

ما يجب أن تعلمه حتى تقول : إنك استوعبت 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 للتناثيين الخاصتين بهذا الحمض وهذا الأساس .
- 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 تام وسريع .
- 6 – يجب أن تكون متمكنا من مناقشة مختلف أجزاء بيان المعايرة ، وتعرف كيف تحدد نقطة التكافؤ ، وتحسب تراكيز الأفراد .
- 7 – يجب أن تعرف كيفية حساب نسبة التقدم النهائي في تفاعل معايرة .

ملخص الدرس

1 ♦ ثابت توازن تفاعل حمض – أساس

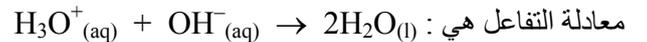
لتكن التناثيان المتفاعلتان A_1 / B_1 و A_2 / B_2 .

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

2 ♦ التفاعل حمض – أساس

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

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



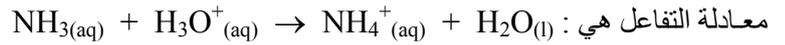
ثابت التوازن هو : $K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$ ، نعتبر هذا التفاعل تاما .

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



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

2 • 3 حمض قوي مع أساس ضعيف : مثلا (H₃O⁺, Cl⁻) مع NH₃



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

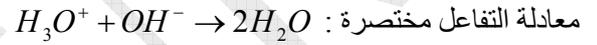
2 • 4 حمض ضعيف مع أساس ضعيف : مثلا HCOOH مع (CH₃COO⁻, Na⁺)



ثابت التوازن هو :
$$K = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[HCOOH][CH_3COO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

3 • المعايرة حمض - أساس

3 • 1 معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H₃O⁺, Cl⁻) بواسطة (Na⁺, OH⁻)



بيان المعايرة : الشكل - 1

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

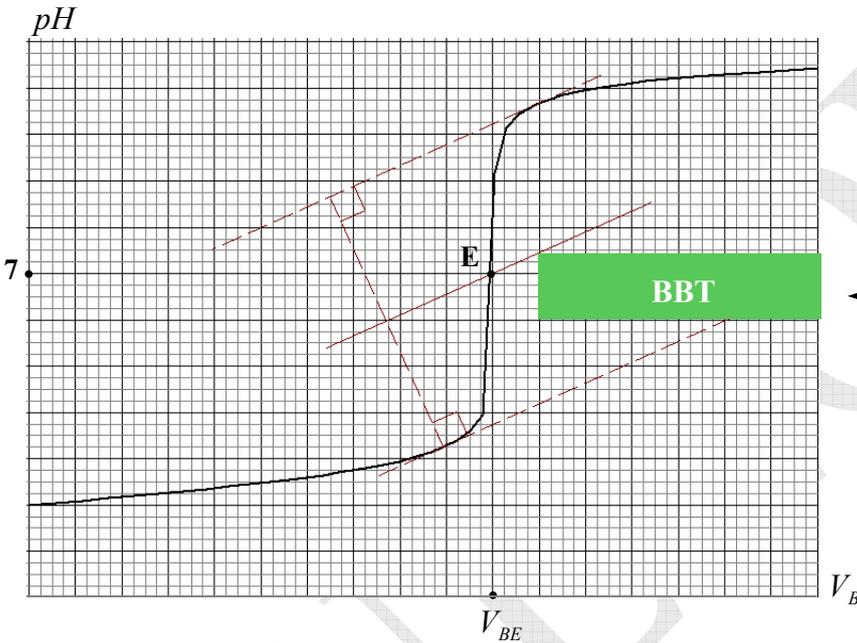
$$[Na^+] = \frac{C_B V_{BE}}{V_A + V_{BE}}$$

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

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

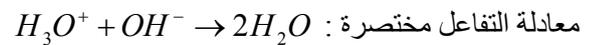
من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة :

أزرق البروموثيمول [6,6 - 7].



الشكل - 1

3 • 2 معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na⁺, OH⁻) بواسطة (H₃O⁺, Cl⁻)



بيان المعايرة : الشكل - 2

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل) :

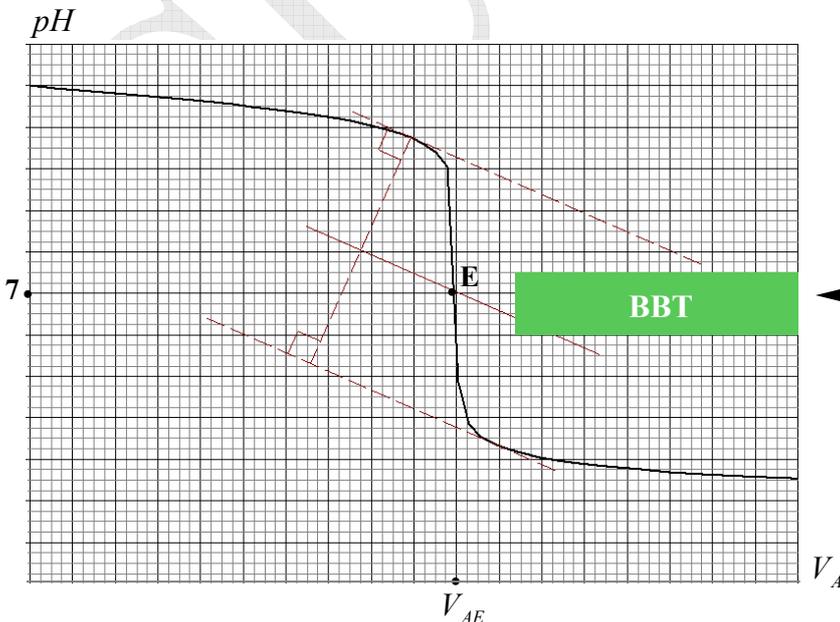
$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_{AE} + V_B}$$

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

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

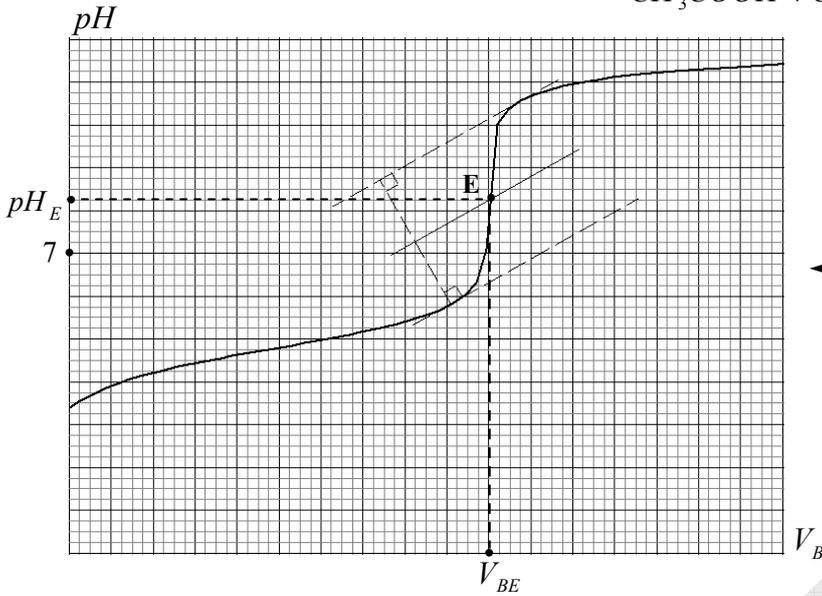
من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة :

أزرق البروموثيمول [6,6 - 7].



الشكل - 2

3 ♦ 3 معايرة حمض ضعيف بأساس قوي : مثلا معايرة CH_3COOH بواسطة (Na^+, OH^-)



الشكل - 3

بيان المعايرة : الشكل - 3 .

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

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

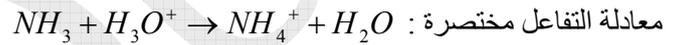
$$[OH^-] = 10^{pH_E - 14}$$

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

$$[CH_3COO^-] = [Na^+]$$

$$[CH_3COOH] = [OH^-]$$

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



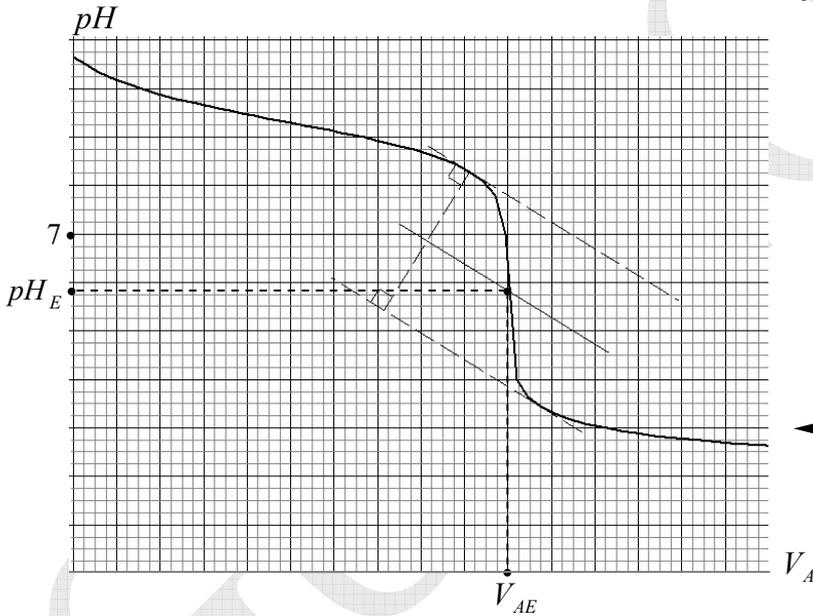
بيان المعايرة : الشكل - 4

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ :

$$[OH^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

$$[NH_4^+] = [Cl^-] , [Cl^-] = \frac{C_A V_{AE}}{V_{AE} + V_B}$$

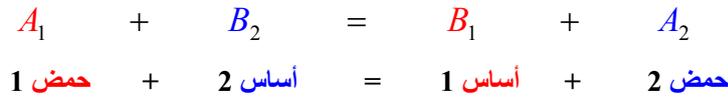
$$[NH_3] = [H_3O^+]$$



الشكل - 4

1 . التفاعل حمض – أساس

في تفاعل حمض – أساس تتدخل الثنائيات A_1 / B_1 و A_2 / B_2 ، ونعبر عن التفاعل بالمعادلة التالية :



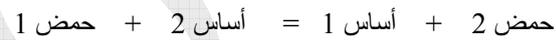
يُمكن أن تكون إحدى الثنائيتين خاصة بالماء ، أي إما H_3O^+ / H_2O (الماء أساس) أو H_2O / OH^- (الماء حمض) .

