

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:

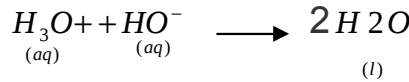
(أ) معايرة حمض HA يتفاعل كليا مع الماء:

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



حمضي ولا قاعدي).

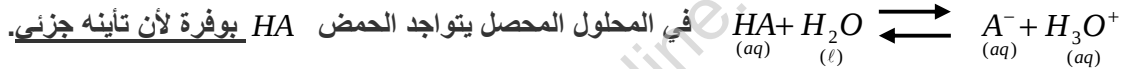
لمعايرة هذا الحمض نستعمل محلولاً مائياً لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ ، الأيونات Na^+ غير نشيطة . وبذلك يكون التفاعل الحاصل خلال المعايرة هو كما يلي:



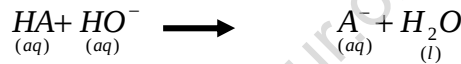
وثابتة هذا التوازن: $K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg 1$ إذن التفاعل كلي.

(ب) معايرة حمض HA يتفاعل جزئياً مع الماء:

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



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



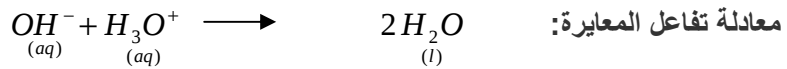
$$K = \frac{[A^-]}{[HA][HO^-]} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][HO^-][H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_e} \quad \text{وثابتة هذا التوازن:}$$

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

(3) معايرة قاعدة في محلول مائي:

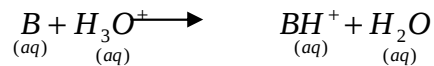
يمكن تعميم سلوك الأحماض على القواعد.

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



وثابتة التوازن: $K = \frac{1}{[H_3O^+][HO^-]} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \gg \gg \gg 1$ 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:

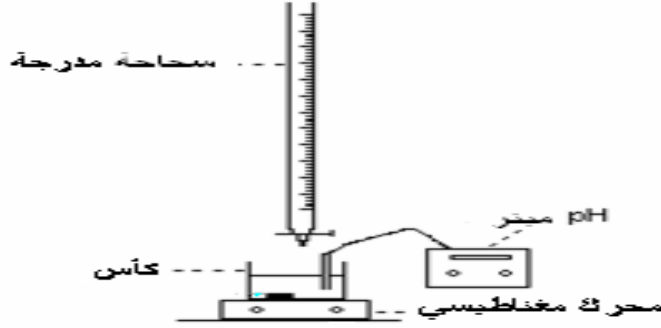


II منحنى معايرة حمض بقاعدة:

(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.

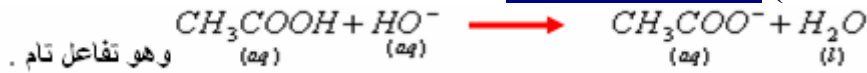
* باستعمال علاقة التكافؤ أوجد تركيز المحلول المعايير.

* بين أن تفاعل المعايرة كلي.

* مثل المنحنى $pH = f(V_B)$ بالسلم : $1cm \rightarrow 2$ 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) .

$$C_a \cdot v_a = C_b \cdot v_b \quad \text{أي} \quad n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_f(\text{HO}^-)$$

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
0,30 - x _{final}	0,20 - x _{final}		x _{final}	excès	x _f	التقدم
					الحالة البدئية (mmol)	
					الحالة النهائية (mmol)	

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

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

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

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

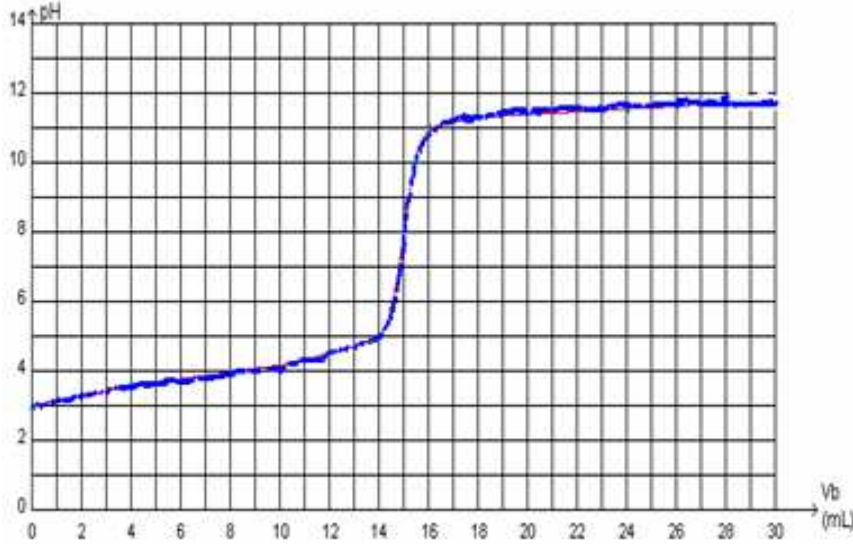
$$[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,1}} = 10^{4,1-14} = 10^{-9,9} \text{ mol} / l \quad \Leftarrow \quad [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14} \quad \text{ومن خلال الجداء الأيوني للماء}$$

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

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

نسبة التقدم النهائي : $\tau = \frac{X_f}{X_{\max}} = 1 \Leftrightarrow$ تفاعل المعايرة كلي. (وهو ما يمكن أن نؤكد به 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 $0 < V_B < 14 \text{ ml}$ يتغير خلاله pH قليلا ، لأن المتفاعل HO^- يختفي كليا فور صبه في المحلول ، وجزيئات الحمض الموجودة بوفرة هي التي تفرض pH حمضي على المحلول .
- **الجزء الثاني:** حيث $14 \text{ ml} < V_B < 16 \text{ ml}$ نلاحظ خلاله تغيرا مفاجئا لـ pH . وهذا الجزء يشتمل على نقطة التكافؤ.
- **الجزء الثالث :** حيث $V_B > 16 \text{ ml}$ خلاله يتغير الـ pH قليلا ويتناهي إلى قيمة حدية لأنه تم صب HO^- بوفرة .

(6-2) تحديد نقطة التكافؤ:

لتحديد نقطة التكافؤ تجريبيا نستعمل الطريقة التالية:

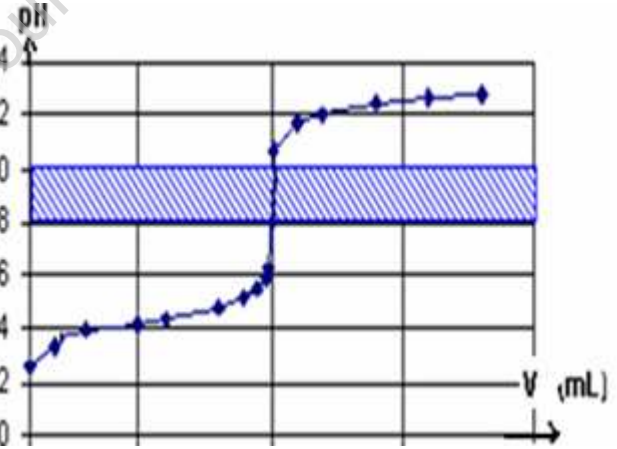
نستعمل كاشفا ملونا مناسباً، فنتمكن من تحديد نقطة التكافؤ ثم نسجل الحجم V_{BE} للصودا المضاف عند التكافؤ.

والكاشف الملون المناسب هو الذي 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

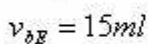
منطقة انعطافه 7,2 --- 8,8



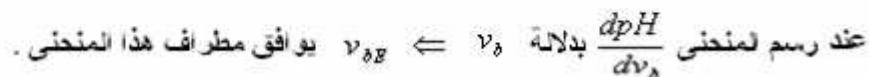
لتحديد الحجم المضاف عند التكافؤ مبيانيا نستعمل إحدى الطرق التالية:

*** طريقة المماسين** (انظر الشكل أسفله).

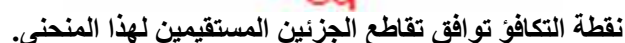
92



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



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



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



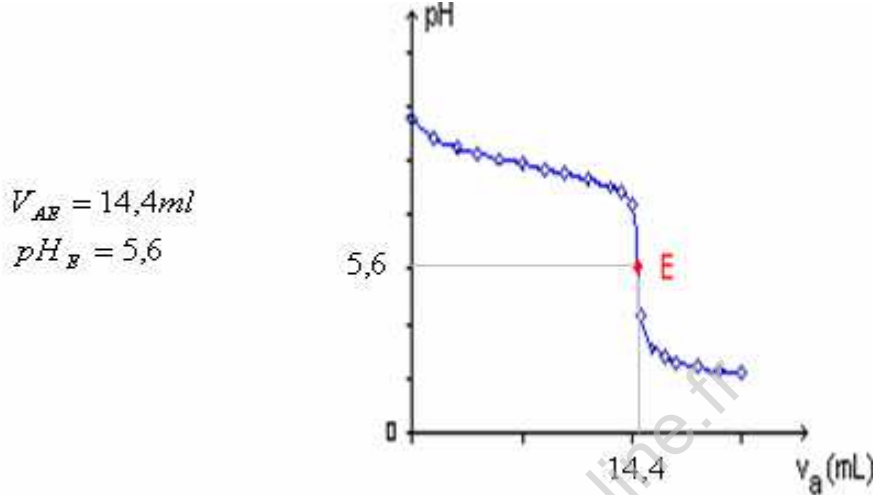
- تحتوي السحاحة على محلول مائي لحمض الكلوريدريك تركيزه $c_A = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

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	$v_A (ml)$
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:

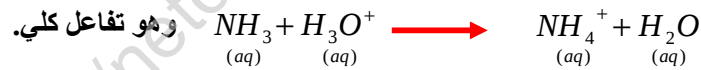
- (1) ارسم المنحنى الذي يمثل تغيرات pH الخليط بدلالة الحجم v_A المضاف. (استعمل السلم السابق)
 - (2) باستعمال طريقة المماسين حدد مبيانيا احداثتي نقطة التكافؤ. ثم بتطبيق علاقة التكافؤ أوجد التركيز c_B لمحلول الأمونياك.
 - (3) اكتب معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة.
 - (4) اعط تعليلا للمنحنى المحصل عليه.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

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

- (3) معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة:



- (4) تعلييل: 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 ، وجزيئات 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 H_3O^+ بوفرة.

SBIRO Abdelkrim Lycée Agricole Oulad-Taima Agadir Maroc

Adresse électronique : sbiabdou@yahoo.fr

MSN : sbiabdou@hotmail.fr

pour toute observation contactez mon email

الله ولي التوفيق.
ولا نتسونا بدعانكم الصالح.