

المعايرة الحمضية القاعدية

I المعايرة حمض-قاعدة:

(1) مبدأ المعايرة حمض-قاعدة:

الغاية من المعايرة الحمضية القاعدية، تعيين تركيز محلول حمضي (أو قاعدي) ويتم ذلك بالإعتماد على التفاعل بين محلول حمضي ومحلول قاعدي.

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :-كليا وسريعا ووحيدا (أي يختفي خلاله المتفاعل المحد بسرعة مع عدم وجود تفاعلات مشوشة).

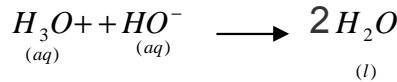
(2) معايرة حمض في محلول مائي:

(أ) معايرة حمض HA يتفاعل كليا مع الماء:

نعتبر حمضا HA ينتمي للمزدوجة HA / A⁻ ويتفاعل كليا مع الماء حسب المعادلة:



لمعايرة هذا الحمض نستعمل محلول مائيا لهيدروكسيد الصوديوم (Na⁺ + HO⁻) ، الايونات Na⁺ غير نشيطة . وبذلك يكون التفاعل الحاصل خلال المعايرة هو كما يلي:



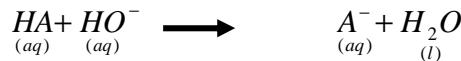
وثابتة هذا التوازن: $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{k_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg \gg 1$ إذن التفاعل كلي.

(ب) معايرة حمض HA يتفاعل جزئيا مع الماء:

نعتبر حمضا HA ينتمي للمزدوجة HA / A⁻ ويتفاعل جزئيا مع الماء حسب المعادلة:



وفي هذه الحالة النوع الذي نعايره بالقاعدة (Na⁺ + HO⁻) هو HA وتكتب معادلة التفاعل في هذه الحالة كما يلي:



$$K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{k_e}$$

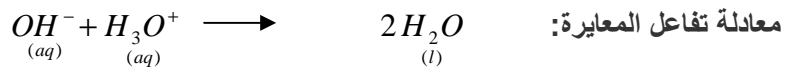
وثابتة هذا التوازن: $K = \frac{K_A}{k_e}$

وفي الغالب تكون K_A اكبر من 10⁻¹⁰ وبالتالي K أكبر من 10⁴ أي تفاعل المعايرة في هذه الحالة يكون كليا.

(3) معايرة قاعدة في محلول مائي:

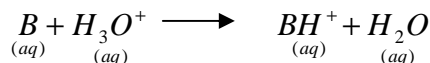
يمكن تعميم سلوك الأحماض على القواعد.

● إذا كانت القاعدة تتفاعل كليا مع الماء فإن تأينها في الماء ينتج عنه أيونات الهيدروكسيد وتتم معايرة هذه الأخيرة بواسطة الأيونات H₃O⁺ الموجودة، مثلا، في محلول مائي لحمض الكلوريدريك،



وثابتة التوازن: $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{k_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg \gg 1$ إذن التفاعل كلي.

● إذا كانت القاعدة تتفاعل جزئيا مع الماء فإن تأينها في الماء ينتج عنه وجود القاعدة بوفرة في المحلول وتتم معايرة هذه الأخيرة بواسطة الأيونات H₃O⁺ الموجودة، مثلا، في محلول مائي لحمض الكلوريدريك، ومعادلة المعايرة تكتب كما يلي:

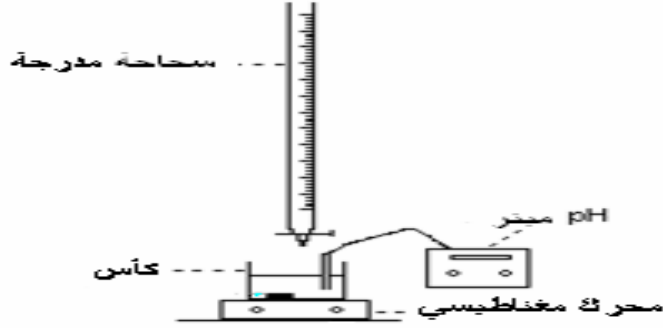


II منحنى معايرة حمض بقاعدة:

(1) تجربة: تأثير محلول مائي للصودا على محلول مائي لحمض الإيثانويك.

- يحتوي الكأس على حجم V_A = 20cm³ من حمض الإيثانويك تركيزه c_A مجهول.

- تحتوي السحاحة على محلول مائي للصودا تركيزه c_B = 0,02mol/l.



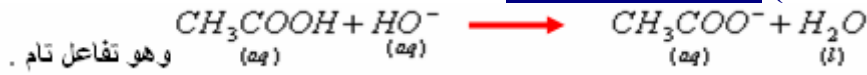
نقيس pH الخليط بعد كل إضافة ، وندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

Vb (mL)	0	4	8	10	12	14	14,5	15	15,5	16	18	20	24	26	30
pH	2,9	3,6	3,9	4,1	4,5	5	5,8	7,6	10	11	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7

(2) استثمار نتائج التجربة:

- * اكتب معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة.
- * باستعمال علاقة التكافؤ أوجد تركيز المحلول المعايير.
- * بين أن تفاعل المعايرة كلي.
- * مثل المنحنى $pH = f(V_B)$ بالسلم : $1cm \rightarrow 1$ بالنسبة لمحور pH و : $1cm \rightarrow 2ml$ بالنسبة لمحور الحجم.
- * أعط تعليلا للمنحنى المحصل عليه .

(1-2) معادلة تفاعل المعايرة:



(2-2) علاقة التكافؤ:

نحصل على التكافؤ عندما تكون كمية مادة جزيئات حمض الإيثانويك الموجودة في الحجم v_a من المحلول المعايير مساوية لكمية مادة الأيونات HO^- الموجودة في الحجم v_b من الصودا (المضاف لتحقيق التكافؤ) .

$$c_a \cdot v_a = c_b \cdot v_b \quad \text{أو} \quad n_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_2(\text{HO}^-)$$

تجريبيا نحدد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب . وعند لحظة التغير المفاجئ للون المحلول نسجل الحجم المضاف $v_{BE} = 15ml$

$$c_a = \frac{c_b \cdot v_{BE}}{v_a} = \frac{0,02 \text{ mol/L} \cdot 15 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0,015 \text{ mol/L} \quad \text{ومنه}$$

(3-2) تحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة:

- للتأكد من كون تفاعل المعايرة كلي ، يكفي أن نبين بأن $\tau = 1$.
- من أجل ذلك نرسم جدول تقدم التفاعل، مثلا ، عند صب حجم $V_B = 10ml$ من محلول الصودا .
- فمن خلال الجدول لدينا : $pH = 4,1$ عند صب هذا الحجم.

HCOOH (aq)	+ HO ⁻ (aq)	→	HCOO ⁻ (aq)	+ H ₂ O (aq)	معادلة التفاعل	
Ca.Va = 0,30	Cb.Vb = 0,20		0	excès	0	التقدم الحالة البدئية (mmol)
0,30 - x _{final}	0,20 - x _{final}		x _{final}	excès	x _f	التقدم الحالة النهائية (mmol)

$$n_o(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_a \cdot v_a = 0,015 \times 0,02 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,3 \text{ m.mol}$$

$$n_o(\text{HO}^-) = c_b \cdot v_b = 0,02 \times 0,01 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,2 \text{ m.mol}$$

$$x_{\max} = 0,2 \text{ m.mol} \quad \Leftarrow \quad \text{المتفاعل المحد إذن هو : HO}^-$$

$$[H_3O^+]_f = 10^{-4,1} \text{ mol/l} \quad \text{إذن} \quad pH = 4,1 \quad \text{توافق عليها المحصل عليها توافق} \quad pH = 4,1$$

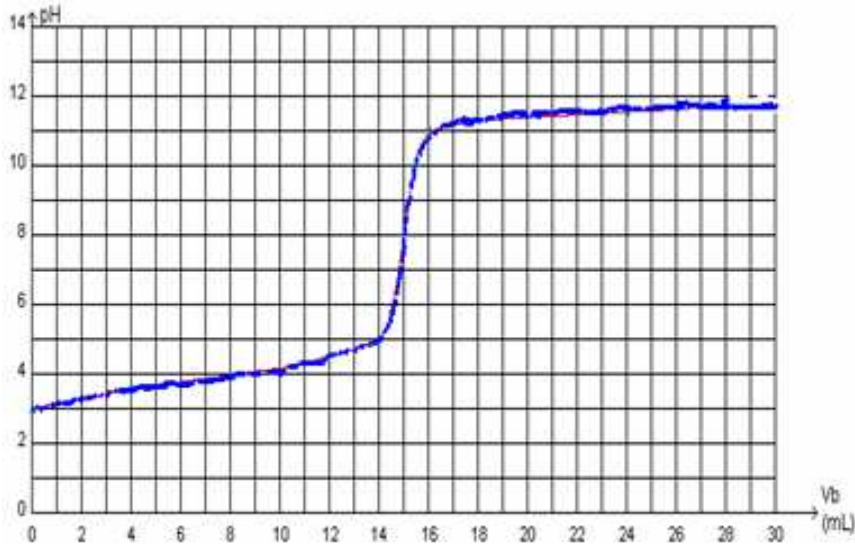
$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,1}} = 10^{4,1-14} = 10^{-9,9} \text{ mol/l} \quad \Leftarrow \quad [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$$

$$n_f(\text{HO}^-) = [HO^-] \times V_s = 10^{-9,9} (10 + 20) \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-11,9} \text{ mol} = 3 \cdot 10^{-8,9} \text{ m.mol} \quad \text{ومنه}$$

$$x_f = 0,2 \text{ m.mol} \quad \Leftarrow \quad 0,2 - x_f = n_f(\text{HO}^-) = 3 \cdot 10^{-8,9} \quad \text{من خلال جدول التقدم :}$$

نسبة التقدم النهائي: $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$ \Leftarrow تفاعل المعايرة كلي. (وهو ما يمكن أن نؤكد بعد كل إضافة للصودا).

(4-2) تمثيل منحنى تغيرات pH الخليط بدلالة V_B .



(5-2) تعليل: يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء:

- الجزء الأول: حيث $0 < V_B < 14ml$ يتغير خلاله pH قليلا ، لأن المتفاعل HO^- يختفي كليا فور صبه في المحلول ، وجزئيات الحمض الموجودة بوفرة هي التي تفرض pH حمضي على المحلول .
- الجزء الثاني: حيث $14ml < V_B < 16ml$ نلاحظ خلاله تغيرا مفاجئا ل: pH . وهذا الجزء يشتمل على نقطة التكافؤ.
- الجزء الثالث : حيث $V_B > 16ml$ خلاله يتغير ال: pH قليلا ويتناهي إلى قيمة حدية لأنه تم صب HO^- بوفرة .

(6-2) تحديد نقطة التكافؤ:

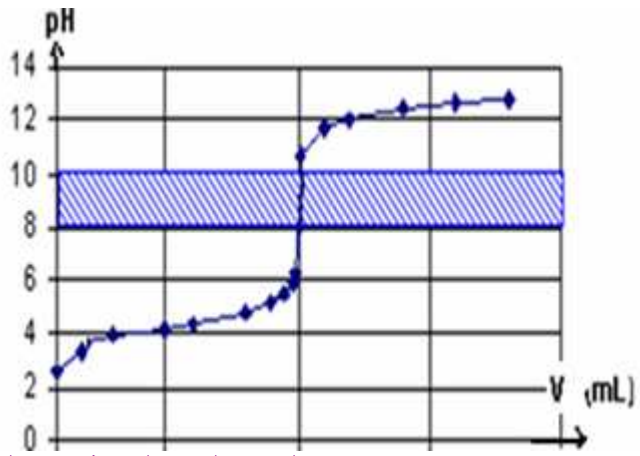
لتحديد نقطة التكافؤ تجريبا نستعمل الطريقة التالية:

نستعمل كاشفا ملونا مناسباً، فنتمكن من تحديد نقطة التكافؤ ثم نسجل الحجم v_{BE} للصودا المضاف عند التكافؤ.

والكاشف الملون لمناسب هو الذى تضم منطقة انعطافه قيمة pH المحلول عند التكافؤ.

انظر الجدول ص 92 من الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء

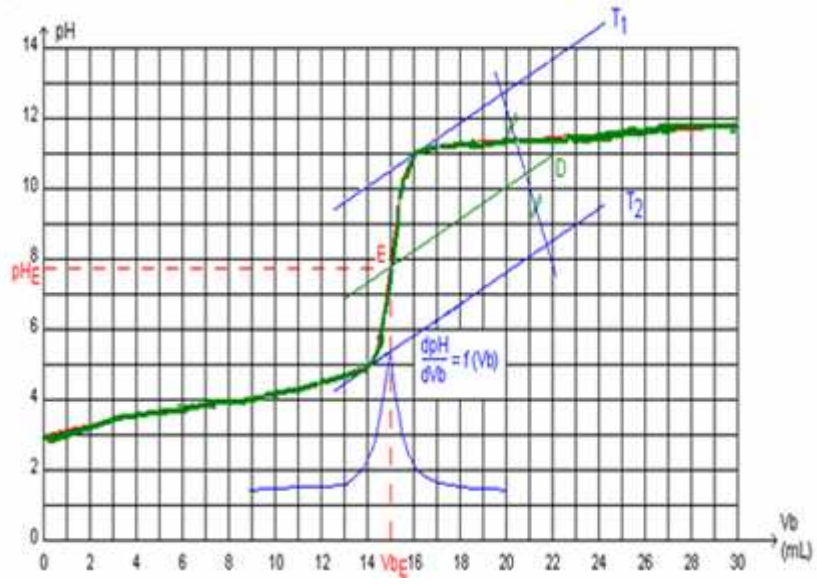
في هذه المعايرة الكاشف المناسب هو أحمر الكريزول
منطقة انعطافه 7,2 ---- 8,8



لتحديد الحجم المضاف عند التكافؤ مبيانيا نستعمل إحدى الطرق التالية:

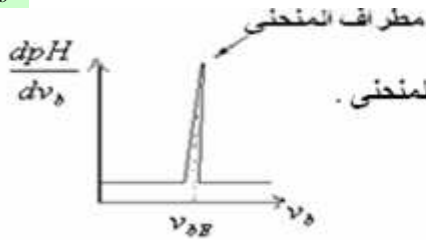
* طريقة المماسين (انظر الشكل أسفله).

مبياتيا :
 $pH_E = 7,8$
 $v_{\delta E} = 15ml$



* طريقة المنحنى المشتق: وهذه الطريقة تتطلب استعمال جهاز كومبيوتر ، وتمكن من تحديد نقطة التكافؤ بدقة جد كبيرة.

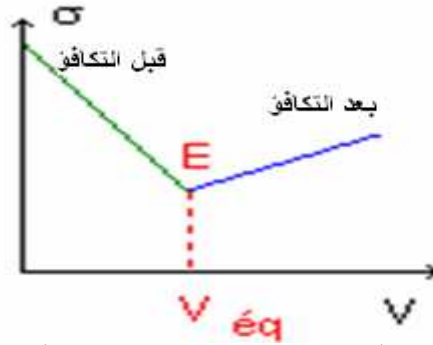
المعامل الموجه لمستقيم مماس للمنحنى $pH = f(v_b)$ هو $k = \frac{\Delta pH}{\Delta v_b}$. ويكتب بالنسبة لتغير جد صغير: $k = \frac{dpH}{dv_b}$



عند رسم لمنحنى $\frac{dpH}{dv_b}$ بدلالة $v_b \leftarrow v_{\delta E}$ يوافق مطراف هذا المنحنى .

* طريقة قياس الموصلية:

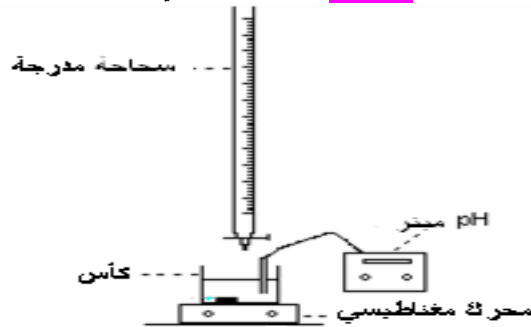
لنتبع المعايرة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان الذي يمثل تغيرات موصلية المحلول بدلالة حجم المحلول المضاف $\sigma = f(v)$



نقطة التكافؤ توافق تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحنى.

III منحنى معايرة قاعدة بحمض:

1) تجربة: تأثير محلول مائي لحمض الكلوريدريك على محلول الامونياك .



- يحتوي الكأس على حجم $V_B = 20cm^3$ من محلول الأمونياك تركيزه c_B مجهول .

- تحتوي السحاحة على محلول مائي لحمض الكلوريدريك تركيزه $c_A = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

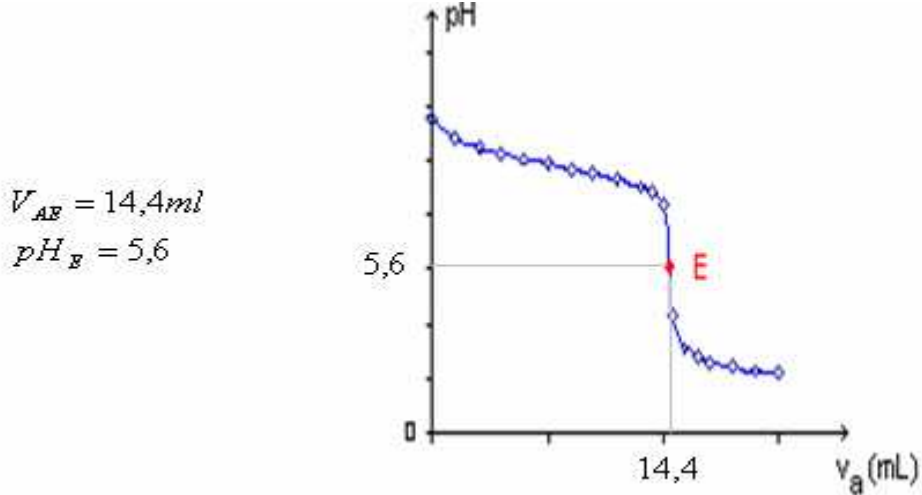
نقيس pH الخليط بعد كل إضافة ، وندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

20	18	17	16	15	14,5	14	13	11	9	7	5	3	2	1	0	$v_A \text{ (ml)}$
2,7	2,8	3	3,2	3,6	4,4	7,3	8,2	8,7	9	9,2	9,5	9,8	10	10,3	10,6	pH

(2) استثمار نتائج التجربة:

- 1) ارسم المنحنى الذي يمثل تغيرات pH الخليط بدلالة الحجم v_A المضاف. (استعمل السلم السابق)
- 2) باستعمال طريقة المماسين حدد مبيانيا احداثتي نقطة التكافؤ. ثم بتطبيق علاقة التكافؤ أوجد التركيز c_B لمحلول الأمونياك.
- 3) اكتب معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة.
- 4) اعط تعليلا للمنحنى المحصل عليه.

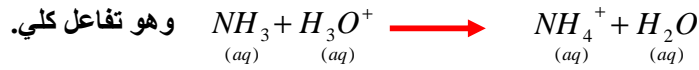
(1) رسم المنحنى: بالسلم : $1 \text{ cm} \rightarrow 1 \text{ unité.de.pH}$ و : $1 \text{ cm} \rightarrow 2 \text{ ml}$



(2) نتائج طريقة المماسين (انظر القيم بجوار المنحنى) .

$$c_B = \frac{c_A v_{AE}}{V_B} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2} \times 14,4}{20} = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad \text{ومنه : } c_A v_{AE} = c_B v_B$$

(3) معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة:



(4) تعليلا: يتكون المنحنى من ثلاثة أجزاء:

- الجزء الأول حيث $0 < v_A < 12 \text{ ml}$ يتغير خلاله pH قليلا ، لأن المتفاعل H_3O^+ يختفي كليا فور صبه في المحلول ، وجزينات الأمونياك الموجودة بوفرة هي التي تفرض pH قاعدي على المحلول .
- الجزء الثاني حيث $12 \text{ ml} < v_A < 16 \text{ ml}$ نلاحظ خلاله تغيرا مفاجئا ل: pH .
- الجزء الثالث حيث $v_A > 16 \text{ ml}$ خلاله يتغير ال: pH قليلا ويتناهي إلى قيمة حدية لأنه تم صب H_3O^+ بوفرة.

الله ولي التوفيق.
ولا نتسونا بدعانكم الصالح.