

I. مفهوم المعايرة حمض-قاعدة :

(1) الهدف من المعايرة الحمضية القاعدية :

الهدف من المعايرة الحمضية القاعدية، تحديد تركيز محلول حمضي (أو قاعدي) ويتم ذلك بالاعتماد على التفاعل حمض-قاعدة. يجب أن يكون تفاعل المعايرة :-كليا وسريعا ووحيدا (أي يختفي خلاله المتفاعل المحد بسرعة مع عدم وجود تفاعلات مشوشة). خلال المعايرة يتم وضع المحلول المعاير (أي المحلول المراد معايرته) في كأس ثم نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة مدرجة المحلول المعاير إلى أن نحصل على التكافؤ.

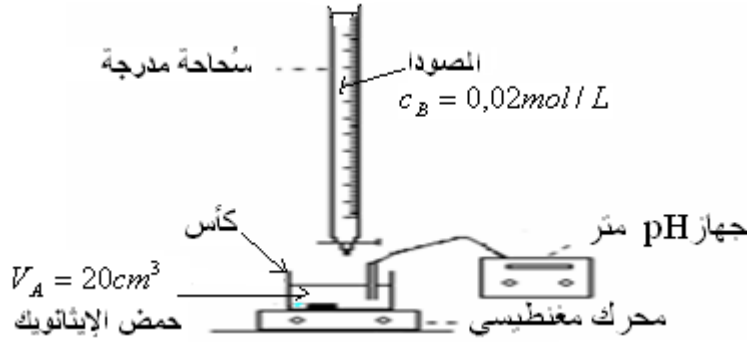
(2) تعريف التكافؤ :

يتحقق التكافؤ خلال المعايرة حمض-قاعدة عند اختفاء المتفاعلين : المعاير والمعاير حسب النسب الستوكيوميتريّة لمعادلة تفاعل المعايرة.

II - معايرة محلول مائي لحمض الإيثانويك :

(1) الدراسة التجريبية :

نصب في كأس حجما $V_A = 20\text{cm}^3$ من محلول مائي لحمض الإيثانويك ذي تركيز c_A مجهول ثم نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة مدرجة محلول مائيا للصدوا تركيزه $c_B = 0,02\text{mol/L}$.

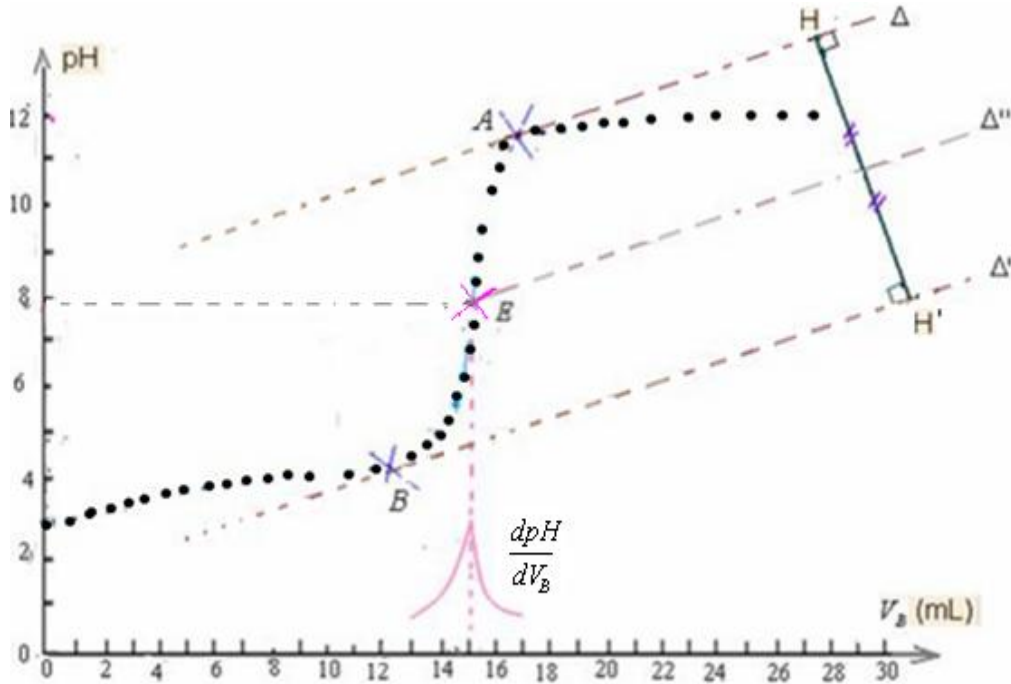


(2) استثمار نتائج التجربة :

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

V_B (mL)	0	2	4	8	10	12	14	14,5	15	15,5	16	18	20	24	26	30
pH	2,9	3,4	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

ثم نرسم المنحنى الممثل لتغيرات pH بدلالة الحجم V_B للصدوا المضاف.



بما أن الأيونات Na^+ غير نشيطة فهي لا تساهم في تفاعل المعايرة. معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :

وهو تفاعل تام .



(أ) طريقة المماسات :

- نرسم المستقيم Δ المماس للمنحنى في النقطة A .
- ثم نرسم المستقيم Δ' المماس للمنحنى في النقطة B والموازي للمستقيم Δ .
- نمثل القطعة $[H, H']$ العمودية على Δ و Δ' .
- ثم نمثل المنصف Δ'' للقطعة $[H, H']$ الذي يتقاطع مع المنحنى $pH = f(V_B)$ في نقطة التكافؤ E .

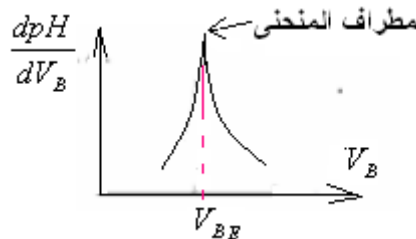
ثم نسجل إحداثيتي نقطة التكافؤ: $V_{BE} = 15\text{mL}$ و $pH_E = 7,8$

(أ) طريقة المنحنى المشتق :

هذه الطريقة تمكن من تحديد حجم التكافؤ بدقة جد كبيرة.

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

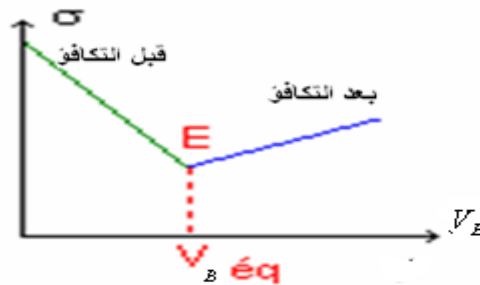
فعند رسم المنحنى $\frac{dpH}{dV_B}$ بدلالة حجم الصودا المضاف فإن حجم التكافؤ يوافق مطراف هذا المنحنى.



أي أن حجم التكافؤ يمثل أفصول أعلى نقطة في المنحنى الممثل للدالة $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$.

(ج) طريقة قياس الموصلية:

لنتبع المعايير بقياس الموصلية ، نرسم المبييل الذي يمثل تغيرات موصلية المحلول بدلالة حجم المحلول المضاف $\sigma = f(V_B)$



نقطة التكافؤ توافق تقاطع الجزئين المستقيمين لهذا المنحنى.

(د) طريقة استعمال الكاشف الملون:

تجريبيا يتم تحديد نقطة التكافؤ باستعمال كاشف ملون . فعندما يتغير اللون فجأة إلى اللوينة الحساسة يكون قد تحقق التكافؤ فنسجل حجم الصودا المضاف عند التكافؤ.

الكاشف الملون المناسب هو الذي تضم منطقة انعطافه قيمة pH المحلول عند التكافؤ.

من خلال جدول الكواشف الملونة الذي رأيناه سابقا نجد أن أحمر الكريزول هو المناسب لهذه المعايير لأن منطقة انعطافه $[7,2 - 8,8]$ تشمل $pH_E = 7,8$.

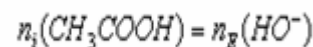
(ب) علاقة التكافؤ:

قبل التكافؤ النوع المحد هو HO^- أي النوع المعايير.

وبعد التكافؤ النوع المحد هو CH_3COOH أي النوع المعايير.

ويتحقق التكافؤ عند اختفاء المتفاعلين : المعايير والمعايير حسب النسب الستوكيومترية لمعادلة تفاعل المعايير.

إذن عند التكافؤ تكون كمية مادة جزيئات حمض الإيثانويك الموجودة في الحجم V_A من المحلول المعايير مساوية لكمية مادة الأيونات HO^- الموجودة في الحجم V_{BE} من الصودا.



علاقة التكافؤ تكتب كما يلي : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{0,02 \times 15 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(ج) تحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايير:

للتأكد من كون تفاعل المعايرة كلي، يكفي أن نبين بأن $\tau = 1$.
 من أجل ذلك نرسم جدول تقدم التفاعل، مثلا، عند صب حجم $V_{B\text{versé}} = 10\text{mL}$ من محلول الصودا .
 من خلال الجدول لدينا : $pH = 4,1$ عند صب هذا الحجم.

معادلة التفاعل					
HCOOH (aq)	+ HO ⁻ (aq)	→ HCOO ⁻ (aq)	+ H ₂ O (aq)	التقدم	الحالة البدئية (mmol)
0,3	0,2	0	excès	0	
0,3 - x _f	0,2 - x _f	x _f	excès	x _f	الحالة النهائية (mmol)

$$n_o(CH_3COOH) = c_a \cdot v_a = 0,015 \times 0,02 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,3\text{m.mol}$$

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

$$x_{\text{max}} = 0,2\text{m.mol}$$

المتفاعل المحد إذن هو : HO⁻

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

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

ومن خلال الجداء الأيوني للماء $[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f = 10^{-14}$

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

ومنه : $n_f(HO^-) = 3 \cdot 10^{-8,9} \text{ m.mol}$

$$x_f = 0,2\text{m.mol}$$

$$0,2 - x_f = n_f(HO^-) = 3 \cdot 10^{-8,9}$$

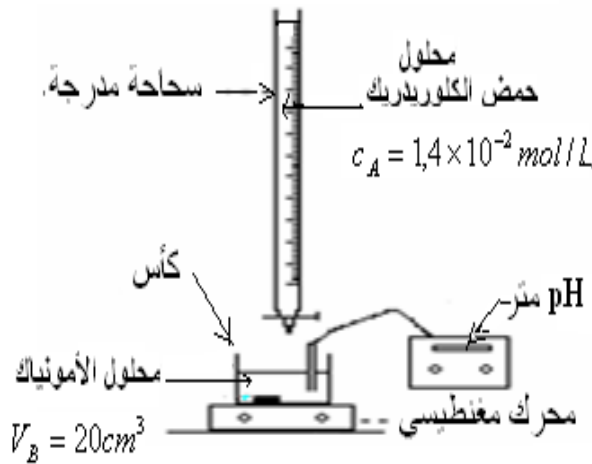
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,2}{0,2} = 1$$

نسبة التقدم النهائي = 1 : تفاعل المعايرة كلي .

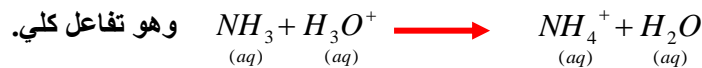
III معايرة محلول مائي للأمونياك :

(1) تجربة :

نصب في كأس حجما $V_B = 20\text{cm}^3$ من محلول الأمونياك NH_3 تركيزه c_B مجهول ثم نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة مدرجة محلولاً مائياً لحمض الكلوريدريك ($H_3O^+ + Cl^-$) تركيزه $c_A = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 نقيس pH الخليط بعد كل إضافة .



(2) معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



(3) جدول النتائج ورسم المنحنى $pH = f(V_A)$

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

