

عرض نظري

04

التطورات الرتبة ٤

تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

Tel : 0771 998109

fares_fergani@yahoo.fr

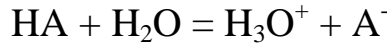
1- مفاهيم أساسية :

* الأحماض :

- حسب برنشتد الحمض HA هو كل فرد كيميائي جزئيا كان أم شارديا قادر على التخلي عن بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة :



و بالتالي يمكن القول أن الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على اعطاء شوارد H_3O^+ أثناء انحلاله في الماء .
- إذا كان الحمض HA تام الانحلال في الماء يقال عنه حمض قوي و في هذه الحالة يكون :

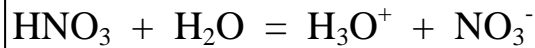
$$[H_3O^+] = C$$

أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه حمض ضعيف و في هذه الحالة يكون :

$$[H_3O^+] < C$$

أمثلة :

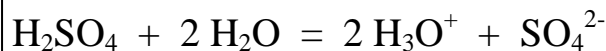
• حمض الأزوت HNO_3 هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية : H_2O ، H_3O^+ ، OH^- ، NO_3^- .

$$[H_3O^+] = C$$

• حمض الكبريت H_2SO_4 هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :

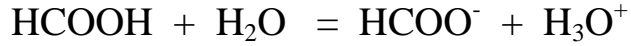


و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية : H_2O ، H_3O^+ ، OH^- ، SO_4^{2-} .

$$[H_3O^+] = 2C$$

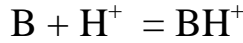
• حمض اليود HI ، حمض البروم HBr ، هما أيضا حمضين قويين .

• كل الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض ضعيفة ، مثل حمض النمل (حمض الميثانويك) HCOOH الذي ينحل في الماء وفق المعادلة الكيميائية التالية :

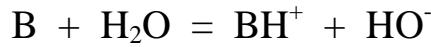


و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية: HCOOH ، HCOO^- ، OH^- ، H_3O^+ ، H_2O (غير المنحلة) .
و يكون : $[\text{H}_3\text{O}^+] < C$
* الأساس :

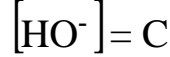
- حسب برنشتد الأساس B هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أم شارديا قادر على تثبيت بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



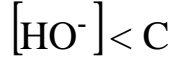
- ينحل الأساس B في الماء وفق المعادلة :



و بالتالي يمكن القول أن الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على اعطاء شوارد HO^- أثناء انحلاله في الماء .
- إذا كان الأساس B تام الانحلال في الماء يقال عنه أساس قوي و في هذه الحالة يكون :

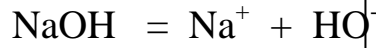


أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه أساس ضعيف و في هذه الحالة يكون :



أمثلة :

• هيدروكسيد الصوديوم NaOH هو أساس قوي ، ينحل وفق المعادلة :



و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية : Na^+ ، H_3O^+ ، OH^- ، H_2O .

و يكون : $[\text{HO}^-] = C$

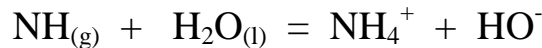
• هيدروكسيد البوتاسيوم KOH هو أساس قوي ينحل في الماء وفق المعادلة :



و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية : Na^+ ، H_3O^+ ، HO^- ، H_2O .

و يكون : $[\text{HO}^-] = C$

• غاز النشادر و جميع الأمينات هي أسس ضعيفة ، فمثلا ينحل النشادر NH_3 في الماء وفق المعادلة :

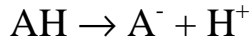


و محلوله يحتوي على الأفراد الكيميائية التالية : NH_3 ، NH_4^+ ، H_3O^+ ، HO^- ، H_2O (غير المنحلة) .

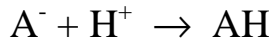
و يكون : $[\text{HO}^-] < C$

* الثنائية (أساس / حمض) :

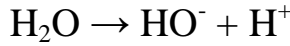
- في كل تفاعل يتخلى فيه حمض AH ، على بروتون H^+ ، نحصل على أساس A^- وفق المعادلة :



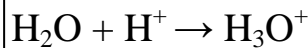
- في كل تفاعل يثبت فيه أساس A^- ، بروتون H^+ ، نحصل على حمض AH وفق المعادلة :



- تسمى الثنائية (AH/A^-) بالثنائية حمض - أساس .
- يمكن للماء H_2O أن يسلك سلوك حمض وذلك بتخليه عن بروتون حتى يتحول إلى شاردة الهيدروكسيد HO^- ، وفق المعادلة :

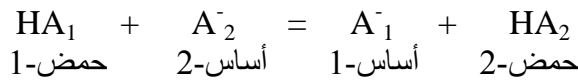


كما يمكنه أيضا أن يسلك سلوك أساس و ذلك بتثبيته لبروتون حتى يتحول إلى شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ وفق المعادلة :



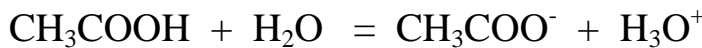
* التفاعل حمض-أساس :

- حسب العالمين بروشند و لوري ، فإن التفاعل حمض-أساس الذي تشارك فيه الثنائيتين حمض أساس : HA_1/A^- ، (HA_2/A^-) ، هو عبارة عن إنتقال بروتوني بين الأجسام المتفاعلة ، حيث يتفاعل الحمض HA_1 ، مع الأساس A^- ، و ذلك بتخلي الحمض HA_1 على البروتون الذي ليلتقطه الأساس A^- ، لينتج الأساس A^- المرافق للحمض HA_1 ، و الحمض HA_2 المرافق للأساس A^- ، أو يتفاعل الحمض HA_2 ، مع الأساس A^- ، و ذلك بتخلي الحمض HA_2 على البروتون الذي ليلتقطه الأساس A^- ، لينتج الأساس A^- المرافق للحمض HA_2 ، و الحمض HA_1 المرافق للأساس A^- وفق المعادلة :

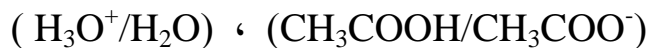


أمثلة :

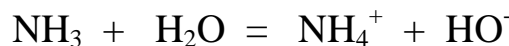
• ينحل حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء وفق المعادلة :



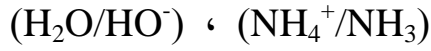
في هذا التفاعل يتخلى حمض الإيثانويك CH_3COOH (الحمض-1) على بروتون ليلتقطه جزئ الماء H_2O (أساس-2) ، فتنتج شاردة الإيثانوات CH_3COO^- (الأساس-1 المرافق للحمض-1) ، و شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ (الحمض-2 المرافق للأساس-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :



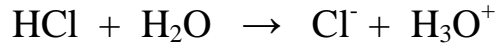
• ينحل النشادر NH_3 في الماء وفق المعادلة :



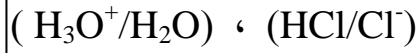
- في هذا التفاعل يلتقط النشادر NH_3 (أساس-1) البروتون الذي تخلى عنه جزئ الماء H_2O (حمض-2) ، فنتج شاردة الأمونيوم NH_4^+ (الحمض-1 المرافق للأساس-1) و شاردة الهيدروكسيد HO^- (الأساس-2 المرافق للحمض-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :



• ينحل حمض كلور الهيدروجين HCl في الماء وفق المعادلة :



- في هذا التفاعل يتخلى حمض كلور الهيدروجين HCl (الحمض-1) على بروتون ليلتقطه جزئ الماء H_2O (أساس-2) ، فنتج شاردة الكلور Cl^- (الأساس-1 المرافق للحمض-1) ، و شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ (الحمض-2 المرافق للأساس-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :



2- المحاليل المائية :

أ- pH المحاليل المائية :

- من أجل المحاليل الممددة (المخففة) يعرف الـ pH بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

- يتزايد الـ pH كلما نقص $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و العكس صحيح .

- تنقسم المحاليل المائية إلى ثلاث أقسام : حمضية ، معتدلة ، أساسية ، حيث يكون :

حمضية	معتدلة	أساسية
$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$

- من أجل قياس pH محلول ، يمكن استعمال جهاز قياس pH إذا كان القياس يتطلب دقة ، و يمكن استعمال ورق pH أو كاشف ملون إذا كان القياس لا يتطلب دقة .

- في الحمض القوي HA يكون :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C$$

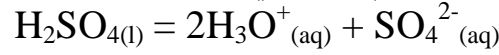
$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log C$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log C$$

$$pH = -\log C$$

ملاحظة :

إذا كان الحمض ثنائي H_2A مثل H_2SO_4 و الذي ينحل في الماء وفق المعادلة :



و باتباع نفس الخطوات السابقة حيث $[H_3O^+] = 2C$ نجد في النهاية :

$$pH = -\log 2C$$

- في الحمض الضعيف HA يكون :

$$[H_3O^+] < C$$

$$\log[H_3O^+] < \log C$$

$$-\log[H_3O^+] > \log C$$

$$pH > -\log C$$

ب- الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية :

يعرف الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية و الذي يرمز له بـ Ke و هو بدون وحدة بالعلاقة :

$$Ke = [H_3O^+][HO^-]$$

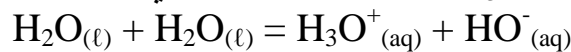
و في الدرجة $25^\circ C$ يكون :

$$Ke = 10^{-14}$$

ج- التفكك الذاتي للماء :

- الماء المقطر ناقل ضعيف جدا للتيار الكهربائي (ناقليته δ صغيرة حيث : $\delta = 5.5 \theta \mu S.m^{-1}$) دلالة على وجود عدد قليل من الشوارد .

- الماء المقطر يتفكك ذاتيا إلى شوارد H_3O^+ و HO^- وفق التفاعل ذي المعادلة :



- التفكك الشاردي للماء يؤدي إلى توازن كيميائي ، يمثل الجداء الشاردي للماء Ke ثابت التوازن الكيميائي الموافق لمعادلة التفكك السابقة .

- يتغير Ke بتغير درجة الحرارة كما مبين في الجدول التالي :

درجة الحرارة	K_e	pK_e
0°C	$1,1 \times 10^{-15}$	15,0
25°C	$1,0 \times 10^{-14}$	14,0
40°C	$3,0 \times 10^{-14}$	13,5
60°C	$1,0 \times 10^{-13}$	13,0
80°C	$2,5 \times 10^{-13}$	12,0
100°C	$5,5 \times 10^{-13}$	12,3

د- سلم الـ pH :

في الماء المقطر و المحلول المعتدل يكون :

$$[H_3O^+] = [HO^-]$$

ومنه يكون :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_e} \rightarrow [H_3O^+] = K_e^{1/2}$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_e^{1/2}$$

$$pH = \frac{1}{2} (-\log K_e)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_e \rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-pK_e}$$

- في المحلول الحمض يزداد $[H_3O^+]$ و عليه ينقص الـ pH ليكون :

$$pH < \frac{1}{2} pK_e \rightarrow [H_3O^+] > 10^{-pK_e}, [OH^-] < 10^{-pK_e}$$

- في المحلول الأساسي ينقص $[H_3O^+]$ و عليه يزداد الـ pH ليكون :

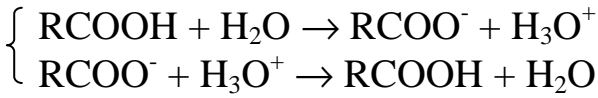
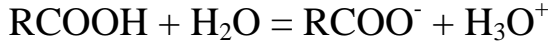
$$pH > \frac{1}{2} pK_e \rightarrow [H_3O^+] < 10^{-pK_e}, [OH^-] > 10^{-pK_e}$$

مثال :

المحاليل المائية عند الدرجة 60°C (pKe = 13)		
حمضية	معتدلة	أساسية
pH < 6.5	pH = 6.5	pH > 6.5

3- تطور جملة كيميائية إلى حالة التوازن :**أ- تعريف التوازن الكيميائي :**

- بعض التفاعلات عكوسة بمعنى يمكن أن تحدث (حسب الشروط المفروضة) في الإتجاه المباشر و الإتجاه العكسي كما موضح في المثال التالي :



و في هذه الحالة يكون التفاعل غير تام (محدود) .
- في تحول غير التام عند نلاحظ عدم تطور الكيميائية ، عندما تكون المتفاعلات و النواتج موجودة في الحالة النهائية بكميات ثابتة نقول عن الجملة أنها في حالة توازن .
- مثلما عرفنا الـ pH فإن pKe يعبر عنه بالعلاقة :

$$\text{pKe} = - \log \text{Ke}$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$\text{Ke} = 10^{-\text{pKe}}$$

و عند الدرجة 25°C يكون : $\text{pKe} = 14$.

- عند حالة التوازن يتوقف التفاعل ظاهريا فقط ، لكن على المستوى المجهرى لا يتوقف ، و إنما يكون التفاعل و التفاعل المعاكس ثابتي و متساوي السرعة .

- عند انتهاء التفاعل (حالة التوازن) يكون التقدم $X = X_f$ (التقدم النهائي) و نعتبر التقدم أعظمي $X = X_{\text{max}}$ إذا فرضنا أن التفاعل كان تاما و عليه :

$$\begin{aligned} \text{التفاعل تام} &\leftarrow X_f < X_{\text{max}} \\ \text{التفاعل غير تام (محدود)} &\leftarrow X_f < X_{\text{max}} \end{aligned}$$

ب- نسبة التقدم :

- في اللحظة t من التفاعل الكيميائي أين يكون التقدم X ، تعرف نسبة التقدم في هذه اللحظة و التي يرمز لها بـ τ و هي بدون وحدة و محصورة بين 0 و 1 بالعلاقة :

$$\tau = \frac{X}{X_{\text{max}}}$$

- في نهاية التفاعل المحدود (غير التام) أين $X = X_f$ يكون :

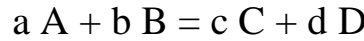
$$\tau = \frac{X_f}{X_{\text{max}}} < 1$$

- في نهاية التفاعل التام أين $x = x_{\max}$ يكون : $\tau = 1$.
 - يعبر أيضا عن نسبة التقدم بنسبة مئوية حيث توافق القيمة $\tau = 1$ ، النسبة $\tau = 100\%$ و عليه :

$$\begin{aligned} & \text{التفاعل تام} \leftarrow \tau = 1 \text{ أو } \tau = 100\% \\ & \text{التفاعل غير تام (محدود)} \leftarrow \tau < 1 , \tau < 100\% \end{aligned}$$

ج- كسر التفاعل :

نعتبر جملة كيميائية تتكون من الأفراد الكيميائية A ، B ، C ، D متوازنة وفق المعادلة :



نعرف كسر التفاعل الذي يرمز له بـ Q_r و هو بدون وحدة عند اللحظة t كما يلي :

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- في نهاية التفاعل المحدود (غير التام) أين $x = x_f$ يكون :

$$Q_r = Q_{rf} = K$$

يسمى المقدار K بثابت التوازن الكيميائي و نكتب :

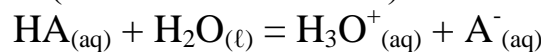
$$K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

- في نهاية التفاعل التام لا معنى لكسر التفاعل .
 - يتأثر ثابت التوازن الكيميائي بدرجة الحرارة في حين لا يتأثر بالكميات الابتدائية للأفراد الكيميائية للجملة .
أمثلة :

تفاعلات كيميائية	K
$\text{HIO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{IO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$1,6 \times 10^{-1}$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$	$5,0 \times 10^9$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) =$	$1,6 \times 10^8$

د- النسبة النهائية للتقدم و ثابت التوازن الكيميائي :

- نعتبر التفاعل بين حمض عضوي RCOOH (يمكن أن نرمز له بـ HA) و الماء :



- نمثل جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	HA(aq) + H ₂ O(aq) = H ₃ O ⁺ (aq) + A ⁻ (aq)			
الحالة الابتدائية	n ₀ = CV	زيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	n ₀ - x	زيادة	x	x
الحالة النهائية	n ₀ - x _f = 0	زيادة	x _f = τ _f CV	x _f = τ _f CV

- ليكن C هو تركيز المحلول الحمضي HA الذي حجمه V فيكون :

$$n_0 = CV$$

- من جدول التقدم :

$$x_{\max} = n_0 = CV$$

و حيث أن :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

يكون :

$$x_f = \tau x_{\max} \rightarrow x_f = \tau CV$$

و عليه يكون عند نهاية التفاعل :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = \tau_f CV \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \tau_f C$$

$$n(\text{A}^-) = x_f = \tau_f CV \rightarrow [\text{A}^-] = \tau_f C$$

$$n(\text{HA}) = n_0(\text{HA}) - x_f = CV - \tau_f CV = (1 - \tau_f) CV \rightarrow [\text{HA}] = (1 - \tau_f) C$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} = \frac{\tau_f C \times \tau_f C}{(1 - \tau_f) C}$$

$$K = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} C$$

- النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن . حيث أنها تتزايد كلما تزايد ثابت التوازن الكيميائية K كما يبينه الجدول التالي :

ثابت التوازن K	1,10 ⁻³	1,10 ⁻³	1,10 ⁻³	1,10 ⁻⁷	1.0	1,10 ²	1,10 ³
τ _f	3,0%	9,0%	24%	50%	76%	91%	97%

4- التحولات المرفقة بالتفاعلات حمض أساس :أ - ثابت الحموضة K_a للثنائية (أساس/ حمض) :

- تتميز الثنائية (أساس/ حمض) بثابت يسمى ثابت الحموضة ، يرمز له بـ K_a و هو يعطى بالعلاقة التالية :
- معادلة تفاعل الحمض HA مع الماء :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f}$$

- يعرف الـ pK_a بالعلاقة :

$$pK_a = - \log K_a$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

- توابت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض الضعيفة فيما بينها و كذلك قوة الأسس الضعيفة فيما بينها كما يلي :

- يكون الحمض أقوى كلما كان K_a أكبر ، pK_a أقل .
- يكون الحمض أقل قوة كلما كان K_a أقل ، pK_a أكبر .
- يكون الأساس أقوى كلما كان K_a أقل ، pK_a أكبر .
- يكون الأساس أقل قوة كلما كان K_a أكبر ، pK_a أقل .

ب- العلاقة بين الـ pH و الـ pK_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f} \rightarrow - \log K_a = - \log \left(\frac{[H_3O^+]_f [أساس]_f}{[حمض]_f} \right)$$

$$- \log K_a = - (\log [H_3O^+]_f + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f})$$

$$- \log K_a = - \log [H_3O^+]_f - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$$

ج- مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية :

من العلاقة السابقة $pH = pKa + \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$ يكون $pH - pKa = \log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f}$

ومنه تبرز ثلاث حالات :

▪ الحالة الأولى : $pH = pKa$

في هذه الحالة يكون : $\log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} = 0 \rightarrow \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} = 1$ ومنه :

$$[أساس]_f = [حمض]_f$$

نقول لا توجد صفة (حمضية أم أساسية) غالبية .

▪ الحالة الأولى : $pH > pKa$

في هذه الحالة يكون : $\log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} > 0 \rightarrow \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} > 1$ ومنه :

$$[أساس]_f > [حمض]_f$$

نقول أن الصفة الأساسية هي الصفة الغالبة .

▪ الحالة الأولى : $pH < pKa$

في هذه الحالة يكون : $\log \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} < 0 \rightarrow \frac{[أساس]_f}{[حمض]_f} < 1$ ومنه :

$$[أساس]_f < [حمض]_f$$

نقول أن الصفة الحمضية هي الصفة الغالبة .

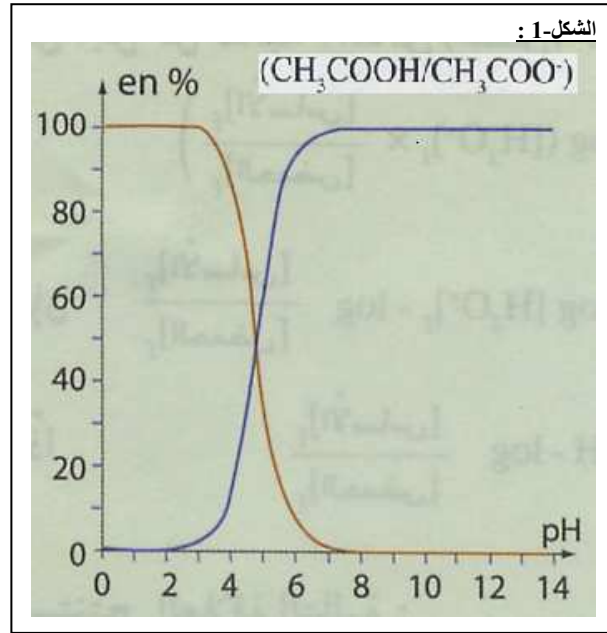
د- مخطط توزيع الصفة الغالبة :

- يعبر على الصفة الحمضية أو الأساسية الغالبة (السائدة) بنسبة مئوية معرفة كما يلي :

$$\% \text{ للحمض} = \frac{[الحمض]_f}{[الأساس]_f + [الحمض]_f} \times 100$$

$$\% \text{ للأساس} = \frac{[الأساس]_f}{[الأساس]_f + [الحمض]_f} \times 100$$

- لمعرفة الصفة الغالبة لثنائية (أساس/ حمض) يستعمل عادة مخطط يدعى مخطط الصفة الغالبة فهو يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية و النسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة الـ pH بحيث تقدر هذه النسب مئويةا .



- عند تقاطع المنحنيين :

$$\% \text{ للحمض} = \% \text{ للأساس} = 50\%$$

و هذا يعني : $[\text{حمض}]_f = [\text{أساس}]_f$ أي : $\text{pH} = \text{pKa}$

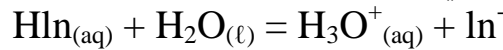
- في المخطط (الشكل-1) يقدم بدلالة en% لحمض الإيثانويك (منحنى أحمر) و en% شاردة الإيثانوات (منحنى أزرق) .

عند تقاطع المنحنيين : $\text{CH}_3\text{COO}^- \% = \text{CH}_3\text{COOH} \%$ نقرأ : $\text{pH} = \text{pKa} = 4.8$

هـ- تطبيق على الكاشف الملون :

- الكاشف الملون عبارة عن ثنائية (أساس/ حمض) حيث الصفة الحمضية و الصفة الأساسية ليس لها نفس اللون و نرمز للثنائية : (Hln/Ln^-) .

- معادلة تفاعل الكاشف الملون مع الماء هي :



- نرمز لثابت الحموضة للثنائية (Hln/Ln^-) بالرمز Ka_1 حيث :

$$\text{Ka}_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f} \rightarrow \text{pH} = \text{pKa}_i + \log \frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f}$$

- إن لون محلول يتعلق بالنسبة $R = \frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f}$ و بالتالي بقيمة pH .

- إذا كان $R > 10$ فإن الصفة Ln^- تشكل أغلبية إذا لون المحلول يفرضه لون Ln^- ومنه :

$$\frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f} > 10 \rightarrow \log \frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f} > \log 10$$

$$\log \frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f} > 1$$

$$\text{pKi} + \log \frac{[\text{Ln}^-]_f}{[\text{Hln}]_f} > \text{pKi} + 1 \rightarrow \text{pH} > \text{pKi} + 1$$

- إذا كان $R < \frac{1}{10}$ فإن الصفة HIn تشكل أغلبية إذا لون المحلول يفرضه لون HIn ومنه :

$$\frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} < \frac{1}{10} \rightarrow \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} < \log \frac{1}{10}$$

$$\log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} < -1$$

$$pKi + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} < pKi - 1 \rightarrow pH < pKi - 1$$

- من أجل $pKi - 1 < pH < pKi + 1$ ، حيث $[In^-]_f$ يقارب $[HIn]_f$ فإن لون المحلولين يكون مزيج من اللونين لهذا يسمى هذا المجال بالمجال التغير اللوني .

- بعض الكواشف الملونة و مميزاتاها :

لون الأساس	مجال التغير اللوني	لون الحمض	كاشف ملون
أصفر	3,1 - 4,4	أحمر	هيليانتين
أزرق	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق البروموتيمول
بنفسجي	8,2 - 10,0	شفاف	فينول فتالين

5- المعايرة حمض - أساس :

أ- المعايرة pH مترية :

- تهدف المعايرة إلى تعيين التركيز المولي لمحلول حمضي (أو محلول أساسي) مجهول التركيز بواسطة محلول أساسي (أو حمضي) معلوم التركيز .
- عند التكافؤ المتفاعل المعايير و المتفاعل المعايير يكون في الشروط الستوكيومترية .

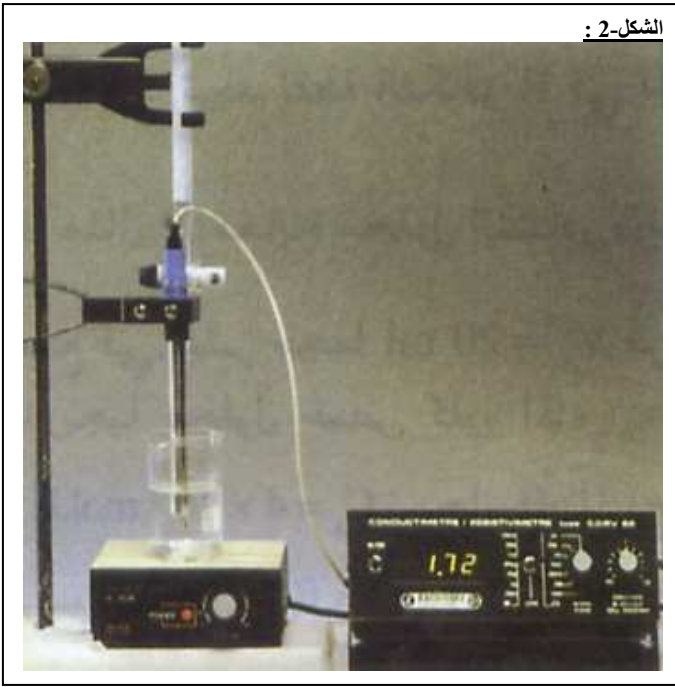
- يوضح (الشكل-1) التجهيز المستعمل للمعايرة الـ pH مترية و المتكون أساسا من كأس بيشر يحتوي المحلول المراد معايرة ، سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة ، رجاج يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر و كذا جهاز قياس الـ pH .

- نضع محلول معايير في البيشر ، و ليكن حجما V_a من المحلول الحمضي تركيزه المولي C_a ثم نضيف له الماء المقطر حتى يسهل غمر مسبار جهاز pH متر في المحلول .

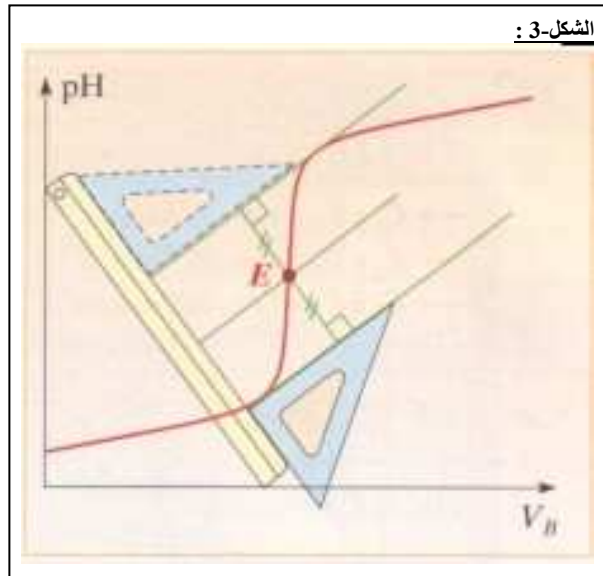
- نسكب تدريجيا المحلول الأساسي الموجود بالسحاحة على

المحلول الحمضي الموجود بالبيشر ، و نسجل في كل مرة قيمة pH المزيج من خلال جهاز pH متر ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم البيان $pH = f(V_b)$ ، الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المسكوب V_b ، و يستغل هذا البيان لمعرفة كيفية تطور pH الوسط التفاعلي .

- نعين نقطة التكافؤ (بواسطة المماسين المتوازيين مثلا) (الشكل-3) و نستنتج التركيز المجهول.



الشكل-2 :



الشكل-3 :

- في حالة أحد المحلولين حمض ضعيف أو أساس ضعيف نعين نقطة التكافؤ ثم نستنتج pK_a للثنائية المدروسة من

نقطة نصف التكافؤ أين يكون حجم المحلول المعايير نصف الحجم اللازم للتكافؤ $(\frac{V_E}{2})$ و تكون عنده قيمة pH

الوسط التفاعلي مساوية لـ pK_a للثنائية الموافقة للحمض الضعيف أو الأساس الضعيف المذكور .

- عند نقطة نصف التكافؤ يكون pH المحلول مساوي لـ pK_a الثنائية (أساس/ حمض) ، و من العلاقة :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{أساس}]_f}{[\text{حمض}]_f}$$

يكون :

$$\log \frac{[\text{أساس}]_f}{[\text{حمض}]_f} = 0 \rightarrow \frac{[\text{أساس}]_f}{[\text{حمض}]_f} = 1$$

$$[\text{أساس}]_f = [\text{حمض}]_f$$

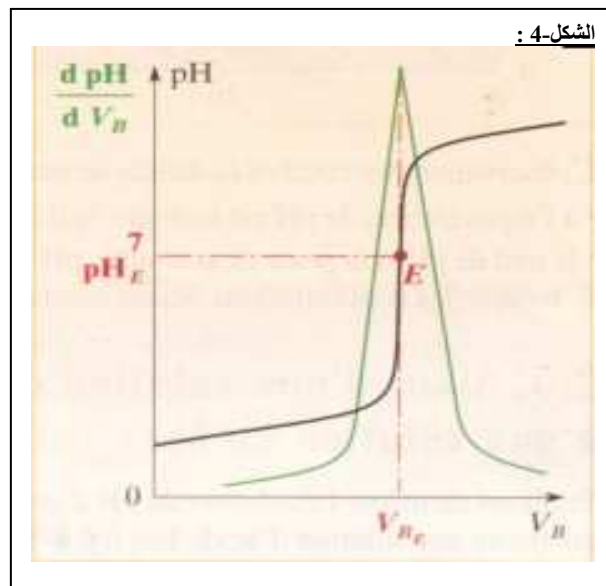
هذا يعني أنه عند نصف التكافؤ تتفاعل نصف كمية الحمض الذي نقوم بمعايرته .
- يمكن تحديد نقطة التكافؤ باستخدام الكواشف الملونة و ذلك من خلال تغير لونها أثناء عملية المعايرة ، و كما هو معلوم فإن لون الكواشف الملونة يكون متعلق بقيمة الـ pH ، كما تتميز الكواشف بصفة عامة بمجال يحدث فيه تغير اللون ، و الكاشف الملون يكون مناسب للمعايرة إذا كان مجال تغير لونه يشمل نقطة التكافؤ .

- بعض الكواشف الملونة و مجال تغير لونها :

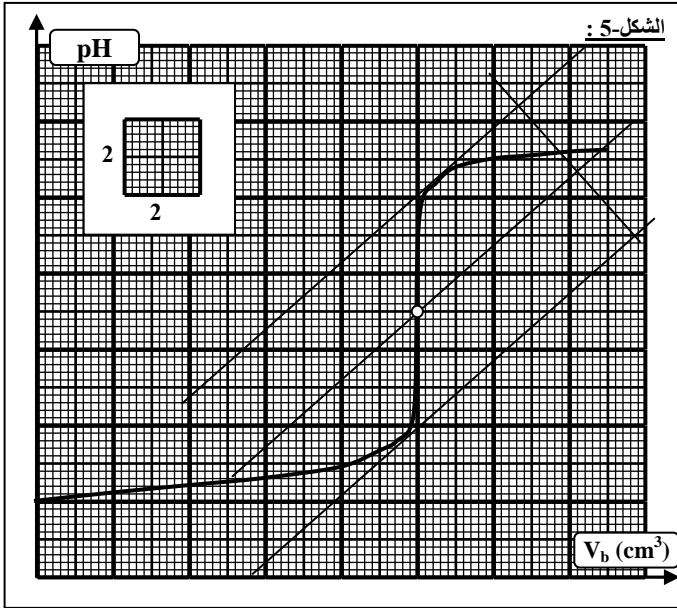
الكاشف	الهيلياتين	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين
لونه الأصلي	برتقالي	أخضر	عديم اللون
لونه في الوسط الحمضي	أحمر	أصفر	عديم اللون
لونه في الوسط الأساسي	أصفر	أزرق	بنفسجي
مجال تغير لونه	4.4 - 3.1	7.6 - 6.0	10 - 8.2

- في حالة متابعة المعايرة عن طريق برمجيات الإعلام الآلي نعين نقطة التكافؤ من النهاية العظمى للمنحنى

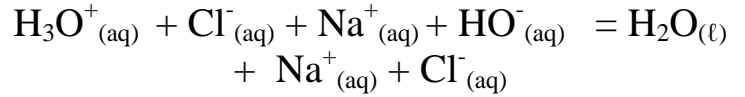
$$g(v) = \frac{dpH}{dt}$$



مثال-1 : معايرة محلول حمض كلور الهيدروجين بدلالة محلول هيدروكسيد الصوديوم :

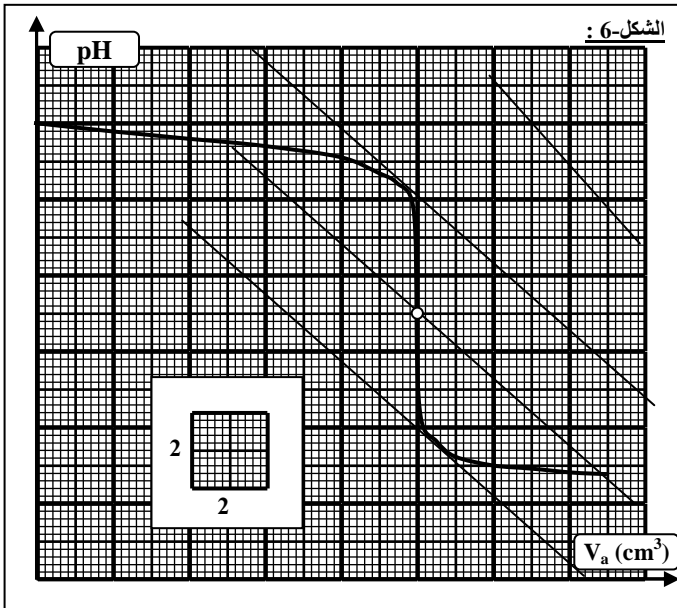


■ نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجياً بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ على البيان الموضح في (الشكل-5) معادلة التفاعل الحادث أثناء المعايرة هي :

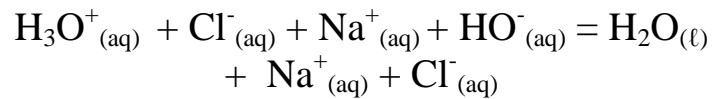


■ حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (الصود) اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$
 ■ pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 7$ هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
 ■ الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $\text{pH} = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

مثال-2 : معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة محلول كلور الهيدروجين :



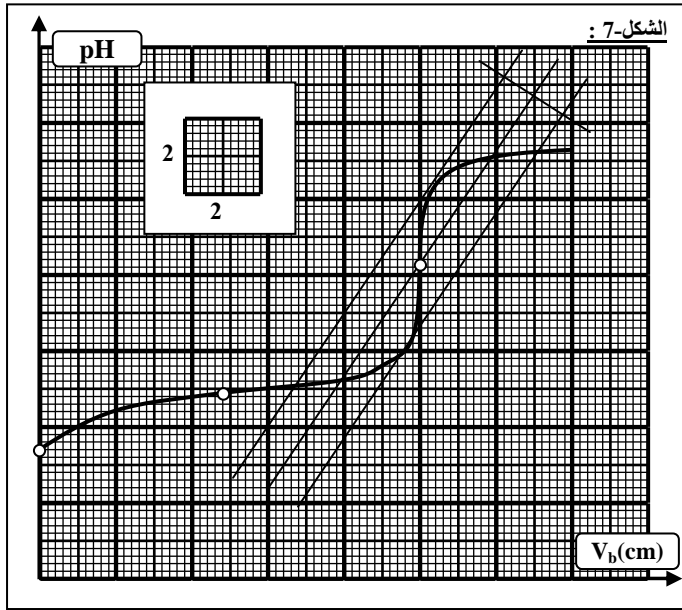
■ نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C_b ثم نضيف له تدريجياً بواسطة السحاحة محلول كلور الهيدروجين تركيزه $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ على البيان الموضح في (الشكل-6) معادلة التفاعل الحادث أثناء المعايرة هي :



■ حجم محلول كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10 \text{ mL}$
 ■ pH المزيج عند التكافؤ هو : $\text{pH} = 7$ هذا يعني أن المزيج عند التكافؤ يكون معتدل .
 ■ الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أزرق البروموتيمول لأن القيمة $\text{pH} = 7$ تنتمي لمجال تغير لونه .

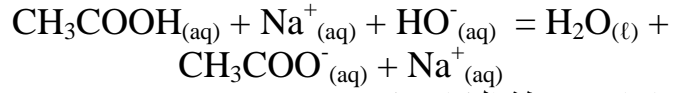
مثال-2 : (معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول الصود)

نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه المولي C_a ثم نضيف له تدريجياً بواسطة السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، و نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، ثم نرسم المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ على البيان الموضح في (الشكل-7) .



- البيان في هذه التجربة يحتوي على نقطتي انعطاف الأولى تقع في منتصف المجال [0,10 mL] ، و تسمى نقطة نصف التكافؤ ، و الثانية في منتصف منطقة التكافؤ و هي نقطة التكافؤ .

■ معادلة تفاعل المعايرة هي :



■ بيانيا من نقطة التكافؤ يكون :

- حجم محلول الصود اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_E = 10$ mL .

- pH المزيج عند التكافؤ هو : pH = 8.2 .

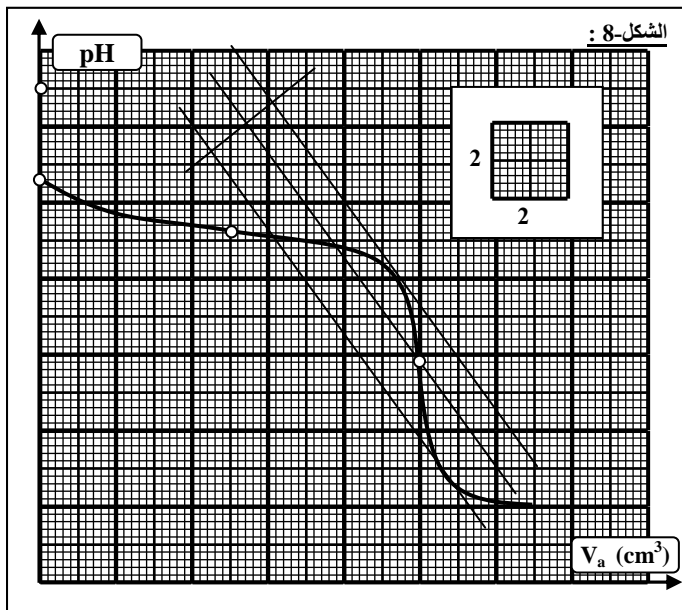
- المزيج أساسيا (قاعديا) .

