هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

بسم الله الرحمن الرحيم
الإسلام حليفكم ورحمة الله وبركاته
الثانية باكالوريا
الكيمياء

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض-قاعدة في محلول مائي

Transformations liées à des réactions acido-basiques dans une solution aqueuse

الجزء الثاني :
التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائية
الوحدة 5
4 س / 5 س

1- الجداء الأيوني للماء :

1-1- التحلل البروتوني الذاتي للماء :

الماء المقطر الذي نستعمله بالمختبر ليس خالصا لأنه يحتوي على ثنائي أوكسيد الكربون وكذا بعض الأنواع من الأيونات . يعطي قياس موصلية و pH الماء الخاص عند درجة الحرارة $25°C$ القيم $\sigma = 5,5.10^{-6}\ S.m^{-1}$ و $pH = 7,0$.

أ- هل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء أم موصل جيد ؟ علما أن موصلية النحاس الذي يوصف بأنه موصل جيد للكهرباء هي $\sigma_{Cu} = 5,9.10^{7}\ S.m^{-1}$.

بما أن $\sigma \neq 0$ و $\sigma_{Cu} \gg \sigma$ فإن الماء الخالص موصل رديء للكهرباء لاحتوائه على الأيونات .

ب- اكتب معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O .

يعتبر الماء H_2O **أمفوليت** والمزدوجتان المتدخلتان في التفاعل هما H_3O^+/H_2O و H_2O/HO^-

نصف معادلة التفاعل هي $H_2O_{(l)} \leftrightharpoons HO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$ و $H_2O_{(l)} + H^+_{(aq)} \leftrightharpoons H_3O^+_{(aq)}$

إذن معادلة التفاعل هي $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

ج- علل تواجد أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ وأيونات الهيدروكسيد HO^- في الماء .

يرجع وجود H_3O^+ و HO^- إلى **التصادم الفعال** بين جزيئات الماء ويسمى هذا التفاعل **التحلل البروتوني الذاتي للماء** .

د- حدد ، عند $25°C$ ، بالنسبة لحجم $V = 1\ L$ من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن و التقدم الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . نعطي $\rho(eau) = 1\ g.cm^{-3}$

ننشئ جدول التقدم .

معادلة التفاعل		$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$		
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة بالمول		
الحالة البدئية	0	n_0	0	0
خلال التحول	x(t)	$n_0 - 2x$	x	x
الحالة النهائية	x_{eq}	$n_0 - 2x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

لدينا : $x_{eq} = n_{eq}(H_3O^+) = [H_3O^+]_{eq}.V = 10^{-pH} \times 1 = 10^{-7}\ mol$

ولدينا $x_{max} = \frac{n_0(H_2O)}{2} = \frac{m}{2M(H_2O)} = \frac{\rho.V}{2M(H_2O)} = \frac{10^3 \times 1}{2 \times 18} = 27,78\ mol$

وبالتالي $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{27,78} = 3,6.10^{-9}$ إذن **التحلل البروتوني الذاتي للماء تفاعل جد محدود** .

ه- اعط تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند $25°C$ ؟

ثابتة التوازن هي : $K_e = [H_3O^+]_{eq}.[HO^-]_{eq} = 10^{-14}$ وتسمى **الجداء الأيوني للماء** .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

إن الموصلية الضعيفة للماء الخالص ناتجة عن تفاعل جد محدود لجزيئات الماء مع بعضها حسب المعادلة التالية : $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ يسمى هذا التفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء .

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء ، الجداء الأيوني للماء نرمز له بـ K_e حيث عند التكافؤ نكتب : $K_e = [H_3O^+]_{eq}.[HO^-]_{eq}$ يمثل $[H_3O^+]_{eq}$ و $[HO^-]_{eq}$ عددين مساويين لتركيز H_3O^+ و HO^- معبر عنهما بالوحدة $mol.L^{-1}$.

K_e مقدار بدون وحدة ويساوي ، عند 25°C ، $K_e = 10^{-7}.10^{-7} = 10^{-14}$

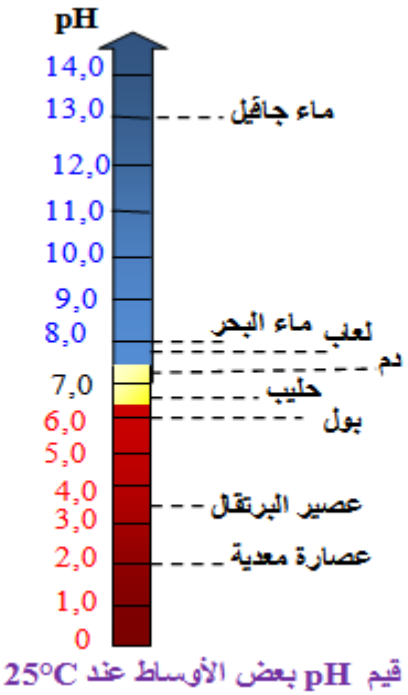
وتستعمل أيضا pK_e حيث $pK_e = -\log K_e = 14$.

$\log 10 = 1$
$\log 1 = 0$
$\log xy = \log x + \log y$
$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$
$\log 10^a = a$
$\log y = x \rightleftharpoons y = 10^x$

إن التفاعلات حمض ـ قاعدة جد سريعة ، لذلك نقبل أن حالة التوازن تكون دائما محققة في المحاليل المائية . في هذه الحالة سنستغني عن الإشارة « eq » لاحقا .

2-1- المحاليل المحايدة والحمضية والقاعدية :

نعرف الطابع الحمضي أو القاعدي أو المحايد لمحلول بمقارنة pH هذا المحلول مع pH الماء الخالص عند نفس درجة الحرارة .



قيم pH بعض الأوساط عند 25°C

✍ يكون المحلول محايدا إذا كان $[H_3O^+] = [HO^-]$

$$K_e = [H_3O^+].[HO^-] = [H_3O^+]^2$$
$$-\log K_e = -\log[H_3O^+]^2 = -2\log[H_3O^+]$$

إذن $pH = \frac{pK_e}{2}$ ، عند 25°C لدينا $pH = 7$

✍ يكون المحلول حمضيا إذا كان $[H_3O^+] > [HO^-]$

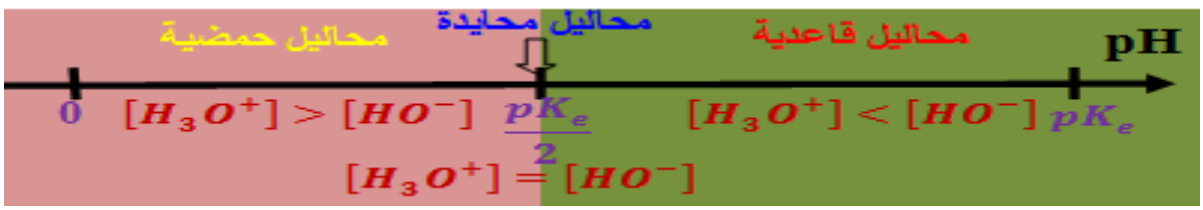
$$[H_3O^+]^2 > K_e$$
$$-\log[H_3O^+]^2 = -2\log[H_3O^+] < -\log K_e$$

إذن $pH < \frac{pK_e}{2}$ ، عند 25°C لدينا $pH < 7$

✍ يكون المحلول قاعديا إذا كان $[H_3O^+] < [HO^-]$

$$[H_3O^+]^2 < K_e$$
$$-\log[H_3O^+]^2 = -2\log[H_3O^+] > -\log K_e$$

إذن $pH > \frac{pK_e}{2}$ ، عند 25°C لدينا $pH > 7$



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

2- ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض :

2-1- تعريف :

يعبر عن ذوبان الحمض HA في الماء بمعادلة التفاعل :

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل ، ثابتة الحمضية ويعبر عنها بـ :

$$K_A = \frac{[A^-_{(aq)}].[H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية K_A إلا بدرجة الحرارة .

نعرف كذلك $pK_A = -\log K_A$ و $K_A = 10^{-pK_A}$

المزدوجة	pK_A
$H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$	0
$HSO_4^-{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	1,9
$H_3PO_{4(aq)}/H_2PO_4^-{}_{(aq)}$	2,1
$HF_{(aq)}/F^-_{(aq)}$	3,5
$HCO_2H_{(aq)}/HCO_2^-{}_{(aq)}$	3,8
$C_6H_5CO_2H_{(aq)}/C_6H_5CO_2^-{}_{(aq)}$	4,2
$CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CO_2^-{}_{(aq)}$	4,8
$CO_2,H_2O/HCO_3^-{}_{(aq)}$	6,4
$H_2PO_4^-{}_{(aq)}/HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$	7,2
$NH_4^+{}_{(aq)}/NH_{3(aq)}$	9,2
$HCO_3^-{}_{(aq)}/CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	10,3
$HPO_4^{2-}{}_{(aq)}/PO_4^{3-}{}_{(aq)}$	12,1
$H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$	14,0

2-2- العلاقة بين الـ pH وثابتة الحمضية K_A :

يمكن أن نكتب بالنسبة لكل مزدوجة قاعدة / حمض أي A/B

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B].[H_3O^+_{(aq)}]}{[A]}$$

إذن $$pK_A = -\log[H_3O^+_{(aq)}] - \log\frac{[B]}{[A]}$$

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

2-3- ثابتا الحمضية لمزدوجتي الماء :

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

معادلة تفاعل الحمض $H_3O^+_{(aq)}$ مع الماء هي

$$H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons H_2O_{(l)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ثابتة الحمضية هي : $$K_{A1} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{[H_3O^+_{(aq)}]} = 1$$

أي $pK_{A1} = -\log K_{A1} = 0$ كيفما كانت درجة الحرارة .

- بالنسبة للمزدوجة $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$:

معادلة تفاعل الحمض $H_2O_{(l)}$ مع الماء هي

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ثابتة الحمضية هي : $K_{A2} = [H_3O^+].[HO^-] = K_e$ لدينا عند $25°C$ $K_{A2} = 10^{-14}$

أي $pK_{A2} = -\log K_{A2} = 14$ عند $25°C$.

2-4- ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة :

يعبر عن التفاعل بين المزدوجتين A_1/B_1 و A_2/B_2 بالمعادلة : $A_{1(aq)} + B_{2(aq)} \leftrightharpoons B_{1(aq)} + A_{2(aq)}$

يعبر عن ثابتة التوازن لهذا التفاعل بـ : $$K = \frac{[B_{1(aq)}].[A_{2(aq)}]}{[A_{1(aq)}].[B_{2(aq)}]} = \frac{[B_{1(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{[A_{1(aq)}]}\frac{[A_{2(aq)}]}{[B_{2(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}$$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

3- قوة حمض و قوة قاعدة :

3-1- سلوك الأحماض في محلول مائي :

نعتبر محلولين S_1 لحمض **الإيثانويك** و S_2 لحمض **البنزويك** لهما نفس التركيز $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ ، عند $25°C$.

المحلول الحمضي	S_1	S_2
pH	3,4	3,1
K_A	$1,6.10^{-5}$	$6,3.10^{-5}$

أ- اكتب معادلة التفاعل الحمض HA مع الماء .

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل بدلالة pH و C .

عند التوازن لدينا $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{n_{eq}(H_3O^+)}{n_i(HA)} = \frac{[H_3O^+].V}{C.V} = \frac{10^{-pH}}{C}$

ج- احسب τ و pK_A بالنسبة للمحلولين S_1 و S_2 .

لدينا $\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$ إذن

المحلول الحمضي	S_1	S_2
pH	3,4	3,1
K_A	$1,6.10^{-5}$	$6,3.10^{-5}$
pK_A	4,8	4,2
τ	4%	8%

د- كيف تتغير τ بدلالة الـ pH ؟

بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كان pH **المحلول أصغر** ، كانت τ **أكبر** .

ه- ما تأثير K_A على τ ؟

معادلة التفاعل		$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة بالمول			
الحالة البدئية	0	$n_i(HA)$	بوفرة	0	0
خلال التحول	x(t)	$n_i(HA) - x$	بوفرة	x	x
الحالة النهائية	x_{eq}	$n_i(HA) - x_{eq}$	بوفرة	x_{eq}	x_{eq}

لدينا : $[A^-] = [H_3O^+] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{x_{max}.\tau}{V} = C.\tau$ و $[HA] = \frac{n_i(HA)-x_{eq}}{V} = \frac{CV-CV.\tau}{V} = C(1-\tau)$

إذن $K_A = \frac{[A^-_{(aq)}].[H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$ حيث K_A دالة **تزايدية** لـ τ .

إذن بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز ، كلما كانت K_A **أكبر** ، كانت τ **أكبر** .

بالنسبة لمحاليل مائية لأحماض ذات تركيز نفسه، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة هذا الحمض أكبر أي ثابتة pK_A أصغر، كان pH المحلول أقل ونسبة التقدم النهائي τ أكبر أي تفكك الحمض أكثر أي أن الحمض أقوى.
إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ فإن A_1 حمض أقوى من الحمض A_2 .

3-2- سلوك القواعد في محلول مائي :

نعتبر محلولين S_1 **للأمونياك** و S_2 **لمثيل أمين** لهما نفس التركيز $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ ، عند $25°C$.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

أ- اكتب معادلة التفاعل القاعدة B مع الماء .

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

المحلول القاعدي	S_1	S_2
pH	10,6	11,4
K_A	$6,3.10^{-10}$	2.10^{-11}

ب- اعط تعبير نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل بدلالة pH و C .

عند التوازن لدينا $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{n_{eq}(HO^-)}{n_i(B)} = \frac{[HO^-].V}{C.V} = \frac{K_e}{[H_3O^+].C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$

ج- احسب τ و pK_A بالنسبة للمحلولين S_1 و S_2 .

المحلول الحمضي	S_1	S_2
pH	10,6	11,4
K_A	$6,3.10^{-10}$	2.10^{-11}
pK_A	9,2	10,7
τ	4%	25%

لدينا $\tau = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}$ إذن

د- كيف تتغير τ بدلالة الـ pH ؟

بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كان pH **المحلول أكبر** ، كانت τ **أكبر** .

ه- ما تأثير K_A على τ ؟

معادلة التفاعل		$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة بالمول			
الحالة البدئية	0	$n_i(B)$	بوفرة	0	0
خلال التحول	x(t)	$n_i(B)$ –x	بوفرة	x	x
الحالة النهائية	x_{eq}	$n_i(B)$ –x_{eq}	بوفرة	x_{eq}	x_{eq}

لدينا : $[HO^-] = [B^+] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{x_{max}.\tau}{V} = C.\tau$ و $[B] = \frac{n_i(B)-x_{eq}}{V} = \frac{CV-CV.\tau}{V} = C(1-\tau)$

إذن ثابتة التوازن هي $K = \frac{[BH^+].[HO^-]}{[B]} = \frac{(C\tau)^2}{C(1-\tau)} = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$ حيث K دالة **تزايدية** لـ τ .

و لدينا $K = \frac{[BH^+].[HO^-]}{[B]} = \frac{[BH^+].[HO^-][H_3O^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A}$

إذن $K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{1-\tau}{C\tau^2}K_e$ حيث K_A دالة **تناقصية** لـ τ .

إذن بالنسبة لمحاليل قاعدية لها نفس التركيز ، كلما كانت K_A **أصغر** ، كانت τ **أكبر** .

بالنسبة لمحاليل مائية لقواعد ذات تركيز نفسه ، كلما كانت ثابتة الحمضية K_A لمزدوجة هذا القاعدة أصغر أي ثابتة pK_A أكبر ، كان pH المحلول أكبر و نسبة التقدم النهائي τ للتفاعل أكبر أي زادت قابلية اكتساب القاعدة للبروتون أي أن القاعدة أقوى .

إذا كان $\tau_1 > \tau_2$ فإن B_1 قاعدة أقوى من القاعدة B_2 .

4- مخططات الهيمنة والتوزيع :

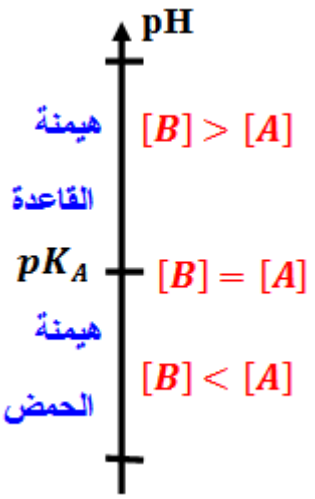
للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

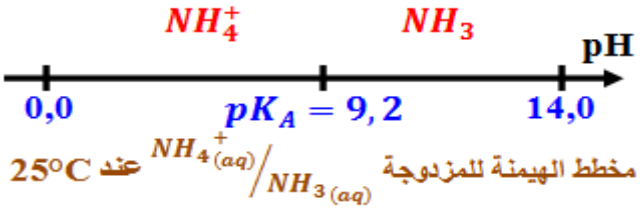
4-1- مخططات الهيمنة :

بالنسبة لمزدوجة $A_{(aq)}/B_{(aq)}$ لدينا $pH = pK_A + log\frac{[B]}{[A]}$

- إذا كان $pH < pK_A$ أي $log\frac{[B]}{[A]} < 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} < 1$ ومنه فإن $[B] < [A]$ إذن الحمض هو الذي يهيمن في المحلول .
- إذا كان $pH = pK_A$ أي $log\frac{[B]}{[A]} = 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} = 1$ ومنه فإن $[B] = [A]$ إذن يوجد الحمض والقاعدة المرافقة بنفس التركيز .
- إذا كان $pH > pK_A$ أي $log\frac{[B]}{[A]} > 0$ إذن $\frac{[B]}{[A]} > 1$ ومنه فإن $[B] > [A]$ إذن القاعدة هي التي تهيمن في المحلول .



مثال :

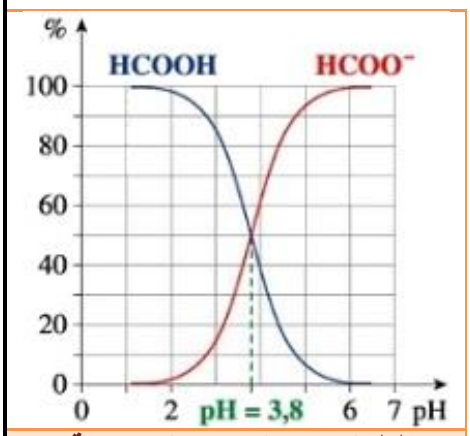


4-2- مخططات التوزيع :

نسمي مخطط توزيع الحمض والقاعدة المرافقة لمزدوجة A/B المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكلين الحمضي والقاعدي بدلالة pH ، حيث : $\alpha(A) = \%A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \times 100$

و $\alpha(B) = \%B = \frac{[B]}{[A]+[B]} \times 100$

عند تقاطع منحنيي التوزيع يكون $\alpha(A) = \alpha(B) = 50\%$ أي $[B] = [A]$ إذن $pH = pK_A$



مخطط التوزيع لنوعي المزدوجة $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$

4-3- تطبيق على الكواشف الملونة :

الكاشف الملون الحمضي – القاعدي مزدوجة قاعدة / حمض نرمز لها بصفة عامة بـ HIn/I^- ويتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي والقاعدي في محلول مائي .



