

التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات حمض- قاعدة في محلول مائي 2012/2011

د: بنساعد صلاح الدين

ثانوية جعفر الفاسي الفهري

I التحليل لبروتوني الذاتي للماء

1. نشاط

عند درجة الحرارة 25°C نقيس قيمة pH الماء الخالص

• يشير جهاز pH متر إلى القيمة 7

1. باعتبار أن الماء أمفوليت أكتب معادلة التفاعل علما المزدوجتين المتفاعلتين $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ و $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

2. كيف تفسر وجود أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ و أيونات الهيدروكسيد HO^-

3. نأخذ حجما $V=1\text{L}$ من الماء الخالص نعطى الكتلة الحجمية للماء 10^3g/L

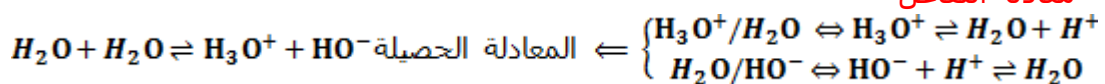
3 1. حدد تركيز أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ و أيونات الهيدروكسيد HO^-

3 2. أحسب ثابتة التوازن لهذا التحول

3 3. حدد التقدم الأقصى و التقدم عند التوازن و استنتج نسبة التقدم النهائي ماذا تستنتج؟

الجواب

1. معادلة التفاعل



2. وجود أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ و أيونات الهيدروكسيد HO^- راجع إلى التحلل الذاتي البروتوني للماء

حسب المعادلة التفاعل $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

3. دراسة التحلل الذاتي البروتوني للماء

الجدول الوصفي

$2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HO^-	
كميات المادة بالمول					تقدم التفاعل
$n_0(\text{H}_2\text{O})$		0		0	ح البدئية
$n_0(\text{H}_2\text{O}) - 2x$		x		x	ح الوسيطة
$n_0(\text{H}_2\text{O}) - 2x_{\text{eq}}$		x_{eq}		x_{eq}	ح التوازن

3-1. تركيز الايونات

نعلم أن $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-7}\text{mol/L}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}}\text{mol/L}$ إذن

من خلال الجدول الوصفي

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}\text{mol/L}$ إذن: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحول $K = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{HO}^-] = 10^{-14}$

و بالتالي $x_{\text{eq}} = 10^{-7}\text{mol}$ و $x_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+] * V$

التقدم عند التوازن

و بالتالي $n_0(\text{H}_2\text{O}) - 2x_{\text{max}} = 0$ و $x_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{\rho * V}{2M} = 28\text{mol}$

التقدم الأقصى

خلاصة

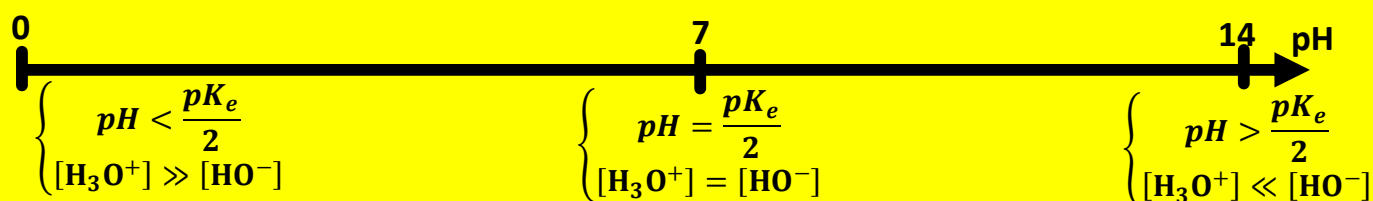
- نسبة التقدم النهائي ضعيفة جدا ادن الماء يحتوي بالأساس عل جزيئات الماء و القليل من أيونات H_3O^+ أيونات HO^-
- التحلل البروتوني الذاتي للماء جد محدود
- أيونات H_3O^+ أيونات HO^- تتواجد في جميع المحاليل المائية كيفما كان الإلكترود المذاب
- نسمي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء بالجاء الأيوني نرمز له ب K_e
- $K_e = [H_3O^+] * [HO^-] = 10^{-14}$
- عمليا نستعمل الثابتة pK_e حيث $pK_e = -\log K_e$ أو $K_e = 10^{-pK_e}$
- تزايد الثابتة K_e قيمة مع تزايد درجة الحرارة

