ما يجب أن تعلمه حتى تقول : إنك استوعبتَ هذا الدرس

2014/02/18

1 – يجب أن تعلم أن الهدف من المعايرة حمض – أساس هو إيجاد التركيز المولي لحمض أو أساس سواء كان قويا أو ضعيفا .

2 – يجب أن تعلم أن أننا نعاير بواسطة حمض قوي أو أساس قوي .

3 – يجب أن تعلم أن ثابت توازن جملة ناتجة عن مزيج حمض مع أساس يتعلق بثابتي الحموضة للثنائيتين الخاصتين بهذا الحمض وهذا الأسـاس .

4 – يجب أن تعلم كيفية انجاز عملية المعايرة ، بما في ذلك اختيار الأدوات المخبرية اللازمة وكيفية تحضير المحاليل .

5 – يجب أن تعلم أن تفاعل المعايرة تـام وسريع .

6 – يجب أن تكون متمكنا من مناقشة مختلف أجزاء بيان المعايرة ، وتعرف كيف تحدّد نقطة التكافؤ ، وتحسب تراكيز الأفراد .

7 – يجب أن تعرف كيفية حسـاب نسبة التقدم النهائي في تفاعل معايرة .

ملخص الدرس

1 ♦ ثابت توازن تفاعل حمض – أساس

لتكن الثنائيتان المتفاعلتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 .

$A_1 + B_2 = B_1 + A_2$. ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = \dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$

2 ♦ التفاعل حمض – أساس

نعتبر التفاعل حمض – أساس تاما إذا كانت النسبة $\dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}} > 10^4$ ، أي إذا كان $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$

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

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

ثابت التوازن هو : $K = \dfrac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \dfrac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$ ، نعتبر هذا التفاعل تـاما .

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

معـادلة التفاعل هي : $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

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

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 ♦ 3 حمض قوي مع أساس ضعيف : مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع NH_3

معـادلة التفاعل هي : $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ثابت التوازن هو : $K = \dfrac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \dfrac{1}{K_A}$

2 ♦ 4 حمض ضعيف مع أساس ضعيف : مثلا HCOOH مع (CH_3COO^- , Na^+)

معـادلة التفاعل هي : $HCOOH_{(aq)} + CH_3COO^-{}_{(aq)} \rightarrow HCOO^-{}_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$

ثابت التوازن هو : $K = \dfrac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} = \dfrac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} \times \dfrac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \dfrac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$

3 ♦ المعايرة حمض – أســاس

3 ♦ 1 معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

معادلة التفاعل مختصرة : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

بيان المعايرة : الشكل – 1

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

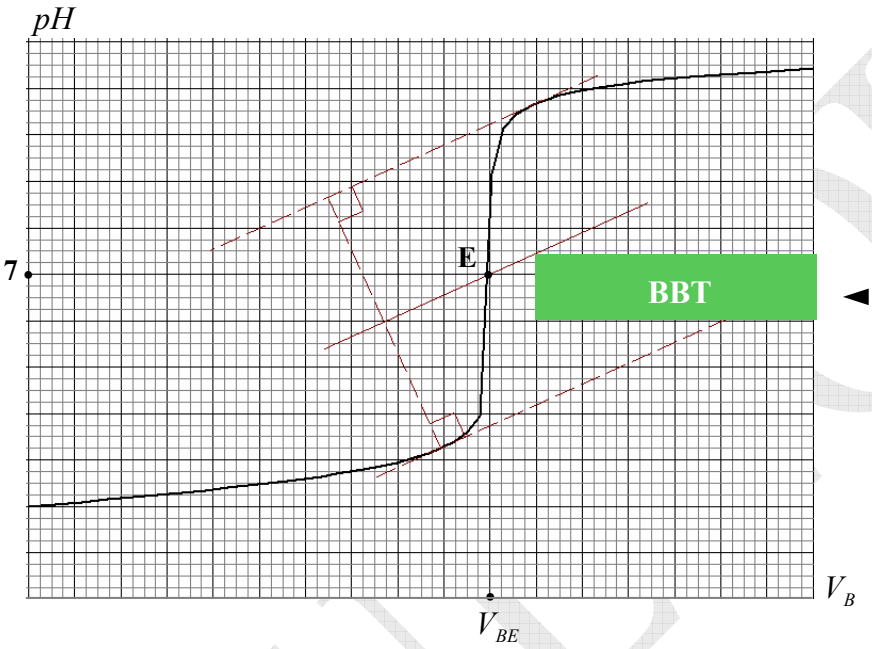
$$[Na^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

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

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol/L$$

من بين الكواشف الملوّنة المناسبة لهذه المعايرة :

أزرق البروموتيمول $[6 - 7,6]$.



◄ الشكل – 1

3 ♦ 2 معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na^+, OH^-) بواسطة (H_3O^+, Cl^-)

معادلة التفاعل مختصرة : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

بيان المعايرة : الشكل – 2

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

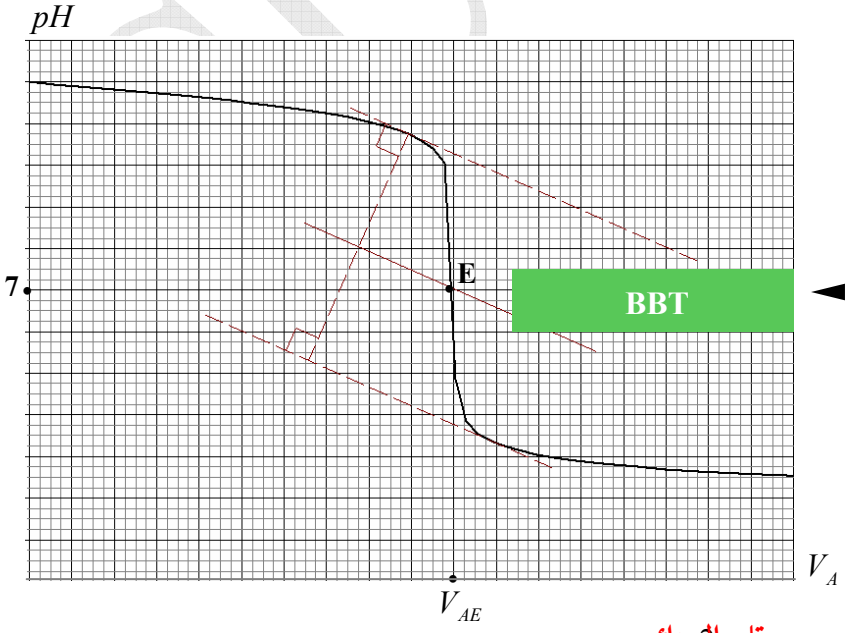
$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_{AE} + V_B}$$

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

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol/L$$

من بين الكواشف الملوّنة المناسبة لهذه المعايرة :

أزرق البروموتيمول $[6 - 7,6]$.

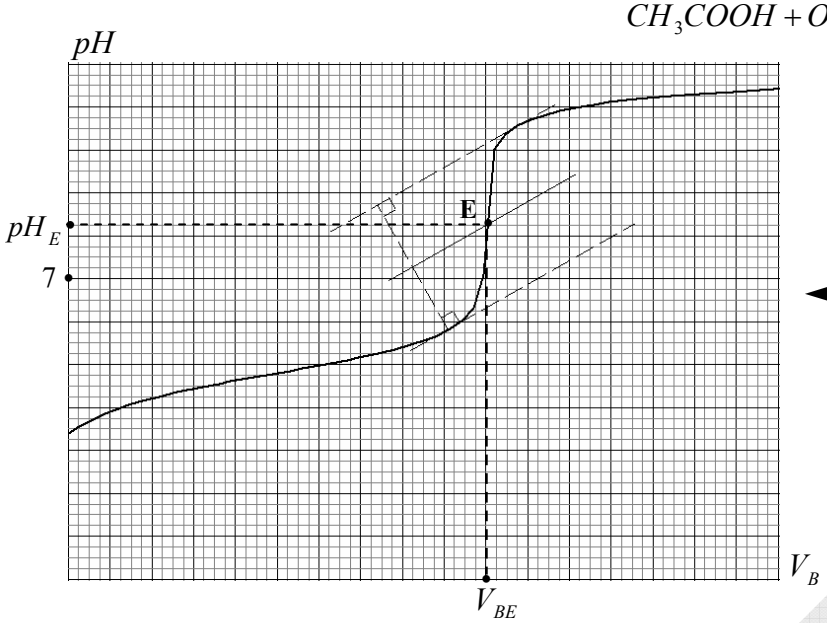


◄ الشكل – 2

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

3 ♦ 3 معـايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة CH_3COOH بواسطة $\left(Na^+, OH^-\right)$

معادلة التفاعل مختصرة : $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$



الشكل – 3 ◄

بيـان المعايرة : الشكل – 3 .

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E}$$

$$\left[OH^-\right] = 10^{pH_E - 14}$$

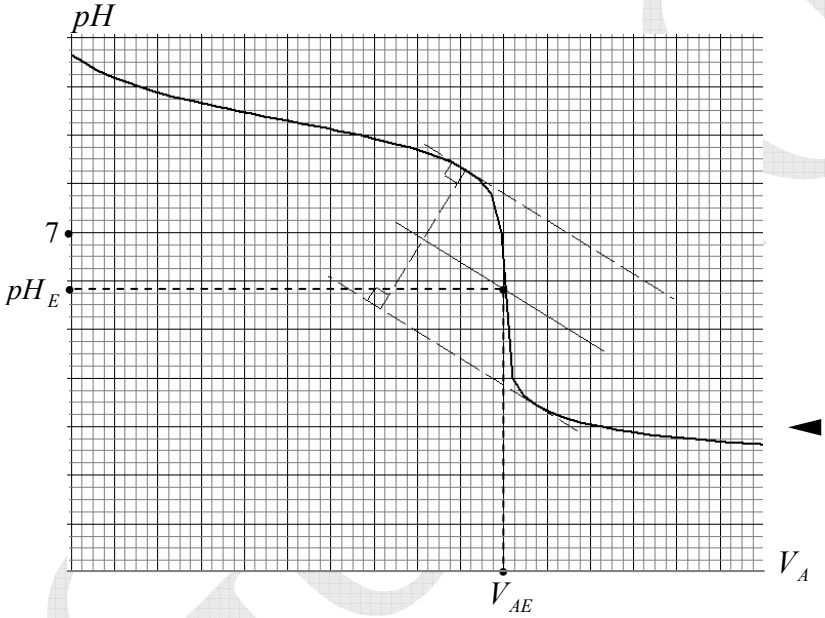
$$\left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

$$\left[CH_3COO^-\right] = \left[Na^+\right]$$

$$\left[CH_3COOH\right] = \left[OH^-\right]$$

3 ♦ 4 معـايرة أساس ضعيف بحمض قوي : مثلا معايرة NH_3 بواسطة $\left(H_3O^+, Cl^-\right)$

معادلة التفاعل مختصرة : $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$



الشكل – 4 ◄

بيـان المعايرة : الشكل – 4

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_E} \quad ، \quad \left[OH^-\right] = 10^{pH_E - 14}$$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_{AE}}{V_{AE} + V_B} \quad ، \quad \left[NH_4^+\right] = \left[Cl^-\right]$$

$$\left[NH_3\right] = \left[H_3O^+\right]$$

GO JURI

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

الدرس

1 ـ التفاعل حمض – أســاس

في تفاعل حمض – أساس تتدخّل الثنائيتان A_1/B_1 و A_2/B_2 ، ونعبّر عن التفاعل بالمعادلة التالية :

$$A_1 + B_2 = B_1 + A_2$$

حمض 1 + أساس 2 = أساس 1 + حمض 2

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

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

$$K=\frac{[A_2]_f}{[B_2]_f\times[H_3O^+]_f}\times\frac{[H_3O^+]_f\times[B_1]_f}{[A_1]_f}=\frac{K_{A1}}{K_{A2}}=10^{\,pK_{A2}-pK_{A1}}$$

مثـال : تفاعل NH_4^+ مع المـاء :

الثنائيتان المتدخّلتان هما : NH_4^+/NH_3 و H_3O^+/H_2O

المعادلة : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

حمض 2 + أساس 1 = أساس 1 + حمض 2

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

$K_{a1}=\dfrac{[H_3O^+]_f\times[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}=\dfrac{K_{a1}}{1}$ ، وهو من الشكل : $K=\dfrac{K_{A1}}{K_{A2}}$ ، حيث $K_{a2}=1$ ، الخاص بالثنائية H_3O^+/H_2O

متى نعتبر التفاعل بين الحمض والأســاس تــاما ؟

لدينا ثابت التوازن $K=\dfrac{K_{a1}}{K_{a2}}$. نعتبر حــالتين :

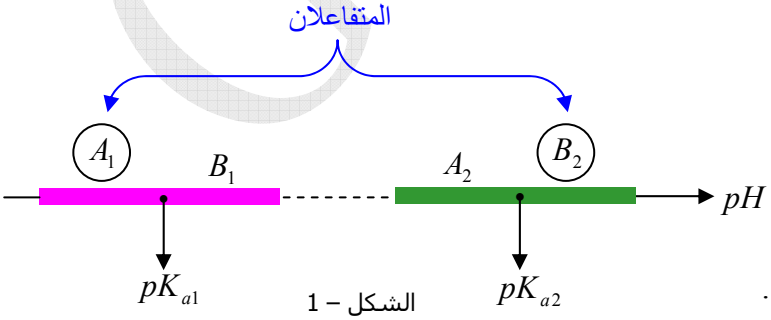
الحــالة الأولى : $K>1$ أي $K_{a1}>K_{a2}$ ، أي $pK_{a2}>pK_{a1}$.

نمثّل مجال التغلب للثنائيتين A_1/B_1 و A_2/B_2 (الشكل – 1)

- ما دام pK_{a2} كبير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أقوى .

