

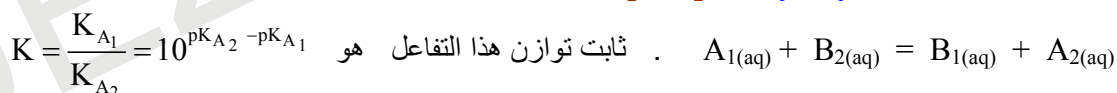
ما يجب أن أعرفه حتى أقول : إنني استوعبت هذا الدرس

- 1 – يجب أن أعرف أن الهدف من المعايرة حمض – أساس هو إيجاد التركيز المولي لحمض أو أساس سواء كان قويا أو ضعيفا ومتابعة مراحل هذه المعايرة .
- 2 – يجب أن أعرف أن المعايرة تتم بواسطة حمض قوي أو أساس قوي .
- 3 – يجب أن أعرف أن ثابت توازن جملة ناتجة عن مزيج حمض مع أساس يتعلق بثابتي الحموضة للثنائيتين الخاصتين بهذا الحمض وهذا الأساس .
- 4 – يجب أن أعرف كيف أنجز عملية المعايرة ، بما في ذلك اختيار الأدوات المخبرية اللازمة وكيفية تحضير المحاليل .
- 5 – يجب أن أعرف أن تفاعل المعايرة يجب أن يكون تاما .
- 6 – يجب أن أكون متمكنا من مناقشة مختلف أجزاء بيان المعايرة ، وأعرف كيف أحدد نقطة التكافؤ .
- 7 – يجب أن أعرف كيفية حساب نسبة التقدم النهائي في تفاعل معايرة .
- 8 – يجب أن أعرف كيفية اختيار الكاشف الملون المناسب للمعايرة .

ملخص الدرس

1 – ثابت توازن تفاعل حمض – أساس

لتكن الثنائيتان المتفاعلتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 .



2 – التفاعل حمض – أساس

نعتبر التفاعل حمض – أساس تاما إذا كانت النسبة $\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} > 10^4$ ، أو $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$.

2 – 1 - حمض قوي مع أساس قوي : مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع (Na^+, OH^-)

معادلة التفاعل هي : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = 2H_2O_{(l)}$

$$K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \text{ ثابت التوازن هو :}$$

نعتبر هذا التفاعل تاما لأن $K > 10^4$.

2 – 2 - أساس قوي مع حمض ضعيف : مثلا (Na^+, OH^-) مع CH_3COOH

معادلة التفاعل هي : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][OH^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} \text{ ثابت التوازن هو :}$$

2-3 - حمض قوي مع أساس ضعيف : مثلا (H₃O⁺, Cl⁻) مع NH₃

معادلة التفاعل هي : NH_{3(aq)} + H₃O^{+(aq)} = NH₄^{+(aq)} + H₂O(l)

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_A} \quad \text{ثابت التوازن هو :}$$

2-4 - حمض ضعيف مع أساس ضعيف : مثلا HCOOH مع (CH₃COO⁻, Na⁺)

معادلة التفاعل هي : HCOOH_(aq) + CH₃COO⁻_(aq) = HCOO⁻_(aq) + CH₃COOH_(aq)

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} \quad \text{ثابت التوازن هو :}$$

3 - المعايرة حمض - أساس

3-1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H₃O⁺, Cl⁻) بواسطة (Na⁺, OH⁻)

معادلة التفاعل : H₃O^{+(aq)} + OH⁻_(aq) → 2 H₂O(l)

بيان المعايرة : (الشكل - 1)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

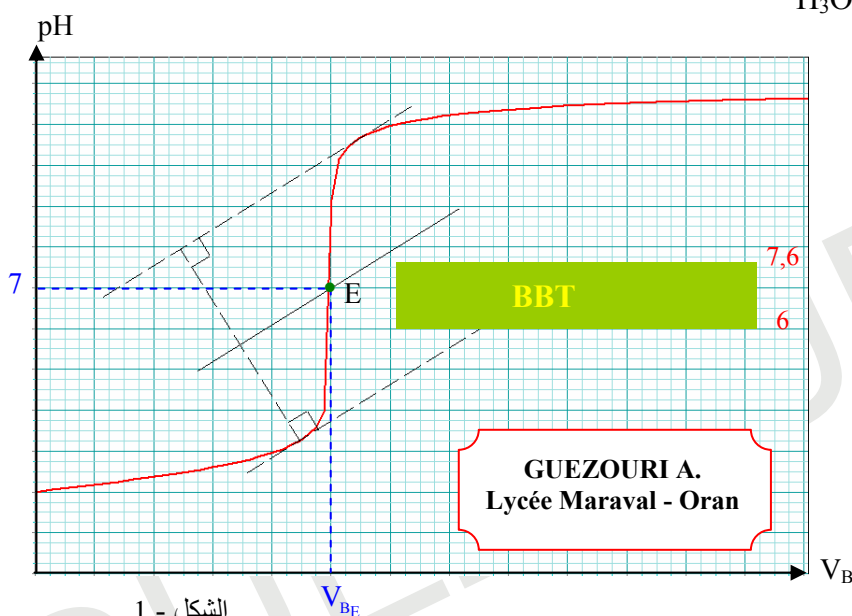
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{BE}}$$

الكاشف الملون الأنسب للكشف عن التكافؤ هو

أزرق البروموتيمول (BBT) [6 - 7,6]



الشكل - 1

3-2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na⁺, OH⁻) بواسطة (H₃O⁺, Cl⁻)

معادلة التفاعل : H₃O^{+(aq)} + OH⁻_(aq) → 2 H₂O(l)

بيان المعايرة : (الشكل - 2)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل)

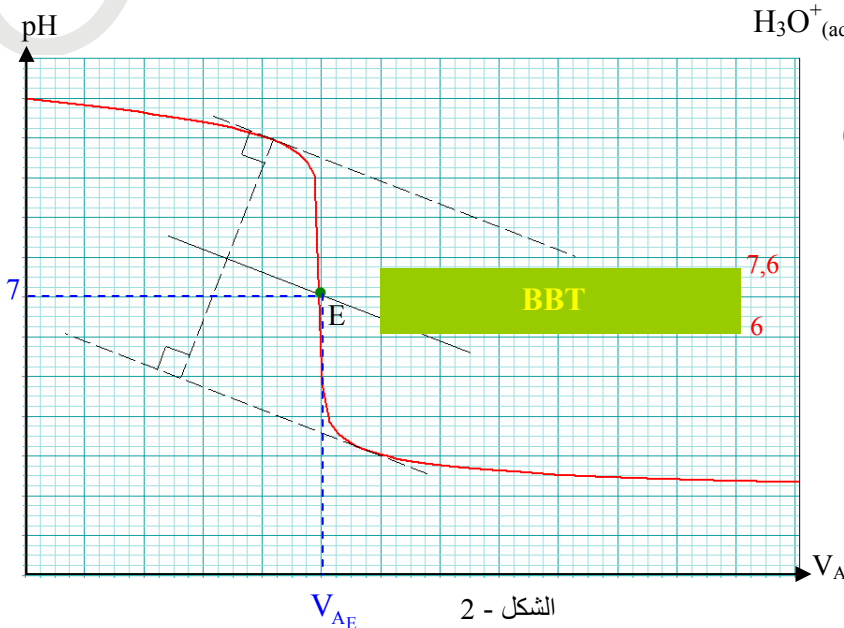
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}}$$

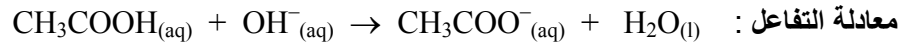
الكاشف الملون الأنسب للكشف عن التكافؤ هو

أزرق البروموتيمول [6 - 7,6]



الشكل - 2

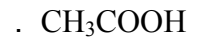
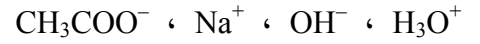
3-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة CH_3COOH بواسطة $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$



بيان المعايرة : (الشكل - 3)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

الأفراد الكيميائية هي :



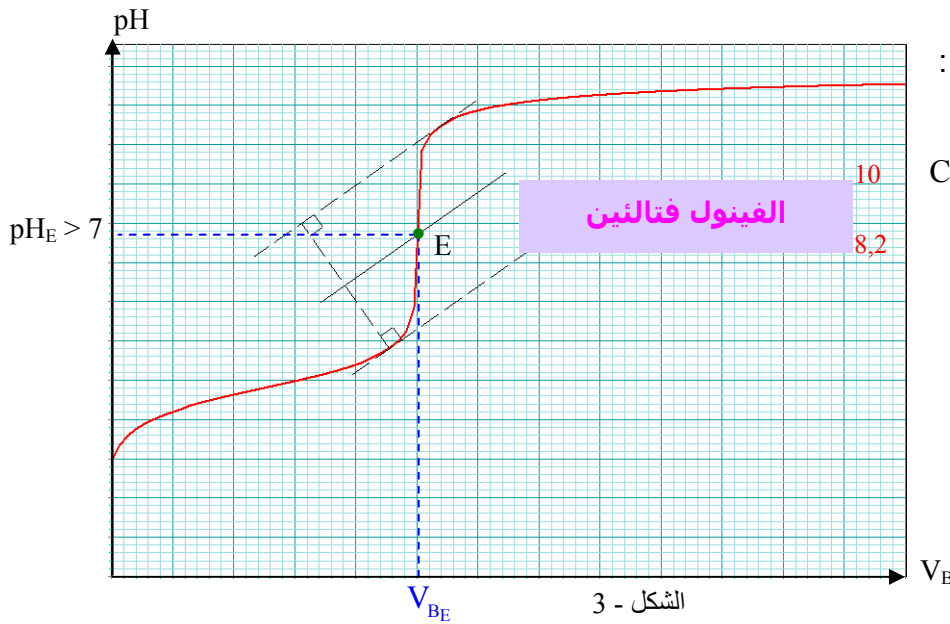
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_E}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}_E - 14}$$

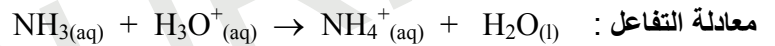
$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

$$\cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$$



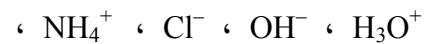
3-4 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي : مثلا معايرة NH_3 بواسطة $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$



بيان المعايرة : (الشكل - 4)

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

الأفراد الكيميائية هي :



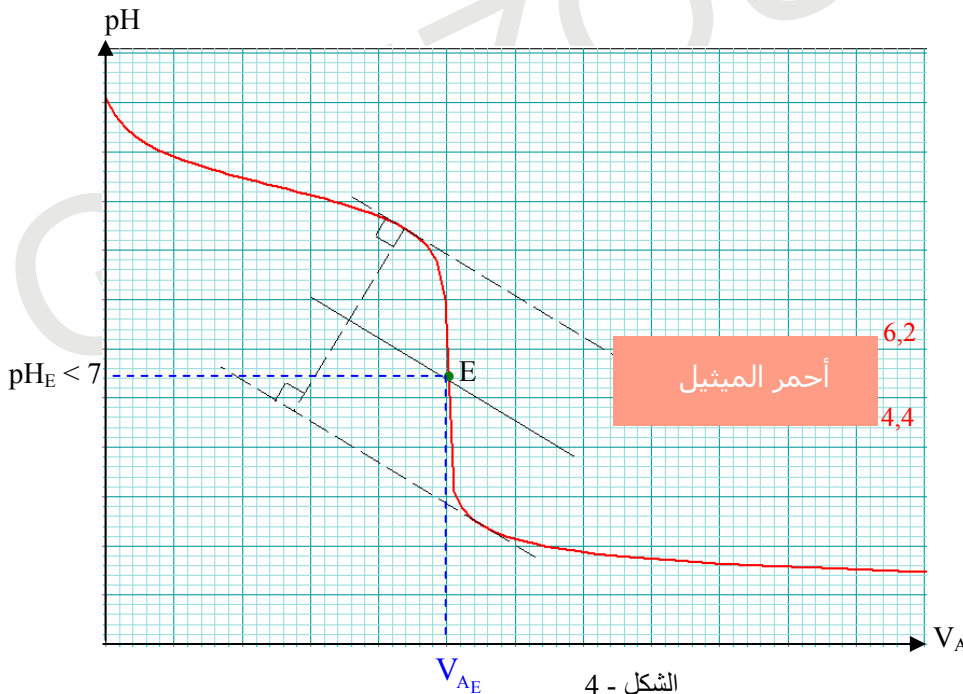
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_E}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}_E - 14}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-]$$

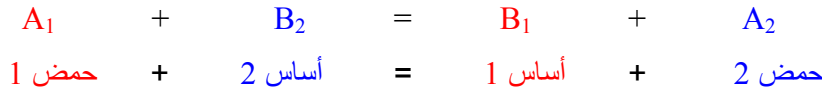
$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$



GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

1 - التفاعل حمض - أساس

في تفاعل حمض - أساس تتفاعل الثنائيتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 ، ونعبر عن التفاعل بالمعادلة التالية :



يمكن أن تكون إحدى الثنائيتين خاصة بالماء ، أي إما H_3O^+ / H_2O (الماء أساس) أو H_2O / OH^- (الماء حمض) .

ثابت توازن هذا التفاعل هو : $K = \frac{[A_2] \times [B_1]}{[A_1] \times [B_2]}$ ، لو ضربنا البسط والمقام في $[H_3O^+]$ نجد : $K = \frac{[A_2] \times [B_1]}{[A_1] \times [B_2]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$

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

مثال : تفاعل NH_4^+ مع الماء

الثنائيتان هما : NH_4^+ / NH_3 و H_3O^+ / H_2O (لا ننسى أن NH_4^+ هو حمض ، إذن الماء يجب أن يكون أساسا)



ثابت التوازن هو : $K = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، ونعلم أن ثابت الحموضة للثنائية NH_4^+ / NH_3 هو $K_{A_1} = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]}$

وبالتالي : $K = \frac{K_{A_1}}{1}$ ، وهو من الشكل : $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$ ، حيث $K_{A_2} = 1$ الذي يمثل ثابت حموضة الثنائية H_3O^+ / H_2O

متى نعتبر التفاعل بين الحمض والأساس تامًا ؟

لدينا ثابت التوازن $K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$. نعتبر حالتين :

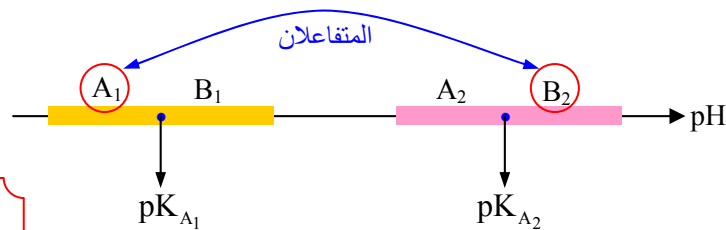
الحالة الأولى : $K > 1$ ، أي $K_{A_1} > K_{A_2}$ ، وبالتالي $pK_{A_2} > pK_{A_1}$.

نمثل مجالات تغلب الأفراد في الثنائيتين المتفاعلتين (مثلا A_1 / B_1 و A_2 / B_2) (الشكل - 1)

ما دام pK_{A_2} كبير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أقوى .

ما دام pK_{A_1} صغير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أقوى .

إذن نحن أمام تفاعل يتم بين أساس أقوى وحمض أقوى ، فهذا التفاعل مؤهل لأن يكون تامًا .

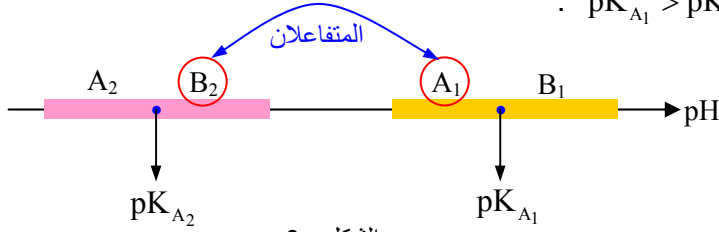


GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

الشكل - 1

الحالة الثانية : $K < 1$ ، أي $K_{A_1} < K_{A_2}$ ، وبالتالي $pK_{A_1} > pK_{A_2}$.

نمثل مجالات تغلب الأفراد .



الشكل - 2

ما دام pK_{A_2} صغير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أضعف .

ما دام pK_{A_1} كبير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أضعف .

إذن نحن أمام تفاعل يتم بين أساس أضعف وحمض أضعف ، فهذا التفاعل مؤهل أن لا يحدث . (تداخل مجالي التغلب)

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

يحدث التفاعل بين فردين كلما كان هذان الفردان

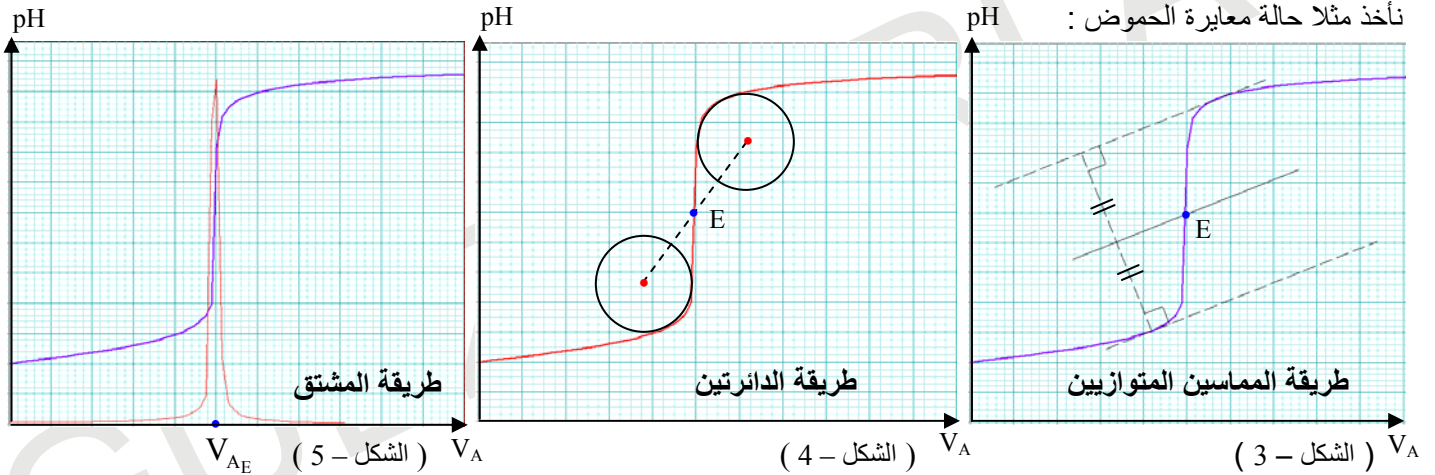
بعيدين عن بعضهما على محور مجالات التغلب

التجربة تبين أنه إذا كان $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$

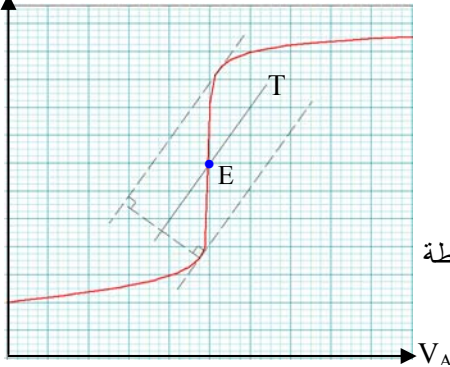
يكون التفاعل تاما

2 - المعايرة حمض - أساس

2 - 1 - تعيين نقطة التكافؤ : نعين نقطة التكافؤ بثلاث طرق ، وذلك سواء كانت المعايرة بحمض أو بأساس .



طريقة المماسين : أينما رسمنا المماسين ، المهم في نقطتين على جانبي نقطة انعطاف البيان ، والتي لا نعرفها بدقة مسبقا .



الشكل - 6

نجد دائما المستقيم T يمر بنقطة التكافؤ . الشكل - 6 هو صورة للشكل - 3 ، بحيث

رسمنا المماسين في نقطتين مختلفتين عن النقطتين اللتين رسمنا فيهما المماسين في الشكل - 3 ،

ومع ذلك نجد نفس النقطة E .

طريقة الدائرتين :

نرسم دائرتين تماسان القوسين الذين يشكلهما البيان على جانبي نقطة الإنعطاف ، ثم نصل بواسطة

خط بين مركزيهما ، فنجده يمرّ بنقطة التكافؤ (الشكل - 4)

طريقة المشتق :

رياضيا لما نرسم بيان دالة ، وتكون هذه الدالة تحتوي على نقطة انعطاف ، أي النقطة التي نجد فاصلتها بعدم المشتق الثاني ، ثم نرسم

بيان مشتق هذه الدالة ، نجد أن بيان المشتق يمر بنهاية حديّة لها نفس فاصلة نقطة انعطاف الدالة .

بالنسبة لنا الدالة هي $pH = f(V)$ ونقطة الإنعطاف هي نقطة التكافؤ (E) ومشتق الدالة هو $g(V) = \frac{dpH}{dV}$. (الشكل - 5)

ملاحظة: هذه الطريقة تحدد فقط فاصلة نقطة التكافؤ ، أي الحجم المضاف من الحمض أو الأساس عند التكافؤ .

ملاحظة: لا نطلب منك رسم بيان $g(V)$ ، بل يُعطى لك مرسوما مع منحنى المعايرة ، وأنت تستغله لتعيين حجم التكافؤ .

2 - 2 - المعايرة :

الهدف منها ليس فقط تحديد التركيز المولي للمحلول الذي نعايره ، لأن هذا يمكن القيام به

مباشرة بقياس pH المحلول بواسطة مقياس pH بدون إجراء المعايرة .

الهدف الآخر هو متابعة مراحل المعايرة وتراكيز كل الأفراد الكيميائية في مختلف المراحل .

نضع حجما مقاسا من المحلول المراد معايرته في البيشر ، ثم نملأ السحاحة بالمحلول الذي نعاير به .

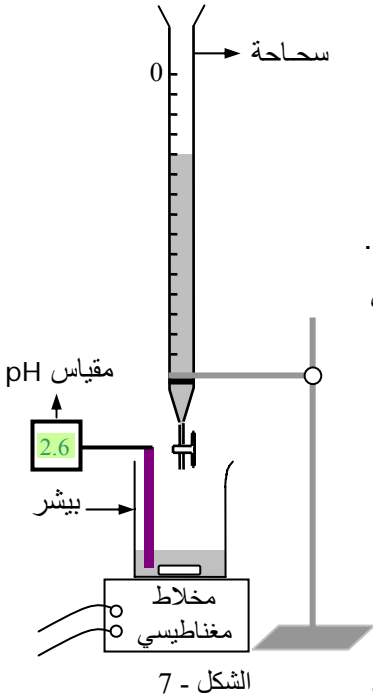
نغمُر مسلاط مقياس الـ pH في البيشر (يجب معايرة المقياس قبل وضعه في البيشر ، ومعايرته هي

جعل المقياس يشير إل حوالي القيمة 7 في الماء المقطر) . الشكل - 7

نشرع في إضافة المحلول من السحاحة ، وبعد كل إضافة (حوالي 1 mL) نقرأ قيمة pH المزيج

ونسجل النتائج في جدول ، ثم نمثل بيانيا $pH = f(V)$ ، حيث V هو الحجم المضاف من المحلول

الموجود في السحاحة .



ملاحظة: يُستحسن إضافة بعض القطرات للبيشر من كاشف ملون مناسب ، وذلك فقط لملاحظة

الانقلاب في اللون عند الوصول لنقطة التكافؤ وأخذ فكرة عن الحجم الذي نتوقف عنده لإتمام التجربة .

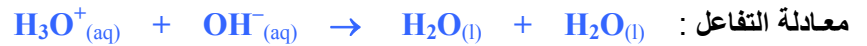
ملاحظة: يجب إجراء تجربة شاهدة للمعايرة بدون السحاحة ، أي إضافة حجم كفي للبيشر بعد إضافة الكاشف الملون ، وذلك فقط لأخذ

فكرة عن الحجم الذي يلزمنا لهذه المعايرة ، أي الحجم الذي نضيفه من السحاحة ، لأن أحيانا يلزمنا الأمر لأن نركز أكثر المحلول الذي

نعاير به .

2 - 2 - 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

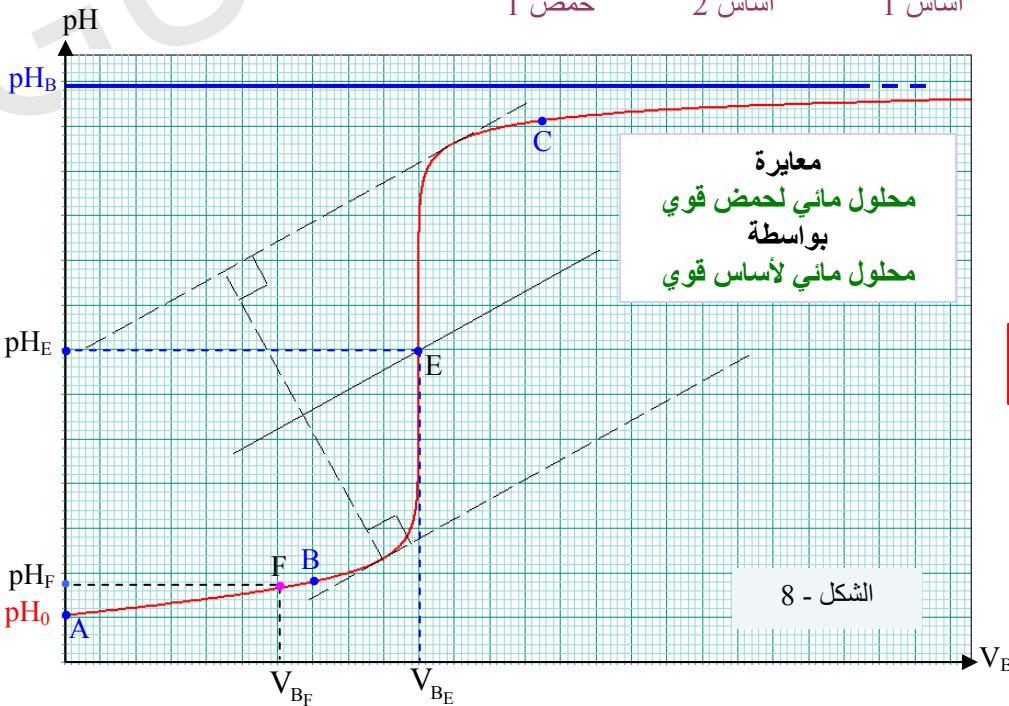
التنائيان المتفاعلتان هما H_3O^+ / H_2O و H_2O / OH^-



حمض 1 أساس 2 أساس 1 حمض 2

منحنى المعايرة :

انظر للشكل - 8

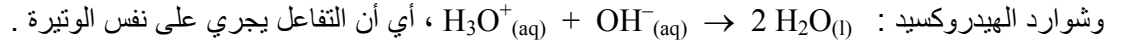


مناقشة البيان :

القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، يمكن بواسطة هذه القيمة حساب التركيز المولي

$$\text{للمحض } C_B = 10^{pH-14} \text{ ومنه } pH = 14 + \text{Log } C_B$$

الجزء AB : في هذا الجزء نلاحظ أن التناسب بين pH وحجم الحمض المضاف هو تناسب خطي تقريبا ، أي أن هذا الجزء عبارة تقريبا عن مستقيم ، والسبب هو أن الأساس منتشرد كليا في البيشر ، أي أن التفاعل في هذا الجزء هو الحادث بين شوارد الهيدرونيوم



النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH = 7$ (أي التعديل) .

نقطة التكافؤ هي النقطة الموافقة لاستهلاك كل كمية مادة الأساس .

بعد النقطة C : لو رسمنا خطأ مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعابر به ، أي المحلول الحمضي .

السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبا من السحاحة ، فإن حجم الأساس يصبح مهملا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : Na^+ ، Cl^- ، OH^- ، H_3O^+

- في نقطة قبل نقطة التكافؤ : مثلا في النقطة F

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AF}} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_A V_{AF}}{V_B + V_{AF}} \quad , \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-pH_F}$$

- عند نقطة التكافؤ : يكون $pH = 7$ ، وبالتالي : $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

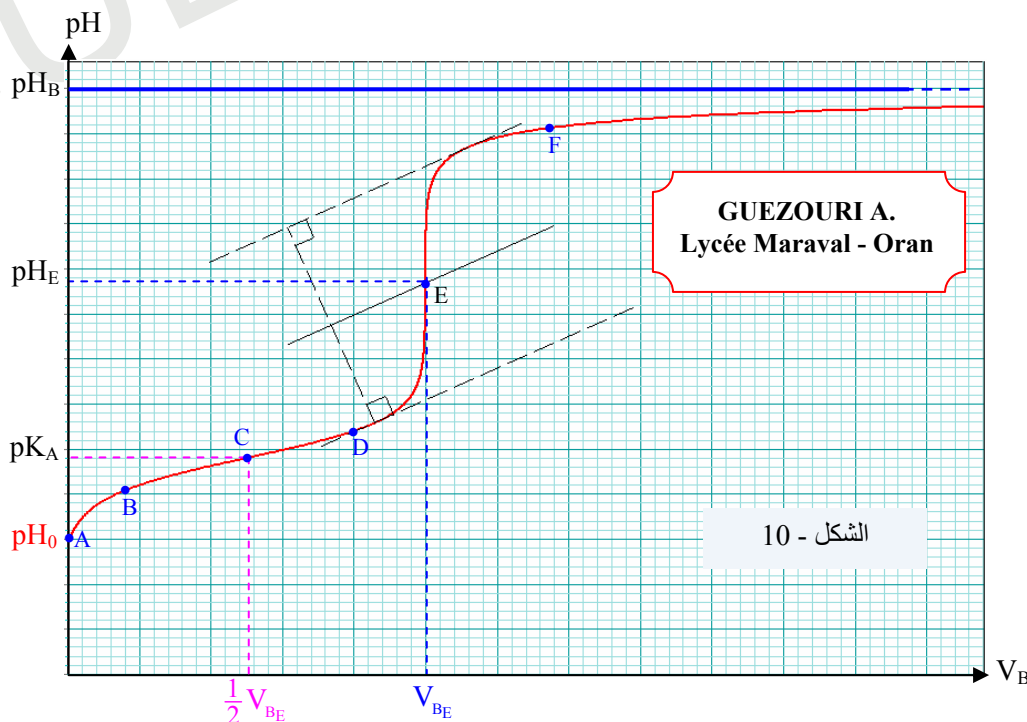
نحسب $[Cl^-]$ و $[Na^+]$ بنفس الطريقة السابقة لكن باستعمال الحجم V_{AE} عوض الحجم V_{AF} .

2 - 3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة (CH_3COOH) بواسطة (Na^+, OH^-)

التنايتان أساس حمض المتفاعلتان هما CH_3COOH / CH_3COO^- و H_2O / OH^-



حمض 2 أساس 1 أساس 1 حمض 2



منحنى المعايرة

انظر للشكل - 10

مناقشة البيان :

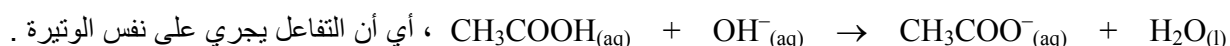
القيمة pH₀ : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، بواسطة هذه القيمة لا يمكن حساب التركيز المولي للحمض بالعلاقة $pH = -\text{Log } C_A$ ، لأن الحمض ضعيف .

الجزء AB : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا للـ pH ، و سببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الأساسي لا يمكن أن نتجاهل تماما تشرّد الحمض ، معناه توجد كمية ولو أنها ضئيلة من شوارد H_3O^+ ، إذن في هذا الجزء يحدث التفاعل بين شوارد H_3O^+ و OH^- ، وهنا نلاحظ نقطة الإنعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى أي التكافؤ بين H_3O^+ و OH^- ، وكأننا بصدد معايرة حمض قوي بأساس قوي في هذه المرحلة .

ملاحظة مهمة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان المحلول الحمضي ممدداً ، إذن لا نحكم دائما على ضعف الحمض الذي نعايره بواسطة هذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان مثل بيان معايرة حمض قوي .

الجزء BD : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الحمض وشوارد الهيدروكسيد ، أي التفاعل :



النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH > 7$.

سبب كون $pH > 7$:

كلما اقتربنا من نقطة التكافؤ تزداد الشوارد CH_3COO^- ، فيظهر جليا تفاعلها مع الماء لأن هذه الشاردة عبارة عن أساس ضعيف



تكاثر الشوارد OH^- في المزيج بجوار نقطة التكافؤ يجعل من هذا الأخير مزيجا ذا طبيعة أساسية .

**عند نقطة التكافؤ يكون المزيج أساسيا
أي $pH > 7$**

عند النقطة C : نقطة نصف التكافؤ ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الحمض قد استهلكت من طرف الأساس .

عند هذه النقطة يُمكن تحديد pK_A الثنائية CH_3COOH / CH_3COO^- ، وذلك من علاقة أندرسون :

$$pK_A = pH - \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

، وبالتالي : $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$ في هذه النقطة يكون

$$pH = pK_A \text{ ، ومنه } \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0$$

**عند نقطة نصف التكافؤ يكون
 $pH = pK_A$**

بعد النقطة F : لو رسمنا خطأ مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الأساسي .

السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبيا من السحاحة ، فإن حجم الحمض يصبح مهماً أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : CH_3COOH ، CH_3COO^- ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+

- في نقطة نصف التكافؤ : نرسم بـ V' لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ .

$$[Na^+] = \frac{C_B V'}{V_A + V'} \quad ، \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad ، \quad [H_3O^+] = 10^{-pK_A}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$
عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Na^+]$ ، فنجد $[CH_3COO^-] = [Na^+]$
عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$
- عند نقطة التكافؤ :

$$[Na^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}} , [OH^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

(1) حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$
عادة يكون $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ مهملين أمام $[Na^+]$ ، فنجد $[CH_3COO^-] = [Na^+]$

(2) حسب قانون انحفاظ مادة الحمض في المحلول : $[CH_3COOH] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{BE}} - [CH_3COO^-]$

(3) نستخرج $[CH_3COO^-]$ من العلاقة (1) مع اهمال $[H_3O^+]$: $[CH_3COO^-] = [Na^+] - [OH^-]$

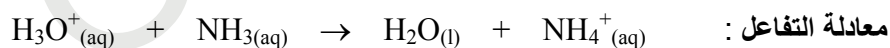
نعوض عبارة $[CH_3COO^-]$ من العلاقة (3) في العلاقة (2) ، مع العلم أن $[Na^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$ (التكافؤ)

$$[CH_3COOH] = [Na^+] - ([Na^+] - [OH^-]) = [OH^-]$$

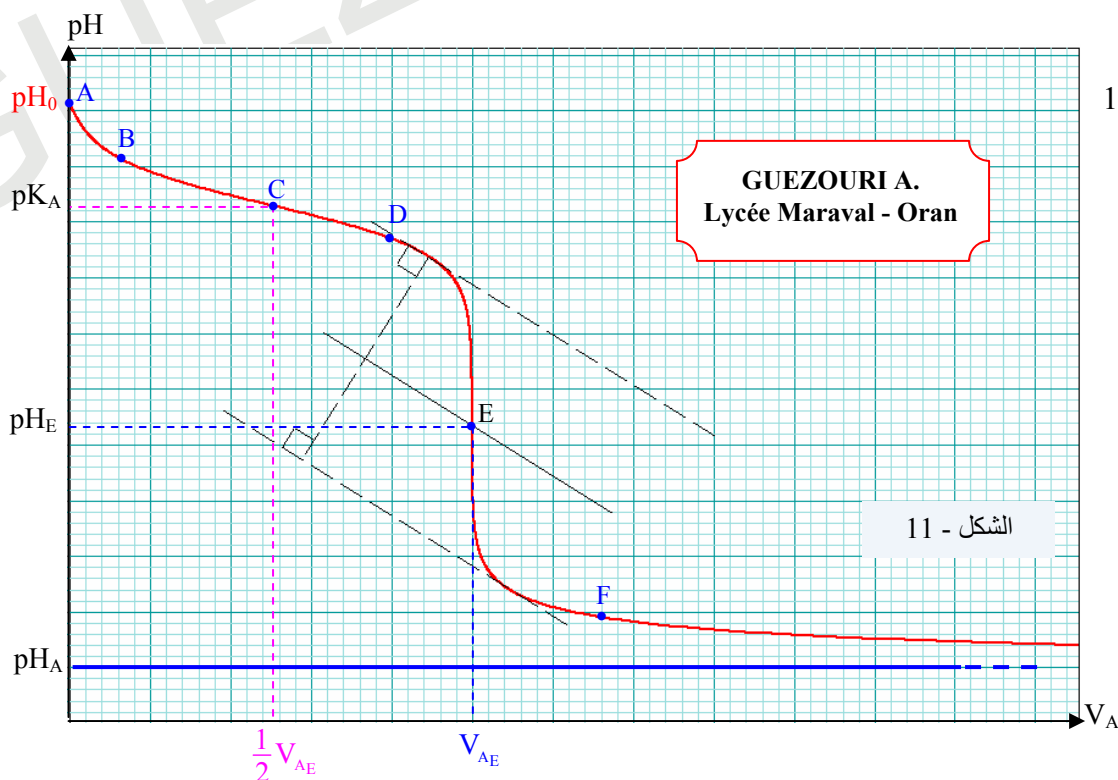
ملاحظة : بنفس الطريقة يمكن أن نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في أية نقطة من البيان .

2 - 2 - 4 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي : مثلا معايرة (NH_3) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

التنائيتان أساس حمض المتفاعلتان هما NH_4^+ / NH_3 و H_3O^+ / H_2O



حمض 2 أساس 1 حمض 1 أساس 2



منحنى المعايرة

انظر للشكل - 11

مناقشة البيان :

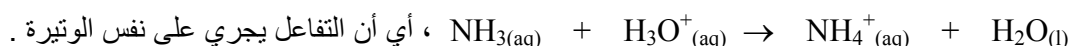
القيمة pH₀ : هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، بواسطة هذه القيمة لا يمكن حساب التركيز المولي للأساس بالعلاقة $pH = 14 + \text{Log } C_B$ ، لأن الأساس ضعيف .

الجزء AB : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا للـ pH ، و سببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الحمضي لا يمكن أن نتجاهل تماما تشتت الأساس ، معناه توجد كمية ولو أنها ضئيلة من شوارد OH^- ، إذن في هذا الجزء يحدث التفاعل بين شوارد H_3O^+ و OH^- ، وهنا نلاحظ نقطة الإنعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى بين H_3O^+ و OH^- ، وكأنا بصدد معايرة أساس قوي بحمض قوي في هذا الجزء .

ملاحظة مهمة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان المحلول الأساسي ممدداً ، إذن لا نحكم دائما على ضعف الأساس الذي نعايره بواسطة هذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان مثل بيان معايرة أساس قوي .

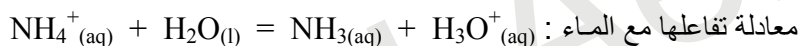
الجزء BD : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الأساس وشوارد الهيدرونيوم ، أي التفاعل :



النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث في هذه النقطة يكون $pH < 7$.

سبب كون $pH < 7$:

كلما اقتربنا من نقطة التكافؤ تزداد الشوارد NH_4^+ ، فيظهر جلياً تفاعلها مع الماء لأن هذه الشاردة عبارة عن حمض ضعيف



تكاثر الشوارد H_3O^+ في المزيج بجوار نقطة التكافؤ يجعل من هذا الأخير مزيجا ذا طبيعة حمضية .

**عند نقطة التكافؤ يكون المزيج حمضيا
أي $pH < 7$**

عند النقطة C : نقطة نصف التكافؤ ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الأساس قد استهلكت من طرف الحمض .

عند هذه النقطة يُمكن تحديد pK_A الثنائية NH_4^+/NH_3 ، وذلك من علاقة أندرسون :

$$pK_A = pH - \text{Log} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

، وبالتالي : $[NH_4^+] = [NH_3]$ ،

$$pH = pK_A \text{ ، ومنه } \text{Log} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$$

**عند نقطة نصف التكافؤ يكون
 $pH = pK_A$**

بعد النقطة F : لو رسمنا خطأ مقاربا للبيان فإنه يقطع محور الـ pH في قيمة pH المحلول الذي نعاير به ، أي المحلول الحمضي .

السبب هو عند إضافة حجم كبير نسبيا من السحاحة ، فإن حجم الأساس يصبح مهملًا أمامه ، وبالتالي يكون pH المزيج في البيشر هو نفسه تقريبا حجم المحلول المضاف من السحاحة .

تركيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي : NH_3 ، NH_4^+ ، Cl^- ، OH^- ، H_3O^+

- في نقطة نصف التكافؤ : نرمز بـ V' لحجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

$$[Cl^-] = \frac{C_A V'}{V_B + V'} \text{ ، } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \text{ ، } [H_3O^+] = 10^{-pK_A}$$

حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$
عادة يكون $[H_3O^+] = [OH^-]$ مهملين أمام $[Cl^-]$ ، فنجد $[NH_4^+] = [Cl^-]$
عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[NH_4^+] = [NH_3]$
- عند نقطة التكافؤ :

$$[Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}} , [OH^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

(1) حسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول : $[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$
عادة يكون $[H_3O^+] = [OH^-]$ مهملين أمام $[Cl^-]$ ، فنجد $[NH_4^+] = [Cl^-]$

(2) حسب قانون انحفاظ مادة الأساس في المحلول : $[NH_3] = \frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}} - [NH_4^+]$

(3) نستخرج $[NH_4^+]$ من العلاقة (1) مع اهمال $[OH^-]$: $[NH_4^+] = [Cl^-] - [H_3O^+]$

نعوض عبارة $[NH_4^+]$ من العلاقة (3) في العلاقة (2) ، مع العلم أن $[Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_B + V_{AE}}$ (التكافؤ)

وبالتالي نجد : $[NH_3] = [Cl^-] - ([Cl^-] - [H_3O^+]) = [H_3O^+]$

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

ملاحظة : بنفس الطريقة يمكن أن نحسب تراكيز الأفراد الكيميائية في أية نقطة من البيان .

3 - النسبة النهائية للتقدم في تفاعل المعايرة :

نأخذ مثالا على ذلك وليكن تفاعل حمض ضعيف (CH_3COOH) مع أساس قوي (Na^+, OH^-)
نعابير حجما قدره $V_A = 10 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_B = 0,1 \text{ mol/L}$
نأخذ نقطة كيفية (F) (الشكل - 12) من البيان قبل نقطة التكافؤ أو نقطة التكافؤ نفسها ونحسب نسبة التقدم عندها .
من البيان لدينا حجم الأساس عند نقطة التكافؤ $V_{BE} = 10 \text{ mL}$. نحسب التركيز المولي للحمض :

$$n_A = C_A V_A = 0,1 \times 0,01 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ، ومنه كمية مادة الحمض هي } C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,1 \times 10}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$n_B = n(OH^-) = C_B V_{BF} = 0,1 \times 6 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ننشئ جدول تقدّم التفاعل :

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$+ OH^-_{(aq)}$	$=$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$
$t = 0$	10^{-3}			0	زيادة
الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$			$6 \times 10^{-4} - x$	زيادة
الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{\text{éq}}$			$6 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	زيادة

من جدول التقدم نستنتج أن المتفاعل المحد هو OH^- .

نحسب كمية مادة OH^- عند النقطة F . $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_F}} = 10^{5-14} = 10^{-9} \text{ mol/L}$. وبالتالي :

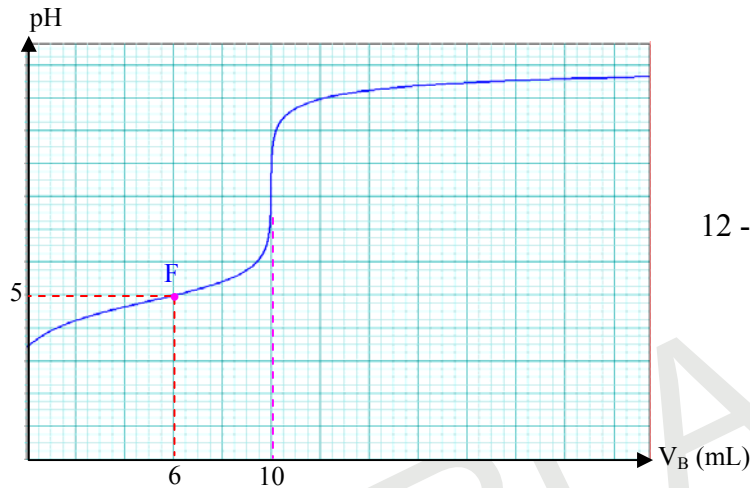
$$n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \times (V_A + V_{BF}) = 10^{-9} \times 16 \times 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

هذا العدد من المولات هو نفسه الموجود على جدول التقدم ، أي $(6 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})$ ، وبالتالي نكتب :

$$x_{\text{éq}} \approx 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ ومنه } 6 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-11}$$

من جدول التقدم لدينا كذلك التقدم الأعظمي $x_{\text{max}} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ، وهي كمية مادة المتفاعل المحدد .

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4}} = 1 \text{ وأخيرا نحسب نسبة التقدم الأعظمي}$$



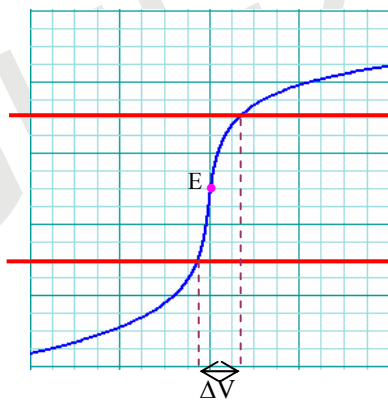
GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran

الشكل - 12

4 - استعمال الكواشف الملونة في المعايرة

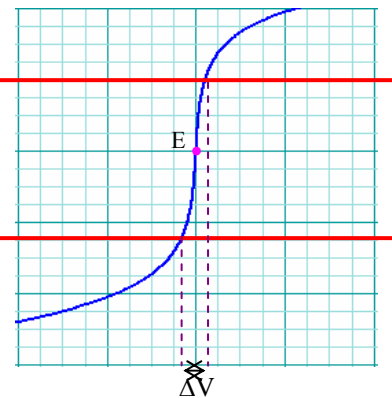
إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملون تكون دقيقة كلما كان تغير الـ pH مفاجئا ، أي من أجل قطرة أو قطرتين مضافتين من السحاحة (الموافقة لحجم ΔV) يتغير الـ pH بقيمة كبيرة .

الدقة في الشكل - 13 أكبر مما في الشكل - 14



الشكل - 14

مجال تغير لون
الكاشف الملون



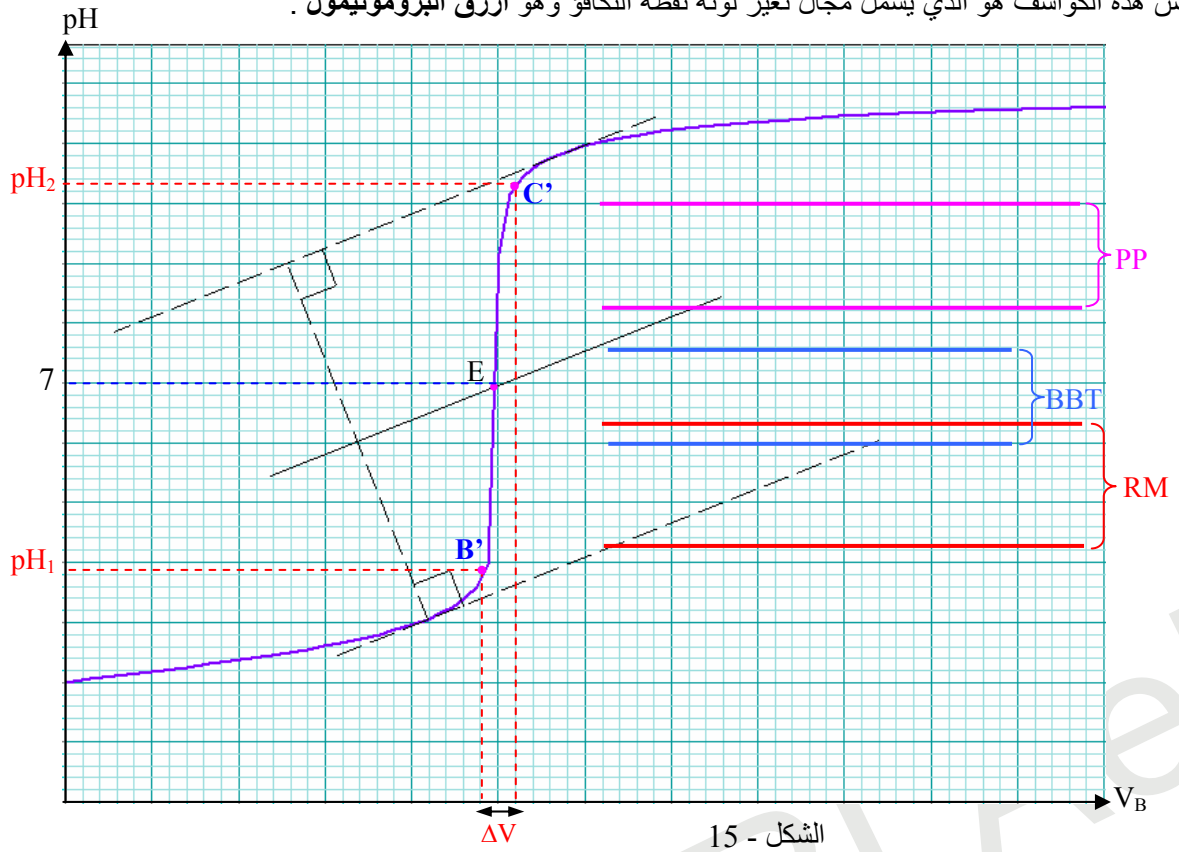
الشكل - 13

4 - 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي أو العكس :

نلاحظ في الشكل - 15 أنه بجوار نقطة التكافؤ من أجل قطرة أو قطرتين من المحلول الذي نعاير به يرتفع الـ pH فجأة من طبيعة حمضية إلى طبيعة أساسية ، من النقطة B' إلى C' (والعكس في حالة معايرة أساس قوي) . إذن من أجل هاتين المعايرتين يوجد عدة كواشف مناسبة ، منها : أحمر الميثيل ، أزرق البروموتيمول ، الفينول فتالئين ذات مجالات التغير على الترتيب :

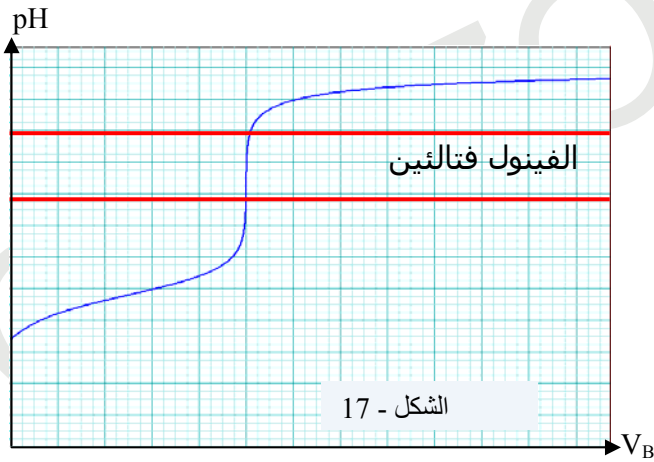
$$[4,2 - 6,2] ، [6 - 7,6] ، [8,2 - 10] .$$

لكن أحسن هذه الكواشف هو الذي يشمل مجال تغير لونه نقطة التكافؤ وهو أزرق البروموتيمول .



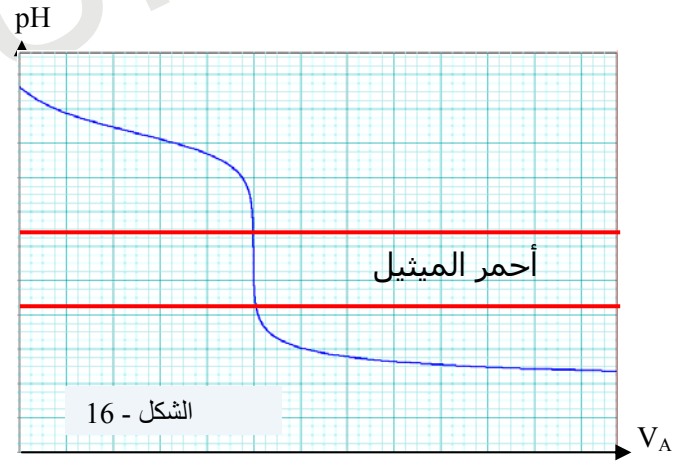
الشكل - 15

4 - 2 - معايرة أساس ضعيف أو حمض ضعيف



الشكل - 17

معايرة حمض ضعيف بأساس قوي



الشكل - 16

معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

GUEZOURI A.
Lycée Maraval - Oran