هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض ـ قاعدة في محلول مائي .

I ـ الجداء الأيوني للماء

1 ـ التحلل البروتوني الذاتي للماء .

نشاط 1

الماء المقطر المستعمل بمختبر الكيمياء ليس خالصا لأنه يحتوي على ثنائي أوكسيد الكربون و كذا بعض الأنواع من الأيونات . فالمختبرات المختصة هي الوحيدة التي تتوفر على المعدات الضرورية لتحضير الماء الخالص .

تقنيا يتميز الماء الخالص عند درجة الحرارة 25°C بموصلية $\sigma_{H_2O} = 5,5.10^{-6} S.m^{-1}$ و $pH = 7,0$.

1

$\sigma_{Cu} = 5,9.10^{7} S.m^{-1}$ ، فهل يمكن وصف الماء الخالص بعازل للكهرباء أم موصل رديء ، أم موصل جيد ؟

2 ـ الماء H_2O هو قاعدة المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ وحمض المزدوجة $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$.

2 ـ 1 أكتب معادلة التفاعل بين الحمض H_2O و القاعدة H_2O

الماء نوع أمفوليتي ، حيث يلعب دور الحمض في المزدوجة $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$ ودور القاعدة في المزدوجة $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ وبالتالي يحدث داخل الماء تفاعل حمض قاعدة بين حمض المزدوجة الأولى وقاعدة المزدوجة الثانية ، حسب المعادلة التالية :

$$H_2O(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$$

يسمى التفاعل في المنحى المباشر بالتحلل البوتوني للماء

2 ـ 2 علل تواجد أيونات الأوكسونيوم H_3O^+ وأيونات الهيدروكسيد HO^- في الماء الخالص .

توجد أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد في الماء الخالص نتيجة التحلل البروتوني الذاتي للماء

2 ـ 3 حدد عند 25°C بالنسبة لحجم V=1ℓ من الماء الخالص ، تقدم التفاعل عند التوازن والتقدم الأقصى . استنتج نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل .

نعطي : الكتلة الحجمية للماء $\rho_{eau} = 1g/cm^3$

ننشئ جدول الوصفي للتقدم :

الحالة	التقدم	$2H_2O(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+(aq)$	+	$HO^-(aq)$
البدئية	0	$n_i(H_2O)$		0		0
خلال التفاعل	x	$n_i(H_2O)-x$		x		x
عند التوازن	x_{eq}	$n_i(H_2O)-x_{eq}$		x_{eq}		x_{eq}

حسب الجدول الوصفي لدينا عند التوازن :

تقدم التفاعل عند 25°C :

$$x_{éq} = n_{éq}(H_3O^+) = [H_3O^+].V$$

$$x_{éq} = 10^{-pH}.V = 10^{-7} mol/\ell$$

التقدم الأقصى هو :

لنفترض أن التفاعل كلي أي أن المتفاعل المحد هو الماء :

$$n_i(H_2O) - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_i}{2}$$

$$x_{max} = \frac{m(H_2O)}{2.M(H_2O)} = \frac{\rho_{eau}.V}{2M(H_2O)} = 28mol$$

نسبة التقدم النهائي هي :

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = 3,6.10^{-9}$$

مما يبين أن التفاعل جد محدود في المنحى المباشر أي الماء الخالص يحتوي أساسا على جزيئات الماء وكمية جد ضعيفة من أيونات الأوكسونيوم وأيونات الهيدروكسيد .

التحلل الروتوني الذاتي للماء ، تفاعل جد محدود .

2 ـ 4 أعط تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل . ما قيمتها عند 25°C ؟

ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء هي :

$$K_e = \left[H_3O^+\right]_{éq} . \left[HO^-\right]_{éq}$$

تسمى بالجداء الأيوني للماء .

نعرف الجداء الأيوني للماء بالنسبة للمحاليل المائية بالعلاقة :

$$K_e = \left[H_3O^+\right]_{éq} . \left[HO^-\right]_{éq}$$

تتعلق الثابتة K_e بدرجة حرارة المحلول .

عند 25°C تأخذ الثابتة $K_e=1,0.10^{-14}$

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 : $\left[HO^-\right]_A = 4,3.10^{-4} mol/\ell$ و pH المحلول B هو $pH = 9,2$

1 ـ أحسب pH المحلول A .

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

2 ـ المحاليل الحمضية والمحايدة والقاعدية .

من خلال الجداء الأيوني للماء نستنتج :

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

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

يكون محلول قاعدي : $\left[HO^-\right]>\left[H_3O^+\right]$ و $pH > \frac{1}{2} pK_e$

II ـ ثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة /حمض

1 ـ تعريف

تكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند ذوبان الحمض HA في الماء على الشكل التالي :

$$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

تسمى ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل بثابتة الحمضية ويعبر عنها بالعلاقة التالية

$$K_A = \frac{\left[A^-\right].\left[H_3O^+\right]}{\left[AH\right]}$$

لا تتعلق ثابتة الحمضية إلا بدرجة الحرارة .

مثال : $K_A\left(NH_4^+ / NH_3\right) = 8,0.10^{-11}$ عند درجة حرارة 0°C

$K_A\left(NH_4^+ / NH_3\right) = 6,3.10^{-10}$ عند درجة حرارة 5°C

$K_A\left(NH_4^+ / NH_3\right) = 3,1.10^{-9}$ عند درجة حرارة 50°C

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

المزدوجة	pK_A	اسم المزدوجة
H_3O^+ / H_2O	0	أيون الأوكسونيوم
$HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$	1,9	أيون هيدروجينوكبريتات
$H_3PO_4(aq) / H_2PO_4^-(aq)$	2, 1	حمض الفوسفوريك
$HF(aq) / F^-(aq)$	3,5	حمض الفليوريديريك
$HCOOH(aq) / HCOO^-(aq)$	3,8	حمض الميثانويك
$C_6H_5COOH(aq) / C_6H_5COO^-(aq)$	4,2	حمض البنزويك
$CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$	4,8	حمض الإيثانويك
$CO_2, H_2O / HCO_3^-(aq)$	6,4	حمض ثنائي أوكسيد الكربون
$NH_4^+(aq) / NH_3(aq)$	9,2	أيون الأمونيوم
$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$	10,3	أيون هيدروجينوكربونات
$H_2O(\ell) / HO^-(aq)$	14,0	الماء

ملحوظة :

في حالة المزدوجة BH^+/B تكتب معادلة تفاعل الحمض BH^+ مع الماء على الشكل التالي :

$$BH^+(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq)$$

تعبير الثابتة الحمضية للمزدوجة BH^+/B هو :

$$K_A = \frac{[B].[H_3O^+]}{[BH^+]}$$

2 ـ 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 ـ ثابتا الحمضية بالنسبة للماء .

الماء نوع أمفوليتي يتدخل في مزدوجتين قاعدة /حمض :

أ ـ بالنسبة للمزدوجة $H_3O^+(aq) / H_2O(\ell)$

ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة H_3O^+ / H_2O هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H_3O^+ مع الماء .

$$H_3O^+(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2O(\ell) + H_3O^+(aq)$$

نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A1} بالعلاقة التالية : $K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_{A1} = 0$

ب ـ بالنسبة للمزدوجة $H_2O(\ell) / HO^-(aq)$

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

Talamid.ma : هذا الملف تم تحميله من موقع

ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$ هي الثابتة الحمضية المقرونة بمعادلة الحمض H_2O مع الماء .

$$H_2O(\ell)+H_2O(\ell) \rightleftharpoons HO^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

نعبر عن الثابتة الحمضية K_{A2} بالعلاقة التالية : $K_{A2}=[H_3O^+].[HO^-]=K_e \Rightarrow pK_{A2}=pK_e$

أي عند درجة حرارة 25°C لدينا $K_{A2}=[H_3O^+].[HO^-]=10^{-14} \Rightarrow pK_{A2}=14$

4 ـ ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض ـ قاعدة .

لنعتبر التفاعل حمض ـ قاعدة بين الحمض A_1 المنتمي للمزدوجة A_1/B_1 والقاعدة B_2 المنتمية للمزدوجة A_2/B_2 :

$$A_1(aq)+B_2(aq) \rightleftharpoons B_1(aq)+A_2(aq)$$

نعبر عن ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة هذا التفاعل ب :

$$K=\frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} \Rightarrow K=\frac{[B_1].[H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2].[H_3O^+]}$$

$$K=\frac{K_1}{K_2}=\frac{10^{-pK_1}}{10^{-pK_2}}=10^{(pK_2-pK_1)}$$

III ـ مقارنة سلوك الأحماض والقواعد في محلول مائي .

1 ـ مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي .

نشاط تجريبي 2

نعتبر محلولين S_1 و S_2

محلول حمض الإيثانويك (CH_3COOH) S_1	$K_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ $1.8 .10^{-5}$	$C_A = 10^{-2}$ mol/l	pH = 3.4
محلول حمض المبثانويك (HCOOH) S_2	$K_A(HCOOH/HCOO^-)$ $1.8.10^{-4}$	$C_A = 10^{-2}$ mol/l	pH = 2.9

1 ـ أكتب معادلة التفاعل الذي عند إذابة الحمض HA في الماء .

$$HA(aq)+H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

2 ـ أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز C للمذاب المأخوذ .

الحالة	التقدم	$HA(aq)$	+ $H_2O(\ell)$	$\rightleftharpoons$ $A^-(aq)$	+ $H_3O^+(aq)$
الحالة البدئية	0	CV	وفير	0	0
خلال التفاعل	x	CV-x	وفير	x	x
حالة التوازن	$x_{éq}$	CV-$x_{éq}$	وفير	$x_{éq}$	$x_{éq}$

عند التوازن نكتب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau=\frac{x_{éq}}{x_{max}}=\frac{[H_3O^+]}{C}=\frac{10^{-pH}}{C}$$

3 ـ أتمم الجدول التالي :

الحمض	حمض الإيثانويك	حمض الميثانويك
pH	3,4	2,9
τ	4%	12,6%
K_A	$1,8.10^{-5}$	$1.8.10^{-4}$
pK_A	4,75	3,74

4 ـ كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها التركيز نفسه ؟

كلما كان pH

5 ـ ما تأثير قيمة الثابتة الحمضية K_A علة نسبة التقدم النهائي ؟

Talamid.ma : للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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

6 ـ أكتب تعبر K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي للتفاعل في حالة محلول حمضي .

من خلال الجدول الوصفي نستنتج أن :

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

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

$$\tau = \frac{\left[H_3O^+\right]_{éq}}{C} \Rightarrow \left[H_3O^+\right]_{éq} = \tau.C$$

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

K_A دالة تصاعدية 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 :

ـ كان pH المحلول ضعيفا .

ـ كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة المتدخلة كبيرة ، أي أن الثابتة pK_A صغيرة .

2 ـ مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي

نشاط تجريبي 3

نعتبر محلولين S_1 و S_2 لهما نفس التركيز $C=1,0.10^{-2}mol/\ell$ ، عند 25°C .

S_1 : محلول الأمونياك $K_{A1}=6,3.10^{-10}$

S_2 : محلول مثيل أمين $K_{A2}=2.10^{-11}$

نقيس pH هذين المحلولين عند 25°C ، فنجد تباعا $pH_1=10,6$ و $pH_2=11,4$.

1 ـ أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث عند إذابة القاعدة B في الماء .

$$B(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons BH^+(aq) + HO^-(aq)$$

2 ـ أعط تعبير نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل بدلالة pH والتركيز للمذاب C المأخوذ .

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

3 ـ 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	$6,3.10^{-10}$	$2,0.10^{-11}$
pK_A	9,2	10,7

4 ـ 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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

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	$x_{éq}$	$n_i(B)-x_{éq}$	وفير	$x_{éq}$	$x_{éq}$

لدينا ثابتة التوازن المقرونة بمعادلة التفاعل هي :

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

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

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

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

لدينا $[B]_i = C$ و $\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}}$ حيث أن $x_{max} = C.V$

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

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

أي أن ثابتة التوازن دالة تصاعدية ل τ

وأن K_A دالة تنازلية ل τ

خلاصة :

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

ـ كان pH المحلول كبيرا .

ـ كانت ثابتة الحمضية K_A للمزدوجة المتدخلة صغيرة أي الثابتة pK_A كبيرة .

IV مخططات الهيمنة والتوزيع .

1 ـ مخططات الهيمنة

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

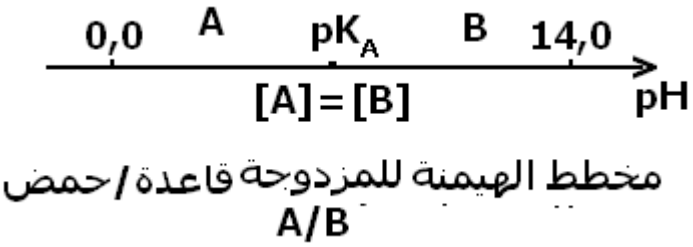
$$pH = pK_A + log\frac{[B]}{[A]}$$

نستنتج من خلال هذه العلاقة أن :

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

$[A] = [B]$ يكون للحمض وقاعدته المرافقة لهما نفس التركيز . ولا يهيمن أي من النوعين .

إذا كان $pH > pK_A$ أي أن $log\frac{[B]}{[A]} > 0$ ،يكون



مخطط الهيمنة للمزدوجة قاعدة/حمض A/B

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

Talamid.ma : هذا الملف تم تحميله من موقع

$[A]<[B]$ تهيمن القاعدة B .

إذا كان $pH < pK_A$ أي أن $log\frac{[B]}{[A]} < 0$ ، يكون $[A]>[B]$ يهيمن الحمض A

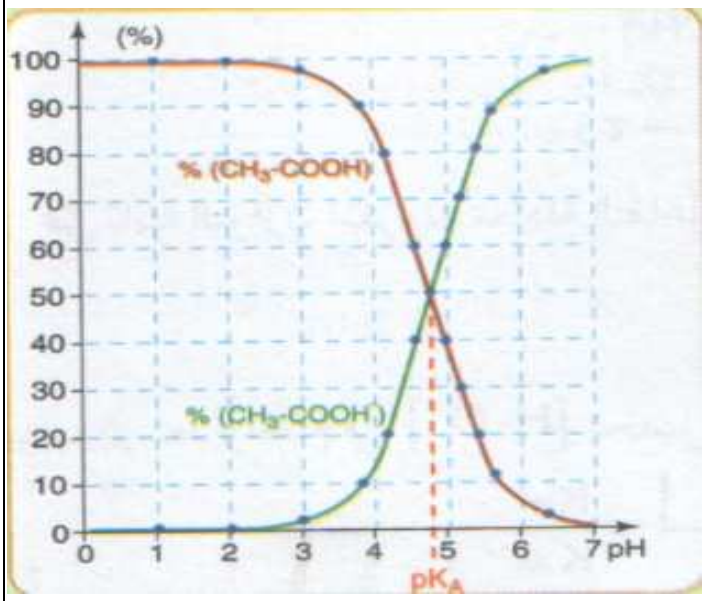
تمرين تطبيقي : حدد مجال pH الذي يهيمن فيه حمض وقاعدة المزدوجة NH_4^+/NH_3 نعطي $pK_A(NH_4^+/NH_3)=9,2$.

2 ـ مخططات التوزيع .

لنعتبر محلولا مائيا ، يحتوي على الحمض A وقاعدته المرافقة B .

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

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



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 ـ الكواشف الملونة

ا ـ تعريف

الكاشف الملون حمض عضوي ضعيف أو قاعدة ضعيفة إ ذا وجد في محلول مائي فإن لوني الحمض وقاعدته المرافقة مختلفين .

ب ـ تأين الكاشف الملون في الماء

نرمز للصيغة العامة للكاشف الملون ب Hind

المعادلة الحصيلة لتأين

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^-$$

الكاشف الملون في الماء Hind الصيغة الحمضية للكاشف الملون Ind^- الصيغة القاعدية للكاشف الملون

يتميز هذا التوازن بثابتة حمضية K_A : $K_A=\frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}$

والتي يمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$pH = pK_{Ai} + log\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

حيث يمكن تمييز ثلاث حالات :

ـ الحالة الأولى . $[Ind^-]_e >> [HInd]_e$

الصيغة القاعدية للكاشف هي التي تسيطر ,ففي هذه الحالة $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10$

$log\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 1$ أي أن $pH - pK_{Ai} \geq 1$ إذن $pH \geq pK_{Ai} + 1$

الحالة الثانية : $[Ind^-]_e << [HInd]_e$

Talamid.ma : للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع

Talamid.ma : هذا الملف تم تحميله من موقع

الصيغة الحمضية للكاشف هي التي تسيطر ففي هذه الحالة عندنا :

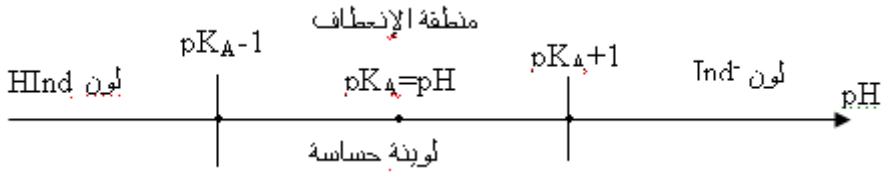
$$\log\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq -1 \text{ أي أن } \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq 10$$

إذن $pH - pK_{Ai} \leq -1$ $pH \leq pK_{Ai} - 1$

الحالة الثالثة : $[HInd] = [Ind^-]$

لا تسيطر أي صيغة من الصيغتين ومنه فإن لون المحلول هو تطابق لوني Ind^- وHInd الذي يؤدي إلى منطقة الانعطاف . وتسمى اللوينة المحصل عليها بلوينة حساسة . وفي هذه الحالة تكون $K_A = [H_3O^+]$ و $pK_A = pH$

ومنطقة pH المحصورة بين $pK_{Ai} - 1$ و $pK_{Ai} + 1$ تسمى بمنطقة الانعطاف



V ـ المعايرة حمض ـ قاعدة

1 ـ تعريف

معايرة محلول حمض (أو قاعدة) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو القاعدة المستعملة) في هذا المحلول ، وذلك بإنجاز تفاعل حمض ـ قاعدة يسمى بتفاعل المعايرة .

شروط تفاعل المعايرة :

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

ـ كليا : يستهلك فيه المتفاعل المحد كليا .

ـ سريعا : ينتهي لحظيا أوبعد مدة قصيرة .

ـ انتقائيا : لا يتفاعل النوع المعاير المختار إلا مع النوع المعايَر .

2 ـ طريقة المعايرة

المعايرة الملوانية وهي تعتمد على تغير لون الخليط خلال التفاعل .

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

المعايرة بقياس pH وهي تعتمد على تتبع تطور pH الخليط خلال التفاعل .

3 ـ التكافؤ

يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض ـ قاعدة ، عند اختفاء المتفاعلين (المعايَر والمعاير) حسب النسب الستوكيومترية أي نسب توافق المعاملات التناسبية الموافقة لمعدلة تفاعل المعايرة

مثلا أثناء معايرة محلول مائي لحمض A_1H بمحلول مائي لقاعدة A_2^- يحدث تفاعل بين حمض المزدوجة A_1H/A_1^- وقاعدة المزدوجة A_2H/A_2^- حسب المعادلة التالية :

$$A_1H(aq) + A_2^-(aq) \rightarrow A_2H(aq) + A_1^-(aq)$$

عند التكافؤ لدينا : $n(A_1H) = n(A_2^-)$

ملحوظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل :

ـ قبل التكافؤ ، يكون المعاير متفاعلا محدا للتفاعل .

ـ بعد التكافؤ يكون المعايَر متفاعلا محدا للتفاعل .

4 ـ معلمة التكافؤ

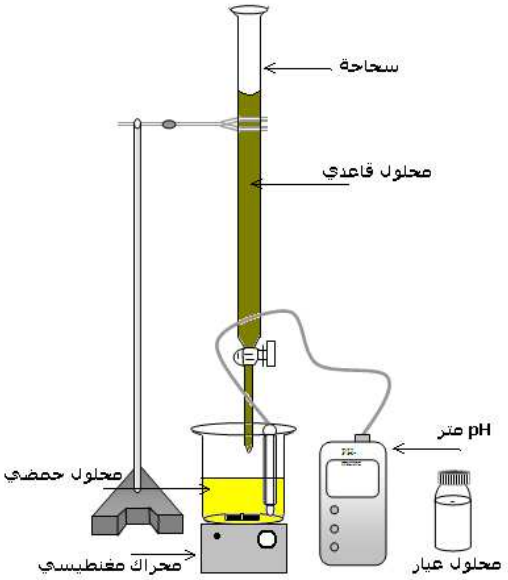
نمعلم التكافؤ بالتغيير المفاجئ للمميزة الفيزيائية المتغيرة خلال التفاعل (لون المحلول ، pH ، الموصيلية) .

عند التكافؤ ، تكون كميتا المتفاعلين (المعايَر والمعاير) شبه منعدمة ، ويسمى حجم المحلول المعاير المضاف ، حجم التكافؤ ونرمز له ب V_E .

Talamid.ma : للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

VI ـ المعايرة بقياس pH



1 ـ طريقة العمل .

لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH نتبع الخطوات التالية :

ـ نعين بواسطة ماصة حجما معينا V_A من المحلول المعايَر ذي تركيز مجهول مثلا ونصبه في كأس .

ـ نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر ونغمر فيه مجس جهاز pH ـ متر بعد ضبطه بواسطة محاليل عيارية، ثم نشغل المحراك المغنطيسي لجعل الخليط متجانسا .

ـ نملأ السحاحة المدرجة بالمحلول المعاير ذي تركيز معروف .

ـ نصب تدريجيا بواسطة السحاحة ، محلول المعاير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة .

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

2 ـ معايرة حمض بقاعدة

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

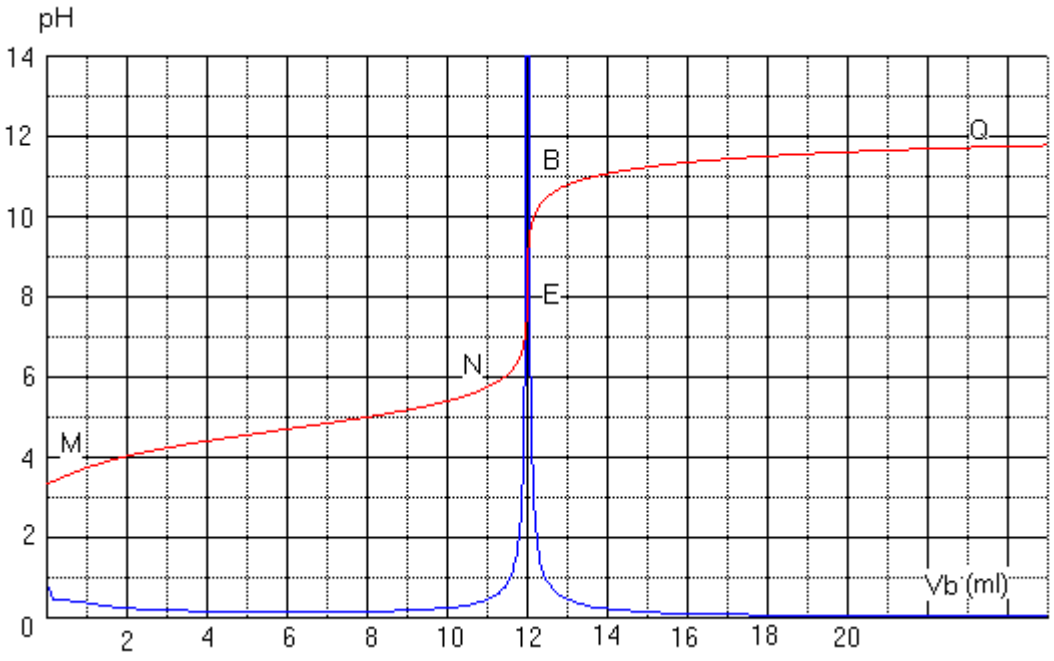
تجربة : في كأس يحتوي على $V_a=20ml$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=10^{-2}mol/l$ ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_b=10^{-2}$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_b(ml)$	0	2	4	6	8	12	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	21.5	22	24	26	28
pH	3.4	3.8	4.2	4.4	4.6	5	5.4	5.75	5.9	6.1	6.4	8.6	10.4	10.7	10.9	11	11.3	11.5	11.6

أ ـ معادلة تفاعل المعايرة :

$$CH_3COOH(aq)+HO^-(aq)\rightarrow CH_3COO^-(aq)+H_2O(\ell)$$

ب ـ منحى تغير pH : $pH = f(V_b)$



للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

Talamid.ma : هذا الملف تم تحميله من موقع

ـ المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :
* الجزء MN : $0<V_B<11m\ell$ يتغير pH قليلا لأن HO^- تختفي كليا . HO^- هو المتفاعل المحد .
* الجزء NB $11m\ell<V_B<13m\ell$ تغير مفاجئ ل pH يوافق تغير المتفاعل المحد . توجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E تطابق نقطة التكافؤ .
* الجزء BQ $V_B>13m\ell$ يتغير pH قليلا ويتناهى إلى قيمة حدية أصبحت HO^- ولم يعد تحول كيميائي وصار المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .
*

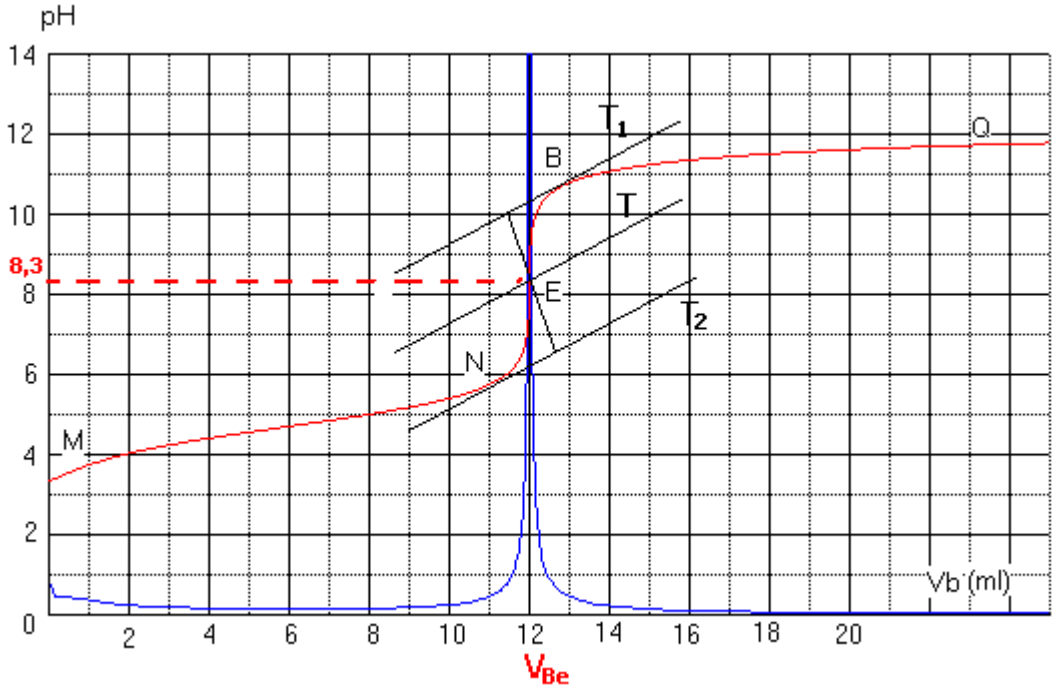
المعايرة عند التكافؤ نحصل على :

$$n(CH_3COOH)=n(HO^-)\Rightarrow C_AV_A=C_BV_B$$

ج ـ 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 .



* طريقة الاشتقاق .

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

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

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

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

هذا الملف تم تحميله من موقع : Talamid.ma

V ـ المعايرة الملوانية

1 ـ مبدأ المعايرة الملوانية .

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

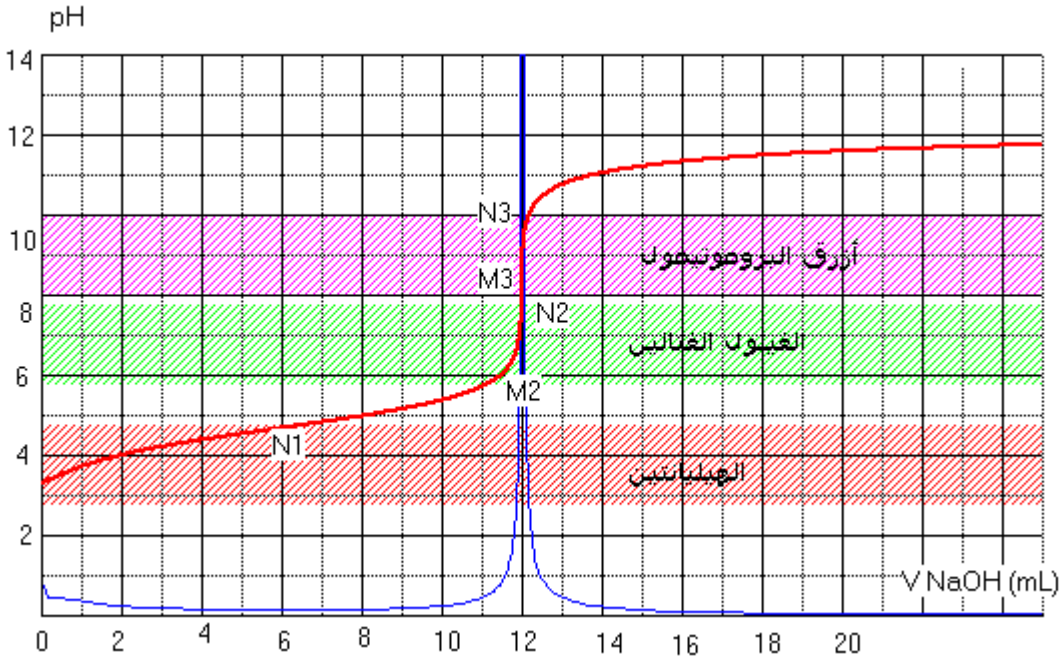
أثناء المعايرة الملوانية تتم معلمة التكافؤ بتغيير لون الكاشف الملون المضاف إلى المحلول المعايَر .

2 ـ اختيار الكاشف الملون لمعايرة حمضية ـ قاعدية .

لتحديد الكاشف الملون المناسب يجب تمثيل منحنى التطور pH = f(V) حيث

يمثل V حجم المحلول المعاير المضاف .

مثال : خلال معايرة حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم



نلاحظ من خلال المنحنى :

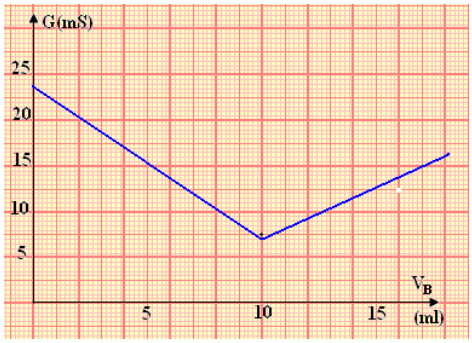
ـ أ، الهيليانتين ينتهي من الانعطاف عند N_1

ـ أزرق البروموتيمول يبدأ في الانعطاف عند النقطة M_2 وينتهي من لانعطاف عند النقطة N_2 .

ـ 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 مناسبا لمعايرة حمضية ـ قاعدية ، إذا تضمنت منطقة انعطافه قيمة نقطة التكافؤ .



IV ـ تتبع معايرة حمض ـ قاعدة بقياس الموصلية .

لتتبع معايرة حمض ـ قاعدة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان $\sigma = f(V)$ الذي يمثل تطور الموصلية σ بدلالة الحجم V للمحلول المضاف .

يوافق التكافؤ تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحنى .

VII ـ نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة الحمضية ـ القاعدية .

نعتبر تفاعل المعايرة الحمضية ـ القاعدية لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا (التجربة السابقة)

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma

Talamid.ma : هذا الملف تم تحميله من موقع

معادلة التفاعل : $CH_3COOH(aq)+HO^-(aq)\rightarrow CH_3COO^-(aq)+H_2O(\ell)$

جدول الوصفي لتطور التفاعل :

الحالة	التقدم	$CH_3COOH(aq)$ +	$HO^-(aq)$	$\rightarrow CH_3COO^-(aq)$ +	$H_2O(\ell)$
البدئية	0	C_AV_A	C_BV_B	0	وفير
خلال التفاعل	x_f	$C_AV_A - x_f$	$C_BV_B - x_f$	x_f	وفير

لتكن V_B حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف $V_B<V_{BE}$

في هذه الحالة المتفاعل المحد هو المتفاعل المعايِر ، أي أيونات الهيدروكسيد $^-$ وبالتالي فالتقدم الأقصى في هذه الحالة هو : $x_{max}=C_BV_B$

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

$pH=-log[H_3O^+]$ و $Ke=[H_3O^+][HO^-]$ و حسب الجدول الوصفي :

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

وبالتالي فإن نسبة التقدم النهائي هي :

$$\tau=_f\ \frac{C_BV_B-(V_A+V_B).10^{(pH-pK_e)}}{C_BV_B}$$

عند حساب نسبة التقدم لتفاعل المعايرة بالنسبة لحجوم V_B مختلفة وأصغر من V_{Be} نحصل على $\tau\simeq 1$

أي أن التحول لمقرون بتفاعل المعايرة ـ الحمضية القاعدية تحول كلي .

للمزيد من الملفات قم بزيارة الموقع : Talamid.ma