- ما دام pK_{a1} صغير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أقوى .

إذن نحن أمام تفاعل يتمّ بين أساس أقوى وحمض أقوى ، فهذا التفاعل مؤهّل لأن يكون تــامّا .

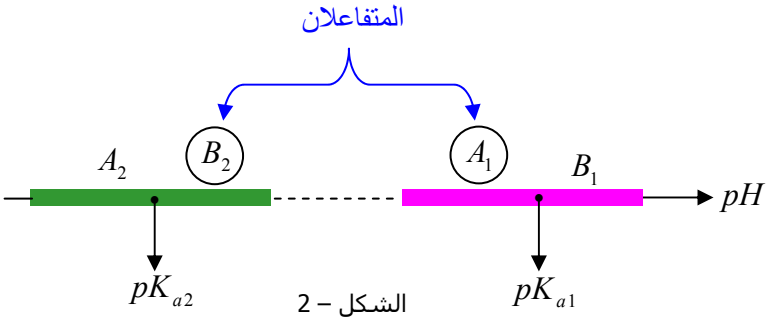


الشكل – 1

الحالة الثانية : $K<1$ أي $K_{a1}<K_{a2}$ ، أي $pK_{a1}>pK_{a2}$.

نمثّل مجال التغلب للثنائيتين A_1/B_1 و A_2/B_2 (الشكل – 2)

GUEZOURI



الشكل – 2

- ما دام pK_{a2} صغير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أضعف .
- ما دام pK_{a1} كبير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أضعف .

إذن نحن أمام تفاعل يتمّ بين أساس أضعف وحمض أضعف ، فهذا التفاعل مؤهّل أن لا يحدث أبدا .

يحدث التفاعل بين فردين من ثنائيتين أساس / حمض كلما كان هذان الفردان بعيدين عن بعضهما على محور مجالات التغلب .
تُبيّن التجربة أنه إذا كان $pK_{A2} - pK_{A1} > 4$ يُمكن اعتبار التفاعل تـامّا .

2 ♦ المعايرة حمض – أســاس

المعايرة هي الوسيلة التي تمكّننا من تحديد كمية مادة النوع الكيميائي الذي نعايره .

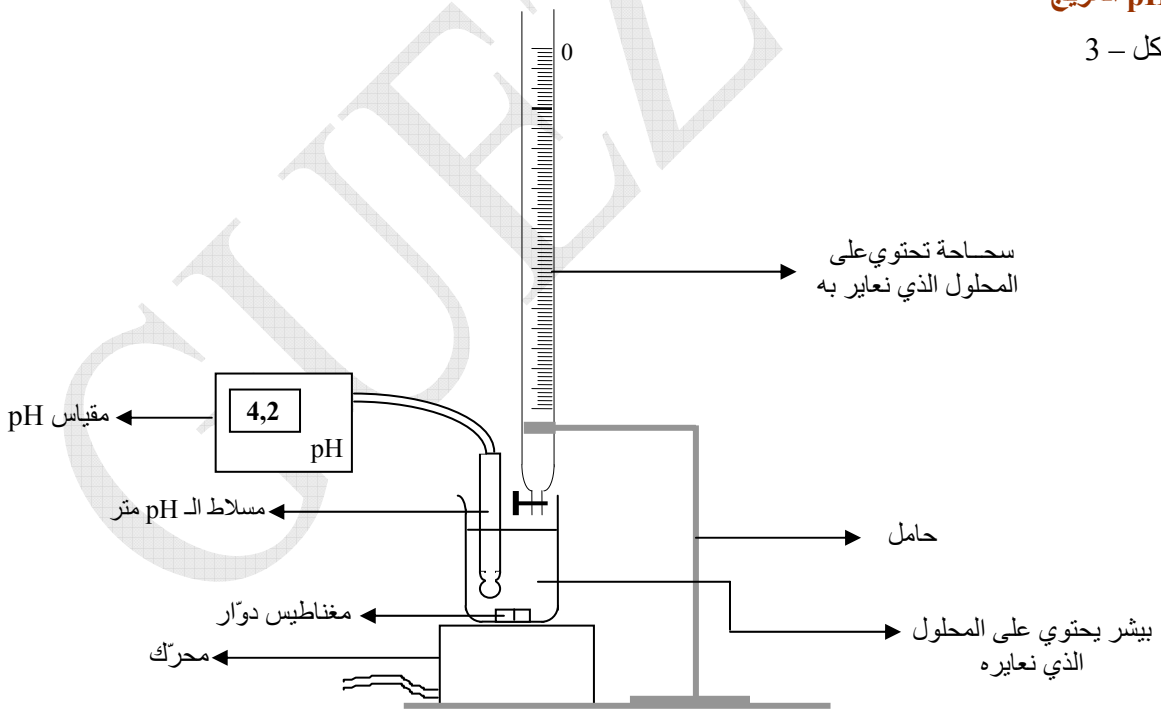
يوجد نوعان من المعايرة :

- المعايرة التي تعتمد على تحطيم النوع الكيميائي الذي نعايره ، وهي معايرة ترتكز على تفاعل كيميائي ، مثلا معايرة محلول حمضي بواسطة محلول أساسي .
- المعايرة التي لا يتحطم فيها النوع الكيميائي الذي نعايره ، وهي لا ترتكز على تفاعل كيميائي ، مثلا تحديد تركيز مصل فيزيولوجي بواسطة قياس الناقلية لعدة محاليل مخففة ثم رسم البيان $G = f(C)$. (انظر درس الناقلية - السنة الثانية) .

نتطرّق في هذا الدرس للمعايرة الأولى ، أي اعتمادا على تفاعل كيميائي وندرس نمطين ، هما المعايرة بقياس pH المزيج والمعايرة بقياس الناقلية النوعية للمزيج .

2 ♦ 1 المعايرة بقياس pH المزيج

التركيب المستعمل : شكل – 3



شكل - 3

QUEZOUR

نضع حجما معلوما من المحلول الذي نريد معايرته في البيشر ونملأ السحاحة بالمحلول الذي نعاير به .

نغمر مسلاط الـ pH متر في البيشر بعد تهيئته . (أي جعله يسجل حوالي القيمة 7 في الماء المقطّر) . نشرع في إضافة المحلول من السحاحة ، وبعد كلّ إضافة (حوالي 1 mL) نقرأ قيمة pH المزيج ونسجّل النتائج في جدول .

نمثّل بيانيا $pH = f(V)$ ، حيث V يمثّل الحجوم المضافة من السحاحة .

ملاحظة : يُستحسن إضافة بعض القطرات من كاشف ملوّن للبيشر ، وذلك فقط لملاحظة انقلاب اللون عند الوصول لنقطة التكافؤ وأخذ فكرة عن الحجم الذي نضيفه بعد التكافؤ .

ملاحظة : يجب تخفيف المحلول قبل معايرته ، حتى لا نستهلك كمية كبيرة من المحلول الموجود في السحاحة ، ثم بعد المعايرة نستعمل معامل التمديد لإيجاد التركيز الأصلي .

2 – 1 – 1 - معـايرة حمض قوي بأسـاس قوي :

نعاير مثلا محلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-) بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-) .

معادلة التفاعل : $(Na^+, OH^-) + (H_3O^+, Cl^-) \rightarrow 2H_2O + (Na^+, Cl^-)$

الثنائيتان المتدخّلتان هما : H_3O^+ / H_2O ، H_2O / OH^-

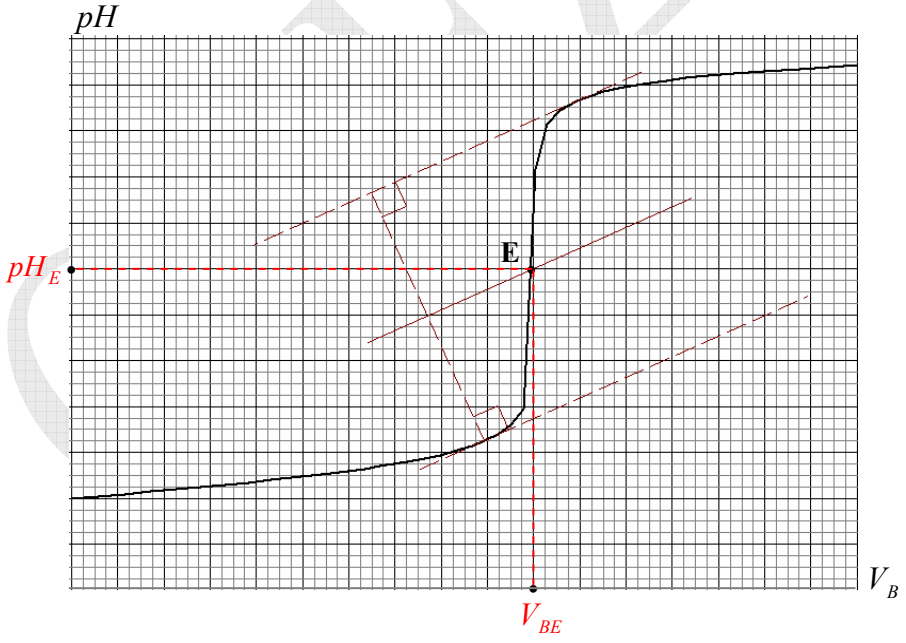
يُمكن كتابة المعادلة بهذا الشكل

H_3O^+	+	OH^-	$\rightarrow$	H_2O	+	H_2O
حمض 1		أساس 2		أساس 1		حمض 2

ثابت التوازن لهذا التحوّل الكيميائي : $K = \dfrac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \dfrac{1}{K_e} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = \dfrac{1}{10^{-14}} = 10^{14} > 10^4$. ومنه التفاعل تـام .

$K_{a1} = 1$ خاص بالثنائية H_3O^+ / H_2O و $K_{a2} = 10^{-14}$ خاص بالثنائية H_2O / OH^- .

منحنى المعايرة : الشكل - 4



معايرة
محلول مائي لحمض قوي
بواسطة
محلول مائي لأساس قوي

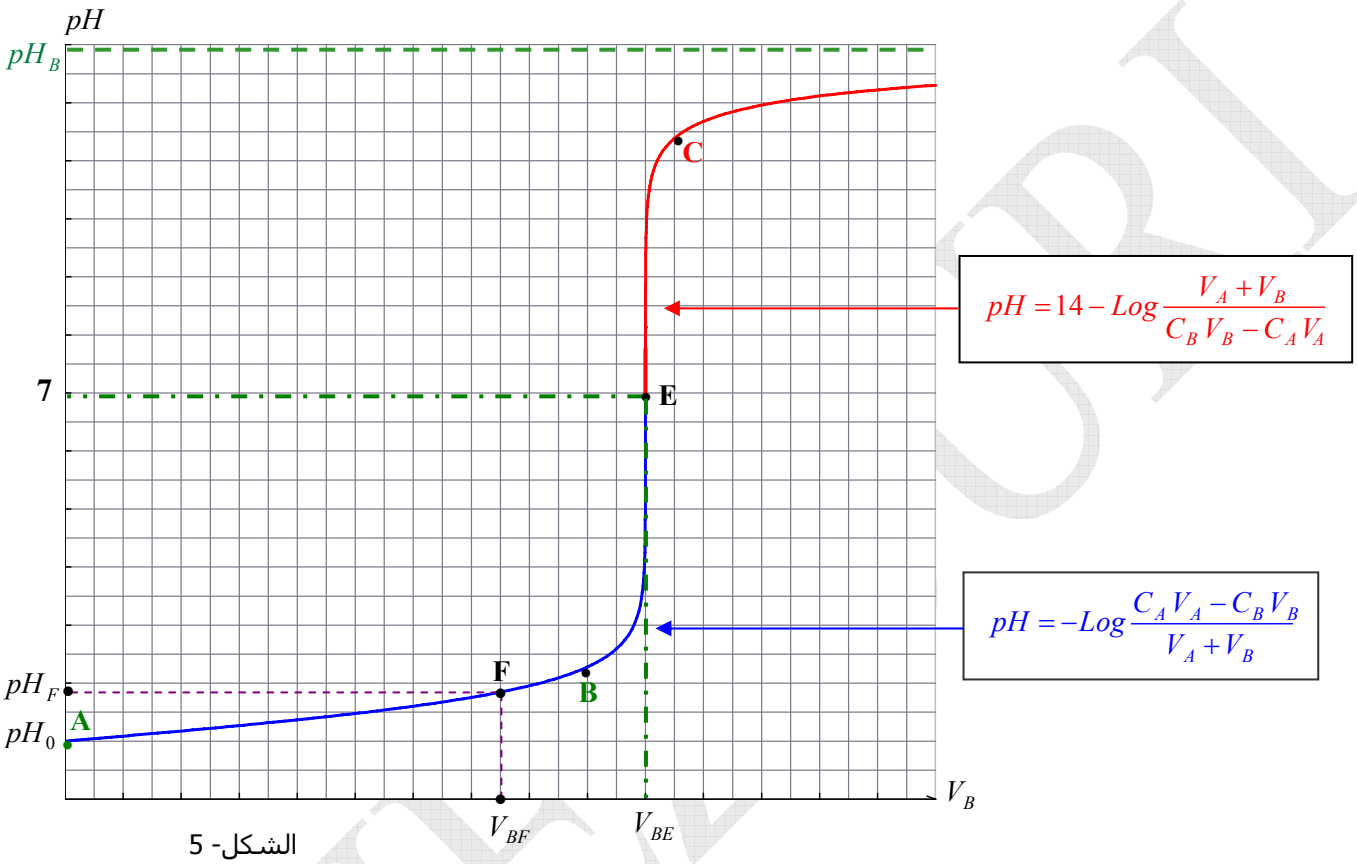
الشكل – 4 ◄

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

شرح مختلف أجزاء البيـان : (الشكل – 5)

- **القيمة pH_0** : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، حيث بواسطة هذه القيمة التقريبية نحسب التركيز المولي للمحلول الحمضي ، أي $C_A = \left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_0}$.