■ بيانيا من نقطة نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{pH} = 4.8$$

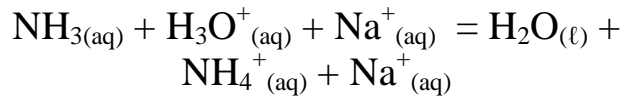
■ الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : الفينول فتالين ، لأن القيمة pH = 8.2 تنتمي لمجال تغير لونه ، كما يمكن أيضا استعمال أزرق البروموتيمول لنفس السبب .

مثال-3 : معايرة محلول النشادر بمحلول حمض كلور الهيدروجين :



نضع في بيشر بواسطة ماصة حجم $V_b = 10$ mL من محلول النشادر تركيزه C_b ثم نضيف له تدريجيا بواسطة السحاحة محلول حمض كلور الهيدروجين HCl تركيزه C_a ، ثم نقيس في كل إضافة بواسطة مقياس الـ pH قيمة pH المزيج الموافق ، ندون النتائج في جدول ، و عندما نرسم المنحنى الممثل لتغيرات الـ pH بدلالة حجم حمض كلور الهيدروجين المضاف نحصل على البيان الموضح في (الشكل-8) .

■ التفاعل الحادث في هذه المعايرة هو :



■ بيانيا من نقطة التكافؤ يكون :

- حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم لبلوغ التكافؤ هو : $V_b = 10$ mL .

- pH المزيج عند التكافؤ هو : pH = 5.8 .

- المزيج عند التكافؤ يكون حمضيا .

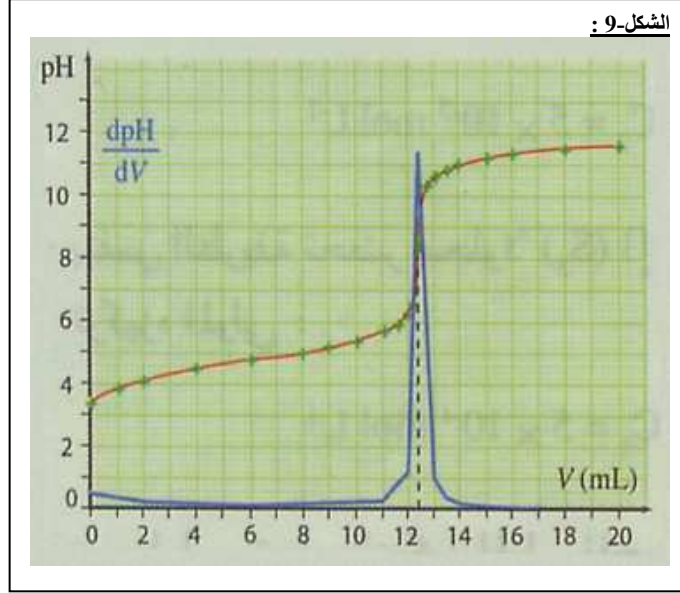
■ بيانيا من نقطة نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$$

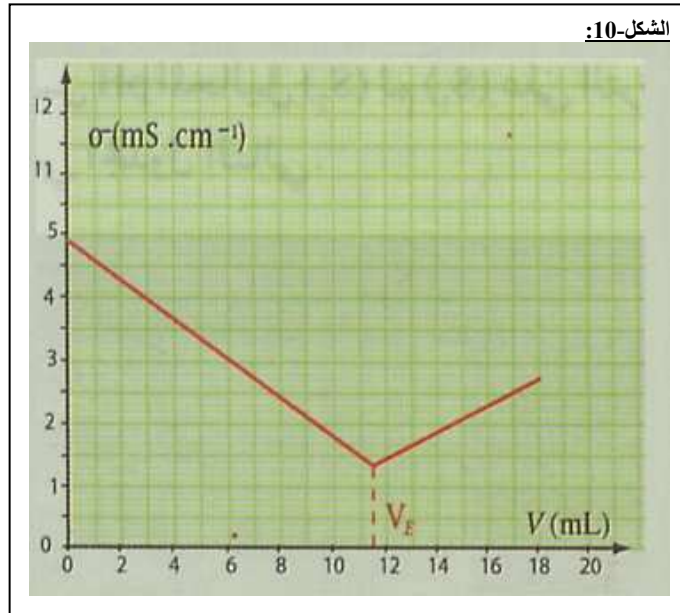
■ الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو : أحمر الميثيل ، لأن القيمة pH = 9.2 تنتمي لمجال تغير لون هذا الكاشف [6.2 - 4.4] .

ب- المعايرة عن طريق الإعلام الآلي :

برسم الجهاز منحنى المعايرة $pH = f(V)$ ثم يرسم أيضا المنحنى $\frac{dpH}{dV} = g(V)$ ، نقطة التكافؤ تشمل النهاية العظمى للمنحنى .

ج- المعايرة عن طريق قياس الناقلية :

يمكن استعمال الناقلية لقياس الناقلية النوعية σ للمزيج من أجل قيمة الحجم المسكوب ، بعد رسم المنحنى $\sigma = f(V)$ نستنتج V_E عند التكافؤ .



**** الأستاذ : فرقاني فارس ****

ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم

الخراب - قسنطينة

Fares_Fergani@yahoo.Fr

Tel : 0771998109