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{28} = 3,510^{-9}$$

نسبة التقدم النهائي

2. سلم pH للمحاليل المائية

- **المحاليل المحايدة** $[H_3O^+] = [HO^-]$ بضرب الطرفين في $[H_3O^+]$ نجد $K_e = [H_3O^+]^2$ بتطبيق $pH = \frac{1}{2} pK_e$ في المحاليل المحايدة $K_e = [H_3O^+]^2 \Rightarrow -\log K_e = -\log [H_3O^+]^2$
- **المحاليل الحمضية** $[H_3O^+] > [HO^-]$ بضرب طرفي $[H_3O^+] > [HO^-]$ نجد $[H_3O^+]^2 > [HO^-] * [H_3O^+]$ حسب تعريف الجاء الأيوني نجد $K_e < [H_3O^+]^2 \Rightarrow -\log K_e > -\log [H_3O^+]^2$ في المحاليل الحمضية $pH < \frac{1}{2} pK_e$
- **المحاليل القاعدية** $[H_3O^+] < [HO^-]$ بضرب طرفي $[H_3O^+] < [HO^-]$ نجد $[H_3O^+]^2 < [HO^-] * [H_3O^+]$ حسب تعريف الجاء الأيوني نجد $K_e > [H_3O^+]^2 \Rightarrow -\log K_e < -\log [H_3O^+]^2$ في المحاليل القاعدية $pH > \frac{1}{2} pK_e$

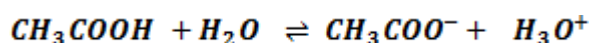


II ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة/حمض

1. تعريف

نسمي ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة دويان حمض مع الماء الثابتة الحمضية نرمز لها K_A

مثال



$$K_A = \frac{[CH_3COO^-] * [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad CH_3COOH/CH_3COO^- \text{ المزدوجة للحمضية}$$

هام جدا:

- لا تتعلق الثابتة الحمضية K_A إلا بدرجة الحرارة
- نعرف من خلال الثابتة الحمضية الثابتة pK_A حيث: $pK_A = -\log K_A$

2. العلاقة بين pH و ثابتة pK_A

نعتبر معادلة ذوبان الحمض $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

الثابتة الحمضية للمزدوجة AH/A^- $K_A = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$

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

و بالتالي نجد: $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$

تعميم

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

$[B]$ التركيز المولي الفعلي للقاعدة عند التوازن $[A]$ التركيز المولي الفعلي للحمض عند التوازن

3. ثابتا الحمضية لمزدوجتي الماء

- بالنسبة للمزدوجة H_3O^+/H_2O

معادلة التفاعل الحمض H_3O^+ مع الماء $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$

الثابتة الحمضية للمزدوجة H_3O^+/H_2O $K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$ و منه $pK_{A1} = 0$

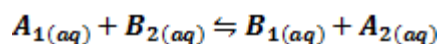
- بالنسبة للمزدوجة H_2O/HO^-

معادلة التفاعل الحمض H_2O مع الماء $H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

الثابتة الحمضية للمزدوجة H_2O/HO^- $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$ و منه $pK_{A1} = pK_e = 14$

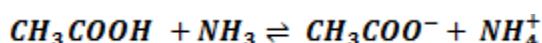
4. ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض- قاعدة .

نعتبر تفاعل حمض-قاعدة للمزدوجتين A_1/B_1 و A_2/B_2



$$K = \frac{[B_1]_{aq} \cdot [A_2]_{aq}}{[A_1]_{aq} \cdot [B_2]_{aq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{A_1}{B_1} \Rightarrow K_{A1} = \frac{[B_{1aq}] \cdot [H_3O^+_{aq}]}{[A_{1aq}]} \\ \frac{A_2}{B_2} \Rightarrow K_{A2} = \frac{[B_{2aq}] \cdot [H_3O^+_{aq}]}{[A_{2aq}]} \end{cases}$$

مثال نعتبر التفاعل حمض- قاعدة بين المزدوجتين $K_B(NH_4^+/NH_3)$ و $K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$



ثابتة التوازن المقرونة بهذا التحول $K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}[NH_4^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}[NH_3]_{\text{éq}}}$ بضرب البسط و المقام في $[H_3O^+]$ اذن:

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}[NH_4^+]_{\text{éq}}[H_3O^+]}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}[NH_3]_{\text{éq}}[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_B}$$

III قوة حمض و قوة القاعدة

1. مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي نشاط

يتفاعل الحمض AH تركيزه C مع الماء حسب المعادلة $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

1. عبر عن نسبة التقدم بدلالة تركيز المحلول و pH المحلول
2. أكتب تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة HA/A^-
3. عبر عن نسبة التقدم النهائي بدلالة الثابتة الحمضية K_A وتركيز المحلول

1. نسبة التقدم النهائي $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}}$

من خلال الجدول الصفي $x_{\text{max}} = C * V$ و $x_{\text{éq}} = [H_3O^+] * V = 10^{-pH} * V$ اذن: $\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$

2. تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة HA/A^-

لدينا $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ من خلال الجدول الوصفي نجد :

$$n_0(A) = \frac{n_0(AH)}{V} - \frac{x_{\text{éq}}}{V} \Rightarrow [AH]_{\text{éq}} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

تركيز $[AH]$ عند التوازن

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

من خلال الجدول الوصفي

بتعويض $x_{\text{éq}} = \tau * x_{\text{max}}$ و التراكيز المولية الفعلية في تعبير الثابتة الحمضية نجد:

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} * [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = \frac{\left(\frac{x_{\text{éq}}}{V}\right) * \left(\frac{x_{\text{éq}}}{V}\right)}{\left(C - \frac{x_{\text{éq}}}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{\tau * x_{\text{max}}}{V}\right)^2}{C - \frac{\tau * x_{\text{max}}}{V}}$$

$$K_A = \frac{C * \tau^2}{1 - \tau} \quad \text{ومنه} \quad K_A = \frac{\left(\frac{\tau * x_{\text{max}}}{V}\right)^2}{C - \frac{\tau * x_{\text{max}}}{V}} = \frac{(\tau * C)^2}{C - \tau * C} \quad \text{فان} \quad C = \frac{x_{\text{max}}}{V} \quad \text{بما أن:}$$

خلاصة

يكو حمض أقوى إذا كانت نسبة التقدم كبيرة. بالنسبة لتركيز نفسه يكون حمض أقوى

- إذا كان pH المحلول ضعيف $\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$
- إذا كانت الثابتة الحمضية K_A كبيرة أي pK_A صغيرة

2. مقارنة سلوك القاعد في محلول مائي

نشاط

تتفاعل القاعدة B تركيزها C مع الماء حسب المعادلة $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$

1. عبر عن نسبة التقدم بدلالة تركيز المحلول و pH المحلول و الثابتة pK_e
2. أكتب تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة BH^+/B بدلالة K_e و نسبة التقدم النهائي τ

$$1. \text{ نسبة التقدم النهائي } \tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

من خلال الجدول الوصفي $x_{max} = C * V$ و $x_{eq} = [HO^-] * V$

$$\text{حسب الجداء الأيوني } [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [HO^-] = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH-pK_e} \text{ ومنه } \tau = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$$

2. تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة BH^+/B

$$K = \frac{[BH^+]_{eq} * [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} \text{ تعبير الثابتة الحمضية } K_A = \frac{[B]_{eq} * [H_3O^+]_{eq}}{[BH^+]_{eq}}$$

$$K = \frac{[BH^+]_{eq} * [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{K_e}{K_A} \text{ بضرب المقام و بسط في تعبير ثابتة التوازن نجد:}$$

$$K_A = \frac{1-\tau}{C*\tau^2} * K_e \text{ ادن: } K = \frac{C*\tau^2}{1-\tau}$$

خلاصة

تكو القاعدة أقوى إذا كانت نسبة التقدم كبيرة.

بالنسبة لتركيز نفسه يكون حمض أقوى

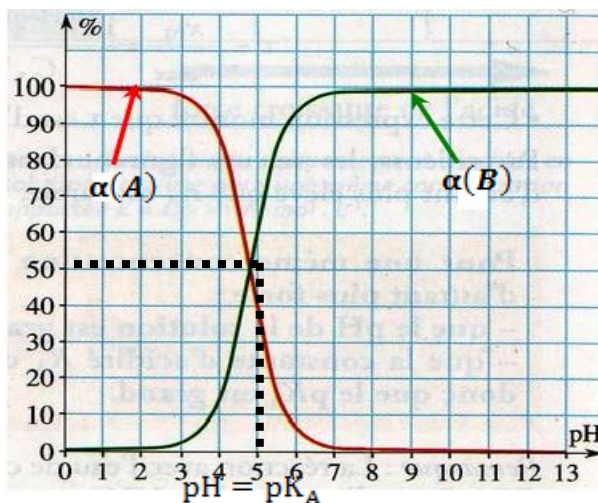
- إذا كان pH المحلول كبير $\tau = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$
- إذا كانت الثابتة الحمضية K_A صغيرة أي pK_A كبيرة

IV مخططات الهيمنة والتوزيع

1. مخططات الهيمنة

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]} \text{ العلاقة بين pH و ثابتة } K_A$$

- إذا كان $pH = pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$ يكون $[B] = [A]$ يكون للحمض و القاعدة نفس التركيز
- إذا كان $pH < pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$ يكون $[B] > [A]$ تهيمن القاعدة على الحمض
- إذا كان $pH > pK_A$ أي $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$ يكون $[B] < [A]$ يهيمن الحمض على القاعدة



2. مخططات التوزيع

نعتبر محلولاً مائياً يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B

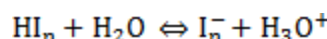
• نسمي المقدار $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A]+[B]}$ نسبة الحمض في المحلول

• نسمي المقدار $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A]+[B]}$ نسبة القاعدة في المحلول

3. الكواشف الملونة

الكاشف الملون حمض- قاعدة هو مزدوجة قاعد/ حمض تتميز بكون الحمض الذي نرمز له HI_n و القاعدة الذي نرمز له I_n^- لهما لوانان مختلفان في المحلول المائي ؟

معادلة ذوبان الكاشف الملون في الماء



العلاقة بين pH و pK_A $pH = pK_A + \log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$ و منه $pH - pK_A = \log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]}$

• يكون لون الصيغة الحمضية هو المتفوق إذا كان $\frac{[HI_n]}{[I_n^-]} > 10$ و بالتالي $\frac{[I_n^-]}{[HI_n]} < \frac{1}{10}$ بتطبيق Log_{10} نجد :

$$Log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} < Log \frac{1}{10} \Rightarrow Log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} < -1 \quad \text{و بالتالي} \quad pH - pK_A < -1 \quad \text{ادن:} \quad pH < pK_A - 1$$

• يكون لون الصيغة القاعدية هو المتفوق إذا كان $\frac{[I_n^-]}{[HI_n]} > 10$ و بالتالي بتطبيق Log_{10} نجد :

$$Log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} > Log 10 \Rightarrow Log \frac{[I_n^-]}{[HI_n]} > 1 \quad \text{و بالتالي} \quad pH - pK_A > 1 \quad \text{ادن:} \quad pH > pK_A + 1$$

• عندما يوافق اللون الملاحظ مزيج بين لوني الحمض و القاعدتان: $[HI_n] \approx [I_n^-]$ و بالتالي $pH \approx pK_A$

اللون الملاحظ يحمل إسم اللوينة الحساسة

V المعايرة حمض - قاعدة

1. مبدأ المعايرة

- معايرة نوع كيميائي في محلول هي تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول. من أجل ذلك ننجز تفاعلاً كيميائياً مع نوع كيميائي آخر يكون تركيزه معلوماً.
- يجب أن يكون تفاعل المعايرة كلياً و سريعاً و النوع المعيار مميز للنوع المعيار

2. نقطة التكافؤ و كيفية معلمتها

- نقطة التكافؤ يحدث التكافؤ عند الإختفاء الكلي للنوعين المعيار و المعيار خلال التفاعل حسب النسب استوكيومترية الموافقة لمعادلة التفاعل
- معلمة نقطة التكافؤ

خلال المعايرة نعلم نقطة التكافؤ:

- تغير لون كاشف ملون.
- تطور الموصلية G للوسط التفاعلي أو تطور pH وسط التفاعل
- نسمي الحجم المضاف للحصول على التكافؤ حجم التكافؤ نرسم له V_E

3. معايرة حمض في محلول مائي

- معايرة حمض AH يتفاعل كلياً مع الماء

نعتبر المزدوجة AH/A^- معادلة التفاعل $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

النوع الكيميائي الذي تتم معايرته في هذه الحالة هو الحمض H_3O^+ بواسطة القاعدة HO^-

معادلة تفاعل المعايرة $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن $K = \frac{1}{[H_3O^+_{(aq)}] \cdot [HO^-_{(aq)}]} = 10^{14} > 10^4$ التحول كلي

- معايرة حمض AH يتفاعل جزئياً مع الماء

نعتبر المزدوجة AH/A^- معادلة التفاعل $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

النوع الكيميائي الذي تتم معايرته في هذه الحالة هو الحمض $AH_{(aq)}$ بواسطة القاعدة HO^-

معادلة تفاعل المعايرة $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن $K = \frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}] \cdot [HO^-_{(aq)}]} = \frac{[A^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}] \cdot K_E} > 10^4$ التحول كلي

ملحوظة

- إذا كانت القاعدة B تتفاعل كلياً مع الماء فإن معادلة معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي :

ثابتة التوازن $K = \frac{1}{[H_3O^+_{(aq)}] \cdot [HO^-_{(aq)}]} = 10^{14} > 10^4$ التحول كلي $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

- إذا كانت القاعدة B تتفاعل جزئياً مع الماء فإن معادلة معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي :

ثابتة التوازن $K = \frac{1}{K_A} > 10^4$ التحول كلي $B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

4. نسبة التقدم النهائي لتفاعلات المعايرة

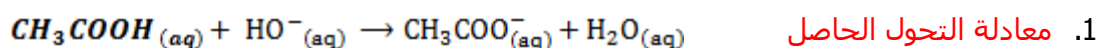
نشاط تجريبي

نضع في كأس حجم $V_A = 20\text{mL}$ من حمض الإيتانويك تركيزه $C_A = 10 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$ ثم نضيف إليه حجماً $V_B = 5\text{mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 20 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$

نقيس pH الخليط فنجد: $\text{pH} = 4,8$

1. أكتب معادلة التحول الحاصل؟
2. حدد نسبة التقدم لهذا التحول؟

الجواب



2. نسبة التقدم النهائي

$CH_3COOH_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(aq)}$	
كميات المتفاعلة بالمول							تقدم التفاعل
$n_0(CH_3COOH_{(aq)})$		$n_0(HO^-_{(aq)})$		0		0	ح البدئية
$n_0(CH_3COOH_{(aq)}) - x$		$n_0(HO^-_{(aq)}) - x$		x		x	ح الوسيطة
$n_0(CH_3COOH_{(aq)}) - x_f$		$n_0(HO^-_{(aq)}) - x_f$		x_f		x_f	ح النهائية

تعبير نسبة التقدم النهائي: $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

تحديد التقدم الأقصى

ادن $x_{max_2} = C_A * V_A = 2.10^{-4} mol$ $n_0(CH_3COOH_{(aq)}) - x_{max_1} = 0$

ادن $x_{max_2} = C_B * V_B = 1.10^{-4} mol$ $n_0(HO^-_{(aq)}) - x_{max_2} = 0$

المتفاعل المحد هو HO^- ادن التقدم الأقصى $x_{max} = 1.10^{-4} mol$

تحديد التقدم النهائي

من خلال الجدول الوصفي: $n_f(HO^-) = n_0(HO^-_{(aq)}) - x_f$ و بالتالي $x_f = n_0(HO^-_{(aq)}) - n_f(HO^-)$

من خلال قيمة pH الخليط يمكن تحديد كمية مادة أيونات HO^- المتبقية

لدينا $[H_3O^+]_{(aq)} = 10^{-pH} = 10^{-4.8} mol/L$ حسب الجدء الأيوني $[H_3O^+]_{(aq)} * [HO^-]_{(aq)} = 10^{-14}$ و بالتالي:

تركيز أيونات HO^- المتبقية هو $[HO^-]_{(aq)} = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]_{(aq)}} = 10^{pH-pKe} = 10^{-9.8} mol/L$

قيمة x_f $x_f = C_B * V_B - [HO^-]_f(V_A + V_B) \approx 1.10^{-4} mol$

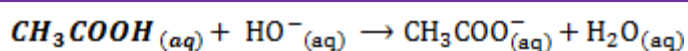
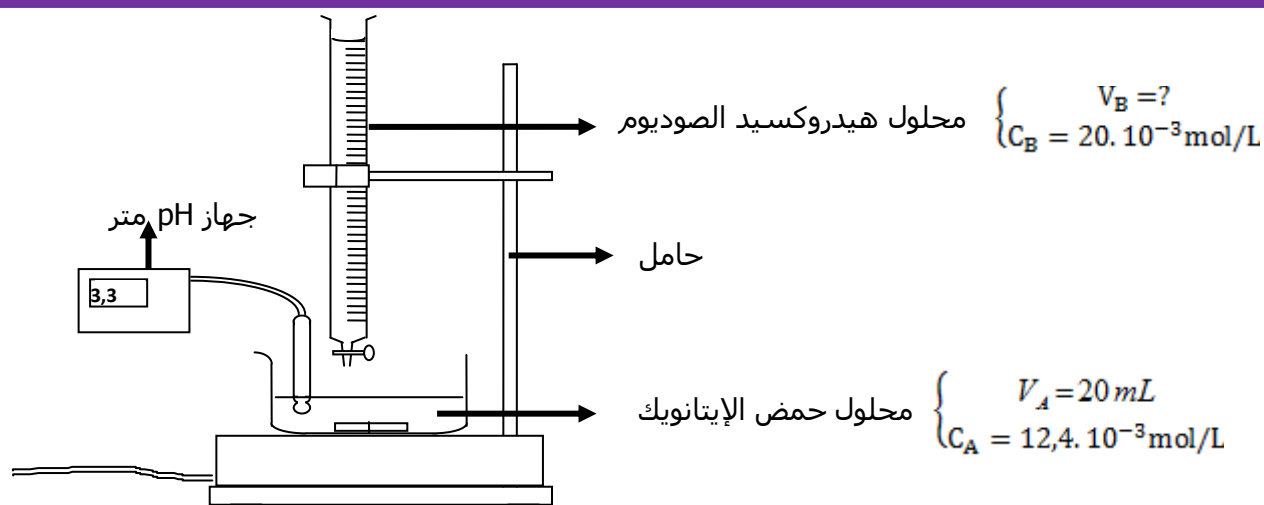
• $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$ التحول كلي و يمكن تعميم هذه النتيجة كيفما كان الحجم V_B المضاف إلى الحجم V_A

• تفاعل المعايرة حمض - قاعدة تفاعل سريع و كلي نسبة تقدمه تساوي 1

VI منحنى المعايرة

1. معايرة حمض بقاعدة

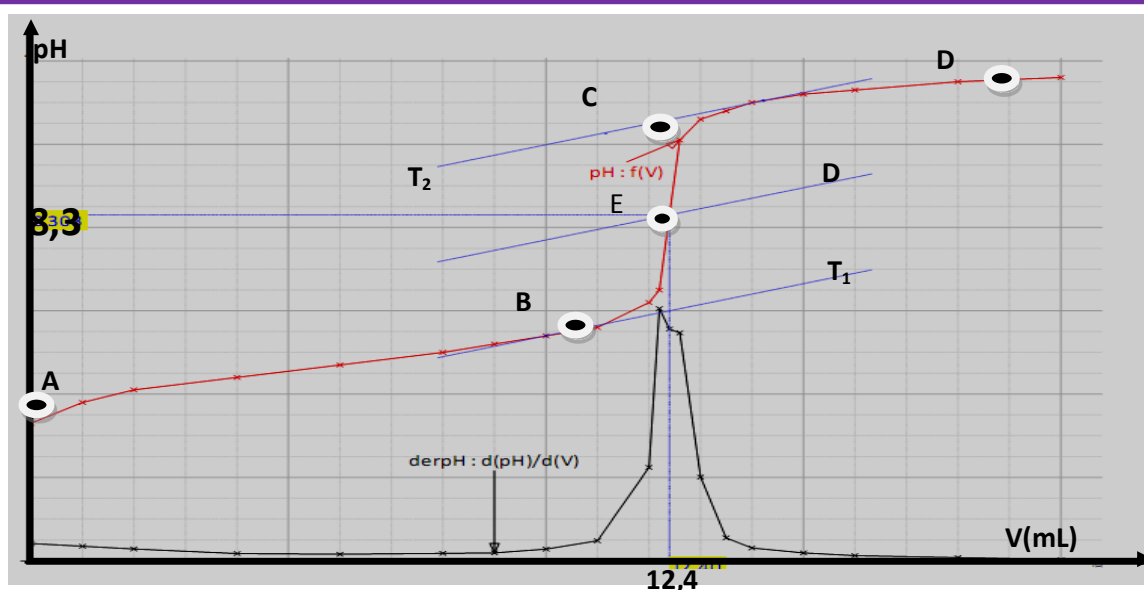
نشاط تجريبي معاير محلول حمض الإيتانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم



معادلة تفاعل المعايرة:

النتائج التجريبية.

13,5	13	12.6	12.4	12.2	12	11	10	9	8	6	4	2	1	0	$V_B (mL)$
10,8	10.6	10.1	8.3	6.5	6.2	5.6	5.4	5.2	5	4.7	4.4	4.1	3.8	3.3	pH
										20	18	16	15	14	$V_B (mL)$
										11,6	11,5	11,3	11,2	11,1	pH



نقسم المنحنى إلى ثلاثة أجزاء:

- **جزء AB** حيث pH يتغير بشكل ضعيف لأن المتفاعل المعيار (HO^-) يختفي كلياً عند صبه ادن (HO^-) يمثل المتفاعل المحد
 - **جزء CD** حيث pH يتناهي إلى قيمة حدية. قد تم صب النوع المعيار بكمية وافرة ولم يعد هناك تحول كيميائي وصار المتفاعل المحد هو النوع المعيار حمض الإيتانويك
 - **جزء BC** يغير pH بشكل مفاجئ، ويوافق هذا التغير تغير المتفاعل المحد ، كما يضم الجزء BC نقطة التكافؤ
- كيفية تحديد نقطة التكافؤ:**
طريقة المماسات المتوازية:
 ننشئ المتوازيان T_1 و T_2 و المماسين للمنحنى $pH = f(V)$ ثم المستقيم D الموازي لهما و يمر من منتصف القطعة العمودية على المستقيمين T_1 و T_2 **أنظر المنحنى أعلاه**
 إحداثيات نقطة التكافؤ هي $(pH=8,3 ; V_{BE} = 12,4mL)$

طريقة الإستقاق

- في نقطة التكافؤ تكون قيمة مشتقة pH بالنسبة للحجم مطرافاً (أي قيمة قصوى).
- بالنسبة لتغير ضئيل للحجم المضاف يمكن أن يكتب المعامل الموجه للدالة $pH = f(V)$ على الشكل: $\frac{dpH}{dV}$
- ويمثل إستقاق الدالة $pH = f(V)$
- المنحنى $\frac{dpH}{dV}$ يمر من قيمة دنيا أفصولها يوافق القيمة $V_{BE} = V = 12,4mL$ للحجم المضاف لحصول التكافؤ

إستغلال نقطة التكافؤ

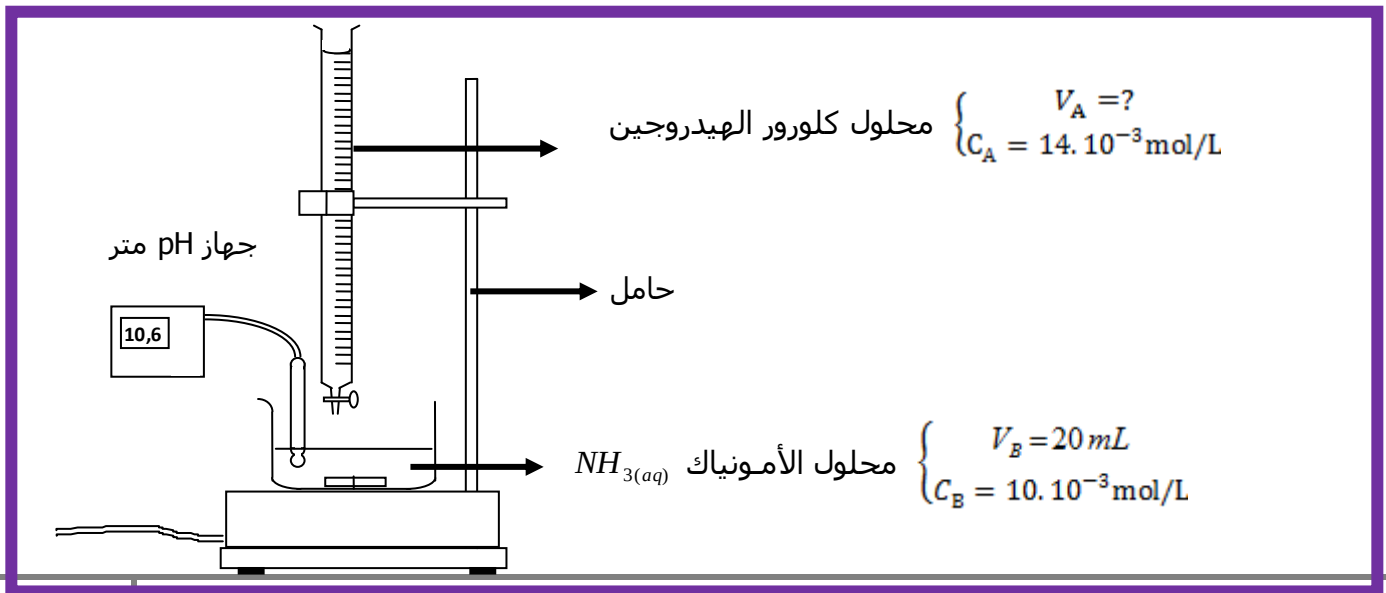
عند التكافؤ يكون الخليط ستوكيومترى للمتفاعلين المعيار و المعيار حيث $n_i(CH_3COOH) = n(HO^-)_E$

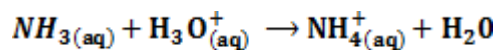
$$V_{BE} = \frac{C_A * V_A}{C_B} = 12,4mL$$

القيمة المحصل عليها توافق القيمة المحصل عليها باعتماد على تقنية المماسات و تقنية إستقاق pH

2. معايرة قاعدة بحمض

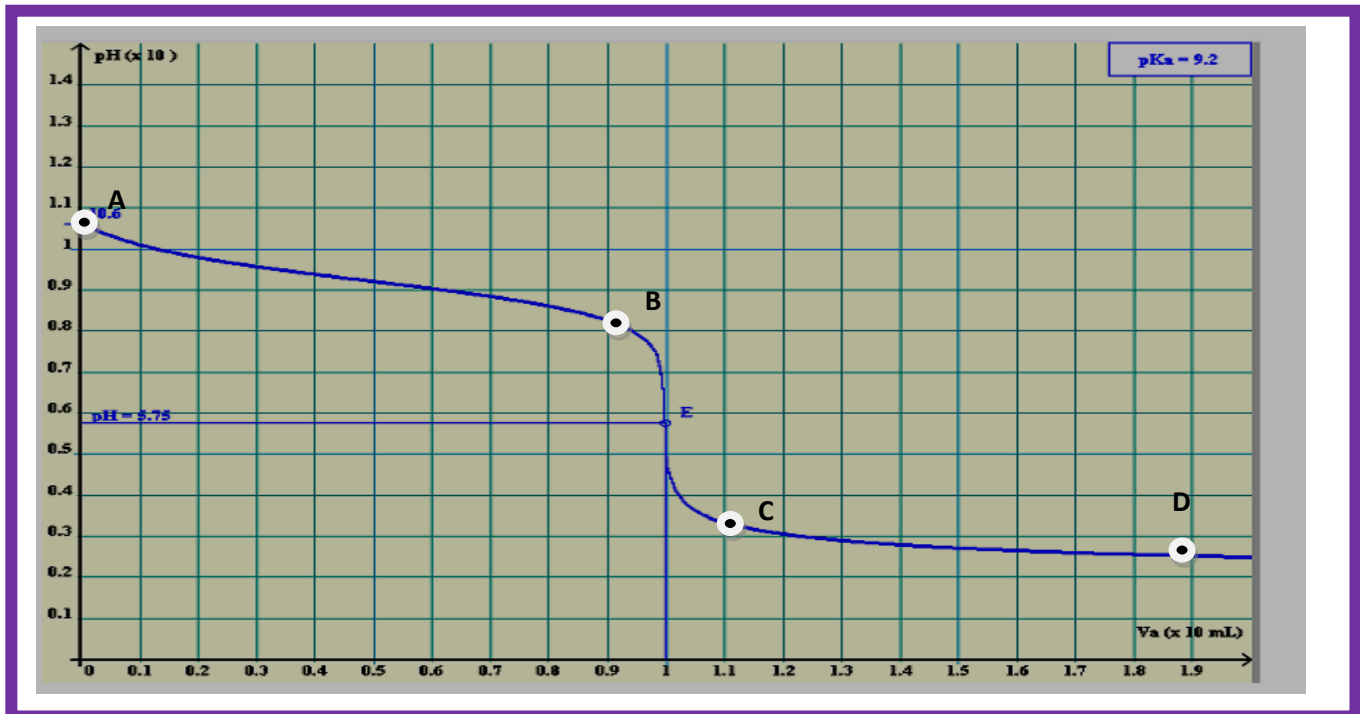
نشاط تجريبي معايرة محلول الامونياك بمحلول كلورور الهيدروجين





معادلة تفاعل المعايرة:

النتائج التجريبية مكتنا من خط المنحنى أسفله



نقسم المنحنى على ثلاثة أجزاء

الجزء AB : تغير pH يكون ضعيفا لأن أيون الأوكسونيوم H_3O^+ يختفي بسرعة نتيجة تفاعله مع محلول الأمونياك اذن H_3O^+ يمثل المتفاعل المحد

الجزء CD : تغير pH يكون ضعيفا و يتناهى إلى قيمة حدية حيث يكون النوع الكيميائي المعاي NH_3 هو المتفاعل المحد في حين H_3O^+ يوجد بوفرة

الجزء BC : تغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد

• كيفية تحديد نقطة التكافؤ

طريقة المماسات المتوازية:

ننشئ المتوازيان T_1 و T_2 و المماسين للمنحنى $pH = f(V)$ ثم المستقيم D الموازي لهما و يمر من منتصف القطعة العمودية على المستقيمين T_1 و T_2 **أنظر المنحنى أعلاه** إحدائيات نقطة التكافؤ هي ($pH=5,756$; $V_{BE} = 14,27mL$)

• طريقة الإشتقاق

- في نقطة التكافؤ تكون قيمة مشتقة pH بالنسبة للحجم مطرافا (قيمة دنوية).
- بالنسبة لتغير ضئيل للحجم المضاف يمكن أن يكتب المعامل الموجه للدالة $pH = f(V)$ على الشكل

$$\frac{dpH}{dV} \text{ . أي إشتقاق الدالة } pH = f(V) \text{ في نقطة معينة.}$$

- المنحنى $\frac{dpH}{dV}$ يمر من قيمة دنيا توافق افصولها يوافق القيمة $V_{BE} = V = 14,27mL$ للحجم المضاف للتكافؤ

إستغلال نقطة التكافؤ

عند التكافؤ يكون الخليط ستوكيومتري للمتفاعلين المعايير و المعايير حيث $n_i(CH_3COOH) = n(HO^-)_E$

$$V_{BE} = \frac{C_A * V_A}{C_B} = 14,27mL$$

القيمة المحصل عليها توافق القيمة المحصل عليها باعتماد على تقنية المماسات و تقنية إشتقاق pH

3. إستعمال الكواشف الملونة

يمكن إستعمال الكاشف الملون من أجل معلمة نقطة التكافؤ أثناء معايرة حمض- قاعدة

شروط إختيار كاشف ملون:

- الكاشف الملون الملائم لمعايرة حمض- قاعدة ما هو الكاشف الذي تضم منطقة إنعطافه قيمة P_{H_E} التكافؤ
- يأخذ اللونية الحساسة عندما يكون الحجم المضاف مساوي لحجم التكافؤ

أمثلة

- الكاشف الملون المناسب لمعايرة حمض الإيتانويك بمحلول هيدروكسيد

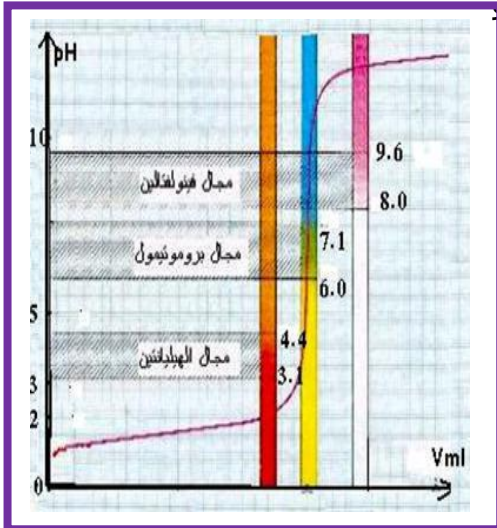
الصوديوم هو الفينوفثالين [10; 8,1] لأن قيمة $P_{H_E} = 8,3$ التكافؤ إلى

منطقة إنعطاف الكاشف الملون

- الكاشف الملون المناسب لمعايرة حمض محلول الأمونياك بمحلول كلورور

الهيدروجين أحمر الميثيل [6,2; 4,2] لأن قيمة $P_{H_E} = 5,7$ التكافؤ منطقة

إنعطاف الكاشف الملون



4. تأثير تركيز المتفاعلات

- تتعلق جودة المعايرة حمض - قاعدة بتركيز المتفاعلات

فكلما كان المحلولان أكثر تركيزا كان تحديد التكافؤ أكثر دقة

- بالنسبة لنفس تغير ΔpH يكون الحجم المضاف ΔV_1 في

حالة التركيز $C_1 = 0,1mol/L$ أصغر من الحجم المضاف ΔV_2

في حالة التركيز $C_2 = 0,01mol/L$

- المعايرة أكثر دقة في حالة التركيز $C_1 = 0,1mol/L$