- **الجزء AB** : في هذا الجزء نلاحظ تناسب تقريبي بين pH والحجم المضاف ، لأن المزيج يبقى حامضيا ما دامت كمية مادة الحمض الذي نعايره موجودة في البيشر ، حيث في هذا الجزء يحدث التفاعل : $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$.



الشكل- 5

الجزء BC : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا لقيمة pH المزيج ، وذلك لانتقال طبيعة المزيج من حامضية لقاعدية من أجل إضافة بعض القطرات من المحلول الأساسي .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ حمض – أساس $(pH = 7)$ ، وتسمى كذلك نقطة التعديل ، حيث يكون عند هذه النقطة $n\left(H_3O^+\right) = n\left(OH^-\right)$

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

بعد النقطة C : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور التراتيب في القيمة pH_B وهي قيمة pH المحلول الأساسي $\left(Na^+, OH^-\right)$.

والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الحمضي مهملا أمامه ،(كأن حجم المزيج هو حجم المحلول الأساسي) .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- **في نقطة قبل التكافؤ** (مثلا النقطة F) :

$$\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH_F} \quad ، \quad \left[OH^-\right] = 10^{pH_F - 14} \quad ، \quad \left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{BF}} \quad ، \quad \left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{BF}}{V_A + V_{BF}}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- **عند نقطة التكافؤ** :

يكون $pH = 7$ ، وبالتالي $\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7}\, mol/L$ ، $\left[Cl^-\right] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{BE}}$ $\left[Na^+\right] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$.

2 – 1 – 2 - معـايرة أساس قوي بحمض قوي

نعاير مثلا محلول هيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+, OH^-\right)$ بواسطة محلول حمض كلور الهيدروجين $\left(H_3O^+, Cl^-\right)$.

معادلة التفاعل : $\left(Na^+, OH^-\right) + \left(H_3O^+, Cl^-\right) \rightarrow 2H_2O + \left(Na^+, Cl^-\right)$

الثنائيتان المتدخّلتان هما : H_3O^+ / H_2O ، $(pK_{a1} = 0)$: H_2O / OH^- $(pK_{a2} = 14)$

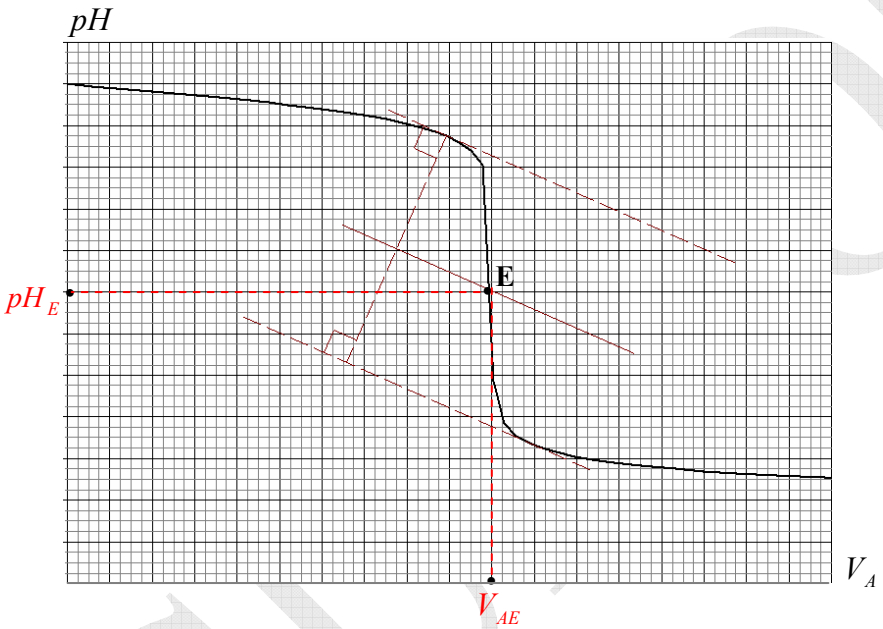
يُمكن كتابة المعادلة بهذا الشكل $H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$

حمض 1 أساس 2 أساس 1 حمض 2

ثابت التوازن لهذا التحوّل الكيميائي : $K = \frac{1}{\left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right]} = \frac{1}{K_e} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{14} > 10^4$.

ومنه التفاعل تــام .

منحنى المعايرة : الشكل - 6



معايرة
محلول مائي لأساس قوي
بواسطة
محلول مائي لحمض قوي

الشكل – 6 ◄

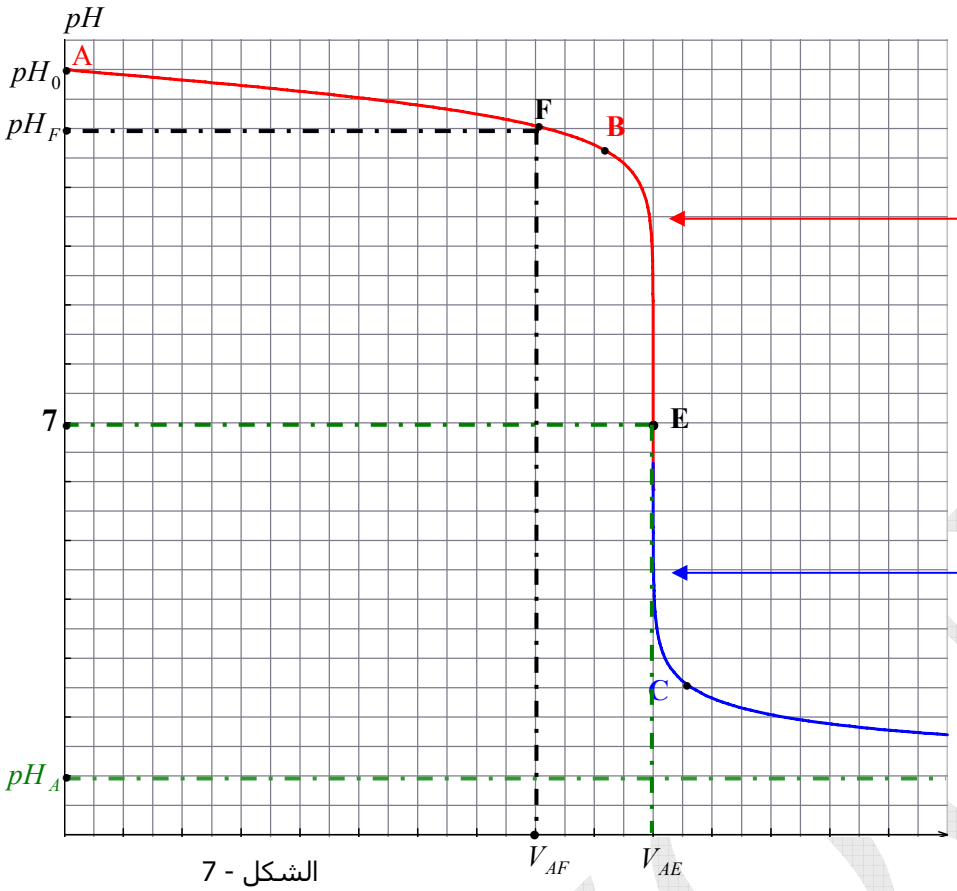
شرح مختلف أجزاء البيــان : (الشكل – 7)

- **القيمة pH_0** : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأسـاسي ، حيث بواسطة هذه القيمة التقريبية نحسب التركيز المولي للمحلول الأساسي ، أي $C_B = \left[OH^-\right] = 10^{pH_0 - 14}$.

الجزء AB : في هذا الجزء نلاحظ تناسب تقريبي بين pH والحجم المضاف ، لأن المزيج يبقى أساسيا ما دامت كمية مادة الأساس الذي نعايره موجودة في البيشر .

في هذا الجزء يحدث التفاعل : $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$

الجزء BC : نلاحظ نزولا مفاجئا لقيمة pH المزيج ، وذلك لانتقال طبيعة المزيج من أساسية لطبيعة حامضية من أجل إضافة قطرات من المحلول الحمضي .



الشكل - 7

النقطة E : هي نقطة التكافؤ حمض – أساس $(pH = 7)$ ، وتسمى كذلك نقطة التعديل ، حيث يكون عند هذه النقطة

$n(H_3O^+) = n(OH^-)$ ، $\boldsymbol{C_A V_{AE} = C_B V_B}$

بعد النقطة C : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور التراتيب في القيمة pH_A وهي قيمة pH المحلول الحمضي (H_3O^+, Cl^-).

والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الأساسي مهملا أمامه .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- في نقطة قبل التكافؤ (مثلا النقطة F) :

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

- عند نقطة التكافؤ :

يكون $pH = 7$ ، وبالتالي $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol/L$ ، $[Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_{AE} + V_B}$ ، $[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_{AE} + V_B}$.

الملح الناتج عن تفاعل حمض قوي مع أســاس قوي هو ملح معتدل مثل (Na^+, Cl^-) ، لأن الشاردتين Na^+ و Cl^- لا تتفاعلان مع جزيئات الماء .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI

2 – 1 – 3 - معـايرة حمض ضعيف بأساس قوي

نعاير مثلا محلولا لحمض الإيثانويك (CH_3COOH) بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, OH^-) .

معادلة التفاعل : $(Na^+, OH^-) + CH_3COOH \rightarrow H_2O + (Na^+, CH_3COO^-)$

الثنائيتان المتدخّلتان هما : CH_3COOH / CH_3COO^- ، $(pK_{a1} = 4,8)$: H_2O / OH^- $(pK_{a2} = pK_e = 14)$:

يُمكن كتابة المعادلة بهذا الشكل $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

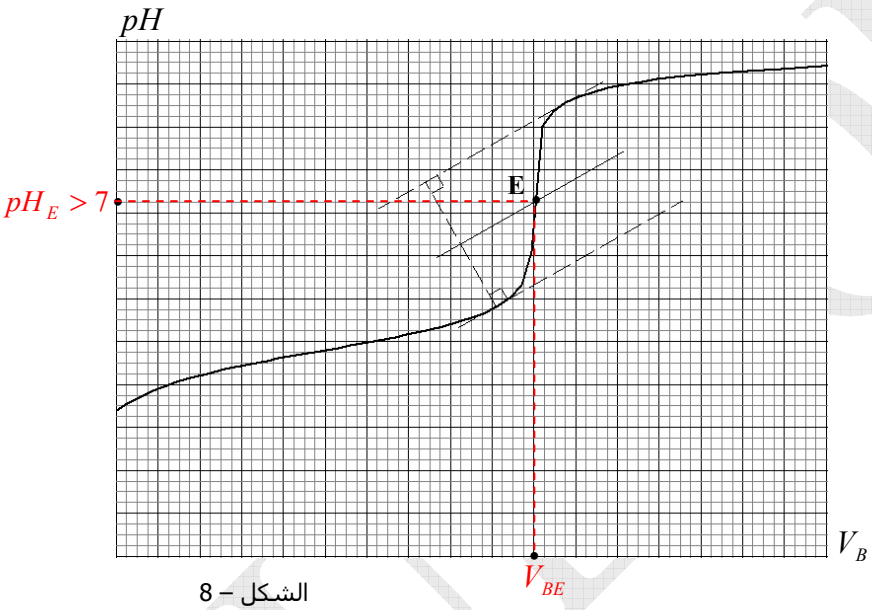
حمض 1 أساس 2 أساس 1 حمض 2

ثابت التوازن لهذا التحوّل الكيميائي :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f [OH^-]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f [OH^-]_f [H_3O^+]_f} = \frac{K_{a1}}{K_e} = 10^{pK_e - pK_{a1}} = 10^{14-4,8} > 10^4$$.

ومنه التفاعل تـام .

منحنى المعايرة : الشكل - 8



الشكل – 8

معايرة
محلول مائي لحمض ضعيف
بواسطة
محلول مائي لأساس قوي

شرح مختلف أجزاء البيـان : (الشكل – 9)

- **القيمة pH_0** : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأسـاسي ، حيث بواسطة هذه القيمة لا يُمكن استنتاج التركيز المولي للمحلول الحمضي بالعلاقة $pH_0 = -LogC_A$ ، أي $C_A \neq [H_3O^+]$ ، لأن الحمض ضعيف .

- **الجزء AB** : نلاحظ ارتفاعا محسوسا في قيمة الـ pH ، وسببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الأسـاسي ، لا نتجاهل تماما التشرّد المسبّق للحمض ، معناه توجد كمية ، ولو أنها ضئيلة من شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ ، إذن في هذه المرحلة من المعايرة يحدث التفاعل بين شوارد الهيدروكسيد النازلة من السحاحة وشوارد الهيدرونيوم الموجودة في البيشر ، وهنا نلاحظ نقطة الانعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى بين OH^- و H_3O^+ ، وكأننا بصدد معايرة حمض قوي بأساس قوي في هذه المرحلة .

ملاحظة هـامة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الحمض الذي نعايره ممدّدا جدّا ، وبالتالي لا نحكم على ضعف الحمض بهذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان في بدايته مشابها لبيان معايرة حمض قوي .

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

في هذا الجزء يحدث التفاعل : $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$

الجزء BC : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الحمض بعد تشريدها وشوارد الهيدروكسيد ، أي التفاعل :

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث عند هذه النقطة يكون $pH > 7$ و كمية مادة الحمض تساوي كمية مادة شوارد الهيدروكسيد ، أي

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

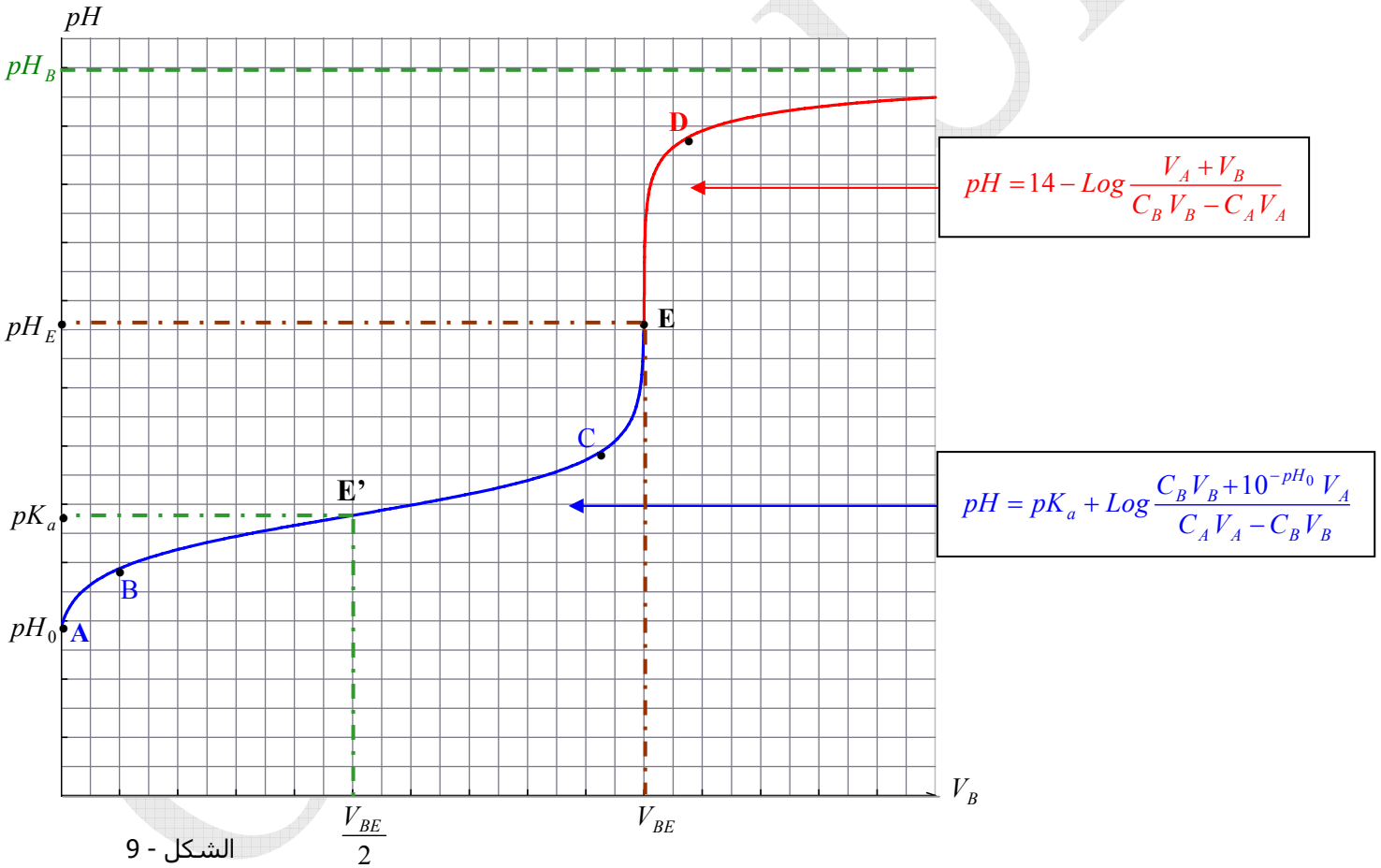
الملح الناتج عن تفاعل أساس **قوي** مع حمض ضعيف $\left(CH_3COO^-, Na^+\right)$ له طبيعة **أساسية** . نعلم أن الشاردة Na^+ لا تؤثر في الماء (معناه لا تُغير من قيمة pH المحلول) ، لكن الشاردة الناتجة عن حمض ضعيف تؤثر في الماء حسب المعادلة :

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

زيادة OH^- في المزيج لا يترك المزيج معتدلا .

عند نقطة التكافؤ يكون للمزيج طبيعة أساسية
$pH > 7$

ملاحظة : عند نقطة التكافؤ $[CH_3COOH] \neq 0$ ، بل $[CH_3COOH] = [OH^-]$



الشكل - 9

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

عند هذه النقطة نحدّد pK_a الثنائية CH_3COOH / CH_3COO^- ، وذلك من علاقة أندرسون ، $pH = pK_a + Log\dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

حيث أن عند هذه النقطة يكون $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

وبالتالي $pH = pK_a$ ، لأن $Log\dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون

$$pH = pK_a\left(CH_3COOH / CH_3COO^-\right)$$

الجزء CD : نلاحظ ارتفاعا مفاجئا في قيمة الـ pH ، حيث ينتقل المزيج من طبيعة حمضية إلى طبيعة أساسية من أجل إضافة كمية قليلة من الأساس .

بعد النقطة D : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور التراتيب في القيمة pH_B وهي قيمة pH المحلول الأساسي $\left(Na^+, OH^-\right)$.

والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الحمضي مهملا أمامه .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- **عند نقطة نصف التكافؤ** : نرمز لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ بـ V' .

$[H_3O^+] = 10^{-pK_a}$ ، $[OH^-] = 10^{pK_a - 14}$ ، $[Na^+] = \dfrac{C_B V'}{V_A + V'}$.

من أجل حساب $[CH_3COOH]$ و $[CH_3COO^-]$ ننشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$			
$C_A V_A$	$C_B V'$	0	بكثرة
$C_A V_A - x$	$C_B V' - x$	x	بكثرة
$C_A V_A - x_f$	$C_B V' - x_f$	x_f	بكثرة

عند نصف التكافؤ لدينا : $n(OH^-) = [OH^-] \times (V_A + V') = 10^{pK_a - 14} \times (V_A + V')$

ومن جدول التقدّم : $C_B V' - x_f = 10^{pK_a - 14} \times (V_A + V')$

نجد دائما $C_B V' \gg 10^{pK_a - 14} \times (V_A + V')$

وبالتالي $x_f = C_B V'$

لدينا من جدول التقدّم :

$n(CH_3COO^-) = x_f$ ، ومنه : $[CH_3COO^-] = \dfrac{x_f}{V_A + V'} = \dfrac{C_B V'}{V_A + V'} = [Na^+]$.

$n(CH_3COOH) = C_A V_A - x_f$ ، ومنه $[CH_3COOH] = \dfrac{C_A V_A - x_f}{V_A + V'} = \dfrac{C_A V_A - C_B V'}{V_A + V'} = [CH_3COO^-]$

ملاحظة : نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ .

- **عند نقطة التكافؤ** :

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

حجم الأساس المضاف عند التكافؤ هو V_{BE} .

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

من أجل حساب $[CH_3COOH]$ و $[CH_3COO^-]$ ننشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

GUEZOURI

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$			
$C_A V_A$	$C_B V_{BE}$	0	بكثرة
$C_A V_A - x$	$C_B V_{BE} - x$	x	بكثرة
$C_A V_A - x_E$	$C_B V_{BE} - x_E$	x_E	بكثرة

عند التكافؤ لدينا :

$$n(OH^-) = [OH^-] \times (V_A + V_{BE}) = 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})$$

ومن جدول التقدّم : $C_B V_{BE} - x_E = 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})$ ،

ومنه $x_E = C_B V_{BE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})$

ومنه : ، $n(CH_3COO^-) = x_E$

$$[CH_3COO^-] = \frac{x_E}{V_A + V_{BE}} = \frac{C_B V_{BE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})}{V_A + V_{BE}} \approx [Na^+] .$$

ومنه : ، $n(CH_3COOH) = C_A V_A - x_E$

$$[CH_3COOH] = \frac{C_A V_A - x_E}{V_A + V_{BE}} = \frac{C_A V_A - \left[C_B V_{BE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})\right]}{V_A + V_{BE}} = 10^{pH_E - 14} = [OH^-]$$

2 – 1 - 4 معـايرة أساس ضعيف بحمض قوي

نعاير مثلا محلولا لغاز النشادر (NH_3) بواسطة محلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+ , Cl^-) .

معادلة التفاعل : $(H_3O^+, Cl^-) + NH_3 \rightarrow H_2O + (NH_4^+, Cl^-)$

الثنائيتان المتدخّلتان هما : NH_4^+ / NH_3 ، $(pK_{a2} = 9,2)$: H_3O^+ / H_2O $(pK_{a1} = 0)$:

يُمكن كتابة المعادلة بهذا الشكل

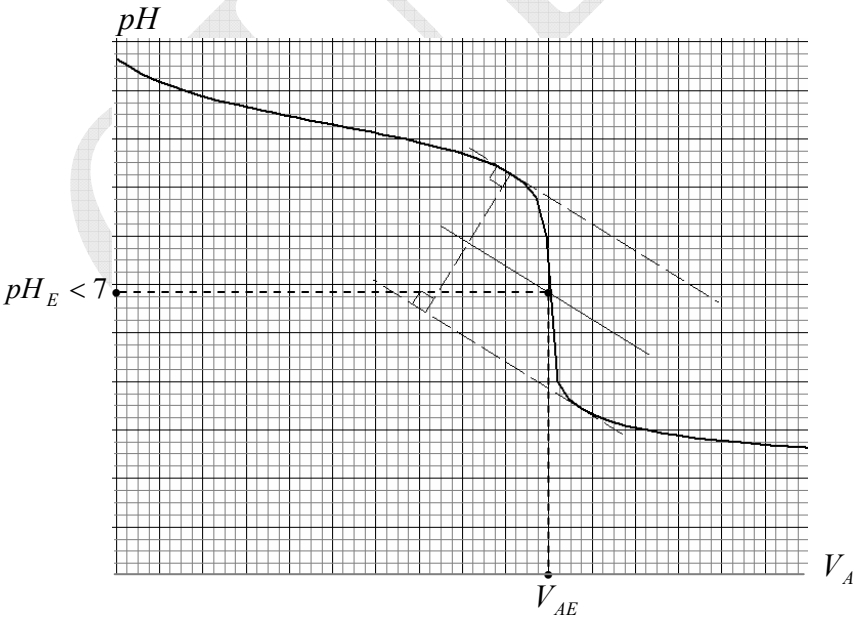
H_3O^+	+	NH_3	$\rightarrow$	NH_4^+	+	H_2O
حمض 1		أساس 2		حمض 2		أساس 1

ثابت التوازن لهذا التحوّل الكيميائي :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f [OH^-]_f} = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f [H_3O^+]_f} = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2-0} > 10^4 .$$

ومنه التفاعل تـام .

منحنى المعايرة : الشكل - 10



معايرة
محلول مائي لأساس ضعيف
بواسطة
محلول مائي لحمض قوي

◄ الشكل – 10

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

شرح مختلف أجزاء البيـان : (الشكل – 11)

- **القيمة pH_0** : هي قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، حيث بواسطة هذه القيمة لا يُمكن استنتاج التركيز المولي للمحلول الأساسي بالعلاقة $pH_0 = 14 + LogC_B$ ، أي $C_B \neq [OH^-]$ ، لأن الأساس ضعيف .

- **الجزء AB** : نلاحظ انخفاضا ملحوظا في قيمة الـ pH ، وسببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الحمضي ، لا نتجاهل تماما التشرّد المسبّق للأساس ، معناه توجد كمية ، ولو أنها ضئيلة من شوارد الهيدروكسيد OH^- ، إذن في هذه المرحلة من المعايرة يحدث التفاعل بين شوارد الهيدرونيوم النازلة من السحاحة وشوارد الهيدروكسيد الموجودة في البيشر ، وهنا نلاحظ نقطة الانعطاف الأولى في البيان ، وهي نقطة التكافؤ الأولى بين OH^- و H_3O^+ ، وكأننا بصدد معايرة أساس قوي بحمض قوي في هذه المرحلة .

ملاحظة هـامة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الأساس الذي نعايره ممدّدا جدّا ، وبالتالي لا نحكم على ضعف الأساس بهذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان في بدايته مشابها لبيان معايرة أساس قوي .

في هذا الجزء يحدث التفاعل : $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$

الجزء BC : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الأساس بعد تشريدها وشوارد الهيدرونيوم ، أي التفاعل :

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، حيث عند هذه النقطة يكون $pH < 7$ و كمية مادة الأساس تساوي كمية مادة شوارد الهيدرونيوم ، أي :

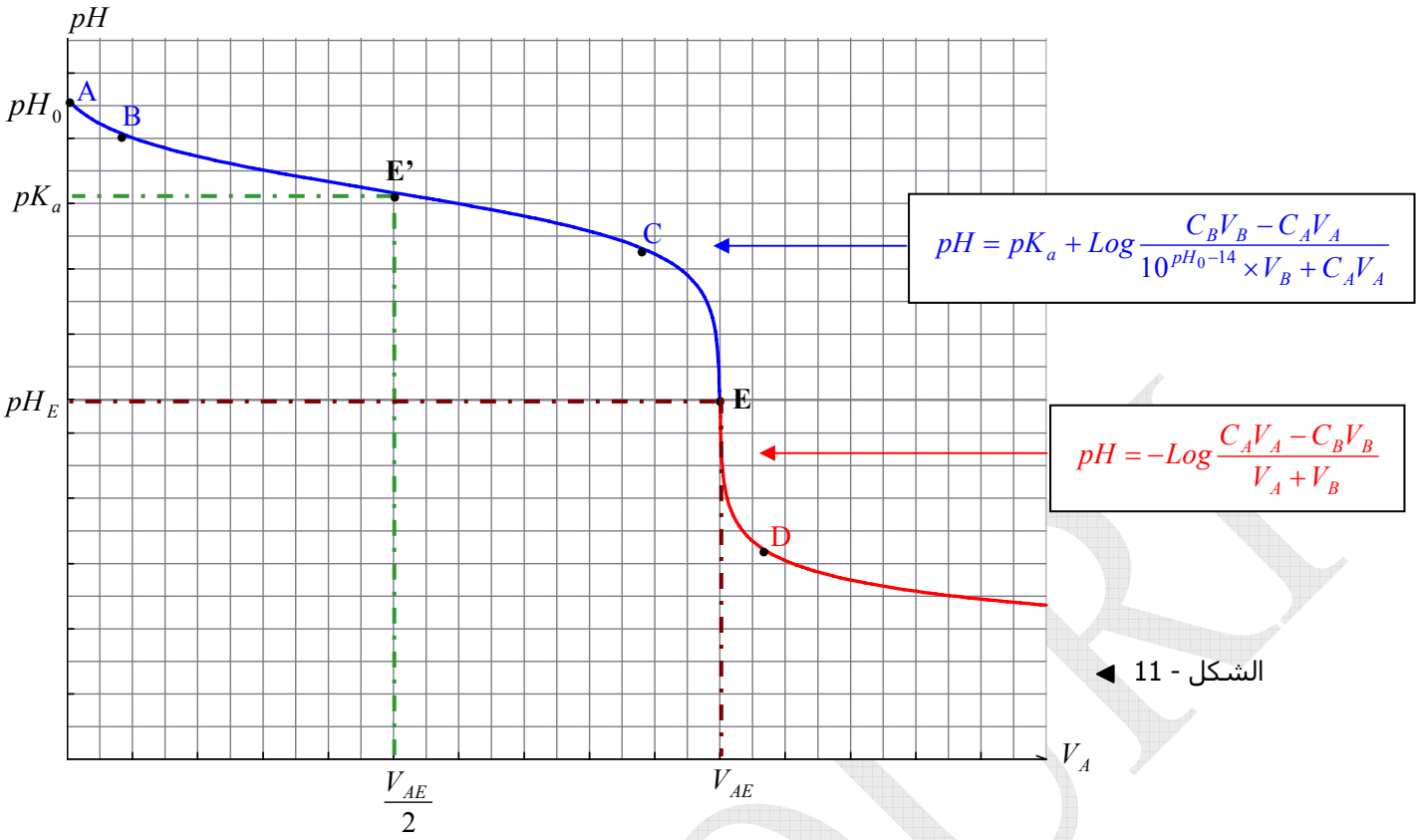
$$\boldsymbol{C_B V_B = C_A V_{AE}}$$

الملح الناتج عن تفاعل حمض **قوي** مع أساس ضعيف (NH_4^+, Cl^-) له طبيعة **حمضية** . نعلم أن الشاردة Cl^- لا تؤثر في الماء (معناه لا تُغير من قيمة pH المحلول) ، لكن الشاردة الناتجة عن أساس ضعيف تؤثر في الماء حسب المعادلة : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$ ، زيادة H_3O^+ في المزيج لا يترك المزيج معتدلا .

عند نقطة التكافؤ يكون للمزيج طبيعة حمضية
$pH < 7$

ملاحظة : عند نقطة التكافؤ $[NH_3] \neq 0$ ، بل $[NH_3] = [H_3O^+]$

الملح الناتج عن تفاعل أساس قوي مع حمض ضعيف هو ملح قاعدي .
الملح الناتج عن تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف هو ملح حـامضي .
الشاردتان NH_4^+ و CH_3COO^- تتفاعلان مع جزيئات الماء .



الشكل - 11 ◄

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

عند هذه النقطة نحدّد pK_a الثنائية NH_4^+ / NH_3 ، وذلك من علاقة أندرسون $pH = pK_a + Log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، حيث أن عند هذه النقطة يكون $[NH_3] = [NH_4^+]$ ، وبالتالي $pH = pK_a$ ، لأن $Log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$.

عند نقطة نصف التكافؤ يكون

$$pH = pK_a\left(NH_4^+ / NH_3\right)$$

الجزء CD : نلاحظ انخفاضا مفاجئا في قيمة الـ pH ، حيث ينتقل المزيج من طبيعة أساسية إلى طبيعة حمضية من أجل إضافة كمية قليلة من الحمض .

بعد النقطة D : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور التراتيب في القيمة pH_A وهي قيمة pH المحلول الحمضي $\left(H_3O^+, Cl^-\right)$.

والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الأساسي مهملا أمامه .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

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

$[H_3O^+] = 10^{-pK_a}$ ، $[OH^-] = 10^{pK_a-14}$ ، $[Cl^-] = \frac{C_AV'}{V_B + V'}$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

من أجل حساب $[NH_3]$ و $[NH_4^+]$ ننشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

NH_3 +	H_3O^+ →	NH_4^+ +	H_2O
C_BV_B	C_AV'	0	بكثرة
C_BV_B-x	$C_AV'-x$	x	بكثرة
$C_BV_B-x_f$	$C_AV'-x_f$	x_f	بكثرة

عند نصف التكافؤ لدينا : $n(H_3O^+)=[H_3O^+]\times(V_B+V')$

$=10^{-pK_a}\times(V_B+V')$

ومن جدول التقدّم : $C_AV'-x_f=10^{-pK_a}\times(V_B+V')$.

نجد دائما $C_AV'\gg10^{-pK_a}\times(V_B+V')$ ، وبالتالي $x_f=C_AV'$

لدينا من جدول التقدّم : $n(CH_3COO^-)=x_f$ ، ومنه : $[NH_4^+]=\frac{x_f}{V_B+V'}=\frac{C_AV'}{V_B+V'}=[Cl^-]$.

$n(NH_3)=C_BV_B-x_f$ ، ومنه $[NH_3]=\frac{C_BV_B-x_f}{V_B+V'}=\frac{C_BV_B-C_AV'}{V_B+V'}=[NH_4^+]$

ملاحظة : نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ .

- **عند نقطة التكافؤ** :

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

حجم الحمض المضاف عند التكافؤ هو V_{AE} .

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

من أجل حساب $[NH_3]$ و $[NH_4^+]$ ننشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

NH_3 +	H_3O^+ →	NH_4^+ +	H_2O
C_BV_B	C_AV_{AE}	0	بكثرة
C_BV_B-x	$C_AV_{AE}-x$	x	بكثرة
$C_BV_B-x_E$	$C_AV_{AE}-x_E$	x_E	بكثرة

عند التكافؤ لدينا :

$n(H_3O^+)=[H_3O^+]\times(V_B+V_{AE})$

$=10^{-pH_E}\times(V_B+V_{AE})$

ومن جدول التقدّم : $C_AV_{AE}-x_E=10^{-pH_E}\times(V_B+V_{AE})$.

ومنه $x_E=C_AV_{AE}-10^{-pH_E}\times(V_B+V_{AE})$

لدينا من جدول التقدّم : $n(NH_4^+)=x_E$ ، ومنه : $[NH_4^+]=\frac{x_E}{V_B+V_{AE}}=\frac{C_AV_{AE}-10^{pH_E-14}\times(V_B+V_{AE})}{V_B+V_{AE}}\approx[Cl^-]$

وذلك إذا أهملنا المقدار $10^{pH_E-14}\times(V_B+V_{AE})$ أمام C_AV_{AE} .

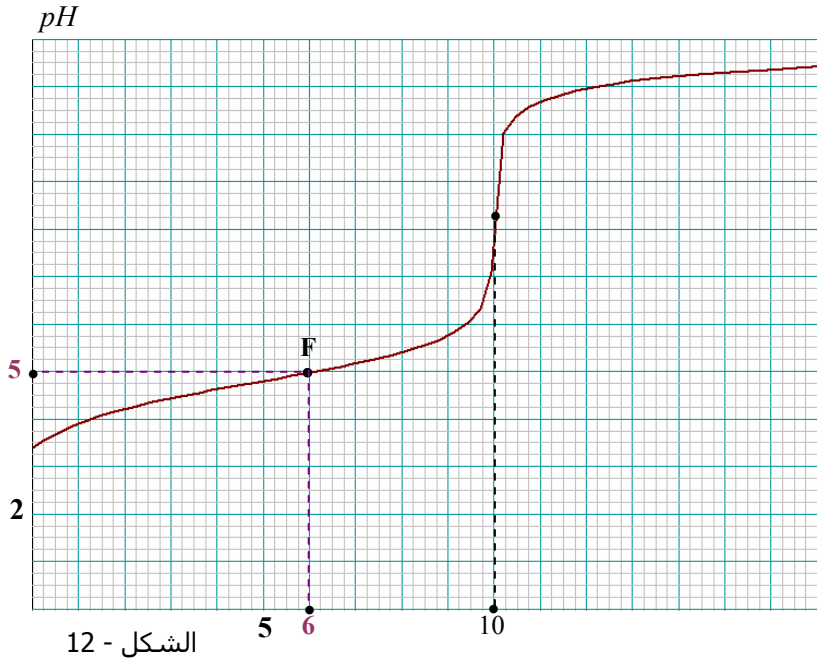
$[NH_3]=\frac{C_BV_B-\left[C_AV_{AE}-10^{-pH_E}\times(V_B+V_{AE})\right]}{V_B+V_{AE}}=\frac{10^{-pH_E}\times(V_B+V_{AE})}{V_B+V_{AE}}=10^{-pH_E}=[H_3O^+]$

2 – 1 – 5 النسبة النهائية للتقدّم في تفاعل المعايرة :

نأخذ مثالا ونعمّم النتيجة على كل تفاعلات المعايرة ، وليكن معايرة حمض الإيثانويك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم .

نعاير في بيشر حجما قدره $V_A=10mL$ من حمض الإيثانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_B=0,1mol/L$.

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM



الشكل - 12

نعيّن نقطة كيفية (F) من منحني المعايرة (الشكل - 12) .

عند التكافؤ لدينا :

$$C_A=\frac{C_B V_{BE}}{V_A}=\frac{0,1\times 10}{10}=0,1\,mol/L$$

كمية مادة الحمض في البيشر هي :

$$n(CH_3COOH)=C_A V_A=0,1\times 0,010=10^{-3}\,mol$$

كمية مادة الأساس هي :

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

جدول تقدّم تفاعل المعايرة :

CH_3COOH	+ OH^-	→ CH_3COO^-	+ H_2O
10^{-3}	6×10^{-4}	0	بكثرة
$10^{-3}-x$	$6\times 10^{-4}-x$	x	بكثرة
$10^{-3}-x_f$	$6\times 10^{-4}-x_f$	x_f	بكثرة
$10^{-3}-x_m$	$6\times 10^{-4}-x_m$	x_m	بكثرة

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

نحسب كميّة مادة OH^- عند النقطة F :

لدينا : $\left[OH^-\right]=10^{pH_F-14}=10^{5-14}=10^{-9}\,mol/L$.

ومنه $n(OH^-)=\left[OH^-\right]\times(V_A+V_{BF})$

$=10^{-9}\times 16\times 10^{-3}=1,6\times 10^{-11}\,mol$

هذا العدد من المولات هو نفسه الموجود على جدول التقدّم ،

أي $6\times 10^{-4}-x_f=1,6\times 10^{-11}\,mol$ ، ومنه :

$6\times 10^{-4}-x_f=1,6\times 10^{-11}\,mol$ ، وبالتالي $x_f=6\times 10^{-4}-1,6\times 10^{-11}\,mol\approx 6\times 10^{-4}\,mol$.

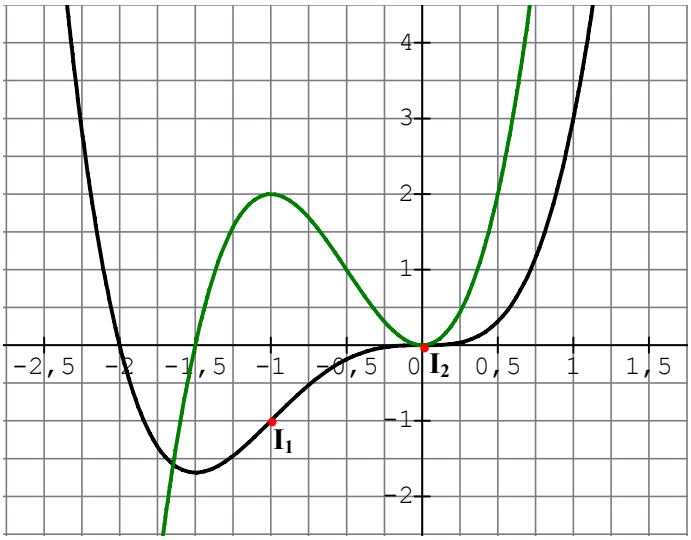
من جدول التقدم لدينا $6\times 10^{-4}-x_m=0$ ، ومنه $x_m=6\times 10^{-4}\,mol$.

لدينا النسبة النهائية للتقدّم $\tau=\frac{x_f}{x_m}=\frac{6\times 10^{-4}}{6\times 10^{-4}}=1$ ، ومنه تفاعل المعايرة تام ، وذلك مهما كانت قوّتا الحمض أو الأساس

ملاحظة : أشرنا سابقا إلى أنه يمكن التأكد من أ ن تفاعل المعايرة تام بواسطة مقارنة ثابت التوازن مع القيمة 10^4 .

GUEZOURI

2 – 1- 6 تعيين نقطة التكافؤ :



طريقة المشتق :

شرح ريـاضي :

لتكن الدالة $f(x)=x^4+2x^3$

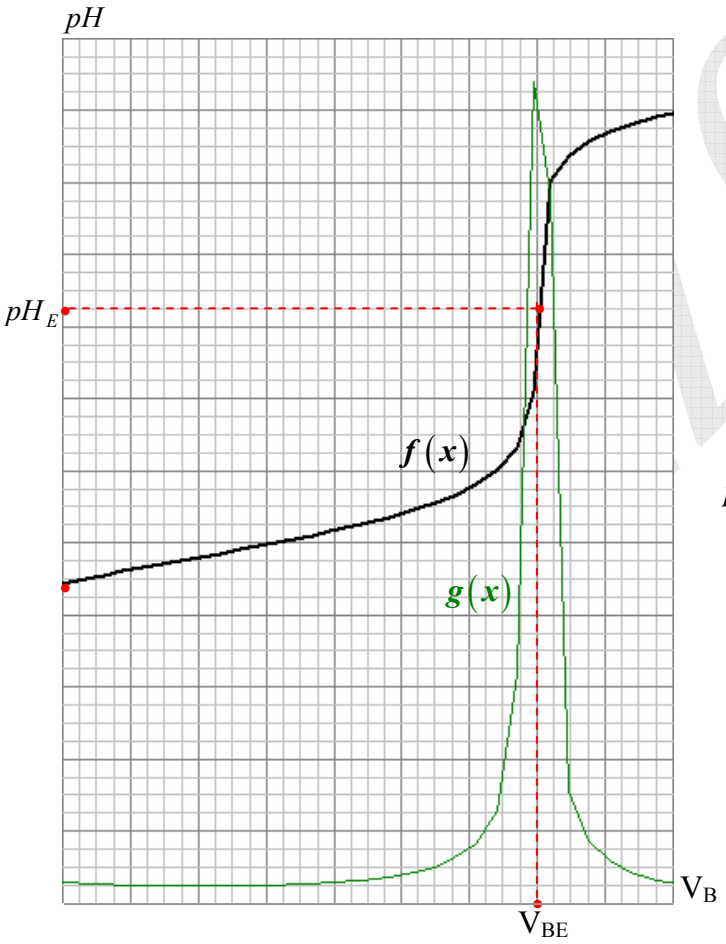
مشتق هذه الدالة هو $f'(x)=g(x)=4x^3+6x^2$

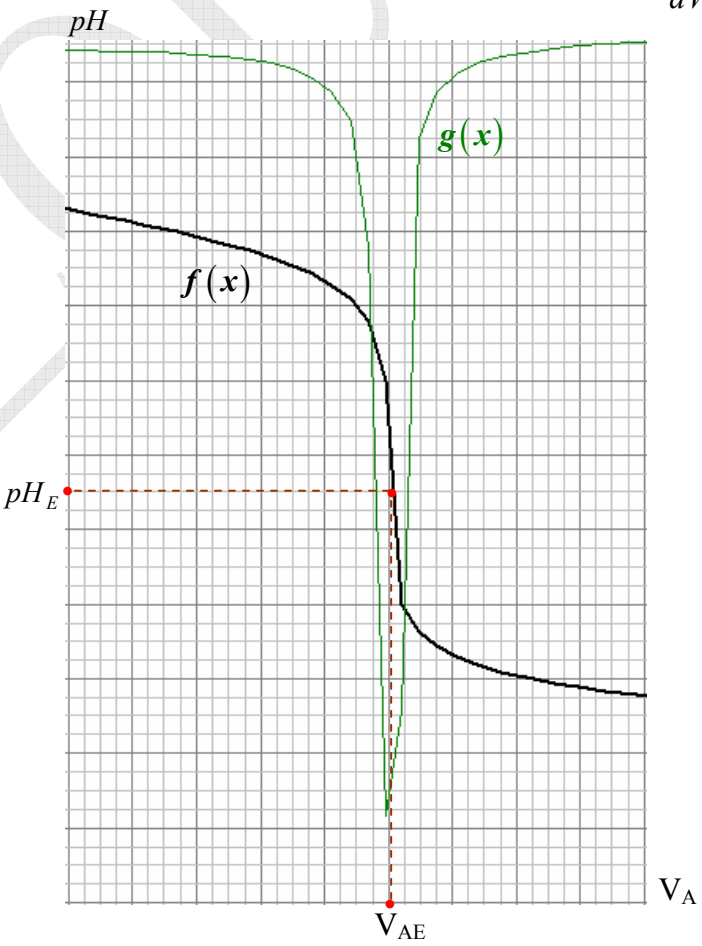
مثّلنا في الشكل المقابل بياني الدالتين $f(x)$ و $g(x)$

تقبل الدالة $f(x)$ نقطتي انعطاف : $I_1(-1\ ;\ -1)$ و $I_2(0\ ;\ 0)$

نلاحظ أن بيان $g(x)$ يقبل نهاية عظمى في فاصلة I_1 ونهاية صغرى في فاصلة I_2 ، لأن في نقطة الانعطاف يكون لميل المماس أعظم قيمة بالنسبة للنقط الموجودة على جانبي هذه النقطة .

بالنسبة لبيان المعايرة $pH=f(V)$ ، تُمثّل نقطة التكافؤ (E) نقطة انعطاف البيان . وبالتالي تكون قيمة V_E هي فاصلة النهاية الحدّية للمشتق $\frac{dpH}{dV}$. (الشكل – 14)





معـايرة أساس
ميل المماس عند نقطة التكافؤ (E) سالب ،
إذن نهاية صغرى لبيان المشتق .

الشكل - 14

معـايرة حمض
ميل المماس عند نقطة التكافؤ (E) موجب ،
إذن نهاية عظمى لبيان المشتق .

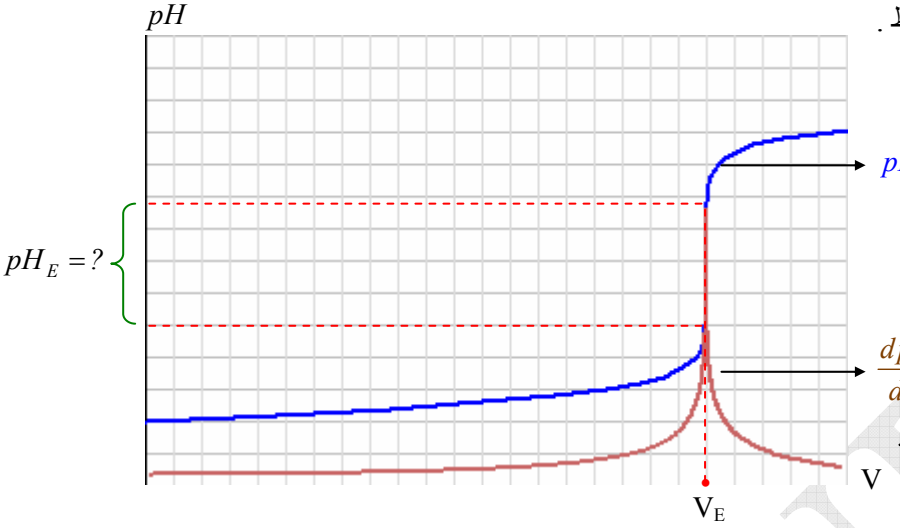
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ملاحظة : نطبّق هذه الطريقة فقط إذا كان بيان المشتق ممثلا مع بيان المعايرة ، معناه أنك لست مطالبا برسم بيان المشتق .

ملاحظة : أحيانا يتعذّر تحديد ترتيب نقطة التكافؤ بهذه الطريقة ، خاصة عند حمض قوي أو أساس قوي .

يمكن في هذه الحالة تعيين حجم التكافؤ فقط .

(الشكل – 15)



◄ الشكل - 15

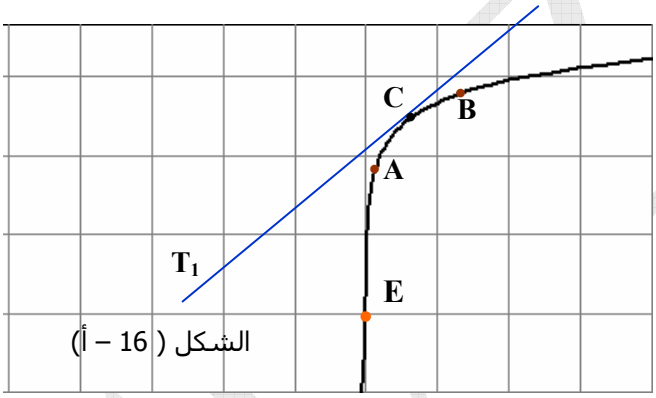
طريقة المماسين المتوازيين :

نختار نقطة (C) بين (A) و (B) في الالتواء العلوي للبيان ونرسم فيها مماسا مثل T_1 ، ثم نختار نقطة (C') بين (A') و (B') من الالتواء السّفلي للبيان ، ونرسم فيها مماسا مثل T_2 موازيا لـ T_1 (الشكل – 16- أ و ب) .

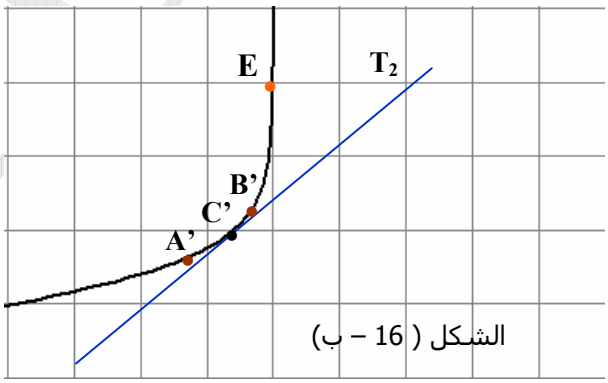
نرسم مستقيما (D) موازيا لـ T_1 و T_2 ويمر من منتصف القطعة المستقيمة العمودية على T_1 و T_2 .

المستقيم (D) يمر من نقطة التكافؤ .

كلما كان المماسان متوازيين سنجد نفس النقطة E مهما كانت نقطة التماس بين (A) و (B) و بين (A') و (B') .

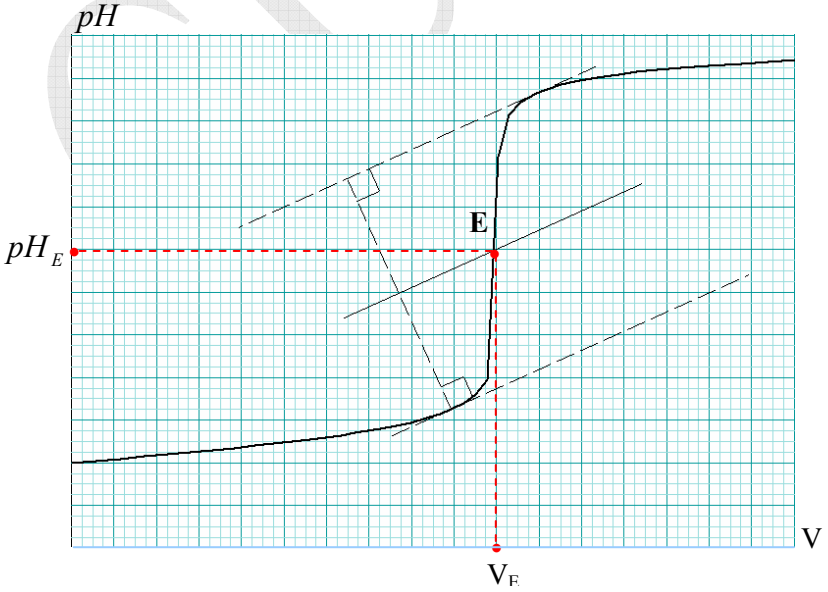


الشكل (16 – أ)



الشكل (16 – ب)

نحصل على نقطة التكافؤ (E) كما يوضّحه الشكل - 17



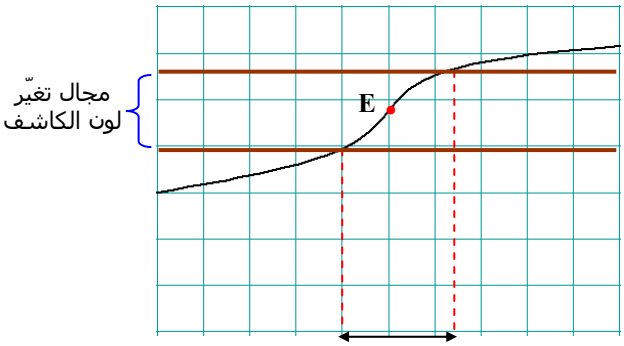
◄ الشكل - 17

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

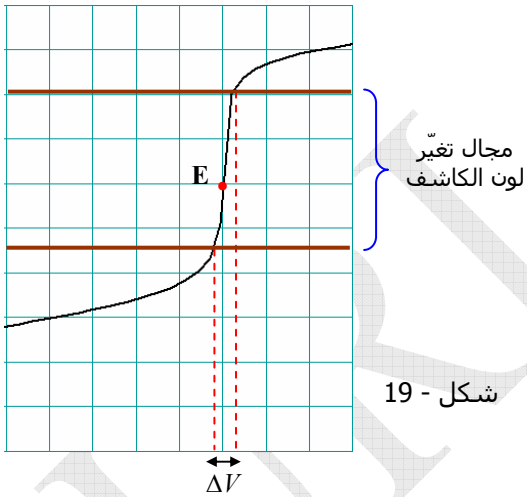
2 - 1 – 7 استعمال الكواشف الملوّنة في المعايرة :

إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملوّن تكون دقيقة كلما كان تغيّر الـ pH بجوارها مفاجئا أكثر ، أي من أجل قطرة أو قطرتين مضافتين من السحـاحة (الموافقة لحجم ΔV) يتغيّر الـ pH بقيمة كبيرة .

الدقة في الشكل 19 أكبر مما في الشكل 18 .



شكل - 18



شكل - 19

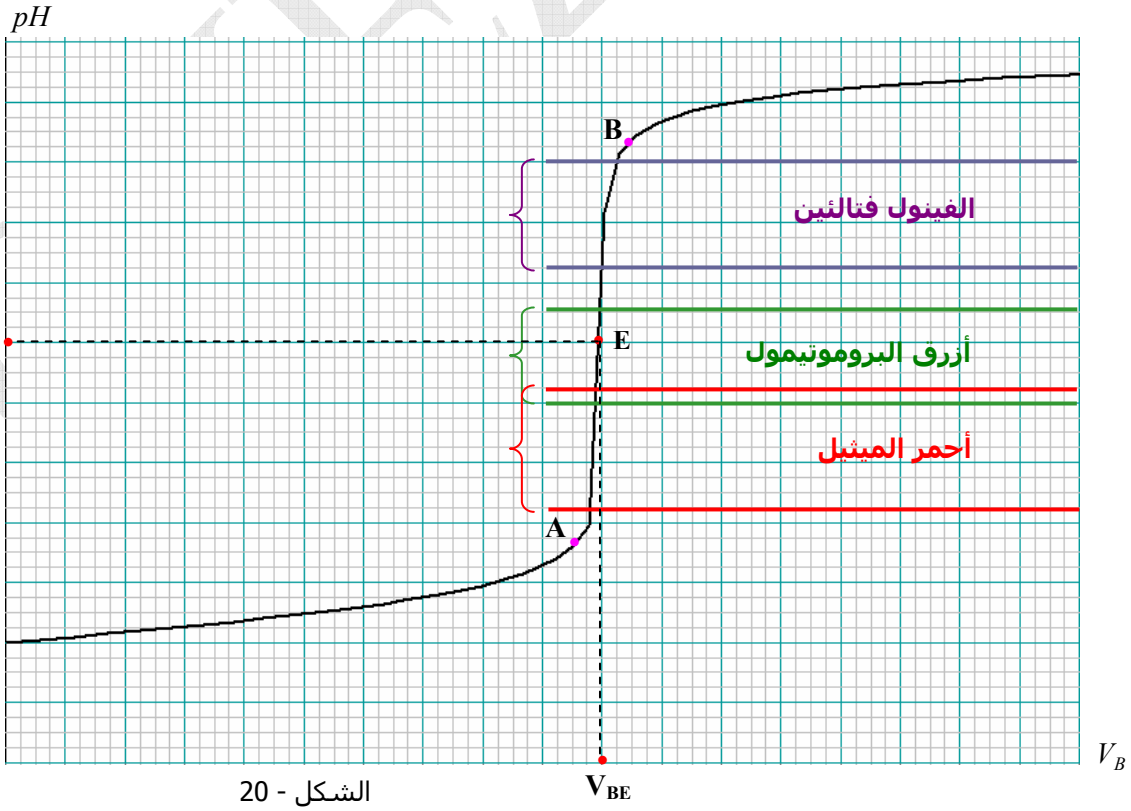
أ) معايرة حمض قوي بأساس قوي :

نلاحظ في الشكل – 20 أنه بجوار نقطة التكافؤ من أجل إضافة قطرة أو قطرتين من المحلول الأساسي ترتفع قيمة الـ pH من pH_A إلى pH_B (القطعة AB تقريبا شاقولية) لتتغير طبيعة المزيج من حمضية لقاعدية . إذن في هذه المعايرة يوجد عدّة كواشف مناسبة ، منها :

أحمر الميثيل ، أزرق البروموتيمول ، الفينول فتالئين ذات مجالات التغيّر على الترتيب :

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

لكن أحسن هذه الكواشف هو الذي يشمل مجال تغيّر لونه نقطة التكافؤ ، وهو أزرق البروموتيمول . ونفس الشيء إذا عايرنا أساسا قويا بحمض قوي .

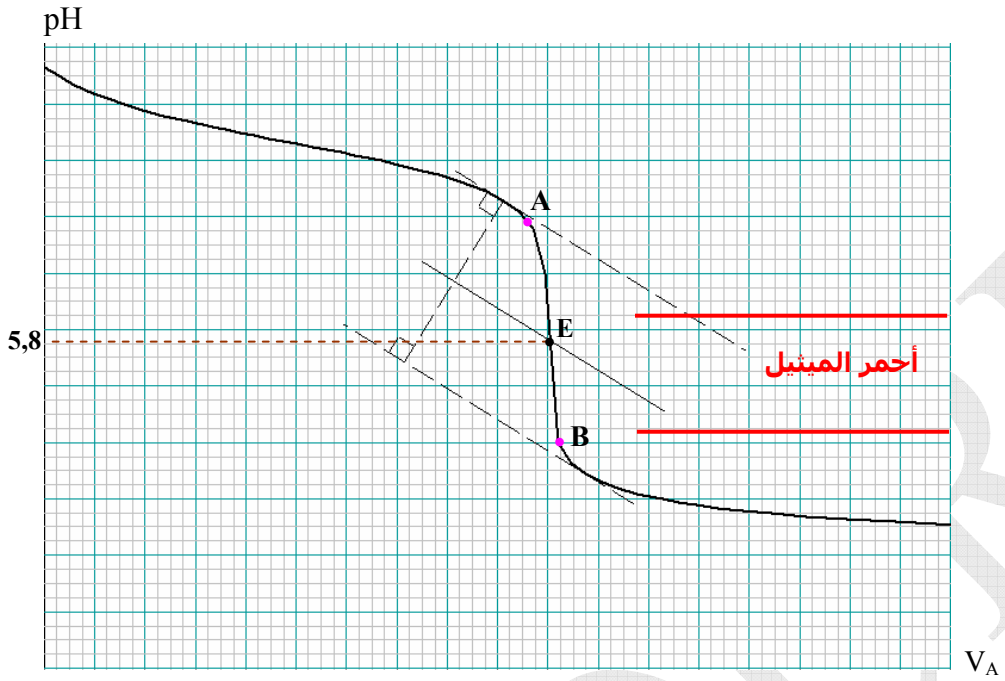


الشكل - 20

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

ب) معايرة أساس ضعيف بحمض قوي : (الشكل – 21)

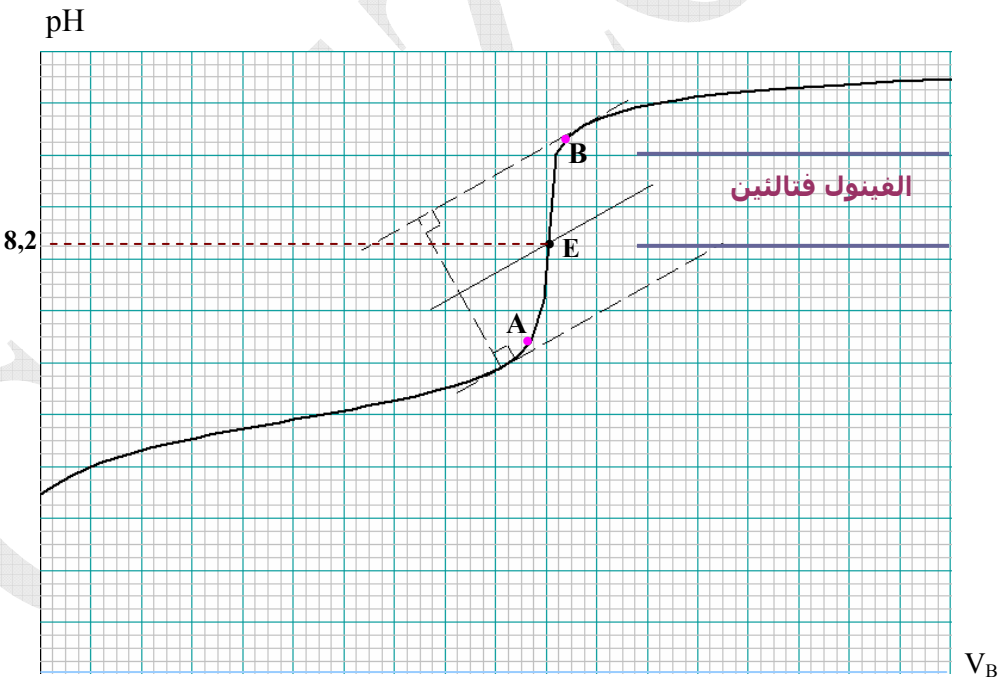
القطعة AB تكون مائلة إذا ما قورنتْ بحالة معايرة قوي بقوي ، وبالتالي أحسن كاشف من بين الكواشف الثلاثة السابقة هو أحمر المثيل .



الشكل - 21

جـ) معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : (الشكل – 22)

القطعة AB تكون مائلة إذا ما قورنت بحالة معايرة قوي بقوي ، وبالتالي أحسن كاشف من بين الكواشف الثلاثة السابقة هو الفينول فتالئين .

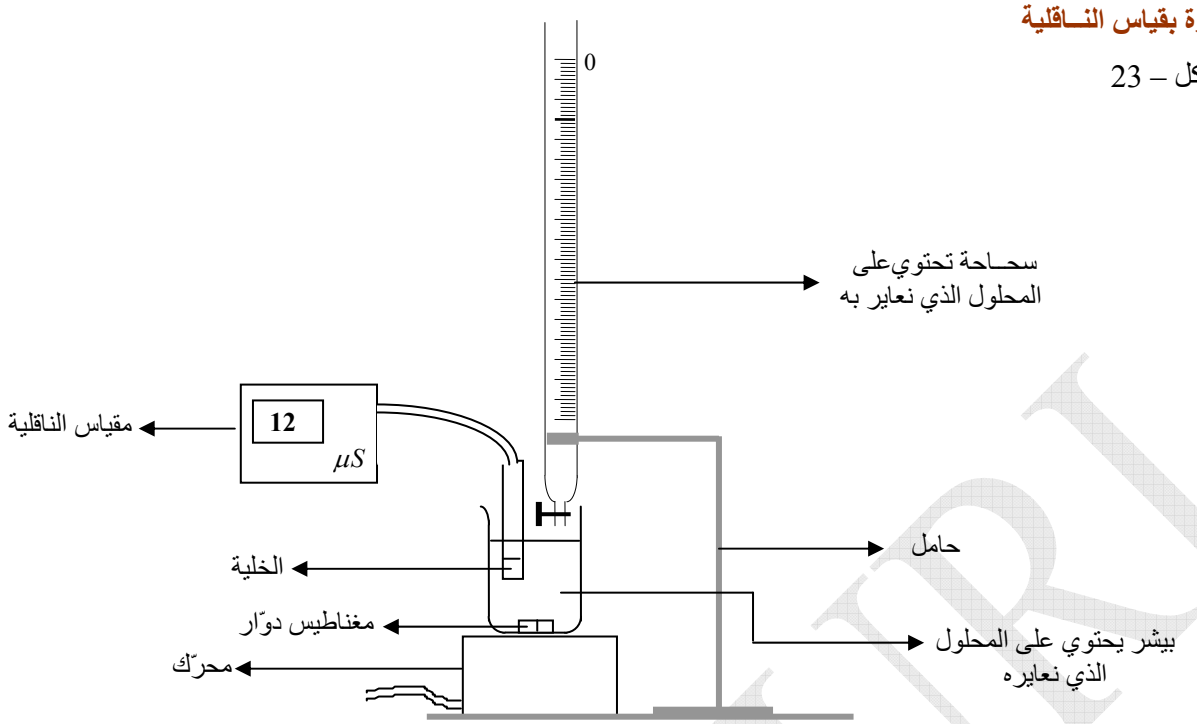


الشكل - 22

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 ♦ 2 المعايرة بقياس النـــاقلية

التجهيز : الشكل – 23



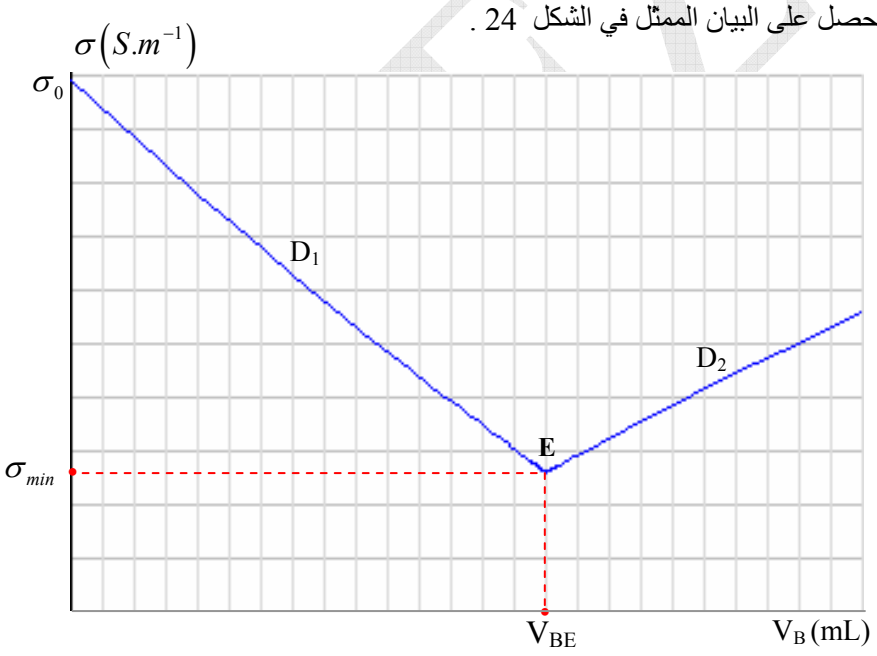
شكل - 23

2 – 2 - 1 معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة $\left(H_3O^+, Cl^-\right)$ بواسطة $\left(Na^+, OH^-\right)$

نعاير حجما كبيرا من المحلول الحمضي مقارنة بالمحلول الأساسي المضاف ، وذلك من أجل إهمال فعل التمديد على تغيّر الناقلية .

وبذلك يتسنى لنا متابعة تغيّر الناقلية اعتمادا على الناقليات المولية الشاردية لمختلف الشوارد في المزيج .

الذي نريد قوله هو أننا لما نفتح السحاحة ، نعتبر في كل لحظة أن $V_T = V_A + V_B \approx V_A$ ، وبذلك نعتبر أن تغيّر تراكيز الأفراد في المزيج يتعلق بتغيّر كمية مادة هذه الأفراد وليس بحجم المزيج . وبذلك نحصل على البيان الممثل في الشكل 24 .



الشكل – 24

شرح مختلف أجزاء البيان :

- **القيمة** σ_0 : هي قيمة الناقلية النوعية للمحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، أي

$$\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$$

- **قبل نقطة التكافؤ** : المستقيم D_1 ذو الميل السالب يمثل تغيّر الناقلية النوعية للمزيج قبل التكافؤ .

في هذا الجزء من البيـان تتناقص شوارد H_3O^+ في المزيج وتتزايد شوارد Na^+ نتيجة التفاعل :

$$\left(Na^+, OH^-\right) + \left(H_3O^+, Cl^-\right) \rightarrow 2H_2O + \left(Na^+, Cl^-\right)$$

وبالتالي ميل المستقيم D_1 يتناسب مع $\left(-\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Na^+}\right)$ ، فهو سالب ، لأن $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

- **النقطة E** : هي نقطة التكافؤ ، وعندها يكون للمزيج أصغر ناقلية نوعية ، وهي $\sigma_{min} = \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$

ويكون لدينا $C_A V_A = C_B V_{BE}$

بعد النقطة E : المستقيم D_2 ذو الميل الموجب يمثل تغيّر الناقلية النوعية للمزيج بعد التكافؤ . في هذا الجزء من البيان تتزايد شوارد OH^- وشوارد Na^+ ، بحيث لا يوجد أي تفاعل كيميائي . يتناسب ميل هذا المستقيم مع $\left(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+}\right)$.

حسب قيم الناقليات المولية الشاردية نلاحظ أن ميل D_2 أصغر من ميل D_1 بالقيمة المطلقة .

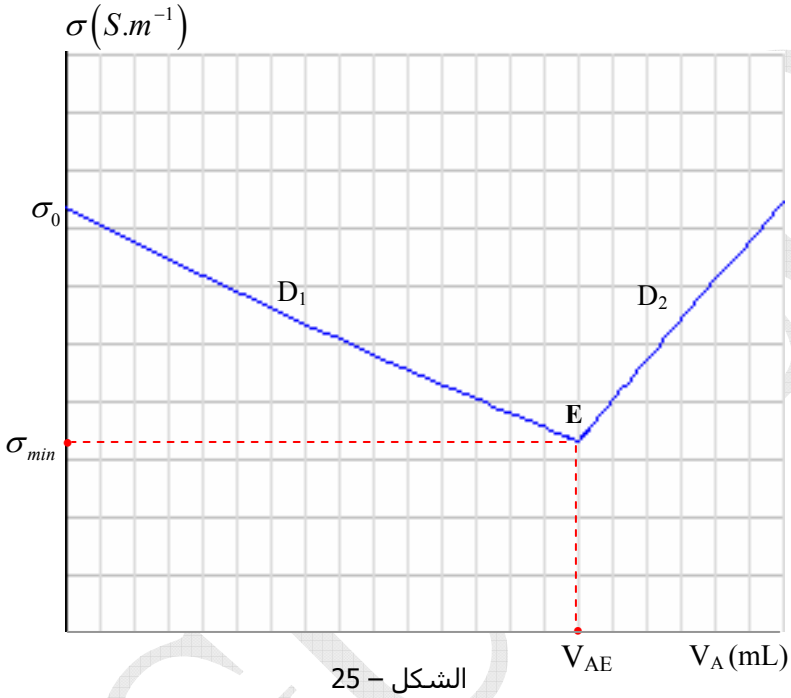
في هذا الجزء تكون عبارة الناقلية النوعية $\sigma = \lambda_{OH^-}\left[OH^-\right] + \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$.

2 – 2 – 2 معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة $\left(Na^+, OH^-\right)$ بواسطة $\left(H_3O^+, Cl^-\right)$.

نعاير حجما كبيرا من المحلول الأساسي مقارنة بالمحلول الحمضي المضاف ، وذلك من أجل إهمال فعل التمديد على تغيّر الناقلية .

وبذلك يتسنى لنا متابعة تغيّر الناقلية اعتمادا على الناقليات المولية الشاردية لمختلف الشوارد في المزيج .

نعتبر في كل لحظة أن $V_T = V_A + V_B \approx V_B$ ، وبذلك نعتبر أن تغيّر تراكيز الأفراد في المزيج يتعلق بتغيّر كمية مادة هذه الأفراد وليس بحجم المزيج . وبذلك نحصل على البيان الممثل في الشكل 25 .



الشكل – 25

شرح مختلف أجزاء البيان :

- **القيمة** σ_0 : هي قيمة الناقلية النوعية للمحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، أي :

$$\sigma_0 = \lambda_{OH^-}\left[OH^-\right] + \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right]$$

- **قبل نقطة التكافؤ** : المستقيم D_1 ذو الميل السالب يمثل تغيّر الناقلية النوعية للمزيج قبل التكافؤ . في هذا الجزء من البيان تتناقص شوارد OH^- في المزيج وتتزايد شوارد Cl^- نتيجة التفاعل :

$$\left(Na^+, OH^-\right) + \left(H_3O^+, Cl^-\right) \rightarrow 2H_2O + \left(Na^+, Cl^-\right)$$

وبالتالي ميل المستقيم D_1 يتناسب مع $\left(-\lambda_{OH^-} + \lambda_{Cl^-}\right)$ ، فهو سالب ، لأن $\lambda_{OH^-} > \lambda_{Cl^-}$

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، وعندها يكون للمزيج أصغر ناقلية نوعية ، وهي $\sigma_{min} = \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right]$

ويكون لدينا $C_A V_{AE} = C_B V_B$

بعد النقطة E : المستقيم D_2 ذو الميل الموجب يمثل تغيّر الناقلية النوعية للمزيج بعد التكافؤ . في هذا الجزء من البيان تتزايد شوارد H_3O^+ وشوارد Cl^- ، بحيث لا يوجد أي تفاعل كيميائي . يتناسب ميل هذا المستقيم مع $\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}\right)$.

حسب قيم الناقليات المولية الشاردية نلاحظ أن ميل D_2 أكبر من ميل D_1 بالقيمة المطلقة .

في هذا الجزء تكون عبارة الناقلية النوعية $\sigma = \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right] + \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right]$

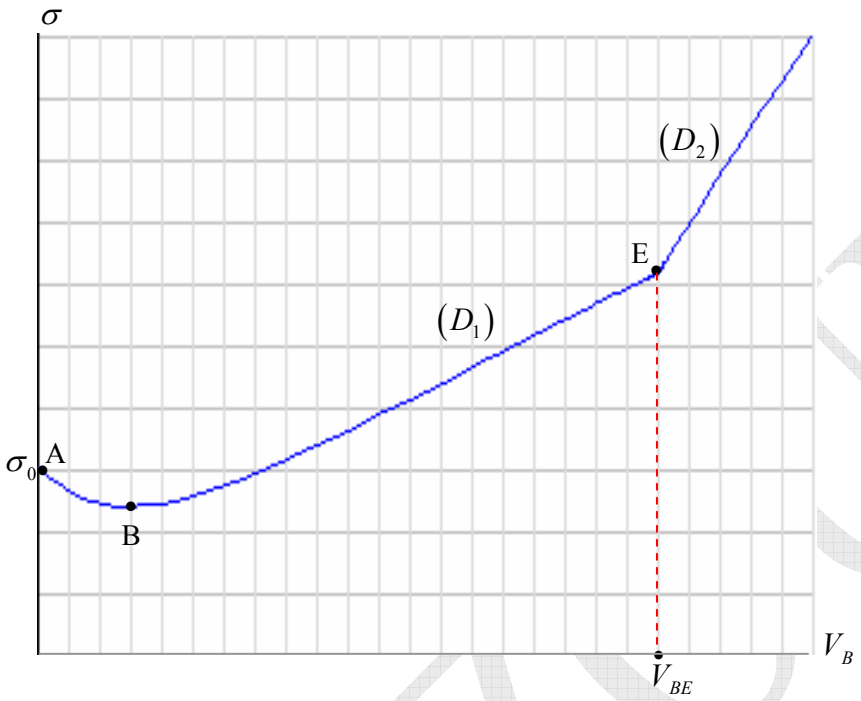
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 – 2 – 3 معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

مثلا معايرة محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+, OH^-\right)$

لدينا : $\lambda_{Na^+} = 5\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{OH^-} = 20\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{H_3O^+} = 35\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$\lambda_{CH_3COO^-} = 4{,}1\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$.



شرح أجزاء بيان المعايرة :

- **القيمة** σ_0 : هي قيمة الناقلية النوعية للمحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، أي

$$\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+\right] + \lambda_{CH_3COO^-}\left[CH_3COO^-\right]$$

- **الجزء AB** : في هذا الجزء تتناقص شوارد الهيدرونيوم $\left(H_3O^+\right)$ الموجودة في المحلول الحمضي ، حيث يحدث التفاعل $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ، وتتزايد شوارد Na^+ النازلة من السحّاحة ، وبما أن $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$ ، إذن الناقلية النوعية تتناقص في هذا الجزء . هذا الجزء يتعلّق بالتشرد المسبّق للمحلول الحمضي وبطبيعة الحمض .

- **الجزء BE** : في هذا الجزء يحدث التفاعل : $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

تتزايد شوارد الصوديوم $\left(Na^+\right)$ وكذلك شوارد الإيثانوات $\left(CH_3COO^-\right)$ ، وبالتالي تزداد الناقلية .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، وعندها يتغيّر منحى البيان ، وتكون $\sigma_E = \lambda_{Na^+}\left[Na^+\right] + \lambda_{CH_3COO^-}\left[CH_3COO^-\right]$

عند النقطة E يكون $C_A V_A = C_B V_{BE}$

- **بعد النقطة E** : تزداد شوارد الهيدروكسيد $\left(OH^-\right)$ وكذلك شوارد $\left(Na^+\right)$ ، وبما أن $\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-} > \lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}$

إذن ميل المستقيم $\left(D_2\right)$ أكبر من ميل المستقيم $\left(D_1\right)$.

GUEZOURI

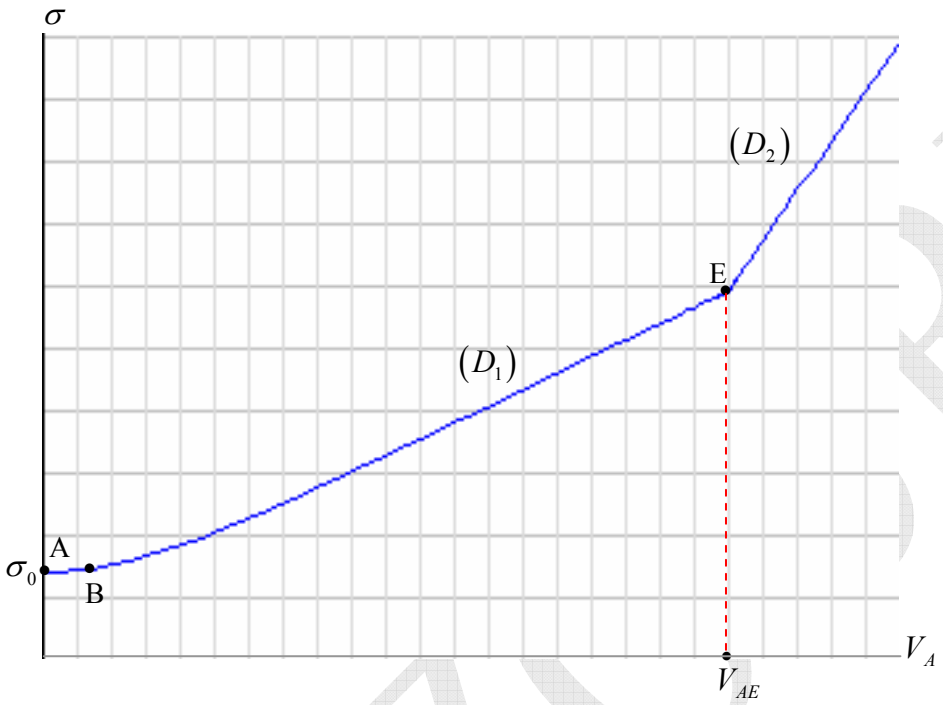
قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 – 2 – 4 معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

مثلا معايرة محلول النشادر (NH_3) بواسطة محلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-) .

لدينا : $\lambda_{Cl^-} = 7,6\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{OH^-} = 20\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{H_3O^+} = 35\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$\lambda_{NH_4^+} = 7,3\times10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$.



شرح أجزاء بيان المعايرة :

- **القيمة** σ_0 : هي قيمة الناقلية النوعية للمحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي ، أي $\sigma_0 = \lambda_{OH^-}[OH^-] + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+]$

- **الجزء AB** : هذا الجزء يتعلق بالتشرّد المسبّق للأساس وبطبيعة الأساس .

- **الجزء BE** : في هذا الجزء يحدث التفاعل : $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

تتزايد شوارد الكلور (Cl^-) وكذلك شوارد الأمونيوم (NH_4^+) ، وبالتالي تزداد الناقلية .

النقطة E : هي نقطة التكافؤ ، وعندها يتغيّر منحى البيان ، وتكون $\sigma_E = \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+]$

عند النقطة E يكون $C_A V_{AE} = C_B V_B$

- **بعد النقطة E** : تزداد شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) وكذلك شوارد (Cl^-) ، وبما أن $\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Cl^-} + \lambda_{NH_4^+}$

إذن ميل المستقيم (D_2) أكبر من ميل المستقيم (D_1) .

GUEZOURI

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM