

# 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 ووحيداً (أي يختفي خلاله المتفاعل المحد بسرعة مع عدم وجود تفاعلات مشوشة).

### (2) معايرة حمض في محلول مائي:

#### أ) معايرة حمض HA يتفاعل كلياً مع الماء:

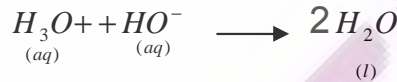
نعتبر حمضاً HA ينتمي للمزدوجة  $HA/A^-$  ويتفاعل كلياً مع الماء حسب المعادلة:



حمضي ولا قاعدي).

لمعايرة هذا الحمض نستعمل محلولاً مائياً لهيدروكسيد الصوديوم  $(Na^+ + HO^-)$  ، الأيونات  $Na^+$  غير نشيطة .

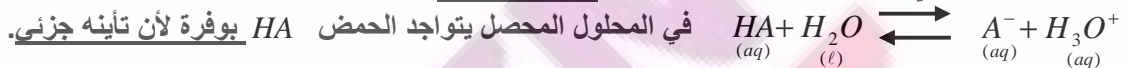
وبذلك يكون التفاعل الحاصل خلال المعايرة هو كما يلي:



وثابتة هذا التوازن:  $K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{1}{ke} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg \gg$  إذن التفاعل كلي.

#### ب) معايرة حمض HA يتفاعل جزئياً مع الماء:

نعتبر حمضاً HA ينتمي للمزدوجة  $HA/A^-$  ويتفاعل جزئياً مع الماء حسب المعادلة:



وفي هذه الحالة النوع الذي نعابره بالقاعدة  $(Na^+ + HO^-)$  هو HA وتكتب معادلة التفاعل في هذه الحالة كما يلي:



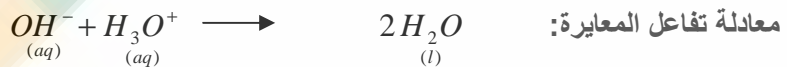
$$K = \frac{[A^-]}{[HA][HO^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][HO^-][H_3O^+]} = \frac{K_A}{ke}$$

وفي الغالب تكون  $K_A$  أكبر من  $10^{-10}$  وبالتالي  $K$  أكبر من  $10^4$  أي تفاعل المعايرة في هذه الحالة يكون كلياً.

### (3) معايرة قاعدة في محلول مائي:

يمكن تعميم سلوك الأحماض على القواعد.

● إذا كانت القاعدة تتفاعل كلياً مع الماء فإن تأينها في الماء ينتج عنه أيونات الهيدروكسيد وتتم معايرة هذه الأخيرة بواسطة الأيونات  $H_3O^+$  الموجودة، مثلاً، في محلول مائي لحمض الكلوريدريك،



وثابتة التوازن:  $K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{1}{ke} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg \gg$  إذن التفاعل كلي.

● إذا كانت القاعدة تتفاعل جزئياً مع الماء فإن تأينها في الماء ينتج عنه وجود القاعدة بوفرة في المحلول وتتم معايرة هذه الأخيرة بواسطة الأيونات  $H_3O^+$  الموجودة، مثلاً، في محلول مائي لحمض الكلوريدريك، ومعادلة المعايرة تكتب كما يلي:

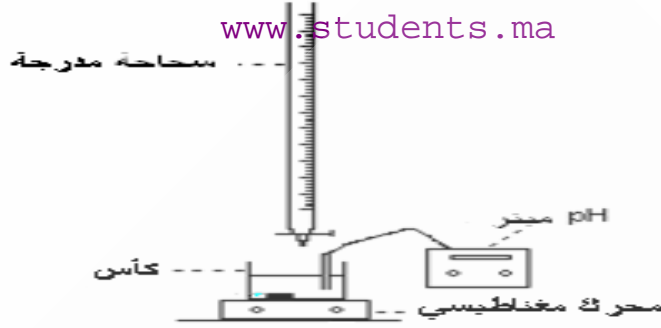


## II منحنى معايرة حمض بقاعدة:

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

- يحتوي الكأس على حجم  $V_A = 20\text{cm}^3$  من حمض الإيثانويك تركيزه  $c_A$  مجهول.

- تحتوي السحاحة على محلول مائي للصودا تركيزه  $c_B = 0,02\text{mol/l}$ .



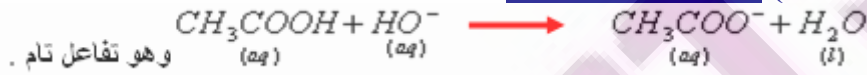
نقيس pH الخليط بعد كل إضافة ، وندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

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 :  $1cm \rightarrow 2ml$  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  $\text{HO}^-$  الموجودة في الحجم  $v_b$  من الصودا (المضاف لتحقيق التكافؤ) .

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

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 <sup>-</sup> (aq)	→	HCOO <sup>-</sup> (aq)	+ H <sub>2</sub> O (aq)	معادلة التفاعل	
Ca.Va = 0,30	Cb.Vb = 0,20		0	excès	0	التقدم الحالة البدئية (mmol)
0,30 - x <sub>final</sub>	0,20 - x <sub>final</sub>		x <sub>final</sub>	excès	x <sub>f</sub>	التقدم الحالة النهائية (mmol)

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

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

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

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

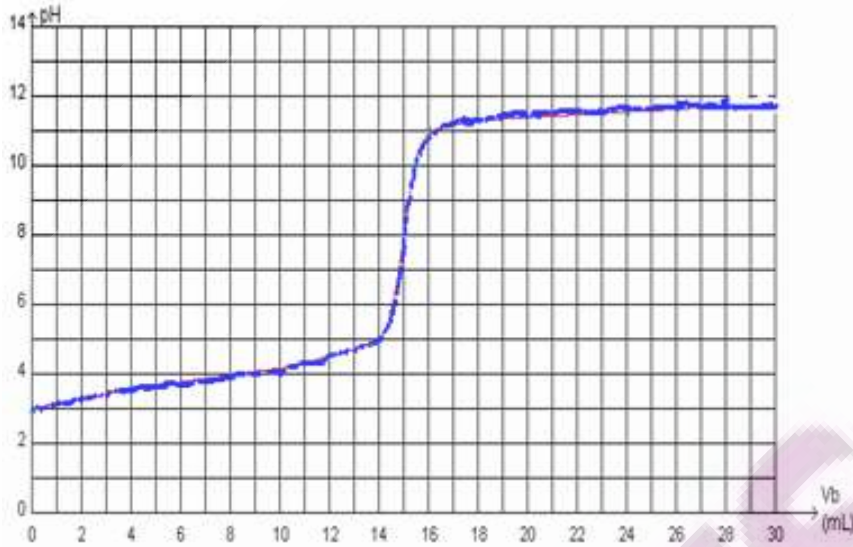
$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,1}} = 10^{4,1-14} = 10^{-9,9} \text{ mol/l} \quad \Leftarrow \quad [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14} \quad \text{ومن خلال الجداء الأيوني للماء}$$

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

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

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

## 4-2 تمثيل منحنى تغيرات pH الخليط بدلالة $V_B$ .



(5-2) **تعليق:** 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:

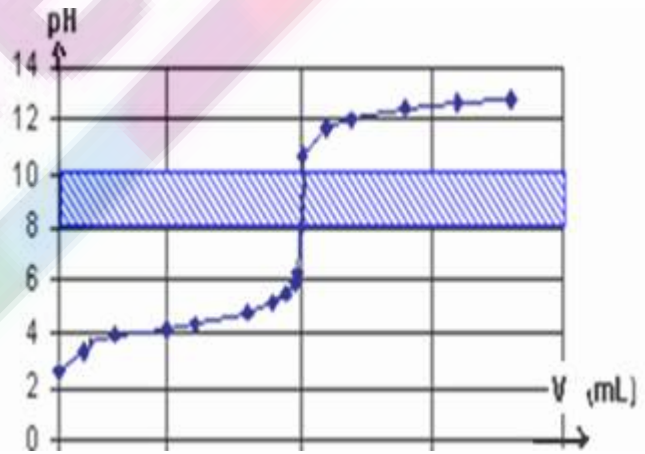
نستعمل كاشفا ملونا مناسباً، فنتمكن من تحديد نقطة التكافؤ ثم نسجل الحجم  $v_{BE}$  للصودا المضاف عند التكافؤ.

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

انظر الجدول ص 92 من الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء

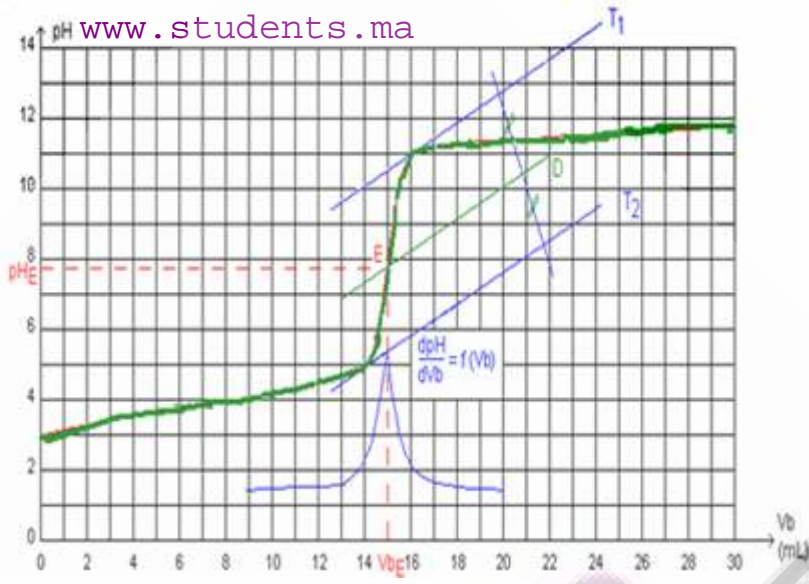
في هذه المعايرة الكاشف المناسب هو أحمر الكريزول

منطقة تعطفه 7,2 --- 8,8



لتحديد الحجم المضاف عند التكافؤ مبيانيا نستعمل إحدى الطرق التالية:

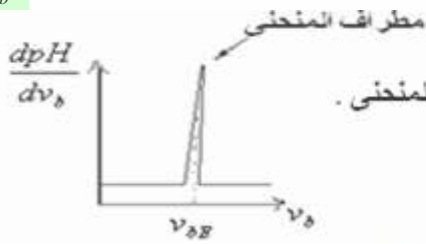
\* طريقة المماسين (انظر الشكل أسفله).



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:

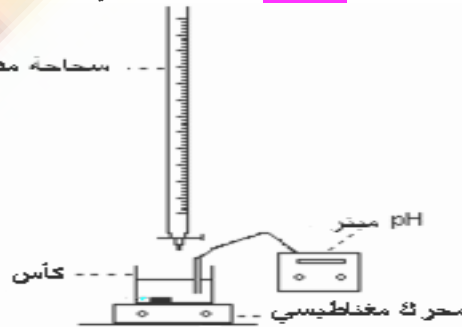
لتتبع المعايرة بقياس الموصلية ، نرسم المبيان الذي يمثل تغيرات موصلية المحلول بدلالة حجم المحلول المضاف  $\sigma = f(v)$



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 الكلويدريك تركيزه  $c_A = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

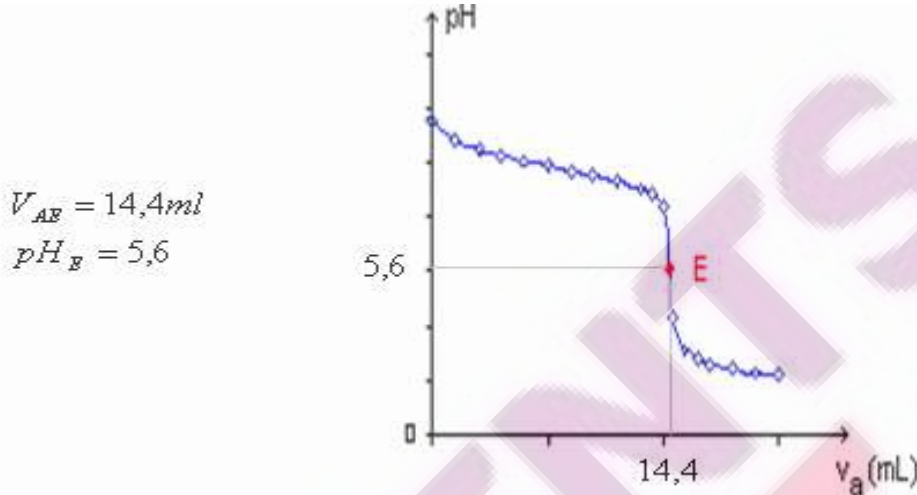
نقيس pH الخليط بعد كل إضافة ، وندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

20	18	17	16	15	14,5	14	13	11	9	7	5	3	2	1	0	$v_A (ml)$
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 :  $1 \text{ cm} \rightarrow 2 \text{ ml}$



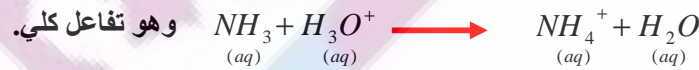
$$V_{AE} = 14,4 \text{ ml}$$

$$pH_E = 5,6$$

(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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 لـ : pH .
- الجزء الثالث حيث  $v_A > 16 \text{ ml}$  خلاله يتغير الـ : pH قليلا ويتناهي إلى قيمة حدية لأنه تم صب  $\text{H}_3\text{O}^+$  بوفرة.

الله ولي التوفيق.  
ولا ننسونا بدعائكم الصالح.