

الباب الخامس

نظرية معايير التعادل

الباب الخامس

" نظرية معايرات التعادل "

Theory of Neutralization Titrations

أن نقطة النهاية في تفاعلات التعادل تعتمد عادة علي التغير الحاصل في رقم (الأس الهيدروجيني) والذي يحدث قرب نقطة التكافؤ . وأن مدي الأس الهيدروجيني الذي يظهر فيه هذا التغير يعتمد علي طبيعة المحلول وتركيزه . ويستعمل الدليل المناسب في تفاعلات التعادل عن طريق اختيار الدليل بواسطة منحنيات التعادل

. Titration Curves

تتم هذه التفاعلات بين الأحماض أو المحاليل الحامضية والقواعد أو المحاليل القاعدية كما يلي :

تعريف الأحماض والقواعد والأملاح :

يعرف الحامض استناداً إلي نظرية التآين لأرهينوس بأنه المادة التي تتآين في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين



وقد عرفت القاعدة كذلك بأنها مادة تتآين في الماء معطية أيونات الهيدروكسيل



كما يتحد الماء نفسه ، اذ أن جزيئاً من الماء ينتقل بروتوناً إلي الجزيئة الثانية كما في التفاعل التالي :



وقد أتضح أن أيون الهيدروجين H^+ لا يمكن أن يوجد في المحاليل المائية إلا بدرجة تركيز ضئيلة للغاية وان هذا الأيون يتحد بالماء بدرجة كبيرة كما تدل على ذلك حرارة التفاعل :



والواقع أن ايون الهيدروجين يتحد بأكثر من جزئ من جزيئات الماء ويسمى الأيون H_3O^+ أيون الهيدرونيوم



كما يتكون الأيون NH_4^+ في سائل الأمونيا

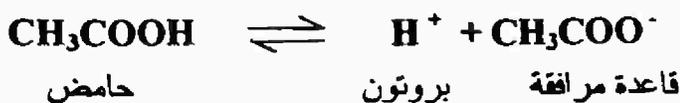


كذلك الحال في القواعد فبالرغم من أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية في الماء إلا أنه يتأين بدرجة أقل من الكحول الأيثيلي الخالي من الماء ويصبح قاعدة أضعف من أيثوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa التي تكون الأيون $C_2H_5O^-$. ويمكن تعريف الملح بأنه المادة التي تتكون من مجموعة من الذرات المشحونة أو مجاميع من الذرات المشحونة المرتبطة ببعضها مكوناً شكلاً بلورياً مميزاً والتي عند إذابتها في الماء أو تسخينها لدرجة انصهارها فإن القوي التي تربط ذراتها تضعف فتتحلل المادة إلى مكوناتها المشحونة على صورة أيونات تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة ولها القدرة على نقل التيار الكهربائي مثل .



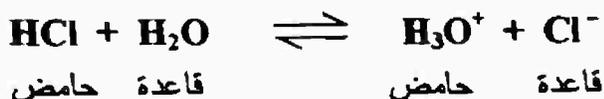
تسمى الأيونات الموجبة بالكاتيونات **Cations** والأيونات السالبة بالأنيونات **Anions** وتسمى الذرات المشحونة التي تتكون نتيجة فقدان الإلكترونات أو اكتسابها بالأيونات ، ويسمى الأيون المشحون بالشحنة الموجبة كاتيون **Cation** يسمى الأيون المشحون بالشحنة أنيون **Anion** .

ولقد وضع العالم لويس Lewis تعريفاً للحامض ينص علي أن * الحامض هو المركب أو الأيون الذي يستقبل زوجاً من الإلكترونات * إلا أن التعريف المنسوب للوري وبرونستيد Lowry and Bronsted هو التعريف الأكثر ملائمة من الناحية العملية وينص علي أن الحامض المركب أو الأيون الذي يعطي بروتونات كما في المعادلة الآتية :



أمثلة علي تفاعلات الأحماض والقواعد :

أ- في المحلول المائي :



زوج الحامض والقاعدة هو



ب- في محلول الأمونيا



زوج الحامض والقاعدة هو



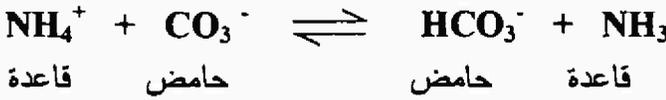
ج-



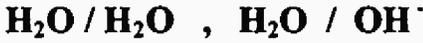
زوج الحامض والقاعدة هو



د - زيادة محلول نترات الأمونيوم الي محلول كربونات الصوديوم

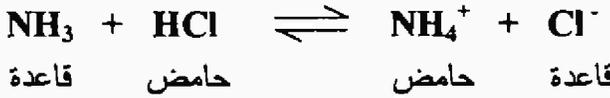


زوج الحامض والقاعدة هو



هـ - عند إمرار غاز كلوريد الهيدروجين HCl على غاز الأمونيا تتكون أبخرة

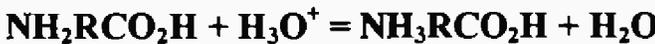
بيضاء من كلوريد الأمونيوم NH₄Cl



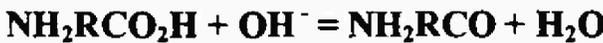
زوج الحامض والقاعدة هو



وهناك بعض المواد التي تملك الخواص الحامضية والقاعدية معاً تسمى بالمواد الأمفوتيرية **Amphoteric** كالماء والكحولات وقسم من الهيدروكسيدات الفلزية كهيدروكسيد الألمونيوم وهيدروكسيد الرصاص ، وكذلك الأحماض الأمينية ، فعند إضافة حامض قوي إليها نري ما يلي :



كما أن إضافة القاعدة تؤدي إلي التفاعل مع مجموعة الكربوكسيل COOH حسب المعادلة :



الأساس النظري للمعايرة الحامضية والقاعدية :

Theory of Acidimetry and Alkalimetry

إن التفاعل الأساس بين الأحماض والقواعد أو الأملاح القاعدية ، وكذلك التفاعل بين القواعد والأحماض أو الأملاح الحامضية يرجع إلي التفاعل بين أيوني الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجين في أثناء التفاعل وتكوين جزيئة الماء كما في المعادلة الآتية :



ولقد استغل ذلك في التحليل الكمي الحجمي عن طريق محلول قياسي من احدي المادتين لتقدير المادة الأخرى أو تركيزها فأمكن بذلك تقدير الأملاح .

ثابت الحاصل الأيوني للماء :

Ion Product Constant of Water :

إن التفسير الخاص بتأين الماء كما يأتي :

يتأين جزيء الماء النقي إلي أيون الهيدروجين H^+ وأيون الهيدروكسيل OH^- تبعاً للمعادلة التالية :



والواقع أن أيون الهيدروجين في المحلول المائي يرتبط ارتباطاً قوياً بجزيئة ماء لتكوين

أيون الهيدرونيم (H_3O^+)



ويتطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة الأولى تنتج الصورة الآتية :

فاعلية أيون الهيدروجين + فاعلية أيون الهيدروكسيل

ثابت =

فاعلية جزيئة الماء

إذ أن a تساوي الفاعلية activity كما تبينه المعادلة الآتية :

$$K_{eq} = \frac{a_H \times a_{OH}}{a_{H_2O}}$$

∴ فاعلية الأيون = التركيز المولاري للأيون × معامل فاعليته

$$\frac{[H^+] \times f_{H^+} \times [OH^-] \times f_{OH^-}}{[H_2O] \times f_{H_2O}} = \dots$$

حيث أن f = معامل الفاعلية activity Coefficient

[] = التركيز المولاري Molar concentration

وعادة في المحاليل المخففة والماء النقي فإن معامل الفاعلية يساوي

لوحدة أي لأن f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} تقرب من الواحد الصحيح . وبالتعويض

عن كل من H_2O , f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} بالواحد الصحيح تتحول المعادلة إلى

الصورة الآتية :

ثابت الحاصل الأيوني للماء $(K_w) = [H^+][OH^-]$

وتساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة 25° م أي أن :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} = 1 \times 10^{-14}$$

وفي حالة الماء النقي فإن تركيز الهيدروجين يتساوى مع أيون الهيدروكسيل

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

درجة الحمضية ودرجة القاعدية : pH Value and pOH value

يمكن القول بأن رقم الحموضة أو الأس الهيدروجيني أو ما يطلق عليه الـ pH ورقم القاعدية أو أس أيون الهيدروكسيل وهو ما يطرق عليه pOH ويعرف الـ pH بأنه اللوغاريتم السالب للتركيز المولاري لأيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب لمقلوب تركيز أيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر للأساس 10 أي أن :

$$pH = -\log H^+$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام المعادلة الأولى فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول يحوي 10^{-3} مول في اللتر من أيونات الهيدروجين هو 3 ، وأنه من السهل علينا استعمال الرقم 3 بدلاً من المقدار الأسى أو الكسر 10^{-3} طالما كان الرقم 3 يوضح المعنى نفسه . ولو أخذنا لوغاريتم الطرفين في المعادلة الأخيرة تتحول إلى صورة كما يأتي :

$$- \log [H^+] = \log 10^{-pH}$$

$$- \log [H^+] = pH \log 10$$

$$- \log [H^+] = pH$$

ويمكن التعبير بالطريقة نفسها عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه هو رقم القاعدية pOH إذ يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب المقلوب تركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر ويمكن توضيح ذلك كما يأتي :

$$pOH = - \log [OH^-]$$

$$pOH = + \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

ونكتفي عادة في التعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحلول برقم pH

ويمكن أن نستج تركيز أيون الهيدروجين والهيدروكسيل بمعرفة تركيز أحدهما وذلك من :

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

ويتضح من هاتين المعادلتين انه بزيادة تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز أيون الهيدروكسيل فيه والعكس صحيح بنقص تركيز أيون الهيدروجين يزيد تركيز أيون الهيدروكسيل وبأخذ اللوغاريتم السالب لكل من الطرفين في المعادلة الأساسية يتضح :

$$- \log [H^+] - \log [OH^-] = - \log 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

أي انه في أي محلول فإن مجموع رقمي الحموضة يساوي 14 ويمكن توضيح هذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من صفر إلى 10^{-14} لكل من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل ، وكذلك توضح أرقام الـ pH والـ pOH من صفر إلى 14 المقابلة لكل تركيز .

يبين الجدول التالي العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والـ pH وبين تركيز أيون الهيدروكسيل pOH .

العلاقة بين pH و pOH

نوع المحلول	الـ POH رقم أو درجة القاعدية	OH- تركيز أيون الهيدروكسيل بالجم أيون/لتر	الـ pH رقم أو درجة الحموضة	H+ تركيز أيون الهيدروجين بالجم أيون/لتر
حامضي قوي جدا	14	10^{-14}	0	1
حامضي قوي جدا	13	10^{-13}	1	10^{-1}
حامضي قوي جدا	12	10^{-12}	2	10^{-2}
حامضي متوسط	11	10^{-11}	3	10^{-3}
حامضي متوسط	10	10^{-10}	4	10^{-4}
حامضي ضعيف	9	10^{-9}	5	10^{-5}
حامضي ضعيف	8	10^{-8}	6	10^{-6}
متعادل	7	10^{-7}	7	10^{-7}
قاعدي ضعيف	6	10^{-6}	8	10^{-8}
قاعدي ضعيف	5	10^{-5}	9	10^{-9}
قاعدي متوسط	4	10^{-4}	10	10^{-10}
قاعدي متوسط	3	10^{-3}	11	10^{-11}
قاعدي قوي	2	10^{-2}	12	10^{-12}
قاعدي قوي	1	10^{-1}	13	10^{-13}
قاعدي قوي جدا	0	1	14	10^{-14}

المحاليل المنظمة : Buffer solutions

يتكون المحلول المنظم من مزيج لحامض ضعيف واحد أملاحه أو من محلول لقاعدة ضعيفة وأحد أملاحها ومن خواص هذه المحاليل أنها تقاوم التغير في الأس الهيدروجيني إذا ما أُضيفت للمحلول كمية قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية .

كيف يحسب الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة ؟

نفرض أن المحلول المنظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم فإن حامض الخليك يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة المبسطة التالية :

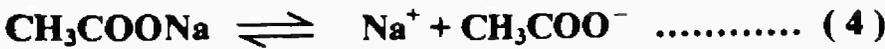


وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

خلات الصوديوم تتأين كما يأتي :



من المعادلة (1) يتضح أن

تركيز حامض الخليك غير المتأين = تركيز حامض الخليك الكلي - تركيز أيون الهيدروجين وأن تركيز أيون الخلات = تركيز أيون الهيدروجين .

ومن المعادلة (4)

تركيز أيون الخلات = تركيز خلات الصوديوم

والتركيز الكلي لأيون الخلات في المحلول = تركيز خلات الصوديوم + تركيز الهيدروجين .

وبالتعويض في المعادلة (3) يتضح :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH] - [H^+]}{[CH_3COONa] + [H^+]} \dots\dots\dots (5)$$

ولما كان التركيز أيون الهيدروجين صغيراً موازنة بتركيز حامض الخليك وتركيز
خلات الصوديوم لذلك يمكن إهماله من الطرف اليمين وتصبح المعادلة :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} \dots\dots\dots (6)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (7)$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين يتضح :

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (8)$$

$$pH = PK_a + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (9)$$

وإذا تكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها (مثل هيدروكسيد الأمونيوم
وكلوريد الأمونيوم) نحصل علي المعادلة الآتية بعد إتباع الخطوات نفسها .

$$pOH = PK_b + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (10)$$

أو يحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$\text{pH} = \text{PK}_w - \text{PK}_b - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (11)$$

وتستعمل المعادلات (9 , 10 , 11) في حساب الـ pH للمحلول المنظم وذلك بمعرفة تركيز كل من الملح والحمض وثابت التأين للحمض الضعيف في المعادلة الأولى وبمعرفة تركيز كل من الملح والقاعدة وثابت التأين للقاعدة الضعيفة في المعادلة الثانية .

وتدخل المحاليل المنظمة في عمليات كثيرة منها :

عمليات الترسيب :

إذ يتم ترسيب كير من المواد عند درجة pH معينة ويتم الحصول عليها بالمحاليل المنظمة .

التفاعلات الإنزيمية :

تتم هذه التفاعلات علي درجة pH معينة نستعين في ضبطها بالمحاليل المنظمة .

التقديرات اللونية :

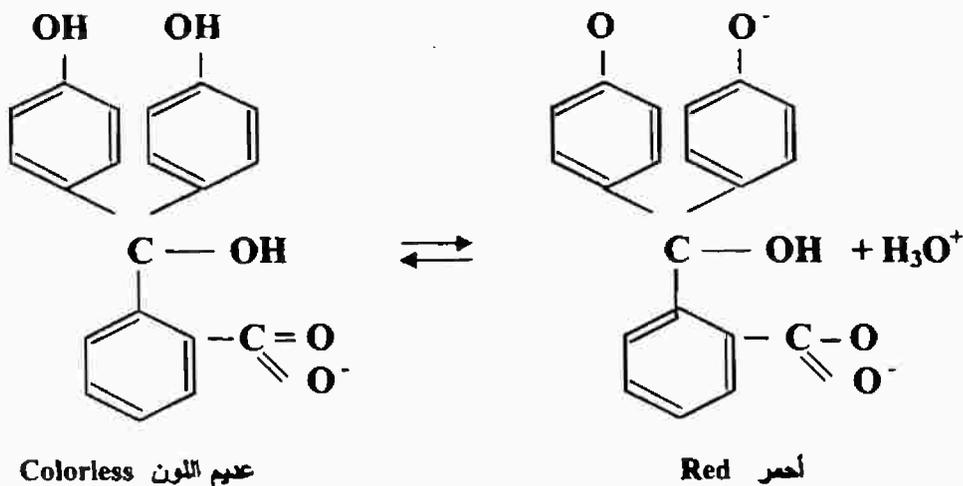
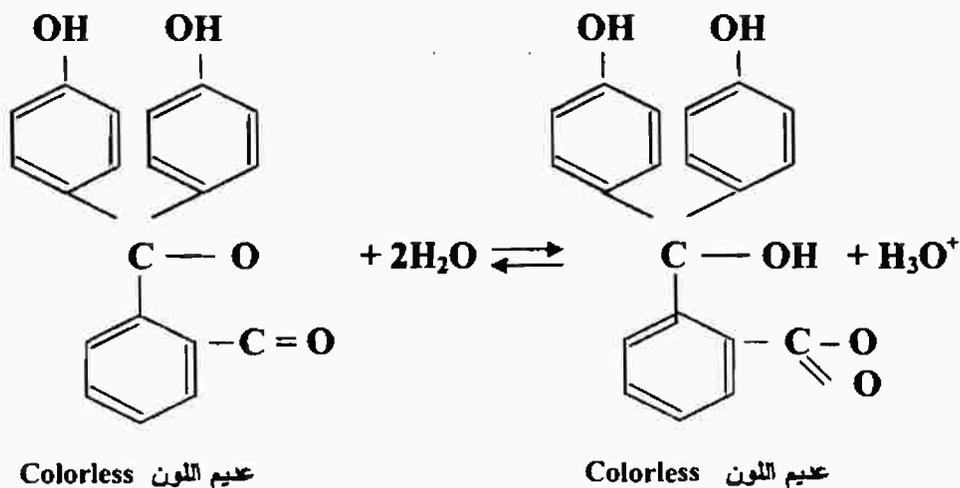
في كثير من التقديرات اللونية لا يتكون اللون الذي سيقراً علي جهاز التقدير اللوني إلا عند درجة من الحموضة ، يتم الحصول عليها بإجراء التقدير في محيط قوامه المحلول المنظم الذي له في هذه الدرجة من الـ pH .

الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل : Acid-Base Indicators

ويمكن تعريف أدلة التعادل عامة أنها أحماض عضوية أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميض عند درجة معينة من درجات الـ pH وذلك بإضافة حامض أو قاعدة ، ولمعظم هذه الأدلة لوان متباينان أو أكثر يظهر أحدهما في

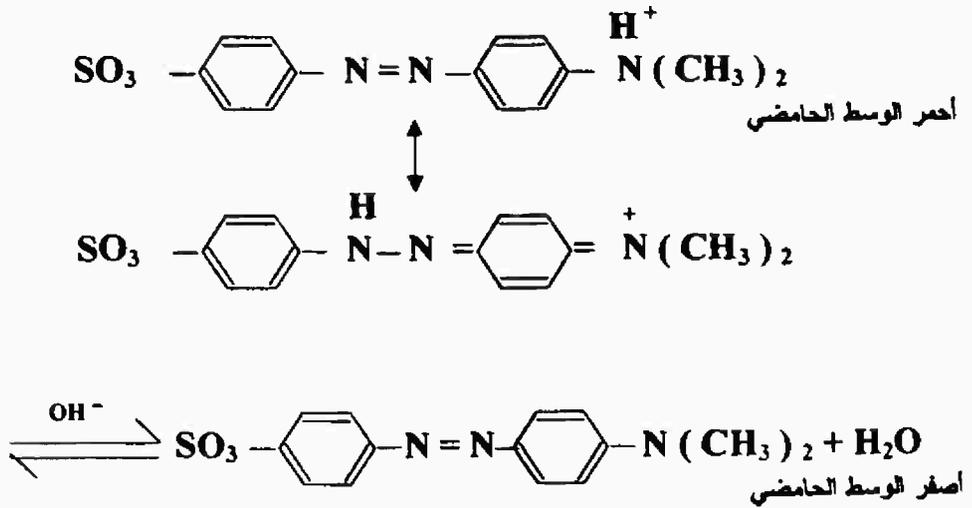
الوسط الحامضي ويظهر الآخر في الوسط القاعدي وتعرف بالأدلة ثنائية اللون ، كما يوجد بعض الأدلة أحادية اللون مثل الفينولفتالين فهو عديم اللون في الوسط الحامضي وارجواني اللون في الوسط القاعدي . وهو حامض ضعيف ثابت التأين له يساوي 1×10^{-9} ويوجد في الصورتين التركيبيتين الأولى والثانية ويتأين إلى الصورة الثالثة كما في المعادلات الآتية :

Phthalein Indicators : دلائل الفثالين :



ولقد وجد أن معظم أدلة الفثالين عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحمضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية . مجموعة الفثالين شحيحة النويان في الماء . ويعد الكحول الأيثيلي المنزيب الاعتيادي لمحاليل هذه الدلائل .

ومن أمثلة القواعد الضعيفة التي تعمل بوصفها أدلة هي أدلة الأزو **Azo Indicators** تظهر معظم أدلة الأزو تغيراً في اللون من الأحمر إلي الأصفر كلما زادت القاعدية ، ويكون مدى التحول عامة إلي الجهة الحمضية من التعادل ، إن أكثر أدلة الأزو شائعة الاستعمال المثل البرتقالي والمثل الأحمر ، وإن تأين الأول كما يأتي :



يكون تصرف المثل الأحمر متشابهاً لتصرف المثل البرتقالي عدا أن مجموعة حامض السلفونيك تبدل بمجموعة حامض الكاربوكزليك ، يؤدي في الإحلال علي نيتروجين الأمين وفي الحلقات إلي سلسلة من الدلائل تختلف قليلاً في الخواص .

وتستخدم الدلائل في تعيين نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية في إنشاء المعايرة لمحلول قاعدي بواسطة محلول قياسي حامضي أو بالعكس وإن الدقة في تعيين نقطة التكافؤ ومن ثم نتيجة التقدير الكمي للحامض - أو القاعدة الذي يتم معايرته تتوقف علي الدقة في اختيار الدليل الحامضي القاعدي المناسب

المتغيرات المؤثرة في سلوك الألة :

يتأثر مدي الـ pH التي يظهر دليل ما تغير في اللون بدرجة الحرارة ، وبالشدّة الأيونية للوسط ، وبوجود المذيبات العضوية ، وبوجود الجزيئات الغروية . يمكن أن يسبب عدد من هذه العوامل ولاسيما العاملان الأخيران في إزاحة مدي التحول بوحدة pH أو أكثر .

تفسير عمل الألة :

لقد وضعت عدة نظريات لتفسير كيف يتغير لون الدليل في إثناء المعايرة وهي :

1- النظرية الأيونية .

2- النظرية الكروموفورية .

3- النظرية الأيونية الكروموفورية .

تعتمد هذه النظريات الثلاث علي أن الأدلة عبارة عن مركبات عضوية يتم تأينها في محلولها أو يحدث تغير في التركيب الجزيئي لها .

أولاً : النظرية الأيونية :- Ionic Theory

تعرف هذه النظرية أدلة الحامض - القاعدة أنها أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتأين في المحلول فيتميز الأيون بلون يختلف عن لون الجزيئي غير المتأين . ولنفرض أن الرمز العام لدليل الحامضية والقاعدية ذي التركيب الحامضي هو HX أي انه عبارة عن حامض ضعيف وأن H^+ يمثل أيون الهيدروجين و X^- يمثل أيون الدليل Indicator ولونه في الوسط الحامضي أصفر وفي الوسط القاعدي أزرق ، وبما انه حامض ضعيف فيمكن أن يمثل بالمعادلة الآتية :



وعند إذابة الدليل في ماء مقطر أو محلوله فإن أيونات الدليل تكون في حالة اتزان مع الجزيء غير المتأين . فالجزيء غير المتأين يكون ذا لون أصفر ، أما أيون الدليل فيكون أزرق اللون . وبزيادة حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك فإنه يتأين

ليعطي أيون الهيدروجين الذي يتفاعل مع أيون الدليل X^- ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليسار حسب قاعدة لوشاتيه وبذلك يظهر اللون الأصفر ، أما إذا أضيفت قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فإنها تتأين لتعطي أيون الهيدروكسيد الذي يتفاعل مع أيون الهيدروجين ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليمين (ويظهر اللون الأزرق) أي يصبح أيون الدليل هو السائد وسوف نجد أن أيون الدليل X^- ذو لون يختلف عن لسون الجزيئي غير المتفكك أي : يكون أيون الدليل ذا لون ، في حين يكون الجزيء غير المتفكك عديم اللون . ويمكن تعيين ثابت تأين الدليل من العلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

أما الدليل القاعدي فيرمز إليه بالصيغة $IndOH$ معطياً الكاتيون Ind^+ وهو الحامض ولونه يختلف عن لون القاعدة $IndOH$.



وقد دلت المشاهدات على أن العين البشرية لا يمكن أن تميز لوناً بوجود لون آخر إلا إذا كانت درجة تركيزه عشرة أضعاف الأخر على الأقل ، وبناءً على ذلك لا يظهر لون الحامض للعين إلا عندما تتحقق العلاقة

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

كما لا تظهر القاعدة للعين إلا عندما تتحقق العلاقة :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

وعندما تتراوح نسبة القاعدة إلى الحامض بين هاتين القيمتين أي بين 0.1 و 10 يكون لون الدليل وسطاً بين لون الحامض ولون القاعدة وجدير بالذكر ، أن هذه النسبة تمثل معدلاً إذ أن قسماً من الأدلة تستلزم نسباً أكبر أو نسباً أقل من المذكورة وبوضع النسب المذكورة في معادلة ثابت تأين الدليل يمكن تعيين الأس الهيدروجيني للمحلول الذي يظهر بلون الحامض أو بلون القاعدة كالاتي :

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

فيظهر لون الحامض عندما يكون

$$K_a \times 10 = [H^+]$$

أي أن :

$$pK_a - 1 = pH$$

ويظهر لون القاعدة عندما تكون

$$pK_a + 1 = pH$$

وبناءً على ذلك فالفرق بين الأس الهيدروجيني في الحالتين هو :

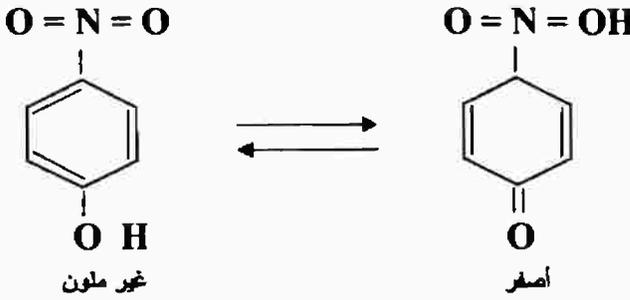
$$pH_{\text{حمضي}} - pH_{\text{قاعد}} = (pK_a + 1) - (pK_a - 1) = 0$$

يبين الجدول التالي بعض أدلة تفاعلات التعادل :

نوع الدليل	تغير اللون		مدى التحول pH	الاسم الشائع للدليل
	الوسط القاعدي	الوسط الحامضي		
حامضي	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	1- الثيمول الأزرق
قاعدي	اصفر	احمر	4.0 - 2.8	2- المثيل الأصفر
قاعدي	اصفر	احمر	4.4 - 3.0	3- المثيل البرتقالي
حامضي	أزرق	اصفر	5.4 - 3.8	4- بروموكريسول الأخضر
قاعدي	اصفر	احمر	6.2 - 4.2	5- المثيل الأحمر
حامضي	احمر	اصفر	6.4 - 4.8	6- كلوروفينول الأحمر
حامضي	أزرق	اصفر	7.6 - 6.0	7- البرموثيمول الأزرق
حامضي	احمر	اصفر	8.0 - 6.4	8- الفينول الأحمر
قاعدي	اصفر برتقالي	احمر	8.1 - 6.8	9- الأحمر المتعادل
حامضي	قرمزي	اصفر	9.0 - 7.4	10- الكريسول القرمزي
	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	
حامضي	احمر	عديم اللون	10.2 - 8.0	11- الفينونفتالين
حامضي	أزرق	عديم اللون	10.5 - 9.2	12- الثيمونفتالين
قاعدي	بنفسجي	عديم اللون	12.0 - 10.1	13- الأليزارين الأصفر
قاعدي	اصفر	عديم اللون	9.4 - 7.8	14- سينتتروفينول

ثانياً : النظرية الكروموفورية :- Chromophore Theory

تنص هذه النظرية على أن تغير لون الدليل في أثناء إضافة الحامض أو القاعدة يتم عن طريق حدوث تغير في تركيب جزيئات الدليل أي أنه يحدث للدليل تشابه ليزوميري إذ يحدث تغيير في ترتيب المجموعات والذرات وتكون له أكثر من صورة متشابهة تختلف في تركيبها الكيميائي ومن ثم تختلف في لونها ، فإذا أخذنا لسليلاً كالبارنيتروفينول نجده على الشكل الآتي :

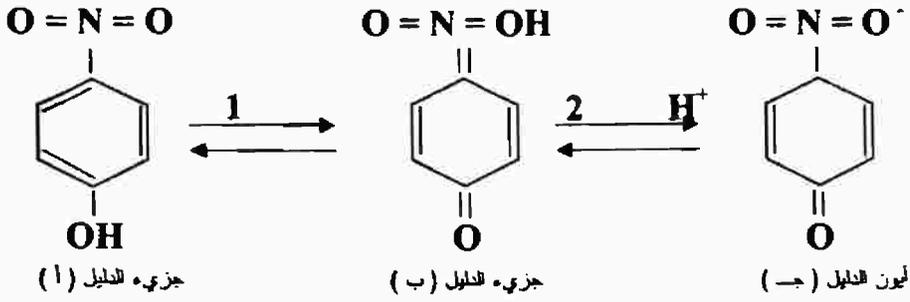


يتأرجح الدليل بين الصورتين التركيبيتين السابقتين للدليل نفسه إذ تختلف الصورة اليسرى عن الصورة اليمينية فالأولى توجد فيها نواة البنزين وهو عديم اللون والثانية فيها نواة الكينويد وهو اصفر ويتحكم في ثابت احدي الصورتين عن الأخرى إضافة حامض أو قاعدة بإضافة حامض الهيدروكلوريك إلي محلول الدليل يتجه التفاعل نحو اليسار وتصبح الصورة التركيبية التي بها نواة البنزين هي الأكثر ثباتاً ومن ثم يكون المحلول عديم اللون . أما إذا أضيفت هيدروكسيد الصوديوم نجد الاتزان يتجه ناحية اليمين وهذا معناه أن الصورة التركيبية التي بها نواة الكينويد هي الأثبت ومن ثم يصبح لون المحلول أصفر .

ثالثاً : النظرية الأيونية الكروموفورية :- Ionic Chromophore Theory

لما كانت الأدلة تتأين في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الجزيء عن لون الدليل ولما كانت الأدلة أيضاً يختلف تركيبها في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الصورة التركيبية الأولى عن الثانية وبما أن التغير في كلا الحالتين يتوقف علي إضافة الحامض أو القاعدة في إثناء المعايرة فقد وضعت النظرية الأيونية الكروموفورية لجمع التفسيرين معاً كما يأتي :

نأخذ دليل البارانيتروفينول مثلاً فنجد انه بوصفه جزيئاً يحدث له تشابه بين صورتين أ ، ب وأحدي هاتين الصورتين (ب) تتأين ومن ثم يصبح الأيون صورة ثالثة (ج) للدليل ويحدث اتزان بين الصورة (أ) والصورة (ب) من جهة واتزان بين الصورة (ب) والأيون من جهة أخرى



وبإضافة حامض إلى محلول اللدليل في أثناء المعايرة يوفر أيونات الهيدروجين التي تتحد مع أيون اللدليل فيتجه الاتزان ناحية اليسار (أ) ومن ثم تتكون الصورة (ب) فالصورة (أ) وتصبح الصورة (أ) هي الأثبت ويصبح المحلول عديم اللون . وعند إضافة قاعدة في أثناء المعايرة توفر أيونات الهيدروكسيل التي تتحد مع هيدروجين اللدليل ومن ثم يزاح الإتزان ناحية اليمين . وتتكون الصورة (ب) فالصورة (ج) وتصبح الصورة (ج) هي الأثبت ويصبح المحلول ملوناً بلون أصفر.

منحنيات التعادل : Neutralization curves

يمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الحوامض والقواعد بتغيير اللدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار اللدليل المناسب يجب تعيين مدى الـ pH عند نقطة التكافؤ ثم نختار اللدليل الذي يتفق مده مع مقدار هذا المدى . عند معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية تكون المحلول بصورة عامة عند نقطة التكافؤ 7.0 وأن الملح المتكون لا يتحلل مائياً . ولمعرفة التغير في الـ pH المحلول في أثناء المعايرة يمكن رسم منحنى المعايرة أو التعادل .

ويمكن رسم منحنى التعادل بطريقتين :

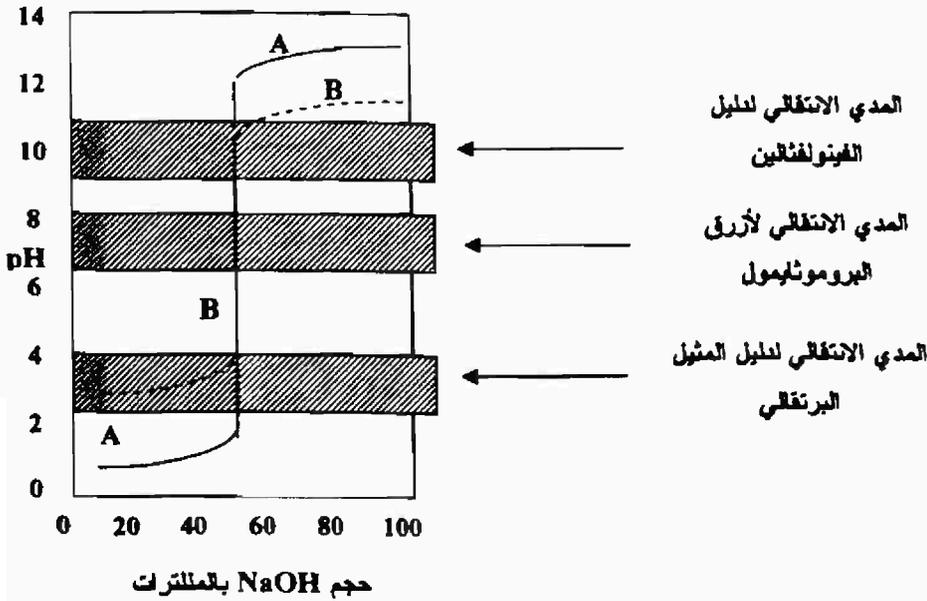
أولاً : منحنى التعادل في الحالة الأولى

معايرة حامض قوي بقاعدة قوية ومعايرة قاعدة قوية بحامض قوي .

الجدول التالي يوضح معايرة حامض قوي HCl بإضافة قاعدة قوية NaOH

الأس الهيدروجيني pH	حجم القاعدة المضافة (مل) Vml NaOH
1.0	0
1.18	10.0
1.48	25.0
1.95	40.0
3.0	49.0
4.0	49.9
5.0	49.99
7.0	50.10
9.0	50.20
10.0	50.50
11.0	51.0
11.96	60.0
12.30	75.0.
12.52	100.0

ونلاحظ من هذا الجدول أن التغير المفاجئ الذي يطرأ علي الأس الهيدروجيني للمحلول بالقرب من نقطة التكافؤ بإضافة 0.02 (أي من 49.99 إلي 50.01) يسبب زيادة الأس الهيدروجيني من 5.0 إلي 9.0 أي أن التركيز الجزئي لأيونات الهيدروجين يقل بمقدار عشرة آلاف ضعف بنتيجة إضافة 0.02 مل من القاعدة . ونستنتج كذلك أن من الممكن اختيار عدد من الدلائل يتغير لونها في هذا المدى . كما يتبين من الشكل (1) .

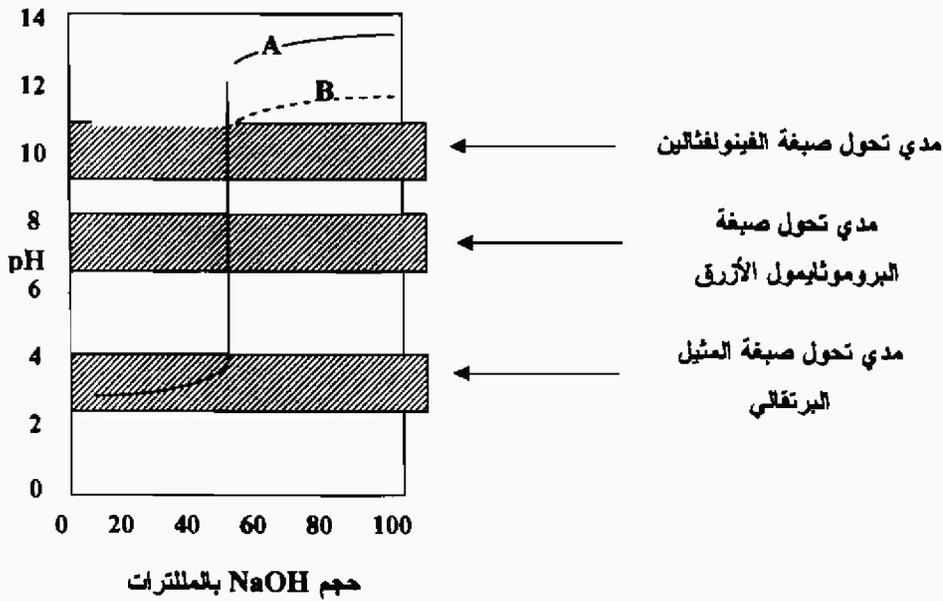


شكل (1) منحنى المعايرة للحمض القوي مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

يلاحظ انه كلما قلت درجة تركيز الحامض والقاعدة كلما قلت قيمة التغير المفاجئ في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ .

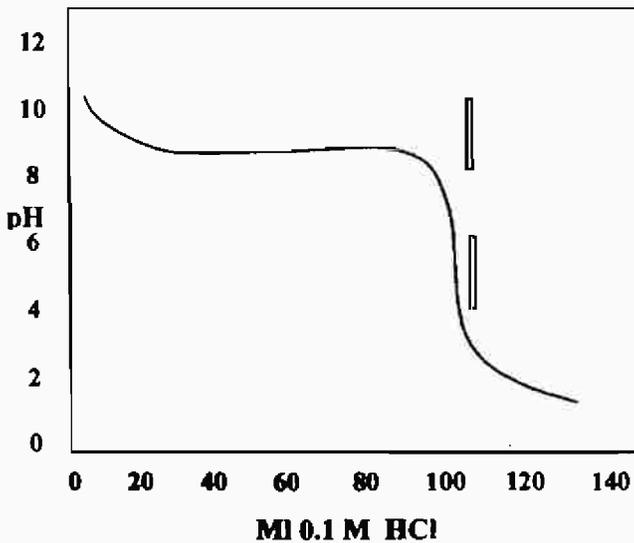
ويلاحظ من الشكل السابق أنه عندما تكون القوة العيارية للحامض والقاعدة 0.1 أو أكثر فإن مدى التغير في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بين 4 - 10 وتغطي هذه المسافة مدى الدلائل مثل الفينولفثالين أو المثيل البرتقالي وبناءً على ذلك أياً منها يمكن أن يستخدم بنجاح في هذه الحالة ، أما إذا كانت القوة العيارية 0.001 أو أقل فإن الدليل المناسب هو البروموثيمول الأزرق فقط . وعند معايرة قاعدة بحامض قوي نحصل على منحنيات تعد الصورة المنعكسة في مرآة المنحنيات السابقة .

وبوضع قيم الـ pH على المحور الصادي وعدد الملترات من القاعدة على المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لحامض ضعيف وهو حامض الخليك بوساطة قاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم كما في الشكل (2) ويتضح منه أن كلاً من الفينولفثالين والبروموثيمول الأزرق يصلح لهذا التمحيص . أما المثيل البرتقالي فلا يصلح .



شكل (2) منحنى المعايرة لحمض ضعيف مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

وبوضع قيم الـ pH علي المحور الصادي وعدد ملترات الحامض علي المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لقاعدة ضعيفة وهي هيدروكسيد الصوديوم بوساطة حامض قوي وهو هيدروكلوريك كما في الشكل (3) .



الشكل (3) منحنى معايرة 100 ملتر من 0.1 M NH₃ مع 0.1 M HCl

• أمثلة محلولة •

مثال (1)

احسب الـ pH والـ pOH وتركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول فيه التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3}

الحل :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}}$$

$$= 2 \times 10^{-12}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول = 2×10^{-12}

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 5 \times 10^{-3} \\ &= 2.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 2 \times 10^{-12} \\ &= 11.7 \end{aligned}$$

مثال (2)

احسب الـ pOH ثم احسب تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل لمحلول الـ pH له يساوي 4.4 .

الحل :

$$\therefore \text{pH} - 14 = \text{pOH}$$

$$14 - 4.4 = 9.6$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$4.4 = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 3.98 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولإيجاد تركيز $[OH^-]$

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$9.6 = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$4 \times 10^{-9} = \text{أي أن تركيز الهيدروكسيل}$$

مثال (3)

احسب الـ pH والـ pOH لكل حالة مما يأتي :-

أ- محلول حامض الهيدروكلوريك 0.01 مولاري

ب- محلول حامض الخليك مولاري ودرجة ثانية = 0.135

ج- محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه مولاري 0.01

د- محلول هيدروكسيد الألومونيوم تركيزه 0.01 مولاري وثانية بنسبة 0.115

الحل :

الحالة (أ)

حامض الهيدروكلوريك هو كامل الانحلال فيتأين في محلوله كلياً ويعطي 0.01

جرام - أيون .

$$[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2$$

$$\text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

الحالة (ب)

حامض الخليك حامض ضعيف التآين ، وبما أن محلول الحامض يتآين بنسبة

. 0.135

$$[\text{H}^+] = \frac{135}{100} \times 0.01$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = - \log 1.35 \times 10^{-3}$$

$$= 2.87$$

$$\text{pOH} = 14 - 2.87 = 11.14$$

الحالة (ج)

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتآين في محلولها تآيناً كاملاً

وتعطي 0.01 جرام - أيون الهيدروكسيل .

$$[\text{OH}^-] = 0.01$$

$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-]$$

$$= - \log 0.01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{POH}$$

$$= 14 - 2 = 12$$

الحالة (د)

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف هي درجة الانحلال :

$$[\text{OH}^-] = \frac{125}{1000} \times 0.01$$

$$= 1.25 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$= -\log 1.25 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

$$\text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

مثال (4)

احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول 0.1 عياري من حامض الخليك في درجة 25° م إذا علمت أن ثابت تأين الحامض يساوي 1.85×10^{-5} وإذا علمت أن

$$1.35 = 1085$$

الحل :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وبما أن تركيز الهيدروجين = تركيز أيون الخلات ، وتركيز حامض الخليك غير المتفكك يساوي 0.1 عياري تقريباً .

$$\therefore \frac{[H^+]}{1} = 1.85 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1.85 \times 10^{-6}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ جم أيون / جم} = \text{تركيز أيون الهيدروجين}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

مثال (5)

إذا علمت أن pH لمحلول حمضي هي 4.5 احسب $[H^+]$ لمحلول هذا

الحمض .

الحل :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.5}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

مثال (6)

كيف نحول التركيز بالمول / لتر إلى التركيز بالعيارية (ع) للأحماض أو

القلويات .

الحل :

يمكن ذلك باستخدام القانون :

التركيز بالعيارية (ع) = عدد التكافؤ (F) × التركيز بالمول / لتر (C)

وعدد التكافؤ يمثل قاعدية الحمض وهي عدد ذرات الهيدروجين (أو الهيدروكسيد)

البديلة في جزيئي الحمض (القاعدة) .

مثال (7)

احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك العياري (1 ع) .

الحل :

بما أن حمض HCl حمض قوي أحادي القاعدية فإن (1 ع) منه = 1 مولاري ولما كان تفككه له 100 % فإن $[H^+] = 1$ مولاري كذلك فإن .

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1 = 0$$

مثال (8)

احسب pH محلول حمض الكبريتيك الذي تركيزه 0.005 مول / لتر ؟

الحل :

حمض الكبريت حمض الكبريت حمض قوي وهو ثنائي القاعدة .

ولما كانت مولاريته 5×10^{-3} مول / لتر فإن $0.01 = 0.005 \times 2$ ع

$$[H^+] = \alpha \times \text{ع}$$

$$[H^+] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-2}$$

$$pH = 2$$

مثال (9)

احسب pH محلول هيدروكسيد الباريوم الذي تركيزه 0.005 مول / لتر .

الحل :

هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ قلوي قوي يتفكك تماماً أي

$$\alpha = 100 \% = 1$$

F هيدروكسيد الباريوم = 2 (عدد مجموعات الهيدروكسيد)

$$N = F \times C$$

$$= 2 \times 0.005 = 0.01$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \times N$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ mole / L}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \times 10^{-2} = 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ mole / L}$$

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+] = - \log 10^{-12} = 12$$

مثال (10)

أنيب 5.8 جرام من هيدروكسيد المغنسيوم في الماء وأكمل حجم المحلول إلى 10 لترات فإذا علمت أن درجة تفكك القاعدة هي 38 % فاحسب pH المحلول ؟
الحل :

الوزن الجزيئي لهيدروكسيد المغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 16 \times 2 + 1 \times 2 + 24 = 58$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{5.8 \text{ جرام}}{58 \text{ جرام}} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{التركيز بالمول / لتر} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{0.1}{10} = 0.01 \text{ مول / لتر}$$

$$N = \epsilon = F \times C = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ N}$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \times N$$

$$= \frac{38}{100} \times 0.02$$

$$= 7.6 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{7.6 \times 10^{-3}} = 1.31 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log 1.31 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 11.88$$

مثال (11)

إذا علمت أن $\text{pH} = 11.2$ لمحلول قلوي احسب تركيز الهيدروكسيل لهذا المحلول ؟
الحل :

$$\text{pH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{POH} = 14 - 11.2 = 2.8$$

$$\text{POH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{POH}} = 10^{-2.8} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ M / L}$$

مثال (12)

احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم الذي تركيزه 0.01 مول / لتر وثابت تأينه $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل :

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-2}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = 4.24 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4.24 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.35 \times 10^{-11} \text{ m/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2.35 \times 10^{-11} = 10.6$$

مثال (13)

احسب قيمة ثابت الإماهة K_b والـ pH لمحلول فينولات الصوديوم $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa})$ تركيزه 1×10^{-3} مول / لتر . علماً بأن K_a لحمض الفينوليك = 1×10^{-10}

الحل :

من خلال تطبيق القانون التالي لحساب pH , K_b

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-10}} = 10^{-4}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 10^{-10} + \frac{1}{2} \log 10^{-3}$$

$$= 7 + 5 - 1.5 = 10.5$$

مثال (14)

احسب قيمة ثابت الإمساة والأس الهيدروجيني pH لمحلول من بروميد الأمونيوم NH_4Br تركيزه 0.5 M/L علماً بأن K_b للأمونيا 1.8×10^{-5} .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5.55 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5} + \frac{1}{2} \log 0.5$$

$$= 7 + [(\frac{1}{2} (- 4.74))] - [(\frac{1}{2} (- 0.3))]$$

$$= 7 - 2.37 + 0.15 = 4.78$$

مثال (15)

احسب قيمة ثابت الإمساة والأس الهيدروجيني pH لمحلول مخفف من خلات الأنيلينيوم ، علماً بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ لحمض الخليك و $K_b = 4 \times 10^{-10}$ للأنيلين .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b \times K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-10}}$$

$$K_h = 1.39$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \text{pK}_a$$

$$= 7 + \frac{1}{2} \log 4 \times 10^{-10} - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= 7 - 4.7 + 2.37$$

$$\text{pH} = 4.67$$

" أسئلة "

1- أ- ما pH المحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروجين 2.8×10^{-3} مولاري ؟ وهل المحلول حامضي أو قاعدي .

ب- ما تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي يكون له pOH فيه 4.17 ؟ هل المحلول حامضي أو قاعدي ؟

2- احسب الـ pH والـ pOH لكل من الحالات الآتية :

- أ- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ب- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ج- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.5 جرام - أيون / لتر .
- د- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 0.005 جرام - أيون / لتر .

3- احسب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل في كل من المحاليل الآتية :

- أ- محلول حامضي له pH = 3.6
- ب- محلول قاعدي له pH = 8.9
- ج- محلول حامضي له pOH = 11.4
- د- محلول قاعدي له pOH = 2.8

4- احسب الـ pH والـ pOH لكل من محاليل الحوامض الآتية :

- أ- حامض الهيدروكلوريك 0.1 عياري .
- ب- حامض النتريك 0.01 عياري .
- ج- حامض الكبريتيك 0.1 عياري .

5- احسب الـ pH والـ pOH لكل من المحاليل القاعدية الآتية :

- أ- هيدروكسيد الصوديوم 0.0001 عياري .

ب- هيدروكسيد البوتاسيوم 0.005 مولاري .

ج- هيدروكسيد الصوديوم 0.00001 مولاري .

6- احسب الـ pH لمحلول 0.01 مولاري من حامض الخليك ، علماً بأن ثابت تأين الحامض في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

7- ما الـ pOH والـ pH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم عيارية 0.1 ، علماً بأن ثابت تفكك هذه القاعدة في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

8- إذا كان الـ pH لمحلول حامض الفورميك يساوي 2.85 فاحسب تركيز حامض الفورميك بدلالة تركيز الحامض غير المتأين .

9- محلول لحامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.015 مولاري أخذ منه 50 مل وزيد عليها 500 مل ماء مقطر . ما التغير الذي طرأ علي قيمة الـ pH لمحلول ؟

10- محلول من هيدروكسيد الصوديوم حضر بإذابة 0.4 جم في 10 ألتار احسب الـ pH لهذا المحلول وبين التغير في الـ pH إذا أخذ 100 مل من هذا المحلول وخفف إلي 250 مل بالماء المقطر .

11- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.0001 مولاري أضيف إلي لتر من هذا المحلول 500 مللتر من محلول 0.01 جزيئي من HCl ، هل سيصبح المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ؟

12- احسب عيارية كل مما يأتي :

أ- 37 % باللون حمض الهيدروكلوريك ، كثافته النسبية 1.18 .

ب- 70 % HCl O₄ كثافته النسبية 1.67 .

ج- 96 H_2SO_4 كثافته النسبية 1.84 .

13- احسب حجم الحمض اللازم لتحضير 500 مل 0.1 عياري من الأحماض السابقة؟

14- احسب pH محلول حمض ضعيف HA تركيزه 5×10^{-5} مولر وثابت تأينه 1×10^{-10} ؟

15- احسب تركيز أيون الهيدروجين ورقم الـ pH لمحلول من حمض الفورميك HCOOH تركيزه 4×10^{-2} مولر إذا كان ثابت تأين الحمض 1.7×10^{-4} .

16- احسب $[H^+]$, $[OH^-]$, pH , pOH للمحاليل التالية :

أ- 0.00130 مولر HCl .

ب- 3.2×10^{-4} مولر $Ba(OH)_2$.

ج- 5.05 مولر H_2SO_4 .

17- احسب ثابت التآين لحمض ضعيف HA قيس pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.2 مولر فكان 4.87 .

18- احسب ثابت التآين لقاعدة ضعيفة أحادية الحامضية قيس الـ pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.15 مولر فكانت نتيجته 10.53 .

19- احسب pH محلول سيانيد الصوديوم NaCN تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت تأين حمض الهيدروسيانيك 2.1×10^{-9} .

20- احسب pH محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.71 مولر إذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم 1.86×10^{-5}

21- قيس pH محلول 0.05 مولر من خلات الصوديوم فوجد أنه 8.70 احسب ثابت تأين حمض الخل ؟

22- احسب pH وتركيز أيونات الهيدروكسيل في محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت التأين الأول لحمض الكربونيك 4.6×10^{-7} وثابت التأين الثاني 4.4×10^{-11} .

23- عينة من كربونات الصوديوم درجة نقاوتها 99.5 % تزن 0.1314 جرام ، لزم معايرتها 23.21 مل من حمض HCl في وجود دليل المثل البرتقالي ، احسب عيارية حمض HCl .

24- محلول حمض HCl 0.1 عياري له $\text{pH} = 1$ بينما محلول حمض الخليك 0.1 عياري يكون $\text{pH} = 2.88$ ، ما هو حجم هيدروكسيد الصوديوم 0.1225 عياري اللازمة لمعايرة 50 مل من كلا الحمضين .

25- عينة من حمض الأكساليك النقي ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) تزن 0.195 جرام يلزم لمعادلتها 25.42 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم . احسب عيارية هيدروكسيد البوتاسيوم . وإذا كان لدينا عينة من حمض الأكساليك غير نقية تزن 0.2915 جرام لزم لمعادلتها 21.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم احسب النسبة المئوية لحمض الأكساليك في العينة .

26- عينة غير نقية من كربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم تزن 0.29 جرام عيرت هذه العينة باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.1141 عياري فلزم لإتمام

المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي فكانت كمية الحمض المستخدمة هي
46.34 مل احسب النسبة المئوية لكل من كربونات الصوديوم وبيكربونات
الصوديوم في العينة .

27- إذا كان لديك 50 مل من محلول يحتوي علي حمض الكبريتيك وحمض
الفسفوريك عويز باستخدام هيدروكسيد الصوديوم . 0.1 عياري فلزم لإتمام
المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي 26.15 مل أما في وجود دليل الفينول
فتالين فلزم 36.03 مل احسب عدد الجرامات من كل حمض في هذا المحلول ؟

28- عينة غير نقية تحتوي علي هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم 0.69
جرام أنيبت في الماء النقي ثم عويرت باستخدام حمض الـ HCl 0.2395
عياري فلزم لإنهاء التفاعل في وجود دليل الفينول فتالين 33.51 ثم أضيفت علي
دورق المعايرة دليل المثيل البرتقالي وأكملت المعايرة بواسطة الحمض فلزم لإنهاء
المعايرة 7.25 مل . احسب النسبة المئوية لكل من هيدروكسيد الصوديوم
وكربونات الصوديوم في هذه العينة .

29- احسب وارسم منحنى معايرة 0.1 عياري حمض الفورميك بمحلول 0.1 عياري
من هيدروكسيد البوتاسيوم . أذكر أسماء الدلائل الملائمة لهذه المعايرة . هل يمكن
استعمال أزرق البروموفينول مدهاء ($\text{PH} = 3 - 4.6$) أو الأحمر المتعائلة مدهاء
($\text{PH} = 6.8 - 8$)

30- إذا علم أن ثوابت التفكك لحمض ثلاثي القاعدية H_3a هو :

$$K_1 = 1 \times 10^{-2}, K_2 = 1 \times 10^{-6}, K_3 = 1 \times 10^{-12}$$

احسب قيم pH عند نقطة التعادل الأولي والثانية عند معايرة الحمض لقاعدة قوية
وأذكر أسماء الدلائل التي يمكن استخدامها لتحديد نقطة التعادل الأولي والثانية وهل
يمكن معادلة الحمض حتى يتكون الملح المتعادل . ما هي pH عند نقطة التعادل
الثانية إذا كان تركيز الملح الناتج 0.1 جزيئي .

31- خفف 150 مل من محلول 0.1 عياري هيدروكسيد الأمونيا إلى 200 مل ثم عویر باستعمال 0.1 عياري من HCl فما هي pH المحلول عند بداية المعايرة . وعند نقطة التكافؤ؟ وما هو الدليل المناسب الذي يجب استخدامه؟

32- احسب التغير في الـ pH لكل حالة من الحالات التالية :

أ- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.1 عياري

ب- إضافة 20 مل HCl إلى 15 مل NaOH 0.1 عياري

ج- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.05 عياري

33- احسب الـ pH لمحلول 50 مل من حمض HCl 0.05 عياري ثم بين كيف يتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 10 مل ، 50 مل ، 60 مل .

34- ما هو pH محلول 20 مل من هيدروكسيد الأمونيوم 0.15 عياري ثم بين كيف تتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من حمض الـ HCl 0.15 عياري .
5 مل ، 20 مل ، 25 مل إذا علمت أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

35- ما هو الـ pH محلول 25 مل حمض الخليك 0.05 عياري وبين كيف يتغير المحلول عند إضافة الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 5 مل ، 25 مل ، 30 مل ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

36- أخذ 50 مل من حمض الخليك 0.2 عياري ثم أضيفت إليه 50 مل ماء فقط . ما هو pH المحلول الناتج ثم احسب التغير في pH إذا ما أضيفت 99 مل ، 100 مل ، 101 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري علماً بأن ثابت تأين حمض الخليك = 1.8×10^{-5}