

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 المعايير (أي المحلول المراد معايرته) في كأس ثم نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة مدرجة المحلول المعايير إلى أن نحصل على التكافؤ.

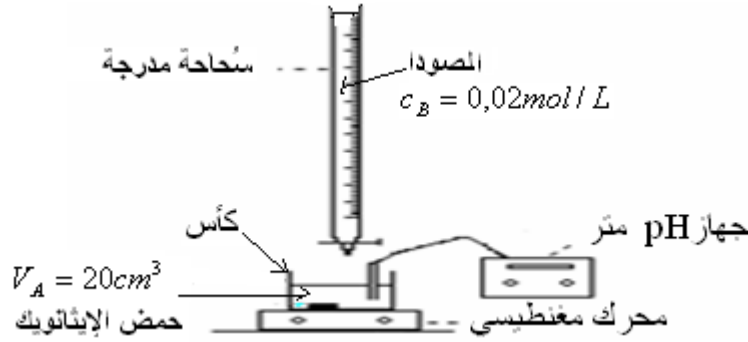
(2) تعريف التكافؤ :

يتحقق التكافؤ خلال المعايرة حمض-قاعدة عند اختفاء المتفاعلين : المعايير والمعايير 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 $c_B = 0,02\text{mol/L}$.

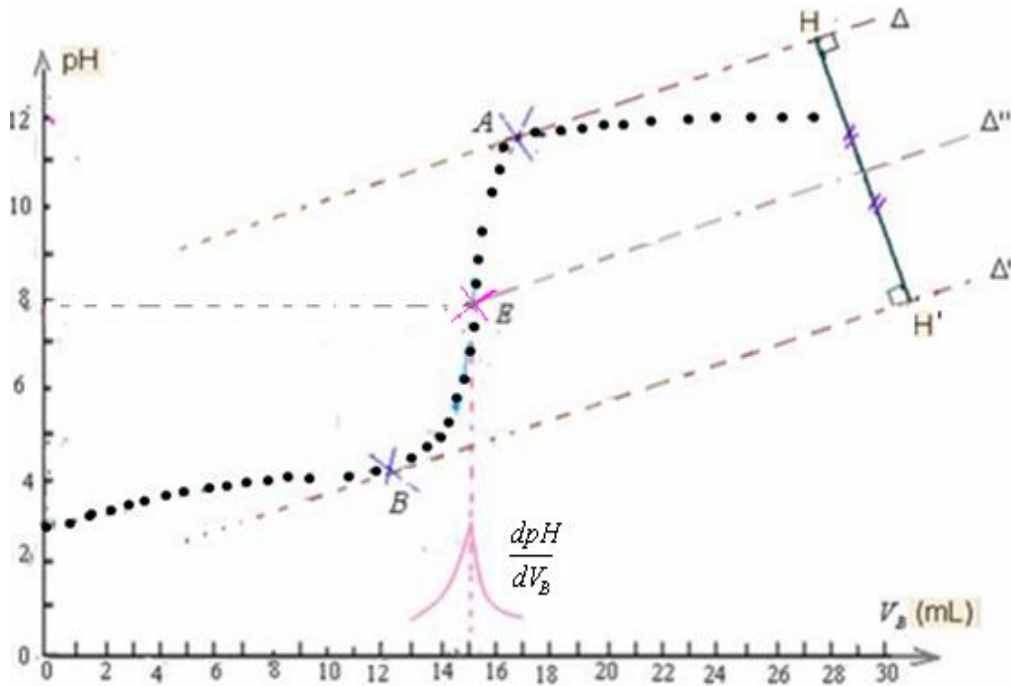


(2) استثمار نتائج التجربة :

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 :

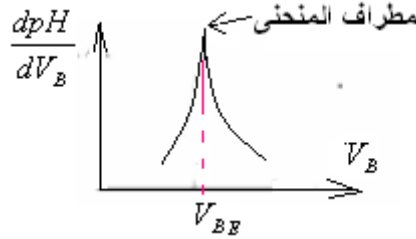
- نرسم المستقيم Δ المماس للمنحنى في النقطة A .
- ثم نرسم المستقيم Δ' المماس للمنحنى في النقطة B والموازي للمستقيم Δ .
- نمثل القطعة $[H, H']$ العمودية على Δ و Δ' .
- ثم نمثل المنصف Δ'' للقطعة $[H, H']$ الذي يتقاطع مع المنحنى $pH = f(V_B)$ في نقطة التكافؤ E .
- ثم نسجل إحداثيتي نقطة التكافؤ: $pH_E = 7,8$ و $V_{BE} = 15\text{mL}$

(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: $k = \frac{dpH}{dV_B}$

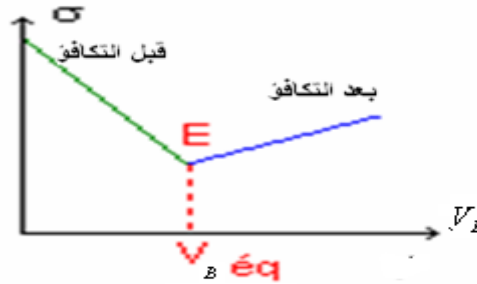
فعند رسم المنحنى $\frac{dpH}{dV_B}$ بدلالة حجم الصودا المضاف فإن حجم التكافؤ يوافق مطراف هذا المنحنى.



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

(ج) طريقة قياس الموصلية:

للتتبع المعاييرة بقياس الموصلية، نرسم المبيدل 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 اللون 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 المعاييرة لأن منطقة انعطافه $[7,2 - 8,8]$ تشمل $pH_E = 7,8$.

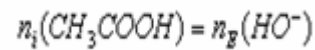
(ب) علاقة التكافؤ:

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 الستوكيوميتريية لمعادلة تفاعل المعاييرة.

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: $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

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

(ج) تحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعاييرة:

للتأكد من كون تفاعل المعايرة كمي ، يكفي أن نحدد أن :
من أجل ذلك نرسم جدول تقدم التفاعل، مثلاً ، عند صب حجم $V_{Bversé} = 10\text{ mL}$ من محلول الصودا .
من خلال الجدول لدينا : $pH = 4,1$ عند صب هذا الحجم.

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

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

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

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

المتفاعل المحد إذن هو : HO^- ⇐

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

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

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

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

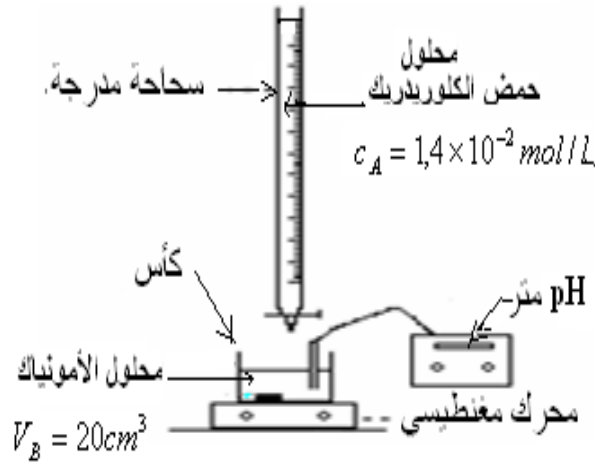
من خلال جدول التقدم : $0,2 - x_f = n_f(HO^-) = 3 \cdot 10^{-8,9}$ ⇐

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,2}{0,2} = 1 \text{ : نسبة التقدم النهائي} \Leftarrow \text{تفاعل المعايرة كلي .}$$

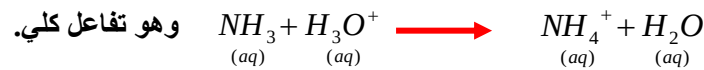
III معايرة محلول مائي للأمونياك:

(1) تجربة:

نصب في كأس حجمًا $V_B = 20\text{ cm}^3$ 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 .

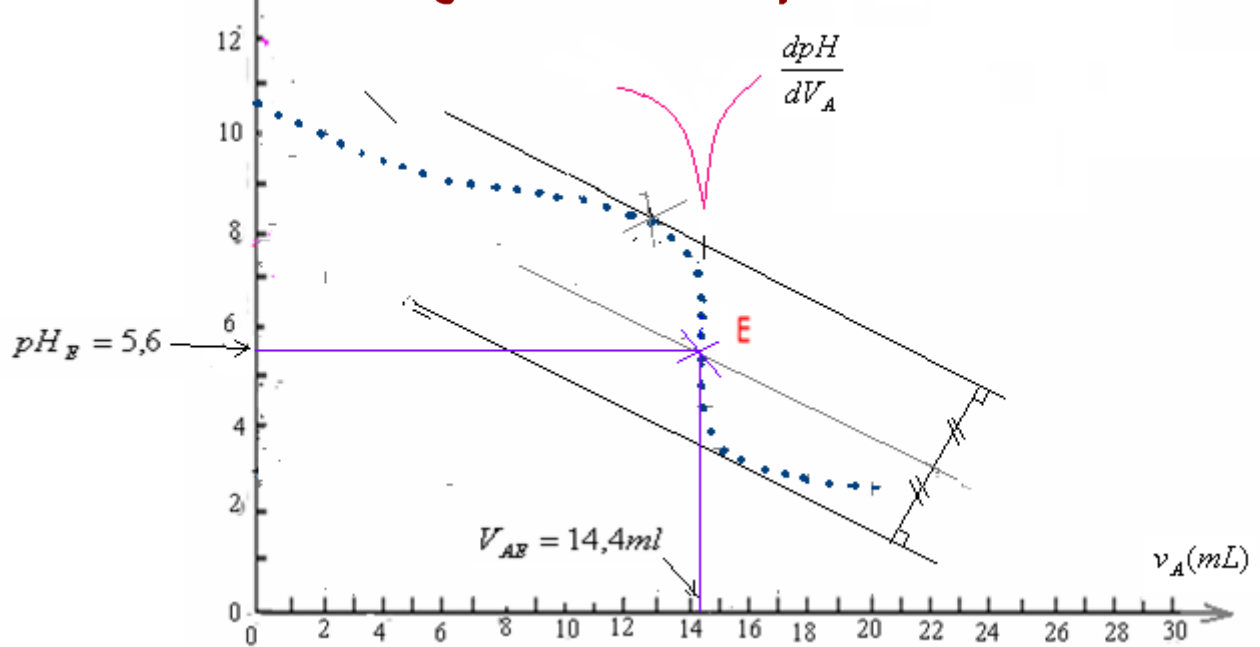


(2) معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :



(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



من خلال جدول الكواشف الملونة الذي رأيناه سابقا نجد أن أحمر الميثيل هو المناسب لهذه المعايرة لأن منطقة انعطاف [42-6,2] تضم قيمة $pH_E = 5,6$.

(4) علاقة التكافؤ:

وهو تفاعل كلي.



قبل التكافؤ النوع المحد هو H_3O^+ أي النوع المعايير.

وبعد التكافؤ النوع المحد هو NH_3 أي النوع المعايير.

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

إذن عند التكافؤ تكون كمية مادة جزيئات الأمونياك الموجودة في الحجم V_B من المحلول المعايير مساوية لكمية مادة الأيونات H_3O^+ الموجودة في الحجم V_{AE} من حمض الكلوريدريك.

$$C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = \frac{1,4 \cdot 10^{-2} \times 14,4}{20} = 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{ومنه} \quad C_A V_{AE} = C_B V_B$$

ملحوظة: خلال معايرة حمض الكلوريدريك ($H_3O^+ + Cl^-$) بواسطة الصودا ($Na^+ + HO^-$) أو العكس ، معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة

تكتب كما يلي : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$ لأن الأيونات Na^+ و Cl^- غير نشيطة . وفي هذه الحالة $pH_E = 7$ المحلول محايد عن التكافؤ.

لا تنسونا من صالح دعائكم ونسأل الله لكم العون والتوفيق.

SBIRO Abdelkrim Lycée Agricole Oulad-Taima Agadir Maroc
Adresse électronique : sbiabdou@yahoo.fr