هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

الأستاذ أيوب مرضي	مـــــــادة الـــــــكـــــيـــــمـــــيـــــاء	10 صفحات
مستوى الثانية بكالوريا علوم تجريبية	الـجـــزء الثاني: التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية	
مسلك : علوم الحياة و الأرض – علوم فيزيائية – ع ر	مدة الإنجاز (درس+تمارين): 4 س + 1 س	

الدرس الخامس

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض- قاعدة في محلول مائي

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 H_2O/HO^- و دور قاعدة في المزدوجة H_3O^+/H_2O.

يحدث تفاعل حمض – قاعدة بين جزيئات الماء لكلتا المزدوجتين، ليسمى هذا التفاعل بـ: **التحلل البروتوني الذاتي للماء**، حيث تتأين خلاله جزيئات الماء جزئيا لتعطي أيونات الأوكسونيوم H_3O^+، و أيونات الهيدروكسيد HO^-.

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

بالنسبة للمزدوجة H_2O/HO^-: $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HO^-_{(aq)} + H^+$

بالنسبة للمزدوجة H_3O^+/H_2O: $H_2O_{(l)} + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)}$

و منه المعادلة الحصيلة: $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

2. نسبة التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء:

أ. نشاط تجريبي 1:

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

1) أحسب كمية المادة البدئية للتر واحد من الماء.

لدينا: $n_i(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{\rho_{eau}.V}{M(H_2O)} = \frac{1000\times1}{18} = 55,6 mol$

2) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء.

معادلة التفاعل		$2H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة بالمول (mol)				
البدئية	0	55,6		0		0
الوسطية	x	55,6 – 2x		x		x
التوازن	$x_{éq}$	55,6 – $2x_{éq}$		$x_{éq}$		$x_{éq}$

3) حدد قيمة التقدم الأقصى x_{max}.

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

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

لدينا: $x_{éq} = [H_3O^+]_{éq}.V = 10^{-pH} . V = 10^{-7}.1 = 10^{-7} mol$

5) أحسب نسبة التقدم النهائي τ.

لدينا: $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{27,8} = 3,6.10^{-9} \ll 1$

ب. خلاصة:

نلاحظ أن $\tau << 1$، أي أن الماء يحتوي أساسا على جزيئات الماء و نسبة جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم H_3O^+، و أيونات الهيدروكسيد HO^-، إذن فالتحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

3. الجذاء الأيوني للماء:

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

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

ملحوظات:

- الجذاء الأيوني للماء مقدار بدون وحدة.
- عمليا نستعمل الثابتة pK_e بحيث: $K_e = 10^{-pKe} \Leftrightarrow pK_e = -\log K_e$
- تتعلق هاتان الثابتتان بدرجة الحرارة فقط ،بحيث عند درجة الحرارة 25°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 : $[H_3O^+]_{éq} > [HO^-]_{éq}$

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

أي: $-\log([H_3O^+]_{éq})^2 < -\log K_e$، أي أن: $-\log[H_3O^+]_{éq} < -(1/2)\log K_e$

و منه : $pH < \frac{1}{2} pK_e$

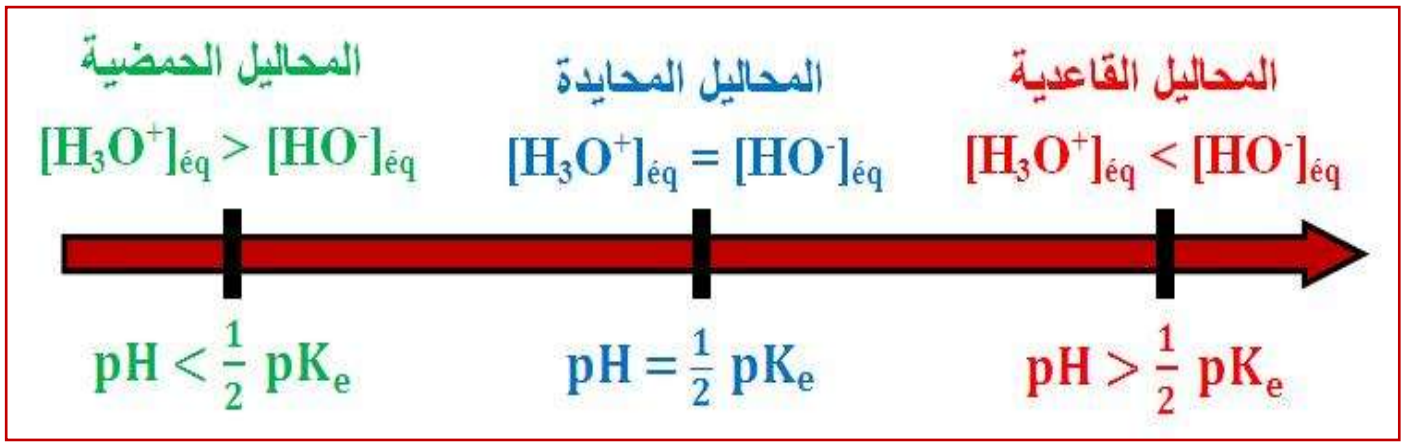
ب. المحاليل القاعدية:

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

ج. المحاليل المحايدة:

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

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة 25°C:



5. تطبيق 1:

الأسئلة

1) نتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_A) له pH = 3,2. أوجد العلاقة بين $[HO^-]$ و pH ثم أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد في هذا المحلول.
2) نتوفر عند 25°C على محلول مائي (S_B) تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول هو $4,3.10^{-4} mol/L$. أوجد قيمة pH المحلول.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

الأجوبة

1) نعلم أن: $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$ أي أن: $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ أي $[HO^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}}$

أي أن : $[HO^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,2}} = 1,58.10^{-11} mol/L$

2) نعلم أن: $pH = -\log([H_3O^+])$ و أن $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$ أي أن: $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$

أي أن : $pH = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{4,3.10^{-4}}\right) = 10,63$

II. الثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض:

1. تعريف:

نعبر عن تفاعل حمض المزدوجة HA/A^- مع الماء بالمعادلة التالية: $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل بـ**الثابتة الحمضية** للمزدوجة HA/A^- و يرمز لها بالرمز K_A، بحيث:

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

ملحوظات:

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

2. العلاقة بين pH و pk_A لمزدوجة HA/A^-:

لدينا: $K_A = \frac{[A^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$ وبتطبيق اللوغاريتم العشري على طرفي هذه المتساوية نجد ما يلي:

$$pK_A = -\log[H_3O^+]_{éq} - \log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right) \text{ أي } -\log K_A = -\log\left(\frac{[A^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$$

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

3. الثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء:

- بالنسبة للمزدوجة $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$: لدينا: $H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + H_3O^+_{(aq)}$ بحيث:

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq}} = 1 \text{ أي أن } pK_A = 0$$

- بالنسبة للمزدوجة $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$: لدينا: $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ بحيث:

$K_A = [H_3O^+]_{éq}.[HO^-]_{éq} = K_e$ و عند $25°C$ نجد أن: $K_A = 10^{-14}$ أي $pK_A = 14$

4. ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة:

نعتبر التفاعل حمض – قاعدة في محلول مائي لكل مزدوجة من بين المزدوجتين : AH_1/A^-_1 , AH_2/A^-_2

بحيث:

- بالنسبة للمزدوجة (1): $AH_1 + H_2O \rightleftharpoons A^-_1 + H_3O^+$ و $K_{A_1} = \frac{[A^-_1]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA_1]_{éq}}$
- بالنسبة للمزدوجة (2): $AH_2 + H_2O \rightleftharpoons A^-_2 + H_3O^+$ و $K_{A_2} = \frac{[A^-_2]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA_2]_{éq}}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

نعتبر التفاعل حمض – قاعدة بين حمض المزدوجة AH_1/A^-_1 و قاعدة المزدوجة AH_2/A^-_2 بحيث:

$$AH_1 + A^-_2 \qquad AH_2 + A^-_1$$

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي: $K = \frac{[A^-_1]_{éq}.[HA_2]_{éq}}{[A^-_2]_{éq}.[HA_1]_{éq}}$

بضرب البسط و المقام في $[H_3O^+]_{éq}$ نجد: $K = \frac{[A^-_1]_{éq}.[HA_2]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[A^-_2]_{éq}.[HA_1]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}$

أي: $K = \frac{[A^-_1]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA_1]_{éq}} \times \frac{[HA_2]_{éq}}{[A^-_2]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}} = K_{A_1} \times \frac{1}{K_{A_2}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$ أي أن: $K = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}}$

و منه: $K = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$

5. تطبيق 2:

الأسئلة

نمزج محلولا مائيا لإيتانوات الصوديوم $(Na^+_{(aq)}+CH_3COO^-_{(aq})$ و كلورور الأمونيوم $(NH_4^+{}_{(aq)}+Cl^-_{(aq)})$

1) أكتب معادلة التفاعل بين $CH_3COO^-_{(aq)}$ و $NH_4^+{}_{(aq)}$.

2) أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.

نعطي عند 25°C: $pK_{A2}(CH_3CO_2H/CH_3COO^-)=4,75$; $pK_{A1}(NH_4^+/NH_3)=9,2$

الأجوبة

1) معادلة التفاعل الحاصل: $NH_4^+{}_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + CH_3CO_2H_{(aq)}$

2) لدينا: $K = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})} = 10^{(4,75-9,2)} = 3,54.10^{-5}$

III. سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي.

1. سلوك الأحماض في محلول مائي:

أ. نشاط تجريبي 2:

نقبل أنه عند 25°C، محلولين مائيين S_1 و S_2 لحمضين AH_1 و AH_2 لهما نفس التركيز المولي: C=0,01mol/L

- AH_1: حمض الإيتانويك CH_3COOH – $K_{A1}= 1,6.10^{-5}$ – $pH_1=3,4$.
- AH_2: حمض البنزويك C_6H_5COOH – $K_{A2}= 6,3.10^{-5}$ – $pH_2=2,8$.

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

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

2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين AH_1 و AH_2.

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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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 τ و الثابتة الحمضية K_A.

لدينا: $K_A = \frac{[A^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]^2_{éq}}{[HA]_{éq}}$

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

نعوض فنجد: $K_A = \frac{(\tau.C)^2}{C(1-\tau)} = \frac{\tau^2.C^2}{C(1-\tau)}$ إذن: $\mathbf{K_A = \frac{\tau^2.C}{(1-\tau)}}$

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

نستنتج أن الحمض يكون أقوى إذا كانت:

- نسبة تقدمه τ 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 τ.
- ارتفاع نسبة التقدم τ 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°C، محلولين مائيين S_1 و S_2 لقاعدتين A^-_1 و A^-_2 لهما نفس التركيز المولي: C=0,01mol/L

- A^-_1: الأمونياك NH_3 – $K_{A1} = 6,3.10^{-10}$ - $pH_1 = 10,6$.
- A^-_2: ميثيل أمين CH_3NH_2 – $K_{A2} = 2,0.10^{-11}$ - $pH_2 = 11,4$.

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

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

2) استنتج نسبة التقدم النهائي τ بدلالة C و pH المحلول و K_e. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين A^-_1 و A^-_2.

لدينا: $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{[HO^-]_{éq}.V}{C.V} = \frac{K_e}{C.10^{-pH}}$ و منه: $\tau_1 = 4\%$ و $\tau_2 = 25\%$.

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 τ و الثابتة الحمضية K_A.

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

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

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

نعوض فنجد: $K_A = \frac{C(1-\tau).K_e}{\tau^2.C^2}$ إذن: $\mathbf{K_A = \frac{(1-\tau).K_e}{\tau^2.C}}$

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

نستنتج أن القاعدة تكون أقوى إذا كانت:

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

- نسبة تقدمها τ 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 τ.
- ارتفاع نسبة التقدم τ يؤدي إلى انخفاض الثابتة الحمضية K_A ومنه ارتفاع pK_A.

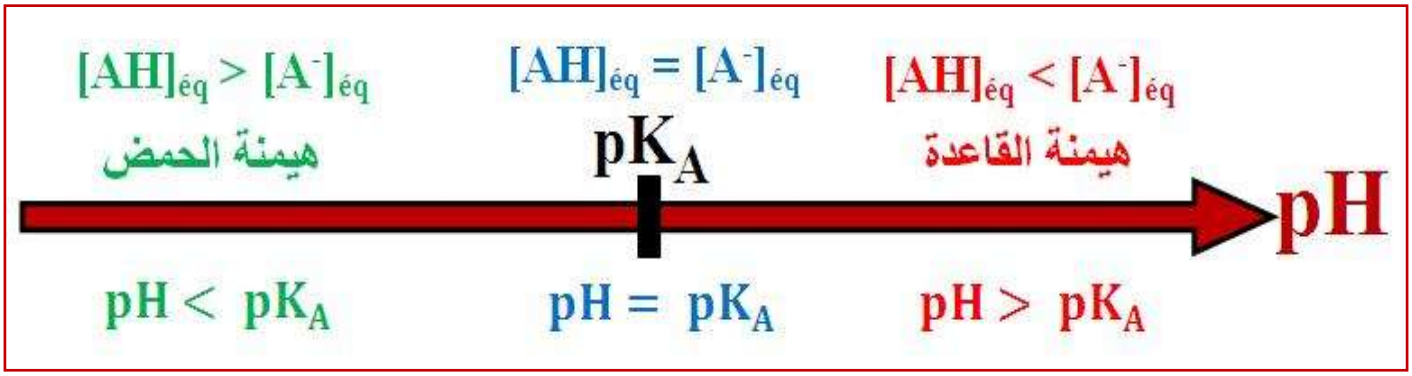
IV. مجالات الهيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي.

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 العلاقة التالية: $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$.

- نقول أن **الحمض يهيمن** إذا كان $[AH]_{éq} > [A^-]_{éq}$ أي أن $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} < 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right) < 0$
  أي أن $pH - pK_A < 0$ و منه: **$pH < pK_A$**.
- نقول أن **القاعدة تهيمن** إذا كان $[AH]_{éq} < [A^-]_{éq}$ أي أن $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} > 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right) > 0$
  أي أن $pH - pK_A > 0$ و منه: **$pH > pK_A$**.
- نقول أن **ليس هناك هيمنة** إذا كان $[AH]_{éq} = [A^-]_{éq}$ أي أن $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = 1$ أي $\log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right) = 0$
  أي أن $pH - pK_A = 0$ و منه: **$pH = pK_A$**.

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة 25°C:



مـــثـــال:

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



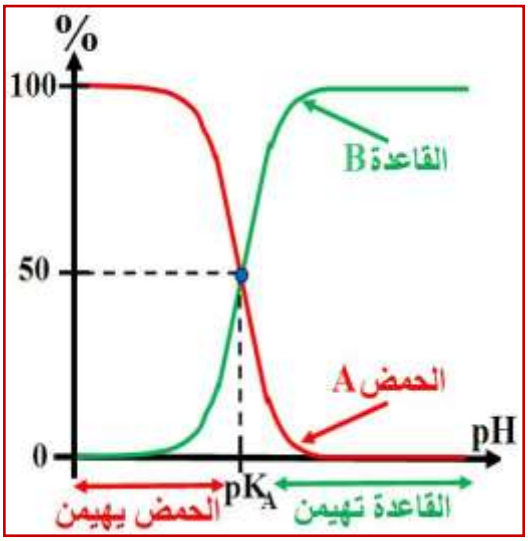
نلاحظ أن:

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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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:

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

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:

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

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 $[HInd]_{éq} > 10.[Ind^-]_{éq}$ أي أن $\frac{[Ind^-]_{éq}}{[HInd]_{éq}} < \frac{1}{10}$ أي $\log\left(\frac{[Ind^-]_{éq}}{[HInd]_{éq}}\right) < -1$ أي أن $pH - pK_{AInd} < -1$ و منه: $\mathbf{pH < pK_{AInd} - 1}$.
- يأخذ الكاشف لون شكله القاعدي إذا كان $[Ind^-]_{éq} > 10.[HInd]_{éq}$ أي أن $\frac{[Ind^-]_{éq}}{[HInd]_{éq}} > 10$ أي $\log\left(\frac{[Ind^-]_{éq}}{[HInd]_{éq}}\right) > 1$ أي أن $pH - pK_{AInd} > 1$ و منه: $\mathbf{pH > pK_{AInd} + 1}$.
- إذا كان $\mathbf{pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1}$ يسمى هذا المجال **بمنطقة الانعطاف للكاشف الملون**، تتميز هذه المنطقة بعدم هيمنة أي شكل في المحلول بمعنى أن $[Ind^-]_{éq} = [HInd]_{éq}$، كما أن هذا الكاشف يأخذ لوينة 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	أصـــفـــر
أزرق البروموتيمول	أصـــفـــر	6	7.5	أزرق
أحمر الكريزول	أصـــفـــر	7.3	8.6	أحـــمـــر
فينول الفتالين	لا لون له	8.3	10	وردي
أصفر الأليزالين	أصـــفـــر	10.3	12	بنفسجي

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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 المعايَر هو A، فإن معادلة التفاعل هي كالآتي:

$$A_{(aq)} + B_{(aq)} \longrightarrow C_{(aq)} + D_{(aq)}$$

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 المعايَر فقط.

2. التكافؤ الحمضي – القاعدي:

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعايَر 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 $\mathbf{C_A.V_A = C_B.V_{B,E}}$ 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 المواصلة، 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 المعايَر 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 المحراك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا.
- نملأ 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 $V_A=20mL$ من محلول حمض الإيثانويك CH_3CO_2H تركيزه C_A. نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه $C_B=0,02mol/L$ ونقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

V_B(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.

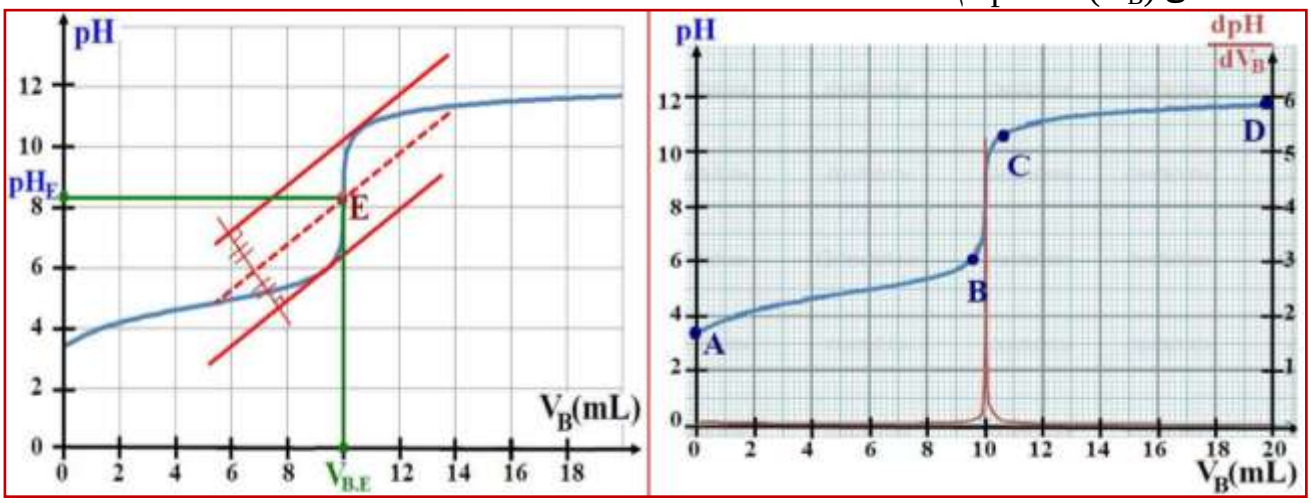
معادلة تفاعل المعايرة:

$$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

2) مثل المنحنى $pH = f(V_B)$ ثم حلله.



- 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: $E(10mL\ ;\ 8,3)$.

4) أحسب التركيز C_A.

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

5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك NH_3 بمحلول حمض الكلوريدريك)

نصب في كأس حجما $V_B=20mL$ من محلول الأمونياك NH_3 تركيزه C_B. نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة V_A من محلول حمض الكلوريدريك $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه $C_A=0,02mol/L$ و نقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

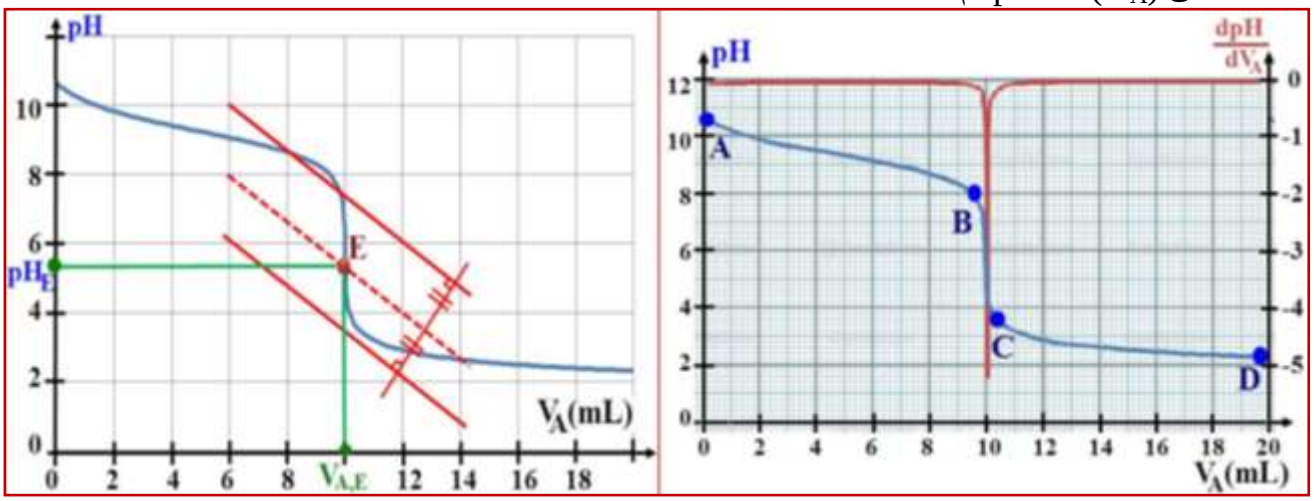
V_A(mL)	0	2	4	6	8	9	9,4	9,6	9,8	10	10,2	10,4	10,6	11	12	14	16	18	20
pH	10,6	9,9	9,5	9,1	8,7	8,35	8,1	7,7	7,6	5,75	3,9	3,8	3,4	3,2	2,9	2,6	2,5	2,4	2,3

1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

معادلة تفاعل المعايرة:

$$NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

2) مثل المنحنى $pH = f(V_A)$ ثم حلله.



- 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.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

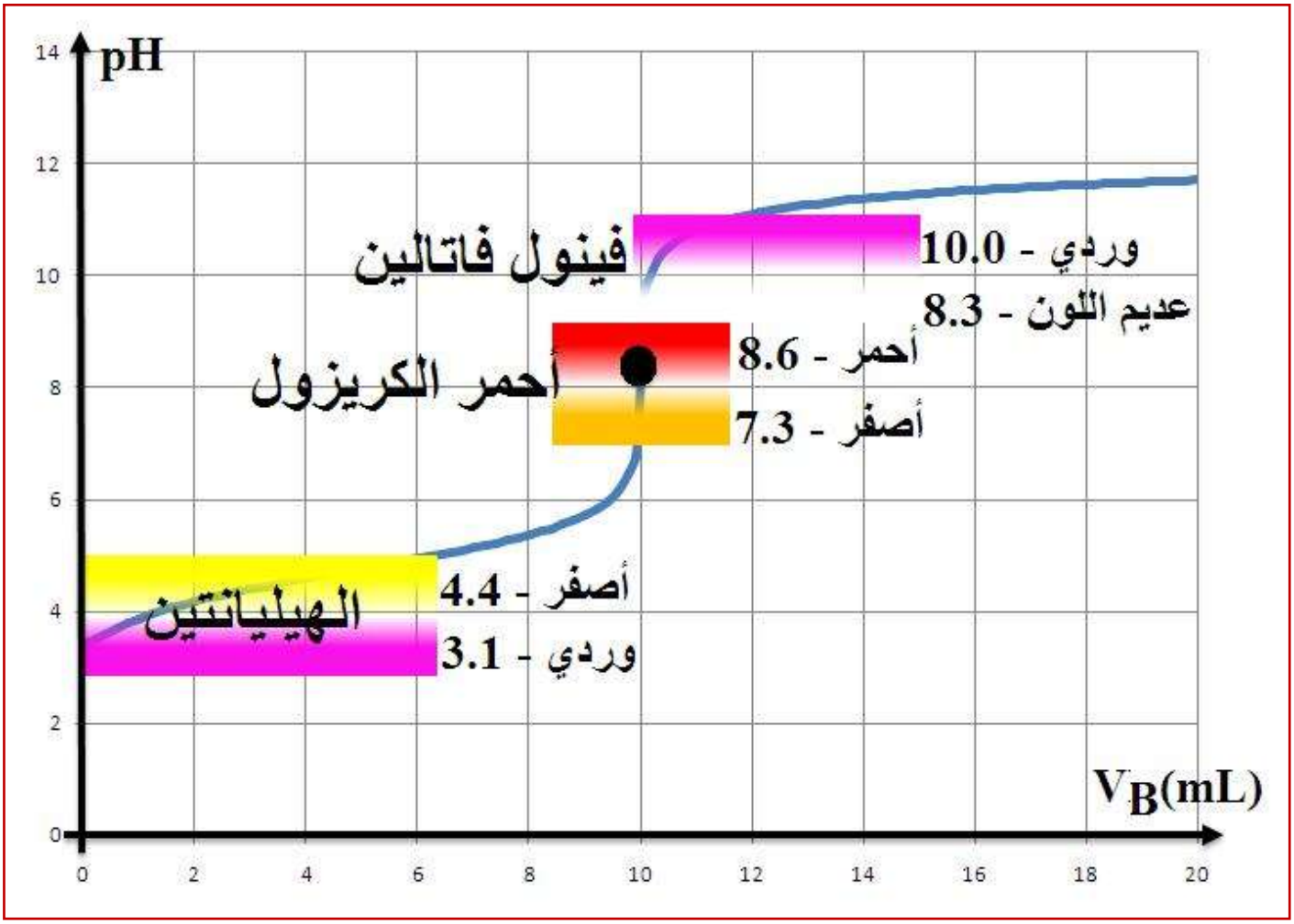
يمكن تحديد احداثيات نقطة التكافؤ E بطريقتين مختلفتين، حيث إما باستعمال طريقة المماسات أو باستعمال منحنى الدالة المشتقة. (أنظر أعلاه) و منه نجد: E(10mL ; 5,75).

4) أحسب التركيز C_B.

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

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.



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma