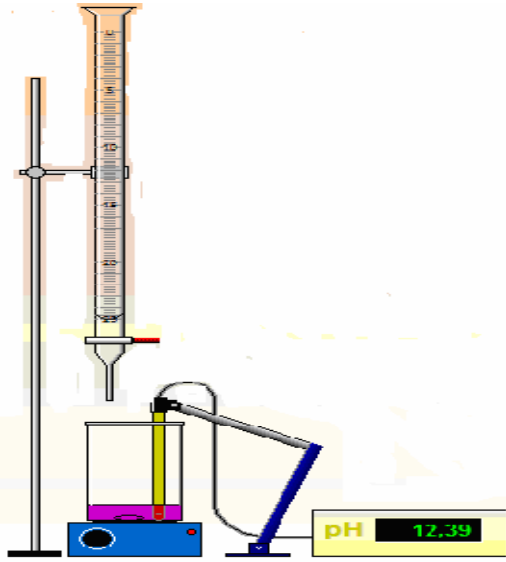


## المعايرة حمض - أساس

### المعايرة PH مترية :

#### عمل مخبري :

**1 - مقدمة :** الهدف من المعايرة الـ PH مترية هو متابعة مراحل تطور تراكيز مختلف الأفراد الكيميائية في المزيج المتفاعل بين المحلول الحمضي والمحلول الأساسي وذلك بقياس قيمة PH المزيج من أجل كل حجم نضيفه ونسجل النتائج في جدول ثم نمثل بيانيا  $PH = f(V)$  ولتحقيق هذا الغرض نستعين بالتجهيز التالي كما في الشكل المقابل :



والذي يتمثل في الوسائل والمواد الكيميائية التالية :

\* الوسائل : سحاحة مدرجة - حامل - بيشر - مقياس PH - مخلاط مغناطيسي

- حوكلات عيارية - ماصة

\* المواد الكيميائية : محاليل حمضية قوية وضعيفة - محاليل أساسية قوية وضعيفة

- كواشف ملونة - ماء مقطر

#### 2 - خطوات العمل :

- نقوم بتنظيف كل الوسائل قبل استعمالها بالماء المقطر .

- معايرة مقياس PH قبل وضعه في البيشر وذلك بوضع مسلاطه في الماء المقطر

حتى يشير الى حوالي القيمة 7 .

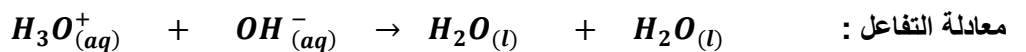
- نضع في البيشر حجم معلوم من المحلول الذي نريد معايرته (حمض أو أساس) مع اضافة قطرة أو قطرتين من كاشف ملون مناسب .

- نملأ السحاحة الى غاية التدريجة صفر بالمحلول الذي نعاير به (حمض أو أساس)

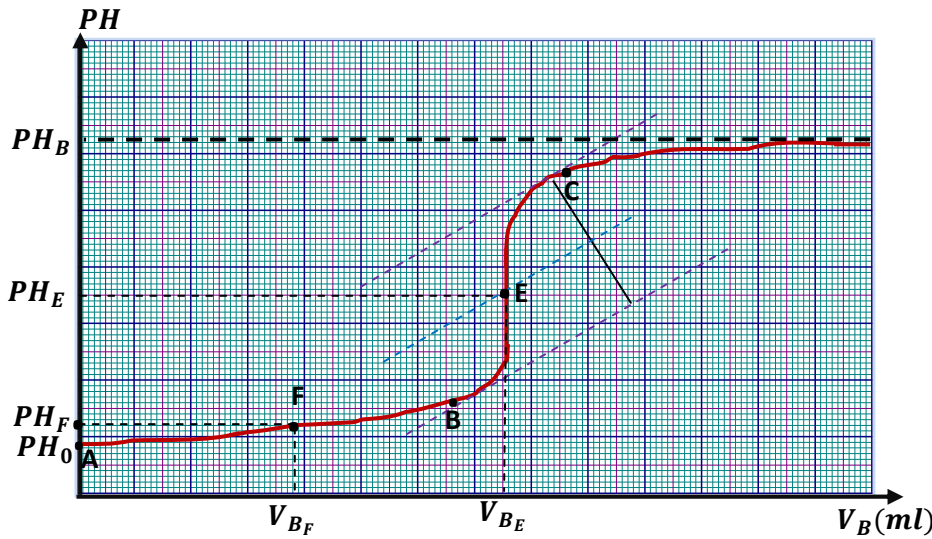
- نشغل المخلاط المغناطيسي ونشروع في عملية التسحيح بسكب حجم معين من السحاحة ( $V_a$  أو  $V_b$ ) ثم نقرأ قيمة PH المقابلة ، نكرر العملية الى أن نلاحظ تغير لون الكاشف بالأوساط الثلاثة ، ندون النتائج في جدول ثم نمثل بيانيا  $PH = f(V)$  ، حيث V هو حجم المحلول المضاف الموجود في السحاحة .

### 3 - 1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثال معايرة : $(H_3O^+ + Cl^-)$ بواسطة $(Na^+ + OH^-)$

الثنائيتان المتفاعلتان هما :  $H_2O(l) / OH^-(aq)$  و  $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$



حمض 1                      أساس 2                      أساس 1                      حمض 2



منحنى المعايرة :  $pH = f(V_B)$

معايرة محلول مائي  
لحمض قوي  
بواسطة محلول مائي  
لأساس قوي

مناقشة البيان :

القيمة  $PH_0$  هي قيمة  $PH$  المحلول الحمضي في البيشر قبل بدء المعايرة أي قبل إضافة الأساس من السحاحة ، علما أن

$$[H_3O^+] = C_A \quad \text{وحسب العلاقة} \quad PH = -\log[H_3O^+] \leftarrow PH = 10^{-PH} \quad C_A \quad \text{وهي قيمة التركيز المولي للحمض}$$

الجزء  $AB$  : نلاحظ تغير طفيف لـ  $PH$  في بداية التفاعل بين  $H_3O^+$  الموجودة في البيشر و  $OH^-$  المتفاعل المحد النازلة من السحاحة

الجزء  $BC$  : عند الاقتراب من نقطة التكافؤ  $E$  يحدث تغير مفاجئ لقيمة  $PH$  بين النقطتين  $B$  و  $C$  حيث  $PH_E = 7$  عندها تكون كمية مادة الحمض قد استهلكت تماما . تسمى هذه النقطة بنقطة التعديل . ومن هذه النقطة يمكن إيجاد تركيز المحلول الذي نريد

$$\text{معايرته حيث يتحقق : } n_{\text{أساس}} = n_{\text{حمض}} \leftarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \leftarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

بعد النقطة  $C$  : تقترب قيمة  $PH$  الى  $PH_B$  للمحلول الأساسي المضاف من السحاحة بإهمال الحمض الذي تم استهلاكه .

تراكيز الأفراد الكيميائية في نقاط كيفية من البيان للمزيج المتفاعل :

الأفراد هي :  $Cl^-$  ,  $Na^+$  ,  $OH^-$  ,  $H_3O^+$

- قبل نقطة التكافؤ : النقطة  $F$  مثلا .

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BF}}{V_A + V_{BF}} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BF}} \quad , \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-PH_F}$$

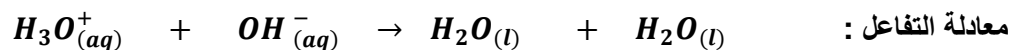
- عند نقطة التكافؤ : النقطة  $E$  :  $PH = 7$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}}$$

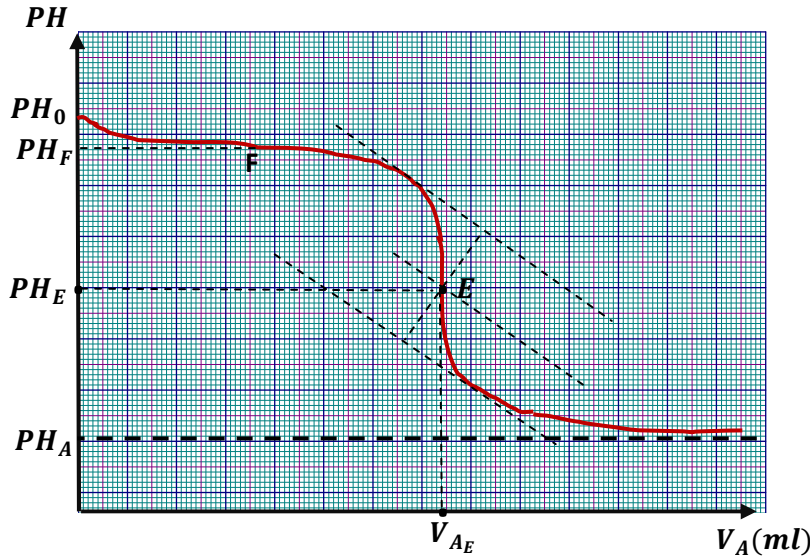
3 - 2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثال معايرة  $(Na^+ + OH^-)$  بواسطة  $(H_3O^+ + Cl^-)$

الثنائيتان المتفاعلتان هما :  $H_2O(l) / OH^-(aq)$  و  $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$



حمض 1                      أساس 2                      أساس 1                      حمض 2

منحنى المعايرة :  $P^H = f(V_A)$



مناقشة البيان :

القيمة  $P^H_0$  : هي قيمة  $P^H$  المحلول الأساسي في البيشر قبل بدء المعايرة أي قبل إضافة الحمض من السحاحة ، ومن هذه القيمة يمكن حساب تركيز المحلول الأساسي  $C_B$  حيث  $[OH^-] = C_B$  ومن الجداء الشاردي يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$C_B = 10^{PH-14}$$

القيمة  $P^H_E$  : هي قيمة  $P^H$  المزيج المتفاعل عند نقطة التكافؤ حيث  $P^H_E = 7$  عندها يتحقق : أساس  $n = n_{\text{حمض}}$  ومنه

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_{A_E}}{V_B} \leftarrow C_A \cdot V_{A_E} = C_B \cdot V_B$$

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- قبل نقطة التكافؤ : مثلا عند النقطة  $F$

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{A_F}} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_{A_F}}{V_B + V_{A_F}} \quad , \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-PH_F}$$

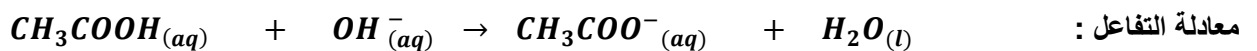
- عند نقطة التكافؤ : النقطة  $E$  :  $P^H = 7$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_{A_E}} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_{A_E}}{V_B + V_{A_E}}$$

3-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثال معايرة :  $(CH_3COOH)$  بواسطة  $(Na^+ + OH^-)$

الثنائيتان المتفاعلتان هما :  $H_2O(l) / OH^-_{(aq)}$  و  $CH_3COOH / CH_3COO^-$



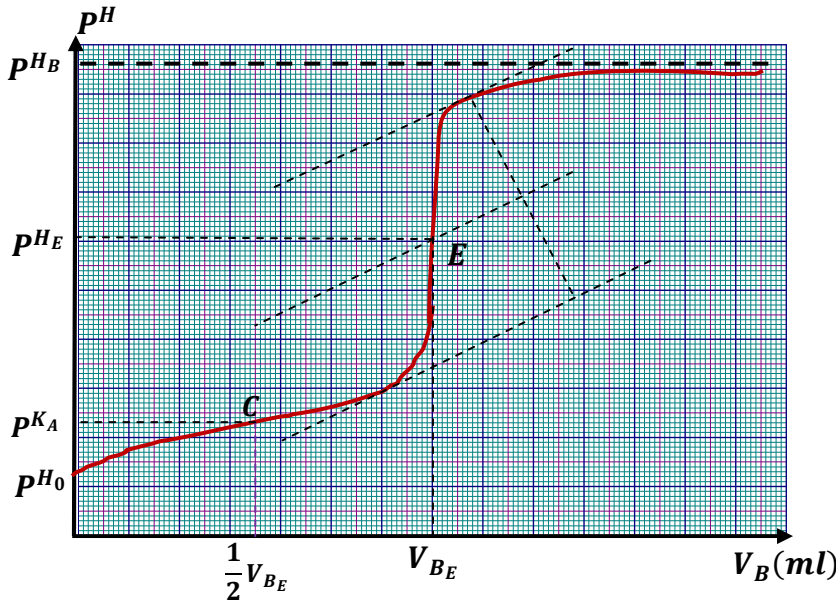
1 حمض

2 أساس

1 أساس

2 حمض

منحنى المعايرة :  $P^H = f(V_B)$



مناقشة البيان :

القيمة  $P^H_0$  : هي قيمة  $P^H$  المحلول الحمضي في البشير قبل بدء المعايرة أي قبل إضافة الأساس من السحاحة ومما سبق فإنه لا

يمكن حساب التركيز المولي للحمض  $C_A$  من العلاقة :  $C_A = 10^{-P^H}$  حيث  $C_A > [H_3O^+]$  لأن الحمض ضعيف

عند النقطة  $C$  : هي نقطة يتحقق فيها استهلاك نصف كمية الحمض من طرف الأساس وعندها يمكن تحديد  $P^{K_A}$  الثنائيه

$$P^H = P^{K_A} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad \text{وذلك من علاقة أندرسون} \quad CH_3COOH / CH_3COO^-$$

وبما أن في هذه النقطة يكون  $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$  ومنه  $\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0$  إذن  $P^H = P^{K_A}$

تسمى هذه النقطة بنقطة نصف التكافؤ عندها يكون  $P^H = P^{K_A}$  وأيضا  $V_B = \frac{1}{2} \cdot V_{BE}$

النقطة  $E$  : هي نقطة التكافؤ بحيث يكون عندها  $P^H > 7$  وهذا راجع لزيادة شوارد  $CH_3COO^-$  التي هي عبارة عن أساس ضعيف فيحدث تفاعل ثانوي لهذه الشاردة مع الماء وفق المعادلة التالية



عند نقطة التكافؤ يكون المزيج أساسيا  $P^H > 7 \Leftrightarrow$

تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد هي :  $CH_3COOH$  ,  $CH_3COO^-$  ,  $Na^+$  ,  $OH^-$  ,  $H_3O^+$

- في نقطة نصف التكافؤ :  $C$

نرمز بـ  $\hat{V}$  لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ :

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot \hat{V}}{V_A + \hat{V}} \quad , \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-P^{K_A}}$$

وحسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول :  $[OH^-] + [CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$

وبإهمال  $[H_3O^+]$  و  $[OH^-]$  أمام  $[Na^+]$  نجد  $[CH_3COO^-] = [Na^+]$

ومما سبق يكون عند نقطة نصف التكافؤ  $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$

- عند نقطة التكافؤ :  $E$

$$[Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}} \quad , \quad [OH^-] = 10^{pH_E - 14} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

وحسب قانون انحفاظ الشحنة في المحلول :  $[OH^-] + [CH_3COO^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$  (1).....

وبإهمال  $[H_3O^+]$  و  $[OH^-]$  أمام  $[Na^+]$  نجد  $[CH_3COO^-] = [Na^+]$

وحسب قانون انحفاظ مادة الحمض في المحلول :  $[CH_3COOH] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} - [CH_3COO^-]$  (2).....

من (1) بإهمال  $[H_3O^+]$  (فانقة القلة) نكتب :  $[CH_3COO^-] = [Na^+] - [OH^-]$  (3).....

$$(4)..... \quad \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{BE}} = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A + V_{BE}} = [Na^+] \quad \text{وأيضاً لدينا من التكافؤ}$$

بتعويض (3) و (4) في (2) نجد أن :  $[CH_3COOH] = [Na^+] - ([Na^+] - [OH^-])$

إذن :  $[CH_3COOH] = [OH^-]$

**ملاحظة :** في جميع نقاط البيان وبنفس الطريقة يمكن حساب تراكيز الأفراد الكيميائية وذلك من تحديد احداثيات تلك النقطة .

**3-4 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :** مثال معايرة  $(NH_3)$  بواسطة  $(H_3O^+ + Cl^-)$

### تطبيقات تدرسية:

المحاليل مأخوذة عند الدرجة  $C 25^0$  .

في حصة أعمال تطبيقية سلمت لك الأجهزة والمواد التالية : بيشرات سعتها  $100ml$  ،  $200ml$  ،  $150ml$  - ماصة عيارية

$20ml$  ،  $50ml$  - سحاحة سعتها  $25ml$  ،  $50ml$  - محرك كهربائي - مخلاط - حوامل معدنية - جهاز ألد  $pH$  - متر -

حمض كلور الماء  $(H_3O^+, Cl^-)$  تركيزه  $C_A = 0.01mol/l$  - محلول النشادر  $NH_3$  - كواشف ملونة - محرار

I - دراسة تفاعل النشادر مع الماء : الأمونياك (النشادر)  $NH_3$  غاز يعطي عند انحلاله في الماء محلولاً أساسياً .

(1) - ما هو الأساس حسب برونستد ؟

(2) - أنجز جدول التقدم لتفاعل النشادر مع الماء .

(3) - الناقلية النوعية لمحلول غاز النشادر تركيزه المولي  $C_B = 10^{-2} mol/l$  تساوي  $\delta_f = 10,9mS/m$

أ - أكتب عبارة الناقلية النوعية لمحلول الأمونياك بدلالة التراكيز المولية للأفراد الكيميائية المتواجدة عند حالة التوازن

والناقلية النوعية المولية لكل شاردة .

ب - أحسب التراكيز المولية النهائية للأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول الأمونياك (نهمل التفكك الذاتي للماء)

ج - أكتب عبارة ثابت التوازن K لتفاعل غاز النشادر مع الماء ثم أحسب قيمته .

د - أوجد العلاقة بين ثابت التوازن K السابق وثابت الحموضة  $K_A$  للثنائية  $(NH_4^+ / NH_3)$

ه - أحسب ثابت الحموضة  $K_A(NH_4^+ / NH_3)$  , واستنتج قيمة الـ  $pK_A$

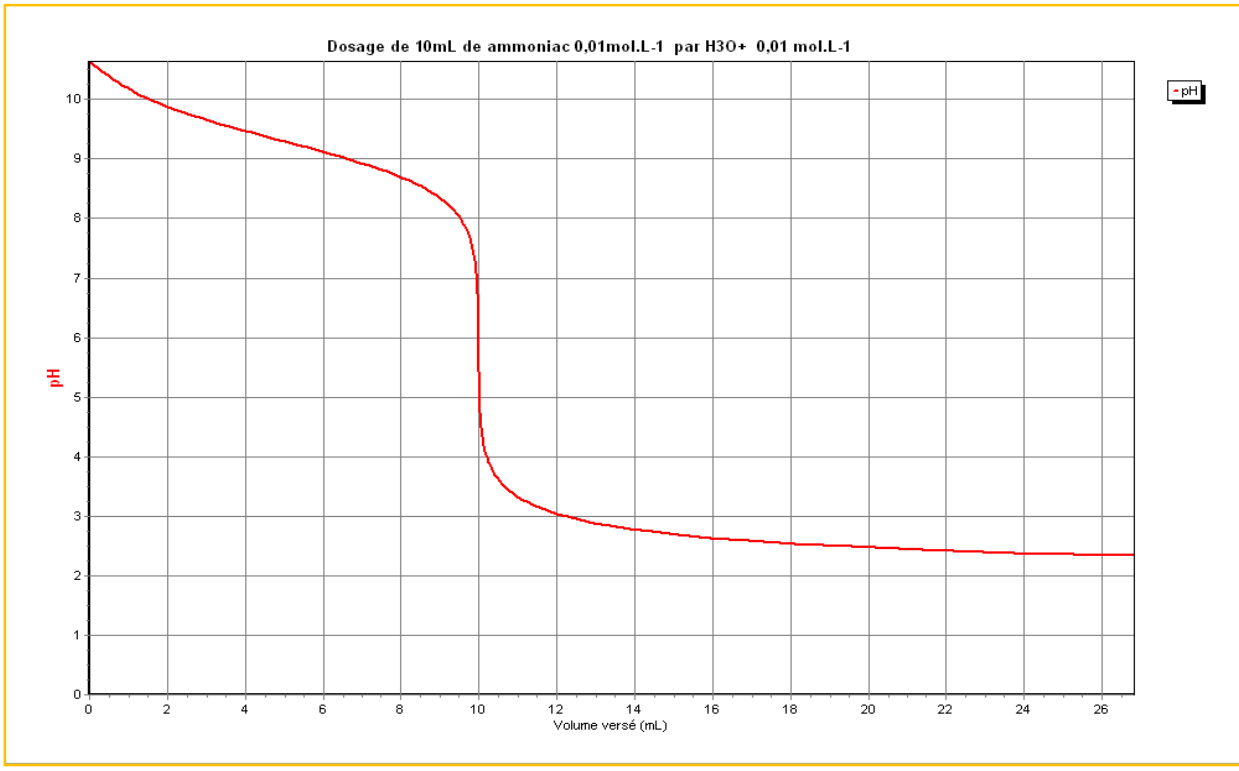
يعطى:  $\lambda_{(NH_4^+)} = 7.4 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ,  $\lambda_{(OH^-)} = 19.2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ,  $K_e = 10^{-14}$

|| - معايرة النشادر بمحلول حمض كلور الماء :

1 - اقترح بروتوكولا تجريبيا لإجراء عملية معايرة محلول النشادر بمحلول حمض كلور الماء .

2 - نأخذ حجما  $V_B = 10 \text{ ml}$  من محلول النشادر ثم نضيف إليه تدريجيا محلول لحمض كلور الماء .

من أجل كل حجم مضاف  $V_A$  نقيس  $pH$  المزيج فنحصل على المنحنى البياني  $pH = f(V_A)$  الممثل في الشكل :



أ - بين الثنائيتان المتفاعلتان ثم اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحادث لهذه المعايرة .

ب - عين إحداثيات نقطة التكافؤ مبينا الطريقة المتبعة .

ج - استنتج التركيز المولي لمحلول النشادر .

د - بين أن  $NH_3$  أساس ضعيف بطريقتين .

ه - استنتج من البيان قيمة ثابت الحموضة للثنائية  $K_A(NH_4^+ / NH_3)$  .

و - ما طبيعة الملح الناتج عند نقطة التكافؤ .

ل - ما هي الصفة الغالبة للثنائية  $(NH_4^+ / NH_3)$  عند نقطة التكافؤ . علل .

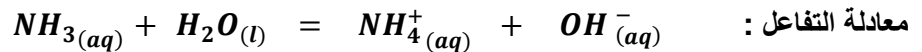
م - ما هو الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة في حالة غياب ألـ  $pH$  - متر . يعطى الجدول الجانبي :

مجال تغير الـ $pH$	الكاشف
$4,4 > pH > 3,1$	الهيدانتين
$6,4 > pH > 4,8$	أحمر كلوروفينول
$7,6 > pH > 6,0$	أزرق البروموتيمول
$10,6 > pH > 8,2$	فينول فتالين

1- دراسة تفاعل النشادر مع الماء :

1 - الأساس حسب برونستد : هو كل فرد كيميائي (جزئيء ، شاردة ) قادر على اكتساب بروتون  $H^+$  أو أكثر خلال تحول كيميائي .

2 - جدول تقدم تفاعل النشادر مع الماء :



الحالة	التقدم	$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$			
ابتدائية	$x=0$	$n_0$	زيادة	$0$	$0$
انتقالية	$x$	$n_0 - x$	زيادة	$x$	$x$
نهائية	$x_f$	$n_0 - x_f$	زيادة	$x_f$	$x_f$

3 - أ - كتابة عبارة  $\delta$  بدلالة  $[NH_4^+]f$  ،  $[OH^-]f$  ،  $\lambda_{(NH_4^+)}$  ،  $\lambda_{(OH^-)}$  عند التوازن :

$$\delta_f = \lambda_{(NH_4^+)} [NH_4^+]f + \lambda_{(OH^-)} [OH^-]f$$

ب - حساب التراكيز المولية النهائية للأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول النشادر :

- الأفراد هي :  $NH_3$  ،  $H_2O$  ،  $H_3O^+$  ،  $NH_4^+$  ،  $OH^-$

$$[NH_4^+]f = [OH^-]f \quad \frac{\delta_f}{\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(OH^-)}} = \frac{10,9 \times 10^{-3}}{(7,4 + 19,2) \times 10^{-3}} = 0,42 \text{ mol/m}^3 \quad \text{من جدول التقدم :}$$

$$[NH_4^+]f = [OH^-]f = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{إن :}$$

$$[H_3O^+]f = \frac{K_e}{[OH^-]f} = \frac{10^{-14}}{4,2 \times 10^{-4}} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

ومن جدول التقدم أيضا لدينا :  $n_{f(NH_3)} = n_0 - x_f \Leftrightarrow [NH_3]f = C_B - [OH^-]f = 10^{-2} - 4,2 \times 10^{-4}$

$$[NH_3]f = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{إن :}$$

$$[H_2O]f = 55,55 \text{ mol/l} \quad \text{وأخيرا}$$

$$K = \frac{[NH_4^+]f \cdot [OH^-]f}{[NH_3]f} \rightarrow K = \frac{(4,2 \times 10^{-4})^2}{9,6 \times 10^{-3}} = 1,84 \times 10^{-5} \quad \text{ج - كتابة عبارة ثابت التوازن } K \text{ وقيمهته :}$$

د - العلاقة بين  $K$  ،  $K_A$  :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]f \cdot [NH_3]f}{[NH_4^+]f} \quad \text{لدينا : (1) } K = \frac{[NH_4^+]f \cdot [OH^-]f}{[NH_3]f} \quad \text{و (2)}$$

$$K_e = [H_3O^+]f \cdot [OH^-]f \quad \text{و أيضا : (3)}$$

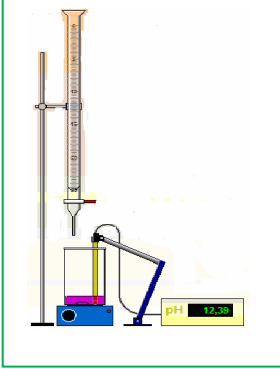
$$K_A = \frac{K_e}{K} \quad \text{من (1) ، (2) ، (3) نجد :}$$

$$K_A = 5,5 \times 10^{-10} \leftarrow K_A = \frac{10^{-14}}{1,84 \times 10^{-5}} \leftarrow K_A = \frac{K_e}{K} \quad \text{ه - حساب ثابت الحموضة } K_A \text{ من العلاقة :}$$

- استنتاج قيمة  $pK_A$  :

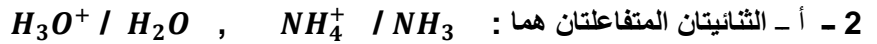
$$pK_A = -\log K_A = -\log(5,5 \times 10^{-10}) \rightarrow pK_A = 9,26 \quad \text{من العلاقة :}$$

II - معايرة النشادر بمحلول حمض كلور الماء :

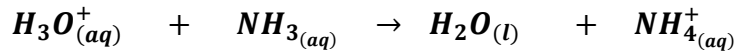


1 - البروتوكول التجريبي لهذه المعايرة : نأخذ بواسطة ماصة  $10ml$  من محلول النشادر ونضعها في بيشر مع إضافة بضع قطرات من كاشف مناسب ثم نملأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء ، نضبط الحجم عند التدرجة صفر ، نغمر مسلاط الـ  $pH$  - متر في البيشر حتى يلمس المحلول ثم نشغل جهاز المخلات المغناطيسي ، بعد هذا الترتيب نسكب حجوماً متساوية وليكن  $2ml$  من السحاحة في البيشر ونقرأ في كل

مرة قيمة الـ  $pH$  المزيج ، ندون النتائج في جدول ثم نرسم البيان  $pH = f(V_A)$



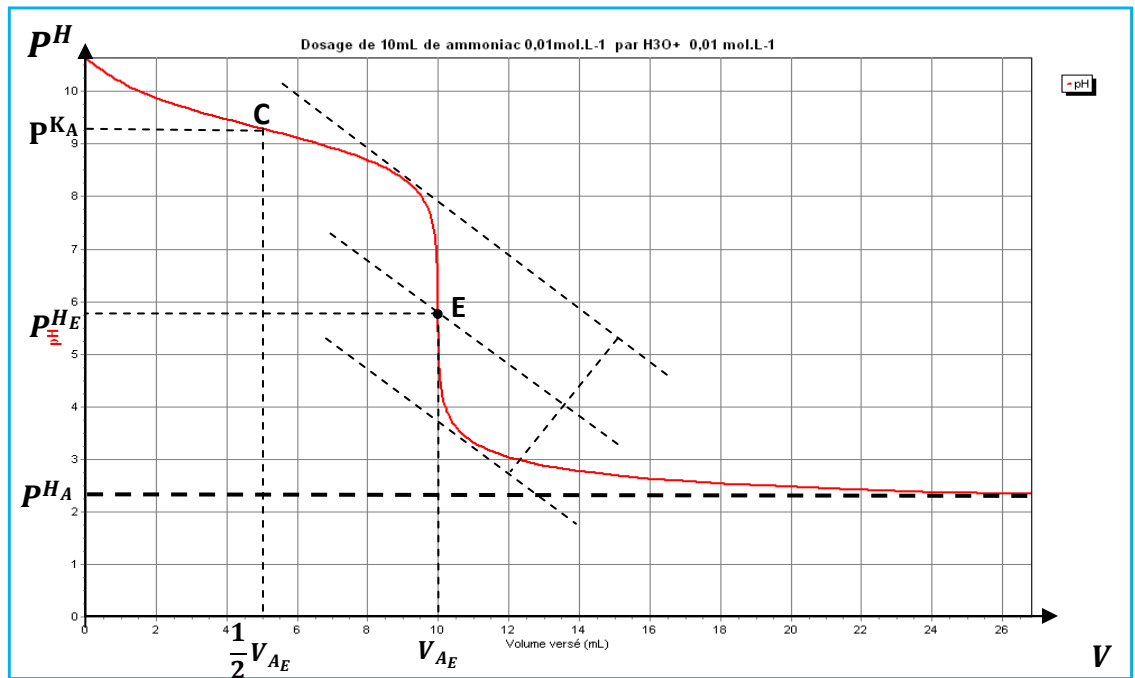
معادلة تفاعل المعايرة :



حمض 1      أساس 2      أساس 1      حمض 2

ب - احداثيات نقطة التكافؤ :  $\{pH_E = 5,8 ; V_{AE} = 10ml\}$  E :

الطريقة المتبعة في تعيين احداثيات نقطة التكافؤ هي طريقة رسم المماسات كما هو مبين في الشكل :



ج - استنتاج التركيز المولي لمحلول النشادر : عند نقطة التكافؤ يتحقق ما يلي :  $n(NH_3) = n(H_3O^+)$

$$C_B = \frac{0,01 \times 10}{10} = 0,01 \text{ mol.l}^{-1} \quad \leftarrow C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B} \quad \leftarrow C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

د - تبيان أن  $NN_3$  أساس ضعيف بطريقتين :



ط : لدينا  $[OH^-] f = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  ،  $C_B = 10^{-2} \text{ mol/l}$  نلاحظ أن  $[OH^-] f < C_B$  إذن انحلال  $NH_3$  في الماء غير تام وبالتالي فهو أساس ضعيف .

$$\tau_f < 1 \leftarrow \tau_f = \frac{4,2 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,042 \quad \leftarrow \tau_f = \frac{[OH^-]f}{C_B} \quad \leftarrow \tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$$

إذن انحلال  $NH_3$  في الماء غير تام وبالتالي فهو أساس ضعيف

هـ - استنتاج  $K_A$  من البيان :

لدينا من البيان عند نقطة نصف التكافؤ  $pH = pK_A = 9,26$  وأيضا  $K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-9,26}$

$$K_A = 5,5 \times 10^{-10} \quad \text{إذن :}$$

و - طبيعة الملح الناتج عند نقطة التكافؤ :

عند نقطة التكافؤ :  $pH_E = 5,8 \leftarrow pH_E < 7$  ، إذن الملح ذو طبيعة حمضية

ل - الصفة الغالبة للثنائية  $(NH_4^+ / NH_3)$  عند نقطة التكافؤ :

بما أن  $pH_E < pK_A \leftarrow$  الصفة الغالبة هي الحمضية .

م - الكاشف الملون المناسب لهذه المعايير هو احمر كلورو فينول حيث مجال تغيره اللوني  $6,4 > pH_E > 4,8$