

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض قاعدة في محلول مائي

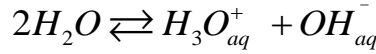
Transformation liées à des réactions acido- basique dans une solution aqueuse

1. تفاعل التحليل البروتوني الذاتي للماء:

1.1 تعريف

عند 25°C pH الماء الخالص يساوي 7 يعني أن الماء الخالص يحتوي على أيونات الأوكسونيوم تركيزها $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$.

كما نعلم أن الماء يتصرف كأمفوليت أي حمض مزدوجة $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ وقاعدة مزدوجة $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. أي في الماء يحدث تحول كيميائي محدود منمذج بتفاعل يطلق عليه التحليل البروتوني الذاتي للماء معادلته:



يحدث هذا التفاعل في جميع المحاليل المائية يتبين من خلال المعادلة أن الماء الخالص أو بشكل عام المحلول المائي يحتوي على أيونات الهيدروكسيد OH^- .

حيث $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$.

1.2 الجداء الأيوني للماء

نسمي ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل التحليل البروتوني الذاتي للماء بالجداء الأيوني للماء. رمزه Ke.

$$Ke = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

Ke ترتبط بدرجة الحرارة فقط.

نعرف أيضا الثابتة $pKe = -\log Ke$.

عند 25°C $Ke = 10^{-14}$ و $pKe = 14$.

نعلم أن ثابتة التوازن ترتبط بالتفاعل وبالتالي فإنه بالنسبة لجميع المحاليل المائية عند التوازن يمكننا كتابة:

$$Ke = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

ملحوظة: بالنسبة لمحلول قاعدي، حينما نعلم تركيز أيونات الهيدروكسيد OH^- . يمكننا استنتاج pH المحلول:

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

2. سلم pH.

يتم تحديد حمضية محلول أو قاعدية مقارنة مع pH المحلول ب pH الماء الخالص.

• يكون المحلول حمضيا إذا كان يحتوي على كمية أيونات الأوكسونيوم تفوق الكمية الموجودة في الماء الخالص

أو $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ أي $pH < \frac{1}{2} pKe$.

عند 25°C تكون $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$ أي $pH < 7$

• يكون المحلول قاعديا إذا كان يحتوي على كمية أيونات الأوكسونيوم أقل من الكمية الموجودة في الماء

الخالص أو $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ أي $pH > \frac{1}{2} pKe$.

أي عند 25°C تكون $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$ أي $pH > 7$

- يكون المحلول محايدا إذا كان يحتوي على كمية أيونات الأوكسونيوم تساوي الكمية الموجودة في الماء

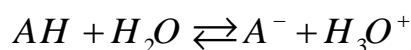
$$\text{الخالص أو } [H_3O^+] = [OH^-] \text{ أي } pH = \frac{1}{2} pKe$$

$$\text{أي عند } 25^\circ C \text{ تكون } [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ أي } pH = 7$$

3. ثابتة الحمضية لمزوجة قاعدة/ حمض constante d'acidité du couple acide/ base

3.1 تعريف

نطلق على ثابتة التوازن لتفاعل حمض AH مع الماء ثابتة الحمضية للمزوجة AH/A⁻ رمزها K_A معادلة التفاعل:



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \text{ وكذلك } pK_A = -\log K_A$$

K_A و pK_A تتعلق إلا بدرجة الحرارة.

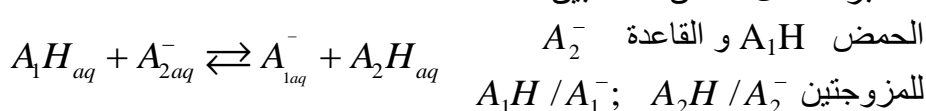
مثال:

H ₂ O/OH ⁻	NH ₄ ⁺ /NH ₃	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	HF/F ⁻	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	المزوجة AH/A ⁻
14	9,20	4,76	3,20	0,00	pK _A عند 25°C

ملحوظة 1: بالنسبة لبعض الأحماض مثلا H₂SO₄; HNO₃; HCl فهي تتفاعل كلياً مع الماء. ثابتة الحمضية لمزوجاتها تكون أكبر من 1 أي لها pK_A سالبة يعني أن جزيئات الحمض لا توجد في الماء.

3.2 ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض- قاعدة

لنعتبر التفاعل حمض قاعدة بين



الحمض A₁H و القاعدة A₂⁻

للمزوجتين A₁H / A₁⁻; A₂H / A₂⁻

معادلته:

$$K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \frac{[A_2H]}{[A_2^-][H_3O^+]}$$

ثابتة التوازن هي K وبالتالي:

يعبر عن ثابتة التوازن لتفاعل حمض A₁H مع قاعدة A⁻ بدلالة ثابتتي الحمضية للمزوجتين

$$A_1H / A_1^-; A_2H / A_2^-$$

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

حالة خاصة: تفاعل قاعدة مع الماء: A⁻ + H₂O ⇌ AH + OH⁻ ثابتة التوازن K = $\frac{K_e}{K_A}$

4. قوة حمض وقاعدة:

4.1 مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي:

ليكن تفاعل الحمض AH مع الماء وفق المعادلة $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ حيث تركيز المحلول (التركيز البدئي للمذاب) هو C_A ($C_A = [AH]_i$) وحجم المحلول هو V . حسب الجدول الوصفي

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$				معادلة التفاعل	
كمية المادة				التقدم	حالة المجموعة
$C_A V$	-	0	0	0	البدئية
$C_A V - x_{eq}$	-	x_{eq}	x_{eq}	x_{eq}	عند التوازن

حسب الجدول لدينا $n_{(H_3O^+)} = x_{eq}$ أي $[H_3O^+] = \frac{x_{eq}}{V}$ وبالتالي يمكن تحديد x_{eq} بقياس pH المحلول.

$x_{eq} = 10^{-pH} V$. يتبين أنه كلما كان pH صغير (المحلول أكثر حمضية) كان التقدم عند التوازن كبيرا وبالتالي تكبر

نسبة التقدم النهائي لتفاعل الحمض مع الماء :

الحمض	pH	τ	pKA
HCl	2	1	0,00
HCOOH	2,9	$1,26 \cdot 10^{-1}$	3,75
CH3COOH	3,4	$3,98 \cdot 10^{-2}$	4,76
HClO	3,7	$1,99 \cdot 10^{-2}$	7,30

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{\frac{x_{eq}}{V}}{\frac{x_{max}}{V}} = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{-pH}}{C_A}$$

يعطي الجدول التالي بعض النتائج التجريبية: بعد قياس pH محاليل حمضية مختلفة لها نفس تركيز المذاب $c = 10 \text{ mol/L}$

تزداد قوة الحمض كلما نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء مرتفعة

عند درجة حرارة وتركيز للمحلول محددين يكون الحمض قوي كلما انخفضت قيمة pK_A للمزدوجة AH/A^-

ملحوظة: يمكن التعبير عن K_A بدلالة التقدم النهائي :

$$[H_3O^+] = [A^-] = \frac{x_{eq}}{V} = C\tau \quad \text{نعلم أن } \tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} \text{ و } x_{max} = C_A V \text{ كما يبين جدول التطور أن}$$

$$[A] = \frac{C_A V - x_{eq}}{V} = \frac{C_A V - C_A V \tau}{V} = C(1 - \tau) \text{ . و تركيز AH عند التوازن :}$$

$$.K_A = \frac{(C_A \tau)^2}{C(1 - \tau)} = \frac{C_A \tau^2}{1 - \tau} \text{ ومنه ثابتة الحمضية :}$$

4.2 مقارنة سلوك القواعد في محلول مائي:

ليكن تفاعل القاعدة B مع الماء وفق المعادلة $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$. باستعمال الجدول الوصفي نجد:

$$\tau = \frac{Ke}{(10^{-pH} \cdot C_B)} \quad \text{كما نبين أن} \quad \frac{X_{eq}}{C} = [OH^-] = \frac{Ke}{10^{-pH} V}$$

يعطي الجدول التالي بعض النتائج التجريبية: بعد قياس pH محاليل حمضية مختلفة لها نفس تركيز المذاب

$$c = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

القاعدة	pH	τ	pKA
CH ₃ COO ⁻	8,6	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,76
NH ₃	10,6	$4,0 \cdot 10^{-2}$	9,2
CH ₃ NH ₂	11,4	$2,5 \cdot 10^{-2}$	10,7
HO ⁻	12	1	14

تزداد قوة القاعدة كلما نسبة التقدم النهائي لتفاعله مع الماء مرتفعة

عند درجة حرارة وتركيز للمحلول محددين تكون القاعدة قوية كلما ارتفعت قيمة pK_A للمزدوجة B/H⁺.

$$K_A = \frac{1-\tau}{c\tau^2} \cdot K_e \quad \text{كما يمكننا أن نعبر عن } K_A \text{ بدلالة } \tau$$

5. مخططات الهيمنة و التوزيع

5.1 مخططات الهيمنة

نعلم أن ثابتة الحمضية لتفاعل حمض AH مع الماء هي $K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ وبالتالي:

$$-\log K_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{أي} \quad -\log K_A = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

بالنسبة لمحلول معين عند معرفة pH المحلول وقيمة pK_A للمزدوجة يمكن استنتاج خارج النسبة $\frac{[A^-]}{[HA]}$ ، بحيث إذا

كان

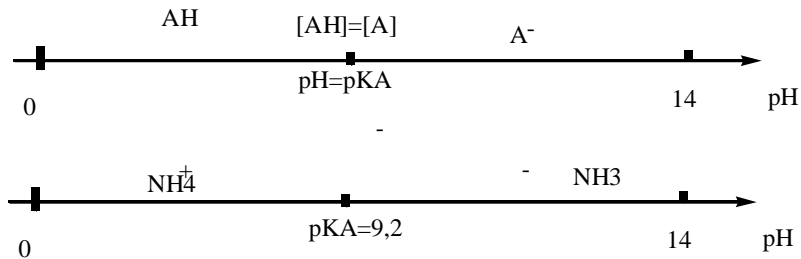
$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \quad \text{أي} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0 \quad \text{يكون} \quad pH = pK_A$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} > 1 \quad \text{أي} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0 \quad \text{يكون} \quad pH > pK_A$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} < 1 \text{ أي } \log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0 \text{ يكون } \text{pH} < \text{pK}_A$$

في مجموعة كيميائية يكون نوعا كيميائيا A مهيمنا بالنسبة لنوع كيميائي B إذا كان $[A] > [B]$ وبالتالي :

- إذا كان $\text{pH} = \text{pK}_A$ للحمض والقاعدة نفس التركيز $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$.
 - إذا كان $\text{pH} > \text{pK}_A$ تكون القاعدة مهيمنة $[\text{A}^-] < [\text{HA}]$.
 - إذا كان $\text{pH} < \text{pK}_A$ تكون الحمض مهيمن $[\text{A}^-] > [\text{HA}]$.
- يهنئ مخطط الهيمنة مجالات pH التي يهيمن فيها الحمض AH أو القاعدة المرافقة له A^- .



4.2 مخطط التوزيع :

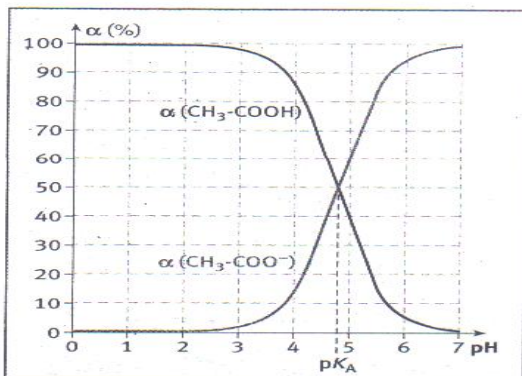
لنعتبر محلولاً مائياً يحتوي على حمض AH و القاعدة المرافقة A^- .

نعرف نسبة الحمض في المحلول بالمقدار:

$$\alpha(\text{AH}) = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

و نسبة القاعدة في المحلول بالمقدار:

$$\alpha(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$



Doc. 15. Diagramme de distribution de l'acide éthanoïque à 25 °C.

مخطط التوزيع لنوعي المزججة $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ هو منحنياً تطور

النسبيتين المؤبطين للحمض والقاعدة بدلالة pH المحلول. وهو

يتعلق بدرجة الحرارة.

مثال: مخطط التوزيع بالنسبة لحمض الإيثانويك.

يسمح هذا المخطط بتحديد نسبة الحمض و القاعدة في المحلول.

مثلاً عند $\text{pH} = 3$ هناك 98% من حمض الإيثانويك 2% من

أيونات الإيثانوات.

5.3 حالة الكواشف الملونة:

الكاشف الملون حمض قاعدة هو عبارة عن مزدوجة حمض - قاعدة تتميز بكون الحمض رمزه HInd له لون مخالف

للون القاعدة Ind⁻ في المحاليل المائية.

تفاعل حمض الكاشف مع الماء يؤدي لتوازن معادلته $HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$:

حينما يقارب PH المحلول pK_A المزدوجة يكون تركيز الحمض والقاعدة متقاربين فيكون لون المحلول الملاحظ مزيج لون الحمض والقاعدة. ويسمى باللونية الحساسة.

إذا كان $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$ نعتبر أن لون المحلول هو لون القاعدة ويكون $\log \frac{[In^-]}{[HIn]} > 1$ أي $pH > pK_A + 1$.

إذا كان $\frac{[In^-]}{[HIn]} < 10$ نعتبر أن لون المحلول هو لون الحمض ويكون $\log \frac{[In^-]}{[HIn]} < 1$ أي $pH < pK_A - 1$.

منطقة الانعطاف تتميز ب $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ حيث لون المحلول هو لون اللونية الحساسة.

تمرين تطبيقي :

يتكون حمض اللكتيك وصيغته CH₃-CHOH-COOH يتخمر حمض اللكتوز الموجود في الحليب.

1.1. اكتب معادلة تفاعل حمض اللكتيك مع الماء ، ماهي قاعدته المرافقة ؟ واكتب المزدوجة حمض- قاعدة.

1.2. اعط العلاقة التي تربط بين الحمض وقاعدته.

1.3. لدينا حليب له PH=6,7 عند 37°C . ماهو النوع المهيمن في هذا الحليب.

$$1.4. \text{ ما هو خارج قسمة } \frac{[A^-]_{aq}}{[AH]_{aq}}$$

2. عند بدل مجهود عضلي ، يتكون حمض اللكتيك، ويعتبر المسؤول عن تقلص العضلات. أما قاعدته فليس لها أي تأثير.

لمقاومة التقلص العضلي ينصح بشرب الماء نسبيا قاعدي. لفهم هذا الاقتراح ، نمزج حمض اللكتيك مع أيونات

الهيدروكسيد عند 37°C

أ. اكتب المعادلة الحاصلة

ب. أحسب ثابتة التوازن للتفاعل . ماذا تستنتج؟

ج. علل لماذا نشرب الماء القاعدي.

3. نحضر محلولاً مائياً لحمض اللكتيك ذي تركيز C_A=5.10⁻² mol/L . يعطي قياس pH هذا المحلول القيمة 2,6 عند

25 أ. أحسب تركيز الأنواع الكيميائية في المحلول

ب. نستنتج pK_A المزدوجة عند 25 .

نعطي عند 37°C $pK_A = 3,90$; $K_e = 2,40 \cdot 10^{14}$

6 المعايرة حمض قاعدة

6.1 : تذكير حول المعايرة

أ. مبدأ المعايرة:

تسمح المعايرة بتحديد التركيز المولي لنوع كيميائي A الموجود في محلول. تعتمد المعايرة على تفاعل النوع المعايير A مع نوع آخر B يسمى المعايير. ويجب أن يكون التحول كلي وسريع. نأخذ عينة من المحلول المعايير ونضيف إليها تدريجيا المضيف المعايير ذو تركيز معلوم. بواسطة سحاحة معلمة. أثناء المعايرة حمض -قاعدة. يحصل تفاعل حمضي قاعدي. يتحقق التكافؤ عند اختفاء المتفاعلين (المعايير و المعايير) وفق النسب الستوكيومترية للمعادلة. عند التكافؤ يتغير المتفاعل المحد.

تتم معلمة التكافؤ بالتغيير المفاجئ للميزة الفيزيائية المتغيرة خلال المعايرة (لون المحلول. الموصلية أو pH). عند التكافؤ تكون كمية مادة المتفاعلين شبه منعدمة: ويسمى حجم المحلول المعايير الذي تم صبه ب حجم التكافؤ رمزه V_e .

ب. استغلال المعايرة:

نعايير النوع الكيميائي A بالنوع B.

نعتبر أن تركيز النوعين A و B في المحلولين هو تركيز المذاب C_A و C_B . بعد كل إضافة من المحلول المعايير يتطور المحلول نحو حالة توازن جديدة. يمكن أن نعبر عن تطور المجموعة بالجدول:

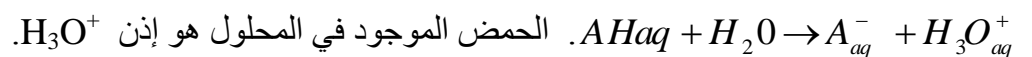
معادلة التفاعل				معدلة التفاعل	
$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$				التقدم	حالة المجموعة
كمية المادة					
$C_A V$	$C_B V_B$	0	0	0	البداية
$C_A V - a X_{eq}$	$C_B V_{eq} - b X_{eq}$	$c \cdot X_{eq}$	$d \cdot X_{eq}$	X_{eq}	عند التوازن

عند التكافؤ: كمية مادة A و B شبه منعدمتين. أي $C_A V_A - a X_{eq} = 0$ و $C_B V_B - b X_{eq} = 0$. أي

$$C_A = \frac{a C_B V_{(eq)}}{b V_A} \quad \text{و كذلك} \quad X_e = \frac{C_B V_{(eq)}}{b} \quad \text{وبالتالي:} \quad X_e = \frac{C_A V_A}{a}$$

6.2 تفاعل المعايرة حمض - قاعدة

تتم معايرة قاعدة في محلول مائي بمحلول حمض AH يتفاعل كليا مع الماء. أي معادلة تفاعله مع الماء هي:



تتم معايرة حمض في محلول مائي بمحلول قاعدة MOH ، (NaOH ,KOH) تتفاعل كلياً مع الماء. أي معادلة تفاعلها مع الماء هي : $MOH + H_2O \rightarrow M^+ + OH^-$ القاعدة الموجودة في المحلول هو إذن OH^- .

أ. معايرة حمض يتفاعل كلياً مع الماء

لنعتبر حمض AH يتفاعل كلياً مع الماء. وفق المعادلة . $AH_{aq} + H_2O \rightarrow A_{aq}^- + H_3O_{aq}^+$

عند معايرة محلول مائي لحمض يتفاعل كلياً مع الماء يكون النوع الكيميائي المعايير هو أيون الأكسونيوم H_3O^+ ، وهو

يتفاعل مع أيون الهيدروكسيد OH^- . معادلة التفاعل هي: $H_3O_{aq}^+ + OH_{aq}^- \rightarrow 2H_2O$

ثابتة التوازن لهذا التفاعل هي : $K=1/Ke=10^{14}$. التحول كلي.

ب. معايرة حمض يتفاعل جزئياً مع الماء.

لنعتبر حمض AH يتفاعل مع الماء وفق تحول غير كلي. وفق المعادلة . $AH_{aq} + H_2O \rightleftharpoons A_{aq}^- + H_3O_{aq}^+$

يحتوي محلول هذا الحمض على الأنواع الكيميائية التالية : $AH; A^-; H_3O^+$

أثناء المعايرة المحلول نعتبر وحده AH يوجد في المحلول تركيزه البدئي هو تركيز المذاب C_A . ومنه:

عند معايرة محلول مائي لحمض AH لا يتفاعل كلياً مع الماء ، يكون النوع المعايير هو الحمض AH . و يتفاعل مع

القاعدة HO^- للمحلول المعايير وفق المعادلة : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$

ثابتة التوازن للتفاعل هي $K=K_A/Ke$. غالباً تكون $K_A > 10^{-10}$ أي $K > 10^4$. ومنه التحول المقرن بالتفاعل كلي.

ج. معايرة القواعد.

يمكن سحب تصرف الأحماض على القواعد:

لنعتبر قاعدة تتفاعل كلياً مع الماء وفق المعادلة $B_{aq} + H_2O_{(l)} \rightarrow BH_{aq}^+ + OH_{aq}^-$

عند معايرة محلول مائي لقاعدة تتفاعل كلياً مع الماء يكون النوع الكيميائي المعايير هو أيون الهيدروكسيد OH^- ، و

يتفاعل مع أيون الأكسونيوم H_3O^+ . معادلة التفاعل هي: $H_3O_{aq}^+ + OH_{aq}^- \rightarrow 2H_2O$

حينما يكون تفاعل القاعدة جزئياً مع الماء فالنوع الكيميائي المعايير الموجود لوحده بالمحلول هو B_{aq} . معادلة تفاعل

المعايرة يتم بين أيون الأكسونيوم H_3O^+ و B_{aq} وفق المعادلة $B_{aq} + H_3O_{aq}^+ \rightarrow BH_{aq}^+ + H_2O$

ثابتة التوازن هي : $K=1/K_A$

6.3 المعايرة بتتبع قياس pH المحلول.

أ. معايرة حمض بقاعدة : نشاط تجريبي:

نصب في كأس حجماً $V_A = 20\text{mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_A = 10\text{mmol.L}^{-1}$. نضيف إلي تدريجياً

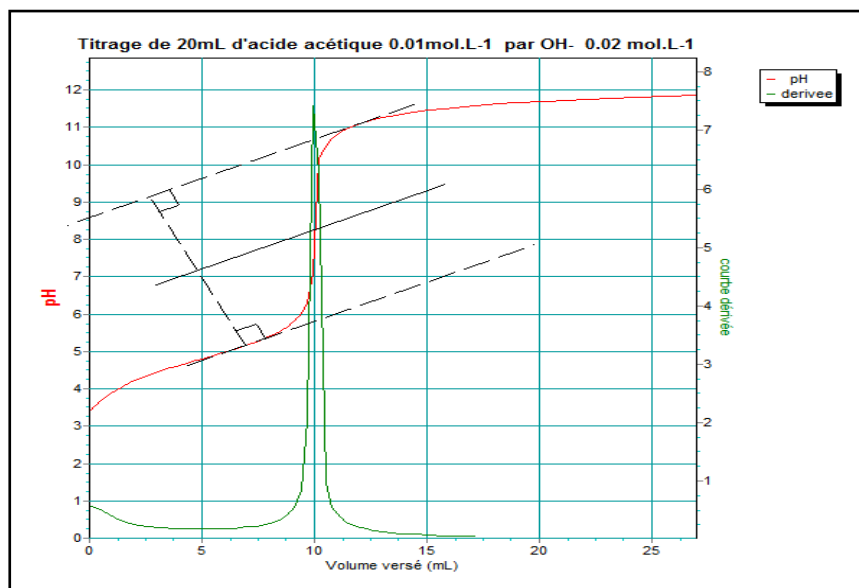
بواسطة سحاحة حجماً V_B تركيزه $C_B = 20,0\text{mmol.L}^{-1}$.

Raqba khadija professeur de physique-chimie
Lycee zerketouni marrakech

نقيس بواسطة ال pH - متر ، pH المحلول بعد كل إضافة ، ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

20	18	16	15	14	13,5	13	12,6	12,4	12,2	12	11	10	9	8	6	4	2	1	0	V _B (mL)
11,6	11,5	11,3	11,2	11	10,8	10,6	10,1	8,3	6,5	6,2	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,3	pH

المنحنى المحصل عليه : pH=f(V_B)



1 . أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

2. حلل المنحنى

3. حدد نقطة التكافؤ.

ب استثمار :



2. تحليل المنحنى:

يمكن تقسيم المنحنى إلى ثلاثة أجزاء :

- قبل نقطة التكافؤ حيث pH المحلول يتغير ببطئ والمتفاعل المد هو المعايير

- بجوار نقطة التكافؤ : نلاحظ قفزة في قيمة pH المحلول. تغير المتفاعل المد يصحبه تغير مفاجئ في قيمة

pH المحلول ببضع وحدات.

- بعد نقطة التكافؤ pH المحلول يتغير ببطئ والمتفاعل المد هو المعايير.

تنتهي المعايرة عندما تصبح قيمة pH الخليط شبه ثابتة.

3. تحديد نقطة التكافؤ:

لتحديد نقطة التكافؤ نرسم منحنى تغير المعامل الموجه a لمماس منحنى الدالة $pH=f(V)$ بدلالة الحجم V . يعرف المعامل

$$a = \frac{d(pH)}{dV} : \text{الموجه كالتالي}$$

أفصول نقطة التكافؤ (V_{eq}) هو أفصول مطراف منحنى $\frac{d(pH)}{dV}$ بدلالة V . أنظر الشكل.

يمكن تحديد نقطة التكافؤ أسطا باعتماد طريقة مبيانية تسمى طريقة المماسات.

- نرسم مماسين متوازيين للمنحنى من جهتي منطقة الانعطاف .

- نرسم موازيا لهما يمر بمنتصف المسافة بينهما

- نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطع هذا المستقيم مع المنحنى.

في الحالة التي تكون فيها قفزة pH شبه رأسية تسمح هذه الطريقة بتحديد نقطة التكافؤ (V_{eq}, pH_{eq}) ، عكس الطريقة 2

أولى فهي لا تمكنا إلا من معرفة V_E .

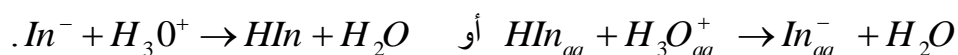
6.4 المعايرة حمض -قاعدة بتتبع اللون (الملوانية) titrage colorimétrique acido-asiue

أ المبدأ :

في هذه المعايرة يكون لون المحلول هو الميزة الفيزيائية المتغيرة.

يحدث تغير لون المحلول عند التكافؤ بحدوث انعطاف الكاشف الملون HIn/In^- .

يجب صب الكاشف الملون بكمية قليلة لأن له ميزة حمضية قاعدية أي يتفاعل مع المحلول المعايير وفق إحدى المعادلتين:



كل إضاءة كبيرة للكاشف تؤثر على المعايرة.

ب: اختيار الكاشف:

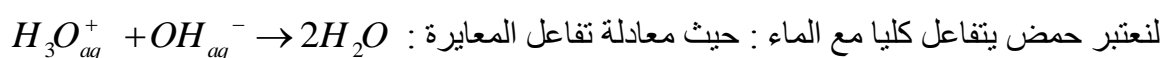
يكون اختيار الكاشف ملائماً حينما تقترب من نقطة التكافؤ وبإضافة قطرة واحدة منه يحدث انعطاف الكاشف ويمر pH بنقطة التكافؤ.

يمكن الاعتماد على منحنى المعايرة لاختيار الكاشف الملون حيث يجب أن تشمل منطقة انعطافه قيمة pH_e .

6.5 نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة حمض قاعدة.

انطلاقاً من منحنى المعايرة يمكن حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل τ أن نبين أن $\tau \approx 1$.

- حالة حمض يتفاعل كلياً مع الماء



تكون كمية مادة أيون الأكسونيوم $n_i(H_3O^+) = C_A V_A$ و كمية مادة المعايير التي تم صبها $n(OH^-) = C_B V_B$.

عند لحظة t من المعايرة يكون $\tau = \frac{X_{eq}}{x_{max}}$; $n_{(H_3O^+)} = n_i(H_3O^+) - X_{eq}$ و $X_{max} = n_{(OH^-)} = C_B V_B$

كما أن $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ أي $\frac{C_A V_A - X_{eq}}{V_A + V_B} = 10^{-pH}$. يمكن استنتاج X_{eq} وبالتالي τ

بالنسبة لحمض يتفاعل جزئيا مع الماء: لدينا $n_{i(OH^-)} = C_B V_B$ و $n_{i(AH)} = C_A V_A$

عند لحظة t من المعايرة يكون $\tau = \frac{X_{eq}}{x_{max}}$ مع $X_{max} = n_{(OH^-)} = C_B V_B$

لدينا من جهة $pKA = pH + \log \frac{[A^-]}{[H_3O^+]}$ أي $\frac{[A^-]}{[H_3O^+]} = 10^{(pH - pKA)}$

ومن جهة أخرى: $[A^-] = \frac{X_{eq}}{V_A + V_B}$ و $[AH] = \frac{C_A V_A - X_{eq}}{V_A + V_B}$ وبالتالي $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{X_{eq}}{C_A V_A - X_{eq}}$

و منه $\frac{X_{eq}}{C_A V_A - X_{eq}} = 10^{(pH - pKA)}$. ومنه يمكن استنتاج X_{eq} ومعها τ .

مثال: بالنسبة ل $V_B = 2\text{mL}$ يكون $pH = 4,1$ أي $X_{eq} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ و $x_{max} = C_B V_B = 4 \cdot 10^{-6}$ وبالتالي:

$$\tau = 1,1 \approx 1$$