مثال	لون الشكل القاعدي	منطقة الانعطاف	لون الشكل الحمضي
أزرق البروموتيمول (BBT)	أزرق	6,0 - 7,6	أصفر
الهيليانتين	أصفر	3,1 – 4,4	أحمر
فينول فتالين	أحمر بنفسجي	8,2 – 10,0	عديم اللون

نقبل أن الكاشف يأخذ شكله الحمضي في محلول إذا كان $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10$

إذن $\frac{[HIn]}{[In^-]} > 1$ أي $log\left(\frac{[HIn]}{[In^-][H_3O^+]}[H_3O^+]\right) > 1$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

أي $\left[H_3O^+\right] - log(\frac{[In^-]\left[H_3O^+\right]}{[HIn]}) > 1$ إذن $pH < pK_A - 1$

نقبل أن **الكاشف يأخذ شكله القاعدي** في محلول إذا كان $\frac{[HIn]}{[In^-]} < \frac{1}{10}$

إذن $\frac{[HIn]}{[In^-]} < -1$ أي $log\left(\frac{[HIn]}{[In^-]\left[H_3O^+\right]}\left[H_3O^+\right]\right) < -1$

وبالتالي $\left[H_3O^+\right] - log\left(\frac{[In^-]\left[H_3O^+\right]}{[HIn]}\right) < -1$ إذن $pH > pK_A + 1$

بالنسبة للمجال $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ ، المسمى **منطقة الانعطاف** ، يكون تركيزا الشكلين الحمضي والقاعدي متقاربين ، وبالتالي يأخذ المحلول لونا وسيطا يسمى **اللوينة الحساسة** للكاشف الملون .



5- المعايرة حمض - قاعدة :

5-1- المبدأ :

معايرة محلول حمضي (أو قاعدي) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا المحلول ، بإنجاز تفاعل كلي مع متفاعل معاير تركيزه معروف .

طريقة المعايرة	المتغير الملاحظ
ملوانية	لون المحلول
بقياس المواصلة	موصلية المحلول
بقياس pH	pH المحلول

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

- **كليا** : يستهلك فيه المتفاعل المحد أي $x_f = x_{max}$.
- **سريعا** : ينتهي لحظيا أو بعد مدة قصيرة .
- **انتقائيا** : لا يتفاعل النوع المعاير المختار إلا مع النوع المعايَر .
- **وحيدا** : أي عدم وجود تفاعلات مشوشة .

5-2- التكافؤ :

يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض-قاعدة ، عند اختفاء المتفاعلين (المعايَر و المعايِر) كليا حسب النسب التناسبية الموافقة لمعادلة تفاعل المعايرة .

بصفة عامة :

معادلة التفاعل		$\alpha A_1 + \beta B_2 \rightleftharpoons \gamma B_1 + \delta A_2$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة بالمول			
الحالة البدئية	0	$n_i(A_1)=C_AV_A$	$n_i(B_2)=C_BV_B$	0	0
خلال التحول	x(t)	$n_i(A_1) - x$	$n_i(B_2) - x$	x	x
الحالة النهائية	x_{eq}	$n_i(A_1) - x_{eq}$	$n_i(B_2) - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

عند التكافؤ تستهلك كليا المتفاعلات أي $x_{eq} = \frac{n_i(A_1)}{\alpha} = \frac{n_i(B_2)}{\beta}$ إذن $\frac{C_A.V_A}{\alpha} = \frac{C_B.V_B}{\beta}$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

تتم معلمة التكافؤ بالتغير المفاجئ لمقدار فيزيائي قابل الملاحظة أو القياس ، مثل : pH أو لون المحلول أو موصلية المحلول .

5-3- معايرة حمض في محلول مائي :

5-3-1- معايرة حمض HA يتفاعل كليا مع الماء :

نعتبر الحمض HA الذي يتفاعل كليا مع الماء حسب المعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

نعاير الحمض $H_3O^+_{(aq)}$ بالقاعدة $HO^-_{(aq)}$ ، فنكتب معادلة المعايرة : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي : $K = \frac{1}{[H_3O^+].[HO^-]} = \frac{1}{K_e}$

أي $K = 10^{14}$ عند $25°C$ وهي قيمة كبيرة جدا ، وبالتالي تفاعل المعايرة كلي .

5-3-2- معايرة حمض HA يتفاعل جزئيا مع الماء :

نعتبر الحمض HA الذي يتفاعل جزئيا مع الماء حسب المعادلة التالية : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

نعاير الحمض $HA_{(aq)}$ بالقاعدة $HO^-_{(aq)}$ ، فنكتب معادلة المعايرة $HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابتة التوازن لتفاعل المعايرة هي : $K = \frac{[A^-]}{[HA].[HO^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][HO^-][H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e}$

غالبا ما تكون $K_A > 10^{-10}$ أي $K > 10^4$ وبالتالي تفاعل المعايرة يكون كذلك كليا .

5-4- معايرة قاعدة في محلول مائي :

في حالة قاعدة B تتفاعل كليا مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي

$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ إذن $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ عند $25°C$

وبالتالي تفاعل المعايرة كلي .

في حالة قاعدة B تتفاعل جزئيا مع الماء ، فإن معادلة تفاعل معايرتها بالحمض $H_3O^+_{(aq)}$ هي

$B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightharpoons BH^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ إذن $K = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{1}{K_A}$

وهي قيمة كبيرة جدا ، وبالتالي تفاعل المعايرة يكون كذلك كليا .

6- المعايرة حمض - قاعدة بقياس pH :

6-1- المبدأ :

لمعايرة نوع كيميائي ، في محلول مائي ، نأخذ بواسطة ماصة معيارية عينة من هذا المحلول المعايَر ونصبها في كأس وننجز التفاعل الكلي لهذا النوع المعايَر مع متفاعل معايِر تركيزه معروف ، نصبه في سحاحة مدرجة .

نعيِّر pH - متر ونغمر المجس في المحلول المعايَر وبعد تشغيل المحراك المغنطيسي ، نضيف بالتتابع حجوما من المحلول المعايِر في الكأس و نقيس في كل مرة pH الخليط التفاعلي عند التوازن .

تمكن القياسات المنجزة من خط منحنى المعايرة $pH = f(V)$.



6-2- معايرة حمض بقاعدة :

نصب في كأس ، حجما $V_A = 20,0\ mL$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_A = 12,4\ mmol.L^{-1}$.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

نضيف إليه تدريجيا ، بواسطة سحاحة حجما V_B من **محلول هيدروكسيد الصوديوم** تركيزه $C_B = 20,0\ mmol.L^{-1}$.

نقيس pH المحلول المحصل بعد كل إضافة فنحصل على النتائج التالية :

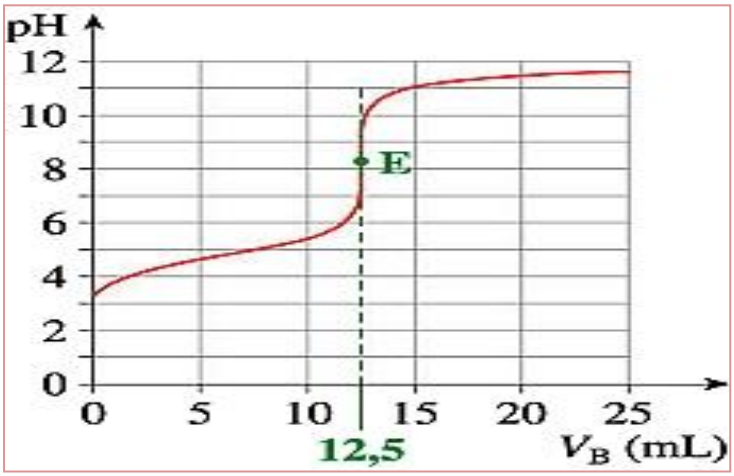
V_B(mL)	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	12,2	12,4
pH	3,3	3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,2	5,4	5,6	6,2	6,5	8,3

V_B(mL)	12,6	13,0	13,5	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	10,1	10,6	10,8	11	11,2	11,3	11,5	11,6

أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

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

ب- مثل المنحنى $pH = f(V_B)$.



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E مبيانيا .

مبيانيا نجد $V_{BE} = 12,5\ mL$ و $pH_E = 8,3$.

د- حلل المنحنى $pH = f(V_B)$.

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

- $0 < V_B < 11,5\ mL$: حيث يتغير الـ pH قليلا ، لأن المتفاعل المعاير (القاعدة $HO^-_{(aq)}$) يختفي كليا فور صبه في المحلول الحمضي أي **متفاعل محد** .
- $11,5 < V_B < 13,5\ mL$: حيث نلاحظ تغيرا مفاجئا للـ pH يوافق تغير المتفاعل المحد .
- $V_B > 13,5\ mL$: حيث يتغير الـ pH قليلا و يتناهى إلى قيمة حدية ، لأن المتفاعل المعايَر (الحمض $CH_3COOH_{(aq)}$) اختفى كليا ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة المتفاعل المعايِر .

هـ- احسب الحجم المضاف عند التكافؤ V_{BE} ، ماذا تستنتج ؟

عند التكافؤ ، لدينا $n_i(CH_3COOH) = n_E(HO^-)$ أي $C_A.V_A = C_B.V_{BE}$

إذن $V_{BE} = \frac{C_A.V_A}{C_B} = \frac{12,4\times20}{20} = 12,4\ mL$ نلاحظ أنها تتوافق تقريبا مع القيمة المبيانية .

نلاحظ أن النقطة المتميزة (نقطة الانعطاف) ذات الإحداثيات (pH_E , V_{BE}) توافق التكافؤ الذي يوافق التغير المفاجئ للـ pH .

3-6- معايرة قاعدة بحمض :

نصب في كأس ، حجما $V_B = 20,0\ mL$ من **محلول الأمونياك** تركيزه $C_B = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}$.

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

نضيف إليه تدريجيا ، بواسطة سحاحة حجما V_A من **محلول حمض الكلوريدريك** تركيزه $C_A = 1,4.10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

نقيس pH المحلول المحصل بعد كل إضافة فنحصل على النتائج التالية :

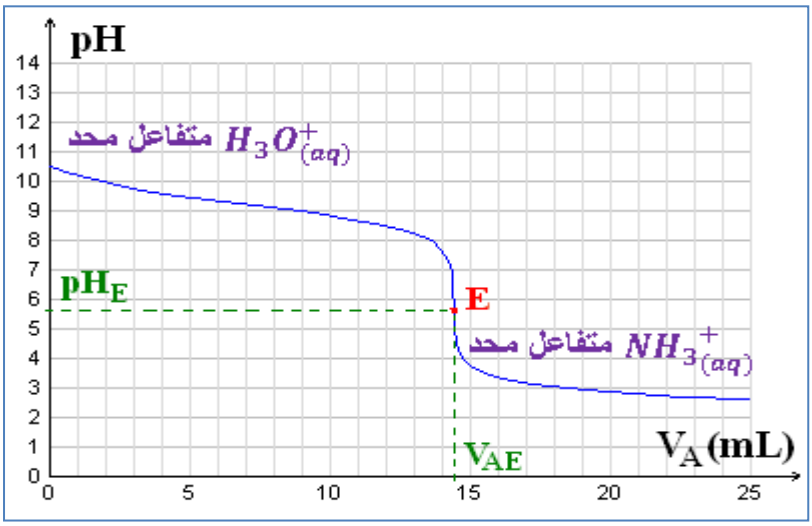
V_B(mL)	0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	13,0	14,0	14,5	15,0
pH	10,6	10,3	10,0	9,8	9,5	9,2	9,0	8,7	8,2	7,3	4,4	3,6

V_B(mL)	16,0	17,0	18,0	20,0
pH	3,2	3,0	2,8	2,7

أ- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

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

ب- مثل المنحنى $pH = f(V_B)$.



ج- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E مبيانيا .

مبيانيا نجد $V_{AE} = 14,4\ mL$ و $pH_E = 5,6$.

د- حلل المنحنى $pH = f(V_B)$.

يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء :

- $0 < V_A < 13\ mL$: حيث يتغير الـ pH قليلا ، لأن المتفاعل المعاير (الحمض $H_3O^+_{(aq)}$) يختفي كليا فور صبه في المحلول القاعدي أي **متفاعل محد** .
- $13\ mL < V_B < 16\ mL$: حيث نلاحظ تغيرا مفاجئا للـ pH يوافق تغير المتفاعل المحد .
- $V_B > 16\ mL$: حيث يتغير الـ pH قليلا و يتناهى إلى قيمة حدية ، لأن المتفاعل المعايَر (القاعدة $NH_{3(aq)}$) اختفى كليا ، وبالتالي لا يحدث تحول كيميائي عند إضافة المتفاعل المعاير .

هـ- احسب الحجم المضاف عند التكافؤ V_{BE} ، ماذا تستنتج ؟

عند التكافؤ ، لدينا $n_i(NH_3) = n_E(H_3O^+)$ أي $C_B.V_B = C_A.V_{AE}$

إذن $V_{AE} = \frac{C_B.V_B}{C_A} = \frac{1,0.10^{-2}\times 20}{1,4.10^{-2}} = 14,3\ mL$ نلاحظ أنها تتوافق تقريبا مع القيمة المبيانية .

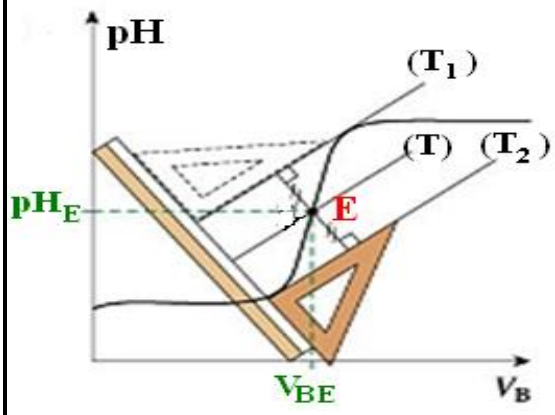
نلاحظ أن النقطة المتميزة (نقطة الانعطاف) ذات الإحداثيات (pH_E , V_{AE}) توافق التكافؤ الذي يوافق التغير المفاجئ للـ pH .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

4-6- تحديد حجم التكافؤ :

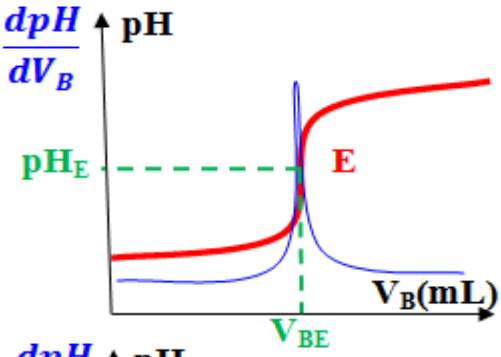
1-4-6- طريقة المماسين :

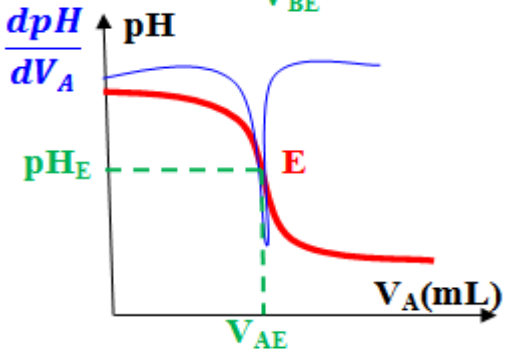


نرسم مستقيمين (T_1) و (T_2) متوازيين و مماسين للمنحنى $pH = f(V)$ من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ E ، ثم نرسم المستقيم (T) الموازي للمستقيمين (T_1) و (T_2) و المار من منتصف القطعة الفاصلة بين (T_1) و (T_2) .

نقطة التكافؤ E هي نقطة تقاطع المستقيم (T) مع المنحنى $pH = f(V)$.

2-4-6- طريقة الدالة المشتقة :





عند الأفصول V_E ، حجم المحلول المعاير عند التكافؤ ، تكون قيمة الدالة المشتقة $\frac{dpH}{dV}$ مطرافا (قيمة قصوى أو دنيا) .

- **بالنسبة لمعايرة حمض بقاعدة** : يمثل حجم التكافؤ V_E أفصول أقصى نقطة من المنحنى الممثل للدالة $\frac{dpH}{dV_B}$ ، وهكذا يمكن تحديد V_E مبيانيا .
- **بالنسبة لمعايرة قاعدة بحمض** : يمثل حجم التكافؤ V_E أفصول أدنى نقطة من المنحنى الممثل للدالة $\frac{dpH}{dV_A}$ ، وهكذا يمكن تحديد V_E مبيانيا .

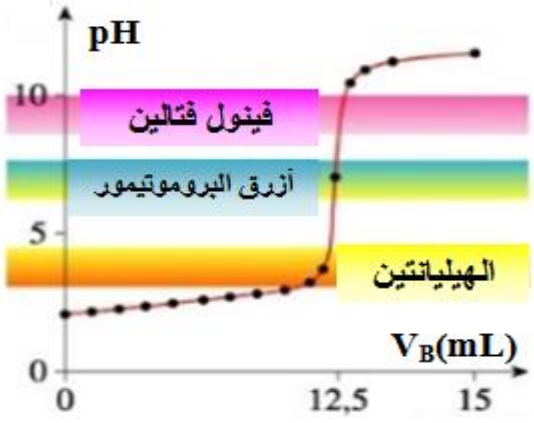
7- المعايرة الملوانية :

1-7- المبدأ :

لتتبع معايرة حمض – قاعدة باستعمال الكاشف الملوَّن ، نضيف بعض القطرات من هذا الكاشف الملون إلى المحلول المعايَر ، ثم نصب تدريجيا المحلول المعاير مع تحريك الخليط ، وعندما يتغير لونه ، نتوقف فورا عن إضافة المحلول المعاير .

أثناء معايرة ملوانية تتم معلمة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملوَّن المضاف إلى المحلول المعايَر .

2-7- اختيار الكاشف الملون :



بصفة عامة ، يكون كاشف ملون مناسبا لمعايرة حمضية – قاعدية إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة pH_E نقطة التكافؤ .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

8- نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة حمض-قاعدة : (خاص بـ ع.ف/ع.ر)

نضع في كأس حجما $V_A = 20\ mL$ من **محلول حمض الإيثانويك** تركيزه $C_A = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ ، ثم نضيف إليه حجما $V_B = 5\ mL$ من **محلول هيدروكسيد الصوديوم** تركيزه $C_B = 2,0.10^{-2} mol.L^{-1}$. نقيس فورا pH الخليط ، فنجد $pH = 4,8$.

أ- اكتب معادلة تفاعل حمض – قاعدة الحاصل .

معادلة تفاعل المعايرة : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ب- احسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل . استنتج .

الجدول الوصفي :

معادلة التفاعل		$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة بالمول			
الحالة البدئية	0	بوفرة	0	$n_i(B)=C_BV_B$	$n_i(A)=C_AV_A$
خلال التحول	x(t)	بوفرة	x	$n_i(B) - x$	$n_i(A) - x$
الحالة النهائية	x_f	بوفرة	x_f	$n_i(B) - x_f$	$n_i(A) - x_f$

لدينا : $n_i(A) = C_A.V_A = 0,01 \times 20.10^{-3} = 2,0.10^{-4}\ mol$

و $n_i(B) = C_B.V_B = 0,02 \times 5.10^{-3} = 1,0.10^{-4}\ mol$

بما أن المعاملات التناسبية 1 فإن المتفاعل المحد هو $HO^-_{(aq)}$ وبالتالي $x_{max} = 1,0.10^{-4}\ mol$

من خلال الجدول لدينا : $n_f(HO^-) = n_i(HO^-) - x_f$ أي $x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-)$

لدينا : $[HO^-]_f = 10^{pH-pK_A}$ ومنه : $n_f(HO^-) = [HO^-]_f.(V_A + V_B)$ أي

$n_f(HO^-) = 10^{pH-pK_A}.(V_A + V_B) = 10^{4,8-14}.(20+5).10^{-3} = 1,6.10^{-11}\ mol$

إذن $x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-) = 1,0.10^{-4} - 1,6.10^{-11} \approx 1,0.10^{-4}\ mol$

وبالتالي : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$

تقارب نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل المعايرة الحمضية – القاعدية القيمة 1 بعد كل إضافة V من المحلول المعاير . $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \approx 1$

التحول المقرون بتفاعل المعايرة الحمضية – القاعدية تحول كلي وسريع .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma