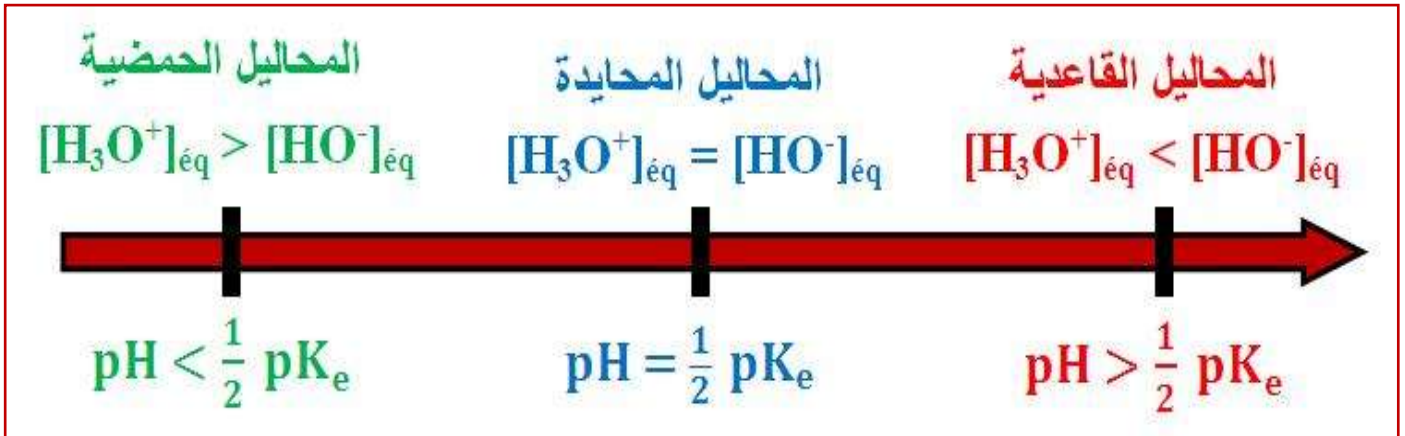
#### ب. المحاليل القاعدية:

يكون المحلول قاعديا إذا كان:  $[H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}}$  بنفس الطريقة نجد:  $\text{pH} > \frac{1}{2} pK_e$

#### ج. المحاليل المحايدة:

يكون المحلول محايدا إذا كان:  $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$  بنفس الطريقة نجد:  $\text{pH} = \frac{1}{2} pK_e$

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$ :



### 5. تطبيق 1:

#### الأسئلة

- 1) تتوفر عند  $25^\circ\text{C}$  على محلول مائي ( $S_A$ ) له  $\text{pH} = 3,2$ . أوجد العلاقة بين  $[HO^-]$  و  $\text{pH}$  ثم أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد في هذا المحلول.
- 2) تتوفر عند  $25^\circ\text{C}$  على محلول مائي ( $S_B$ ) تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول هو  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$ . أوجد قيمة  $\text{pH}$  المحلول.

## الأجوبة

$$(1) \text{ نعلم أن: } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \text{ أي } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{أي أن: } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,2}} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$(2) \text{ نعلم أن: } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ و } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \text{ أي أن: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

$$\text{أي أن: } \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-4}}\right) = 10,63$$

## II. الثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض:

### 1. تعريف:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

نعتبر عن تفاعل حمض المزدوجة  $\text{HA}/\text{A}^-$  مع الماء بالمعادلة التالية:

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

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل **بالثابتة الحمضية للمزدوجة  $\text{HA}/\text{A}^-$**  ويرمز لها بالرمز  $K_A$ ، بحيث:

### ملحوظات:

- الثابتة الحمضية لمزدوجة  $\text{AH}/\text{A}^-$  مقدار بدون وحدة.
- عمليا نستعمل الثابتة  $\text{pK}_A$  بحيث:  $\text{pK}_A = -\log K_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-\text{pK}_A}$
- تتعلق هاتان الثابتتان بدرجة الحرارة فقط.

## 2. العلاقة بين $\text{pK}_A$ و $\text{pH}$ لمزدوجة $\text{HA}/\text{A}^-$ :

لدينا:  $K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$  وبتطبيق اللوغاريتم العشري على طرفي هذه المتساوية نجد ما يلي:

$$\text{pK}_A = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right) \text{ أي } -\log K_A = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\text{و منه: } \text{pK}_A = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right) \text{ و بالتالي: } \text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}\right)$$

## 3. الثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء:

♦ **بالنسبة للمزدوجة  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$** : لدينا:  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  بحيث:  $\text{pK}_A=0$  أي أن  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 1$

♦ **بالنسبة للمزدوجة  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$** : لدينا:  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  بحيث:  $\text{pK}_A=14$  أي  $K_A=10^{-14}$  عند  $25^\circ\text{C}$  نجد أن:  $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = K_e$

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

نعتبر التفاعل حمض - قاعدة في محلول مائي لكل مزدوجة من بين المزدوجتين:  $\text{AH}_2/\text{A}^-_2$  ,  $\text{AH}_1/\text{A}^-_1$  بحيث:

♦ **بالنسبة للمزدوجة (1):**  $\text{AH}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-_1 + \text{H}_3\text{O}^+$  و  $K_{A1} = \frac{[\text{A}^-_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_1]_{\text{éq}}}$

♦ **بالنسبة للمزدوجة (2):**  $\text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-_2 + \text{H}_3\text{O}^+$  و  $K_{A2} = \frac{[\text{A}^-_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2]_{\text{éq}}}$

نعتبر التفاعل حمض - قاعدة بين حمض المزدوجة  $AH_1/A_1^-$  و قاعدة المزدوجة  $AH_2/A_2^-$  بحيث:



$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_2]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_1]_{\text{éq}}} \text{ ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي:}$$

$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_2]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [HA_1]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}} \text{ بضرب البسط و المقام في } [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ نجد:}$$

$$K = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} \text{ أي أن } K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA_1]_{\text{éq}}} \times \frac{[HA_2]_{\text{éq}}}{[A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}} = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} \text{ أي:}$$

$$K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} \text{ و منه:}$$

## 5. تطبيق 2:

### الأسئلة

- نمزج محلولاً مائياً لإيتانوات الصوديوم ( $Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$ ) و كلورور الأمونيوم ( $NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ )
- أكتب معادلة التفاعل بين  $NH_4^+_{(aq)}$  و  $CH_3COO^-_{(aq)}$ .
  - أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.
- نعطي عند  $25^\circ C$ :  $pK_{A2}(CH_3CO_2H/CH_3COO^-) = 4,75$ ;  $pK_{A1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

### الأجوبة

- معادلة التفاعل الحاصل:  $NH_4^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3(aq) + CH_3CO_2H(aq)$
- لدينا:  $K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 10^{(4,75 - 9,2)} = 3,54 \cdot 10^{-5}$

## III. سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي.

### 1. سلوك الأحماض في محلول مائي:

#### أ. نشاط تجريبي 2:

نقبل أنه عند  $25^\circ C$ ، محلولين مائيين  $S_1$  و  $S_2$  لحمضين  $AH_1$  و  $AH_2$  لهما نفس التركيز المولي:  $C = 0,01 \text{ mol/L}$

- ♦  $AH_1$ : حمض الإيتانويك  $CH_3COOH$  -  $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  -  $pH_1 = 3,4$
- ♦  $AH_2$ : حمض البنزويك  $C_6H_5COOH$  -  $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$  -  $pH_2 = 2,8$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل الحمض  $AH$  للمزدوجة  $AH/A^-$  مع الماء.

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول (mol)				التقدم	الحالة
CV	وافر	0	0	0	البداية
CV - x	وافر	x	x	x	الوسطية
CV - $x_{\text{éq}}$	وافر	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بدلالة  $C$  و  $pH$  المحلول. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين  $AH_1$  و  $AH_2$ .

$$\text{لدينا: } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-pH}}{C} \text{ و منه: } \tau_1 = 4\% \text{ و } \tau_2 = 13\%$$

(3) أحسب الثابتة  $pK_A$  لكل حمض.

نعلم أن:  $pK_A = -\log K_A$  و منه:  $pK_{A1} = 4,79$  و  $pK_{A2} = 4,2$ .

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي  $\tau$  و الثابتة الحمضية  $K_A$ .

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{[HA]_{\text{éq}}}$$

$$\text{مع أن: } [H_3O^+]_{\text{éq}} = \tau \cdot C \text{ و } [HA]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}} = C(1 - \tau)$$

$$K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{(1-\tau)} \text{ إذن: } K_A = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C(1-\tau)} = \frac{\tau^2 \cdot C^2}{C(1-\tau)}$$

(5) ماذا تستنتج علما أن حمض البنزويك أقوى من حمض الإيثانويك؟

نستنتج أن الحمض يكون أقوى إذا كانت:

- نسبة تقدمه  $\tau$  لتفاعله مع الماء كبيرة.
- ثابتته الحمضية  $K_A$  كبيرة أو  $pK_A$  صغيرة.
- لمحلوله المائي pH أصغر.

### ب. خلاصة:

بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات التركيز نفسه نجد أن:

- ♦ ارتفاع pH المحلول المائي يؤدي إلى انخفاض نسبة التقدم  $\tau$ .
- ♦ ارتفاع نسبة التقدم  $\tau$  يؤدي إلى ارتفاع الثابتة الحمضية  $K_A$  ومنه انخفاض  $pK_A$ .

### 2. سلوك القواعد في محلول مائي:

#### أ. نشاط تجريبي 3:

نقبل أنه عند  $25^\circ C$ ، محلولين مائيين  $S_1$  و  $S_2$  لقاعدتين  $A_1^-$  و  $A_2^-$  لهما نفس التركيز المولي:  $C=0,01 \text{ mol/L}$

$pH_1=10,6$	-	$K_{A1}=6,3 \cdot 10^{-10}$	-	$A_1^-$ : الأمونياك $NH_3$	♦
$pH_2=11,4$	-	$K_{A2}=2,0 \cdot 10^{-11}$	-	$A_2^-$ : ميثيل أمين $CH_3NH_2$	♦

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل القاعدة  $A^-$  للمزدوجة  $AH/A^-$  مع الماء.

$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول (mol)				التقدم	الحالة
CV	وافر	0	0	0	البدئية
CV - x	وافر	x	x	x	الوسطية
CV - $x_{\text{éq}}$	وافر	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بدلالة  $C$  و pH المحلول و  $K_e$ . ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين  $A_1^-$  و  $A_2^-$ .

$$\text{لدينا: } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[HO^-]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{K_e}{C \cdot 10^{-pH}}$$

(3) أحسب الثابتة  $pK_A$  لكل حمض.

نعلم أن:  $pK_A = -\log K_A$  و منه:  $pK_{A1} = 9,2$  و  $pK_{A2} = 10,7$ .

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي  $\tau$  و الثابتة الحمضية  $K_A$ .

بالنسبة للقواعد تكتب الثابتة الحمضية انطلاقا من معادلة تفاعل الحمض مع الماء أي:  $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

$$\text{مع أن: } [HO^-]_{\text{éq}} = \tau \cdot C \text{ و } \frac{K_e}{[HO^-]_{\text{éq}}} [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{\tau \cdot C}$$

$$\text{و } [A^-]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C - [HO^-]_{\text{éq}} = C(1 - \tau)$$

$$K_A = \frac{(1-\tau) \cdot K_e}{\tau^2 \cdot C} \text{ إذن: } K_A = \frac{C(1-\tau) \cdot K_e}{\tau^2 \cdot C^2}$$

(5) ماذا تستنتج علما أن ميثيل أمين أقوى من الأمونياك؟

نستنتج أن القاعدة تكون أقوى إذا كانت:

- نسبة تقدمها  $\tau$  لتفاعلها مع الماء كبيرة.
- ثابتتها الحمضية  $K_A$  صغيرة أو  $pK_A$  كبيرة.
- لمحلولها المائي  $pH$  أكبر.

### ب. خلاصة:

بالنسبة لمحاليل مائية لقواعد ذات التركيز نفسه نجد أن:

- ♦ ارتفاع  $pH$  المحلول المائي يؤدي إلى ارتفاع نسبة التقدم  $\tau$ .
- ♦ ارتفاع نسبة التقدم  $\tau$  يؤدي إلى انخفاض الثابتة الحمضية  $K_A$  ومنه ارتفاع  $pK_A$ .

## IV. مجالات الهيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي.

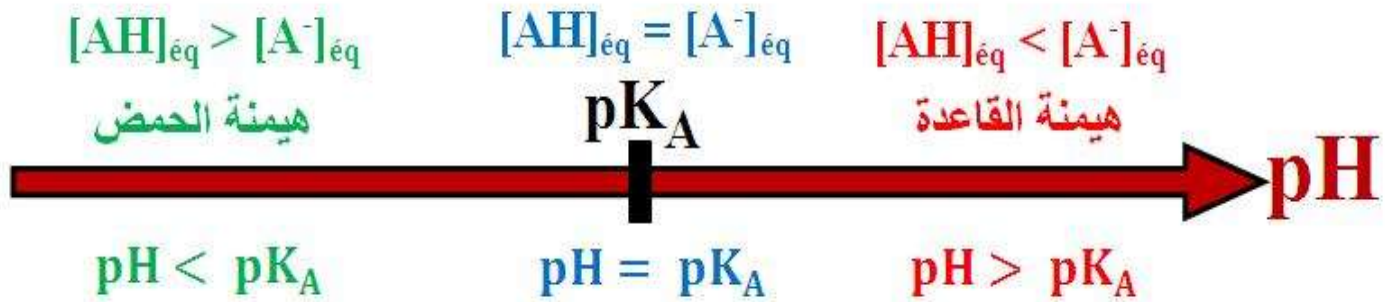
### 1. مجالات هيمنة الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:

نعتبر النوعين الكيميائيين، الحمض  $AH_{(aq)}$  و قاعدته المرافقة  $A^{-}_{(aq)}$  في محلول مائي، حيث يحقق  $pH$  المحلول

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}\right)$$

- ♦ نقول أن **الحمض يهيمن** إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} > [A^{-}]_{\acute{e}q}$  أي أن  $\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}} < 1$  أي  $\log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}\right) < 0$  أي أن  $pH - pK_A < 0$  ومنه:  **$pH < pK_A$**
- ♦ نقول أن **القاعدة تهيمن** إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} < [A^{-}]_{\acute{e}q}$  أي أن  $\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}} > 1$  أي  $\log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}\right) > 0$  أي أن  $pH - pK_A > 0$  ومنه:  **$pH > pK_A$**
- ♦ نقول أن **ليس هناك هيمنة** إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} = [A^{-}]_{\acute{e}q}$  أي أن  $\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}} = 1$  أي  $\log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}\right) = 0$  أي أن  $pH - pK_A = 0$  ومنه:  **$pH = pK_A$**

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم  $pH$  المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة  $25^{\circ}C$ :



### مثال:

بالنسبة لحمض الإيثانويك  $pK_A = 4,8$ ، مجالات هيمنة كل من  $CH_3COOH$  و  $CH_3COO^{-}$  هي كالآتي:

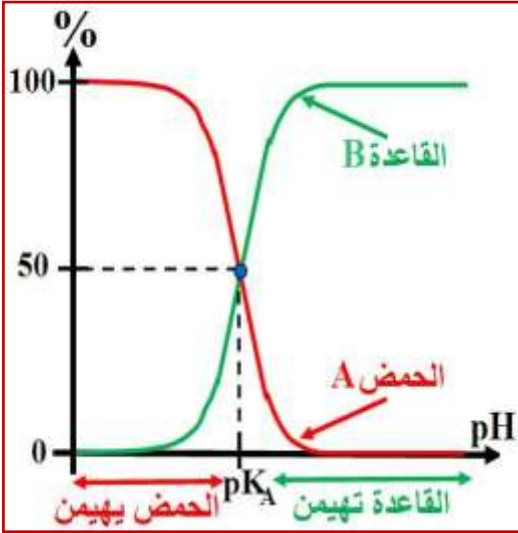


نلاحظ أن:

- الحمض يهيمن لا يعني بالضرورة أن المحلول حمضي.
- بالنسبة لحمض الإيثانويك: في المجال  $[4,8 ; 7]$  المحلول حمضي بينما القاعدة تهيمن على الحمض.



## 2. مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:



**مخطط توزيع** الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة A/B، هو المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكلين الحمضي والقاعدي للمزدوجة بدلالة pH.

و يمكن حساب النسبة المئوية لكل شكل باستعمال العلاقتين التاليتين:

$$p(B) = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} + [B]_{\text{éq}}} \times 100 \quad \text{و} \quad p(A) = \frac{[A]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} + [B]_{\text{éq}}} \times 100$$

عند تقاطع منحيي مخطط التوزيع تكون كل من نسبة الحمض و نسبة القاعدة متساويتين بحيث  $p(A) = p(B) = 50\%$  أي أن تركيزيهما متساويين، و بالتالي فإن:  $pH = pK_A$ .

## 3. تطبيق على الكواشف الملونة الحمضية و القاعدية: أ. تعريف:

**الكاشف الملون** الحمضي - القاعدي هو عبارة عن مزدوجة قاعدة / الحمض، نرمز لها عامة بـ  $(HInd_{(aq)}/Ind^{-}_{(aq)})$ ، و تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي و القاعدي في محلول مائي.

تكتب معادلة تفاعل  $HInd$  مع الماء كالتالي:  $HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ind^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$  أي أن:

$$pH = pK_{AInd} + \log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right)$$

### ب. النوع المهيمن - منطقة الانعطاف:

يرجع لون الكاشف الملون بالنوع المهيمن  $HInd$  أو  $Ind^{-}$  في المحلول، أي بقيمة pH، و هكذا يمكن أن نميز بين ثلاث حالات:

♦ يأخذ الكاشف لون شكله الحمضي إذا كان  $[HInd]_{\text{éq}} > 10.[Ind^{-}]_{\text{éq}}$  أي أن  $\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} < \frac{1}{10}$  أي

$$\log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right) < -1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} < -1 \quad \text{و منه:} \quad pH < pK_{AInd} - 1$$

♦ يأخذ الكاشف لون شكله القاعدي إذا كان  $[Ind^{-}]_{\text{éq}} > 10.[HInd]_{\text{éq}}$  أي أن  $\frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} > 10$  أي

$$\log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\text{éq}}}{[HInd]_{\text{éq}}} \right) > 1 \quad \text{أي أن} \quad pH - pK_{AInd} > 1 \quad \text{و منه:} \quad pH > pK_{AInd} + 1$$

♦ إذا كان  $pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1$  يسمى هذا المجال **بمنطقة الانعطاف للكاشف الملون**، تتميز هذه المنطقة بعدم هيمنة أي شكل في المحلول بمعنى أن  $[HInd]_{\text{éq}} = [Ind^{-}]_{\text{éq}}$ ، كما أن هذا الكاشف يأخذ لونية حساسة وسيطة بين لوني الشكل الحمضي و الشكل القاعدي.

### ج. بعض الكواشف الملونة و مجالات انعطافهم:

الكاشف الملون	اللون	مجال الانعطاف	اللون
الهيليانتين	وردي	3.1 - 4.4	أصفر
أزرق البروموتيمول	أصفر	6 - 7.5	أزرق
أحمر الكريزول	أصفر	7.3 - 8.6	أحمر
فينول الفثالين	لا لون له	8.3 - 10	وردي
أصفر الأليزايين	أصفر	10.3 - 12	بنفسجي

## V. المعايرة الحمضية – القاعدية.

### 1. تعريف:

معايرة الحمضية – القاعدية هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول، و ذلك عن طريق إجراء تفاعل حمض – قاعدة. يسمى هذا التفاعل بتفاعل المعايرة. باعتبار أن المحلول المعاير هو B و المحلول المعاير هو A، فإن



معادلة التفاعل هي كالآتي:

من مميزات تفاعل المعايرة أنه:

- ◆ **تفاعل كلي:** يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل، أي أن  $\tau=1$ .
- ◆ **تفاعل سريع:** يتوقف تطوره بعد مدة زمنية قصيرة من بداية التفاعل.
- ◆ **تفاعل انتقائي:** يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير فقط.

### 2. التكافؤ الحمضي – القاعدي:

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة. أما في حالة معاملات تناسبية مساوية و عند التكافؤ نجد أن:  $n_i(A) = n_E(B)$  أي أن  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$  مع  $V_{B,E}$  حجم المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ.

و تتم معلمة تكافؤ المعايرة بتغير مفاجئ لمقدار فيزيائي قابل للملاحظة أو القياس، منها مثلا: قياس الموصلية، قياس pH المحلول، لون الكاشف الملون في المحلول (المعايرة الملوانية)...

### 3. المعايرة بقياس pH:

لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH (أو قاعدة B بحمض A)، نتبع الخطوات التالية:

- ◆ نعين بواسطة ماصة حجما  $V_A$  من المحلول المعاير ذي التركيز  $C_A$  مجهول و نصبه في كأس. نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر و نغمر فيه مجس جهاز pH – متر، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا.
- ◆ نملا سحاحة مدرجة بالمحلول المعاير ذي التركيز  $C_B$  معروف.
- ◆ نصب تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول المعاير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة.
- ◆ ندون في جدول، الحجم المضاف  $V_B$  من المحلول المعاير و pH الخليط عند كل إضافة، ثم نخط المنحنى  $pH=f(V_B)$ .



### 4. معايرة حمض بقاعدة: (معايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)

نصب في كأس حجما  $V_A=20\text{mL}$  من محلول حمض الإيثانويك  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  تركيزه  $C_A$ . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة  $V_B$  من محلول هيدروكسيد الصوديوم  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  تركيزه  $C_B=0,02\text{mol/L}$  ونقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

$V_B(\text{mL})$	0	2	4	6	8	9	9,4	9,6	9,8	10	10,2	10,4	10,6	11	12	14	16	18	20
pH	3,4	4,2	4,6	4,8	5	5,4	5,7	6	6,2	8,3	10,1	10,4	10,6	10,8	11,1	11,3	11,5	11,6	11,7

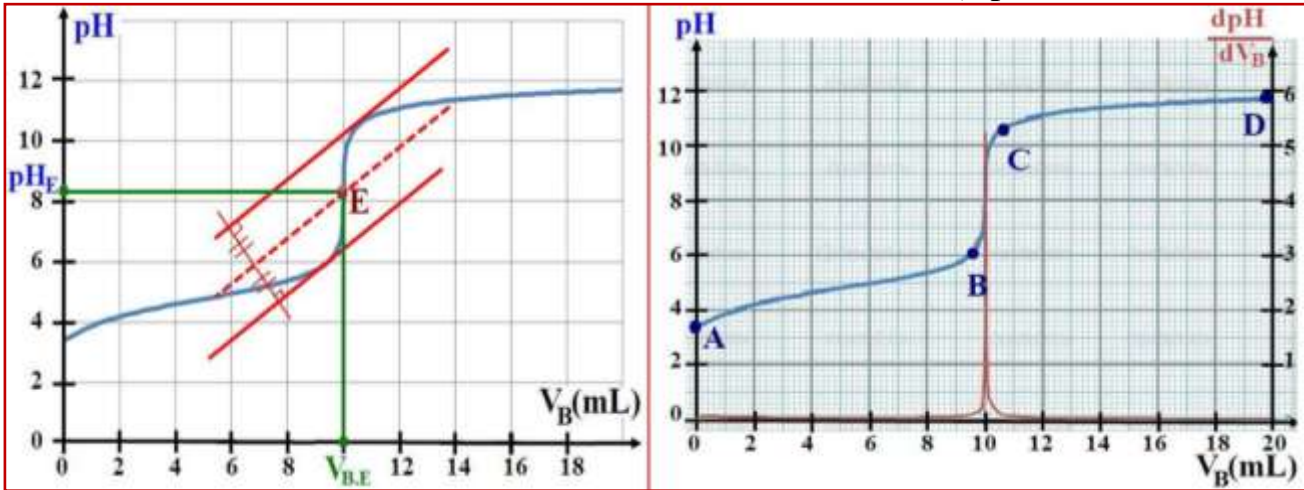
(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

معادلة تفاعل المعايرة:





(2) مثل المنحنى  $pH = f(V_B)$  ثم حله.



- بالنسبة للجزء (AB): يرتفع pH تدريجيا مع ارتفاع  $V_B$  كما يبقى المحلول حمضيا.
- بالنسبة للجزء (BC): يرتفع pH المحلول بشكل مفاجئ بحيث ينتقل من محلول حمضي إلى محلول قاعدي.
- كما أن هذا الجزء يضم نقطة التكافؤ E ذات الاحداثيات  $E(V_{B,E}; pH_E)$ .
- بالنسبة للجزء (CD): يرتفع pH تدريجيا مع ارتفاع  $V_B$  كما يبقى المحلول قاعديا.

(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

يمكن تحديد احداثيات نقطة التكافؤ E بطريقتين مختلفتين، حيث إما باستعمال طريقة المماسات أو باستعمال منحنى الدالة المشتقة. (أنظر أعلاه) و منه نجد:  $E(10\text{mL}; 8,3)$ .

(4) أحسب التركيز  $C_A$ .

عند التكافؤ لدينا:  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$  يعني أن:  $C_A = (C_B \cdot V_{B,E}) / V_A$  نجد أن:  $C_A = 0,01\text{mol/L}$

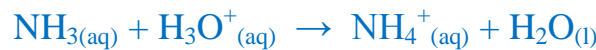
### 5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك $\text{NH}_3$ بمحلول حمض الكلوريدريك)

نصب في كأس حجما  $V_B = 20\text{mL}$  من محلول الأمونياك  $\text{NH}_3$  تركيزه  $C_B$ . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة  $V_A$  من محلول حمض الكلوريدريك  $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$  تركيزه  $C_A = 0,02\text{mol/L}$  و نقيس بواسطة pH - متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

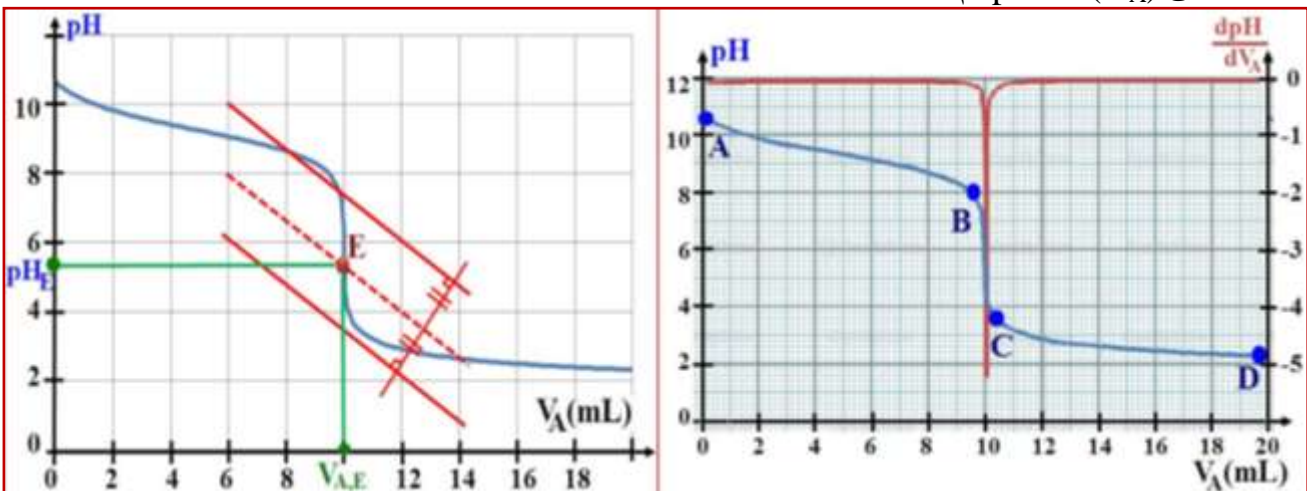
$V_A$ (mL)	20	18	16	14	12	11	10,6	10,4	10,2	10	9,8	9,6	9,4	9	8	6	4	2	0	$V_A$ (mL)
pH	2,3	2,4	2,5	2,6	2,9	3,2	3,4	3,8	3,9	5,75	7,6	7,7	8,1	8,35	8,7	9,1	9,5	9,9	10,6	pH

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

معادلة تفاعل المعايرة:



(2) مثل المنحنى  $pH = f(V_A)$  ثم حله.



- بالنسبة للجزء (AB): ينخفض pH تدريجيا مع ارتفاع  $V_A$  كما يبقى المحلول قاعديا.
- بالنسبة للجزء (BC): ينخفض pH المحلول بشكل مفاجئ بحيث ينتقل من محلول قاعدي إلى محلول حمضي.
- كما أن هذا الجزء يضم نقطة التكافؤ E ذات الاحداثيات  $E(V_{A,E}; pH_E)$ .
- بالنسبة للجزء (CD): ينخفض pH تدريجيا مع ارتفاع  $V_A$  كما يبقى المحلول حمضيا.

(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

يمكن تحديد إحداثيات نقطة التكافؤ E بطريقتين مختلفتين، حيث إما باستعمال طريقة المماسات أو باستعمال منحنى الدالة المشتقة. (أنظر أعلاه) و منه نجد:  $E(10\text{mL} ; 5,75)$ .

(4) أحسب التركيز  $C_B$ .

عند التكافؤ لدينا:  $C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{A,E}$  يعني أن:  $C_B = (C_A \cdot V_{A,E}) / V_B$  نجد أن:  $C_B = 0,01\text{mol/L}$

**6. استعمال الكاشف الملون لتحديد نقطة التكافؤ:**

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل الـ pH - متر، تسمى هذه الطريقة بالمعايرة الملوانية. أما الكاشف الملون الملائم للمعايرة الحمضية - القاعدية، هو ذلك الذي مجال انعطافه يضم pH نقطة التكافؤ أي  $pH_E$ .