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

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

مثال : تفاعل NH_4^+ مع الماء :

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



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

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_f \times [NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = \frac{K_{a1}}{1}$$

وهو من الشكل : $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ ، حيث $K_{a2} = 1$ ، الخاص بالثنائية H_3O^+ / H_2O

متى نعتبر التفاعل بين الحمض والأساس تاما ؟

لدينا ثابت التوازن $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$. نعتبر حالتين :

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

نمثل مجال التغلب للثنائيتين A_1 / B_1 و A_2 / B_2 (الشكل - 1)

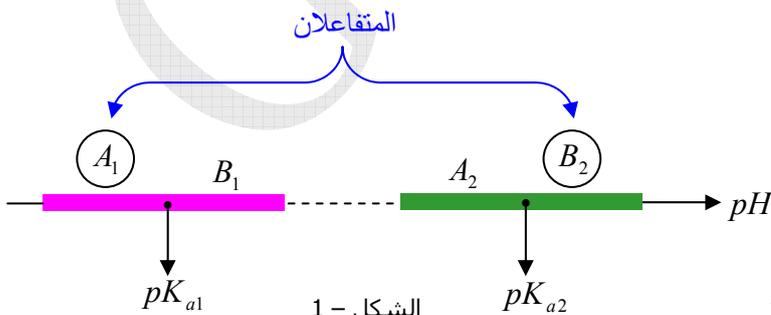
- ما دام pK_{a2} كبير ، معنى هذا أن الأساس B_2 أقوى .

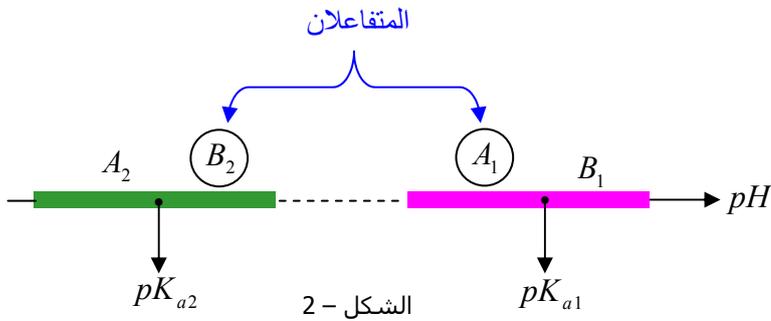
- ما دام pK_{a1} صغير ، معنى هذا أن الحمض A_1 أقوى .

إذن نحن أمام تفاعل يتم بين أساس أقوى وحمض أقوى ، فهذا التفاعل مؤهل لأن يكون تاما .

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

نمثل مجال التغلب للثنائيتين A_1 / B_1 و A_2 / B_2 (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 يتم بين أساس أضعف وحمض أضعف ، فهذا التفاعل مؤهل أن لا يحدث أبداً .

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

2 ♦ المعايرة حمض – أساس

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 تتركز على تفاعل كيميائي ، مثلاً معايرة محلول حمضي بواسطة محلول أساسي .

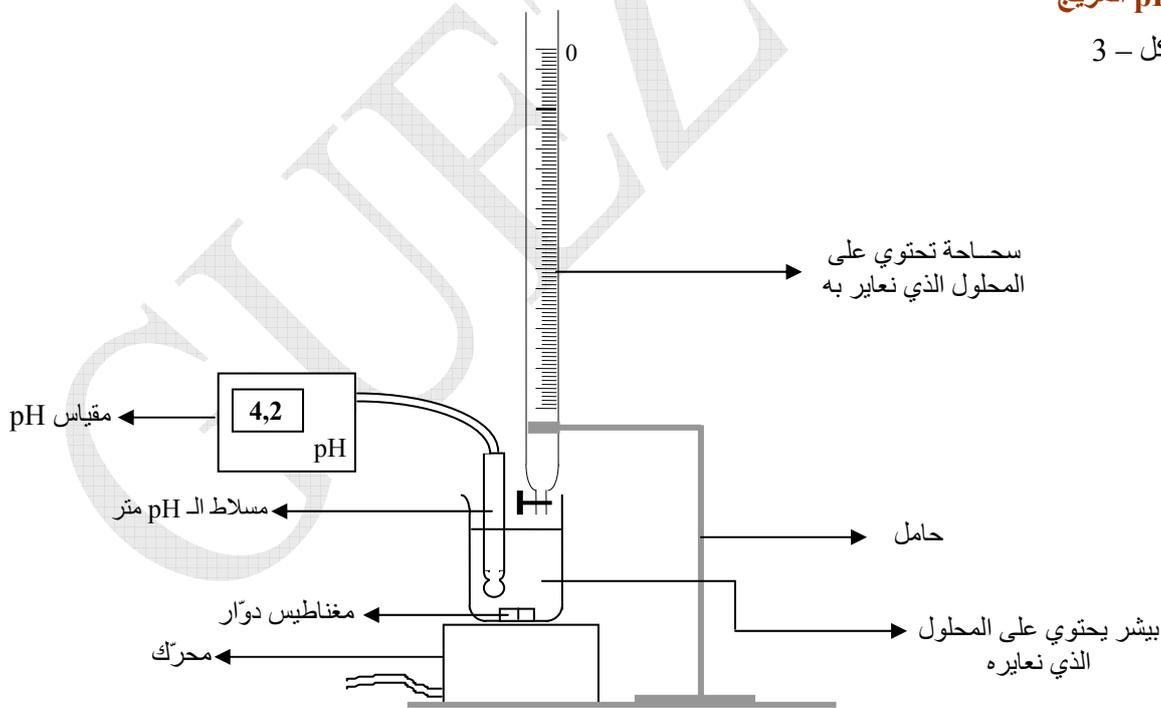
- المعايرة التي لا يتحطم فيها النوع الكيميائي الذي نعايره ، وهي لا تتركز على تفاعل كيميائي ، مثلاً تحديد تركيز مصل فيزيولوجي

بواسطة قياس الناقلية لعدة محاليل مخففة ثم رسم البيان $G = f(C)$. (انظر درس الناقلية - السنة الثانية) .

نتطرق في هذا الدرس للمعايرة الأولى ، أي اعتماداً 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

نضع حجماً معلوماً 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 المقطر) . نشرع في إضافة المحلول من السحاحة ،
وبعد كل إضافة (حوالي 1 mL) نقرأ قيمة pH المزيج ونسجل النتائج في جدول .
نمثل بيانياً $pH = f(V)$ ، حيث V يمثل الحجم المضافة من السحاحة .

ملاحظة : يُستحسن إضافة بعض القطرات من كاشف ملون 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 - معايرة حمض قوي بأساس قوي :

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

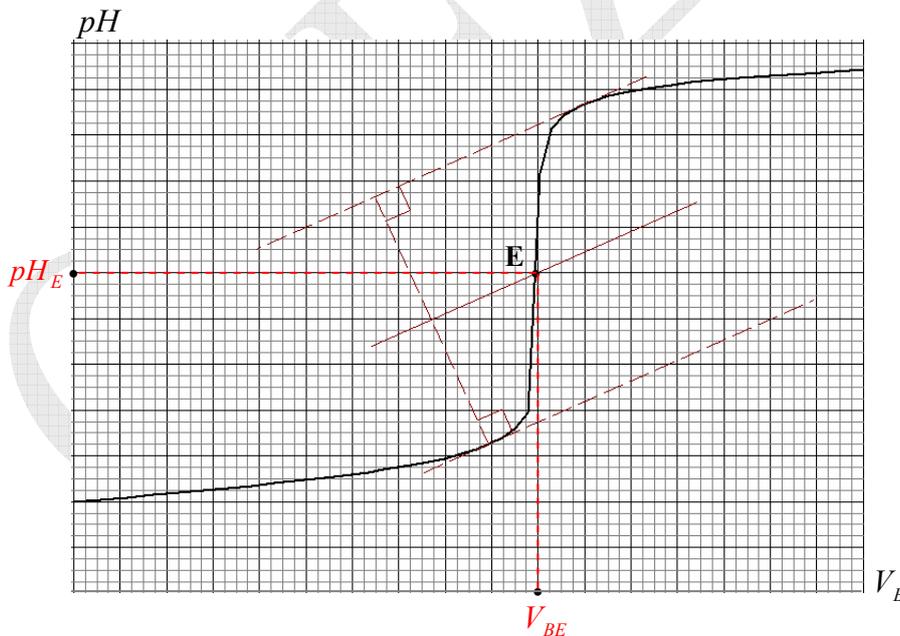


الثنائيتان المتدخلتان هما : H_2O / OH^- ، H_3O^+ / H_2O



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

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



الشكل - 4 : منحنى المعايرة

معايرة
محلول مائي لحمض قوي
بواسطة
محلول مائي لأساس قوي

الشكل - 4

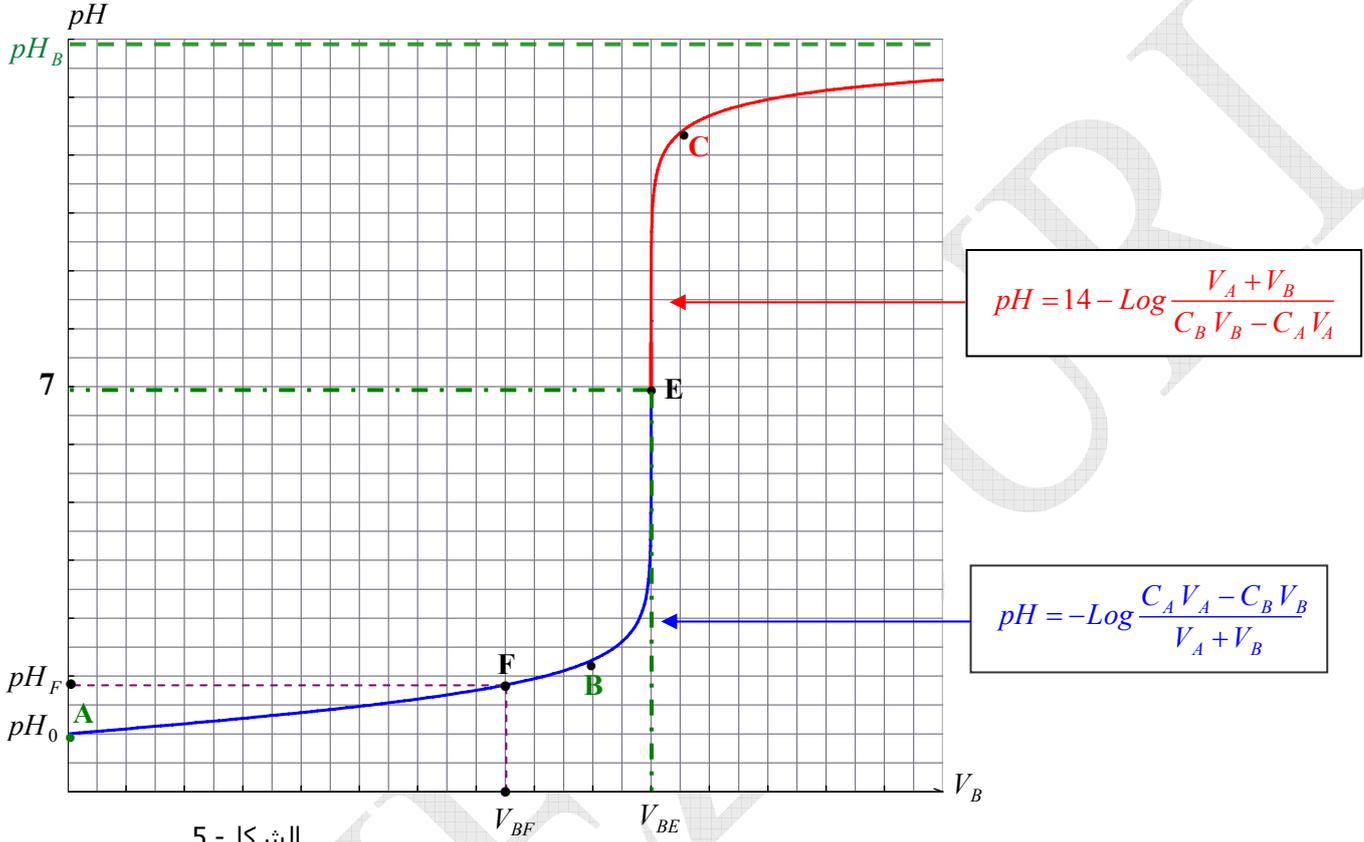
شرح مختلف أجزاء البيان : (الشكل - 5)

- القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، حيث بواسطة هذه القيمة التقريبية نحسب التركيز المولي

$$C_A = [H_3O^+] = 10^{-pH_0} .$$

- 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 $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

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

بعد النقطة **C** : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور الترتيب في القيمة pH_B وهي قيمة pH المحلول الأساسي (Na^+, OH^-) .

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

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- في نقطة قبل التكافؤ (مثلا النقطة F) :

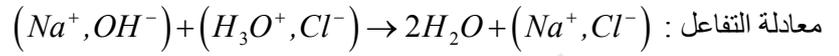
$$[Na^+] = \frac{C_B V_{BF}}{V_A + V_{BF}} , [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{BF}} , [OH^-] = 10^{pH_F - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_F}$$

- عند نقطة التكافؤ :

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

2-1-2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي

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



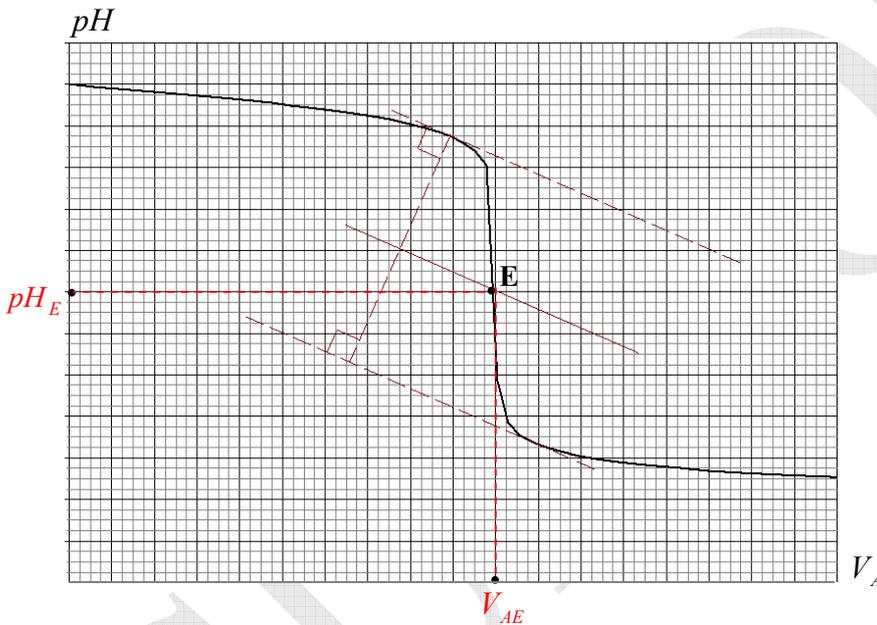
الثنائيتان المتدخلتان هما : H_3O^+ / H_2O : ($pK_{a1} = 0$) ، H_2O / OH^- : ($pK_{a2} = 14$)



$$K = \frac{1}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{1}{K_e} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{14} > 10^4$$

ومنه التفاعل تام .

منحنى المعايرة : الشكل - 6



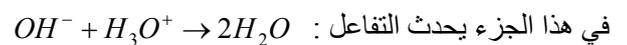
الشكل - 6

شرح مختلف أجزاء البيان : (الشكل - 7)

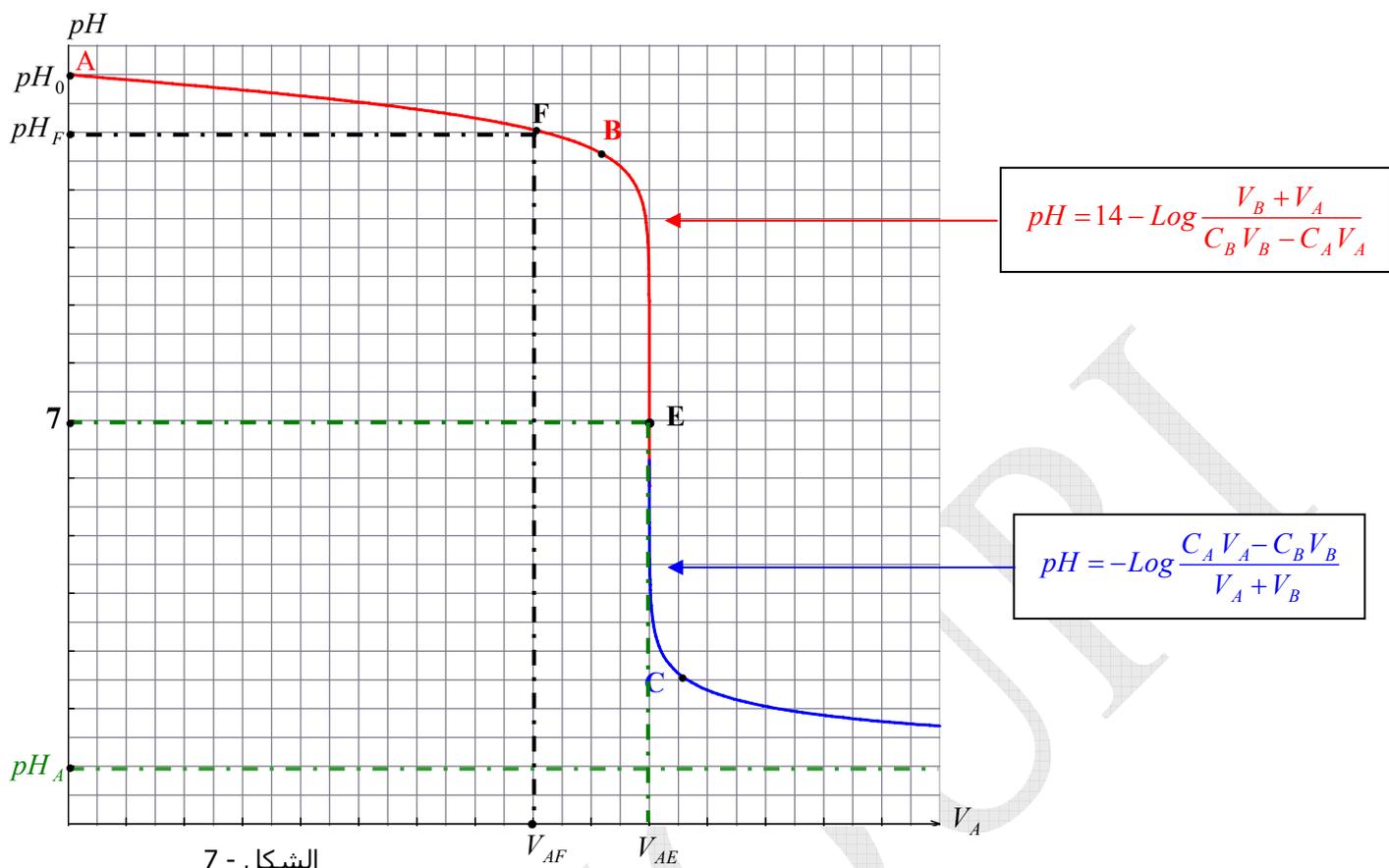
- القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، حيث بواسطة هذه القيمة التقريبية نحسب التركيز المولي

$$C_B = [OH^-] = 10^{pH_0 - 14}$$

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 .



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



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

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

بعد النقطة C : الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور الترتيب 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 مهملاً أمامه .
تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

- في نقطة قبل التكافؤ (مثلا النقطة F) :

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

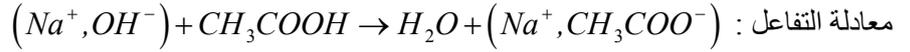
- عند نقطة التكافؤ :

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

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

2-1-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

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



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

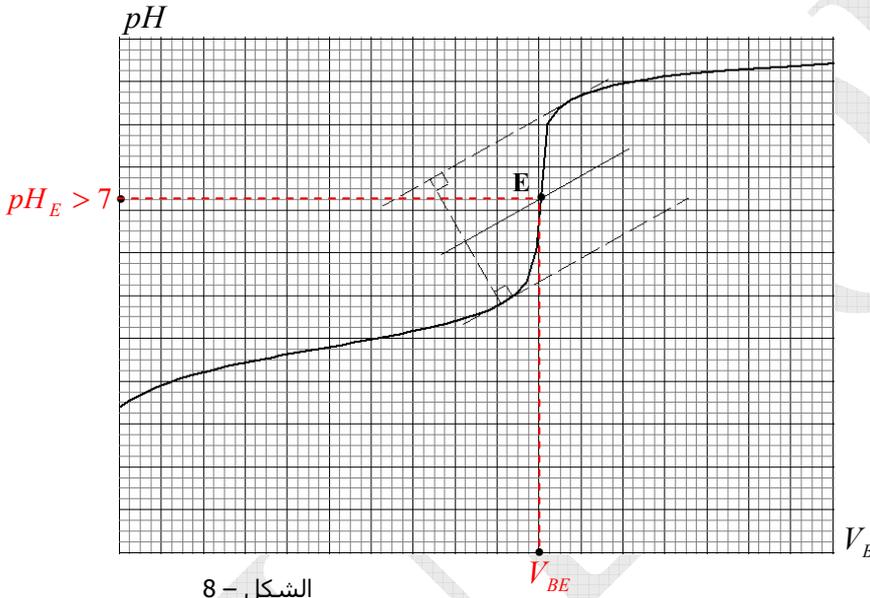


ثابت التوازن لهذا التحول الكيميائي :

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

ومنه التفاعل تام .

منحنى المعايرة : الشكل - 8



الشكل - 8

شرح مختلف أجزاء البيان : (الشكل - 9)

- القيمة pH_0 : هي قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، حيث بواسطة هذه القيمة لا يُمكن استنتاج التركيز المولي

للمحلول الحمضي بالعلاقة $pH_0 = -\text{Log}C_A$ ، أي $pH_0 \neq [H_3O^+]$ ، لأن الحمض ضعيف .

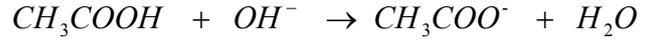
- الجزء **AB** : نلاحظ ارتفاعاً محسوساً في قيمة الـ pH ، وسببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الأساسي ، لا نتجاهل تماماً التشرّد المسبق 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 H_3O^+ و OH^- ، وكأنا بصدد معايرة حمض قوي بأساس قوي في هذه المرحلة .

ملاحظة هامة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الحمض الذي نعايره ممدداً جداً ، وبالتالي لا نحكم على ضعف الحمض بهذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحالة يصبح شكل البيان في بدايته مشابهاً لبيان معايرة حمض قوي .

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

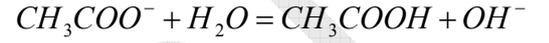
الجزء BC : في هذا الجزء يحدث التفاعل بين جزيئات الحمض بعد تشريدها وشوارد الهيدروكسيد ، أي التفاعل :



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

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

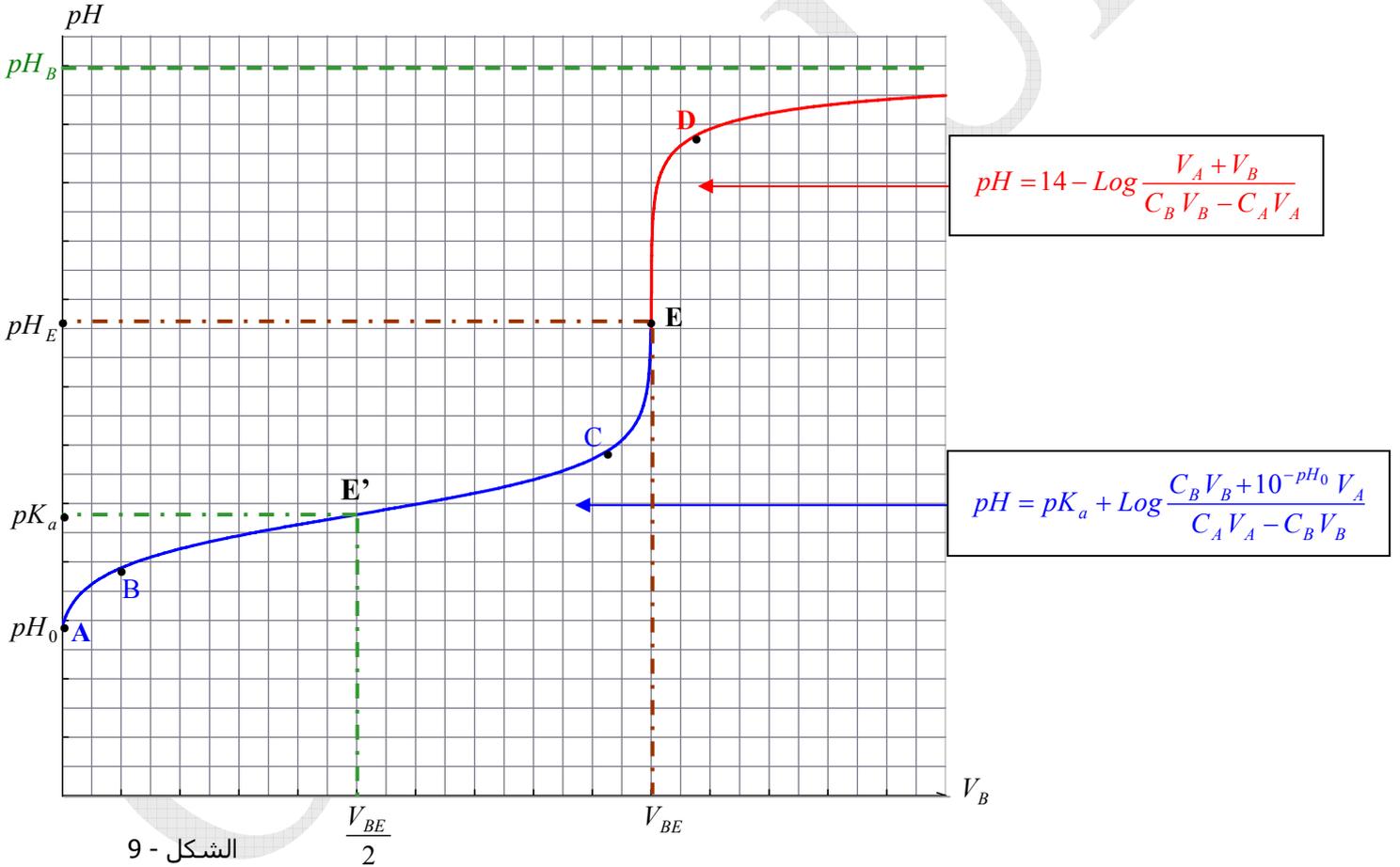
الملح الناتج عن تفاعل أساس قوي مع حمض ضعيف (CH_3COO^- , Na^+) له طبيعة أساسية . نعلم أن الشاردة Na^+ لا تؤثر في الماء (معناه لا تُغير من قيمة pH المحلول) ، لكن الشاردة الناتجة عن حمض ضعيف تؤثر في الماء حسب المعادلة :



زيادة OH^- في المزيج لا يترك المزيج معتدلاً .

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

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



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 ، $pH = pK_a + \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ ،

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

عند نقطة نصف التكافؤ يكون
 $pH = pK_a (CH_3COOH / CH_3COO^-)$

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

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 الترتيب في القيمة pH_B وهي قيمة pH المحلول الأساسي (Na^+, OH^-) . والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الحمضي مهملا أمامه .
 تراكيز الأفراد الكيميائية :

الأفراد الكيميائية هي CH_3COOH ، CH_3COO^- ، Na^+ ، OH^- ، H_3O^+ .
 - عند نقطة نصف التكافؤ : نرمز لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ بـ V' .

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

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

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

$$n(OH^-) = [OH^-] \times (V_A + V') \text{ لدينا :}$$

$$= 10^{pK_a - 14} \times (V_A + V')$$

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

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

$$\text{وبالتالي } x_f = C_B V'$$

لدينا من جدول التقدم :

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

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

ملاحظة : نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ .

- عند نقطة التكافؤ :

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

حجم الأساس المضاف عند التكافؤ هو V_{BE} .

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

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

عند التكافؤ لدينا :

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

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

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

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

$$n(CH_3COO^-) = x_E \text{ ، ومنه :}$$

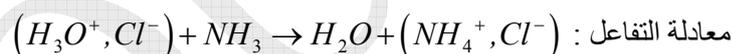
$$[CH_3COO^-] = \frac{x_E}{V_A + V_{BE}} = \frac{C_B V_{BE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_A + V_{BE})}{V_A + V_{BE}} \approx [Na^+]$$

$$n(CH_3COOH) = C_A V_A - x_E \text{ ، ومنه :}$$

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

2-1-4 معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

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



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

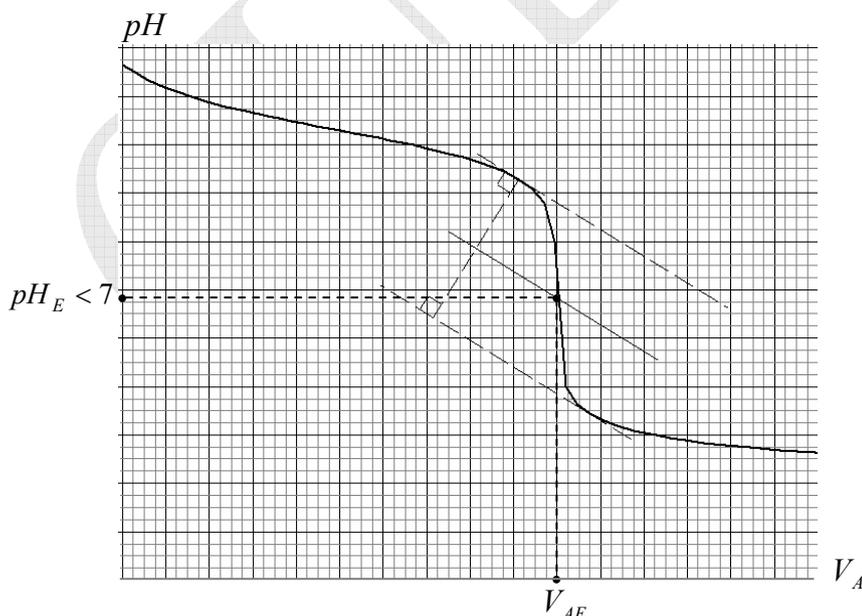


ثابت التوازن لهذا التحول الكيميائي :

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

ومنه التفاعل تام .

منحنى المعايرة : الشكل - 10



الشكل - 10

شرح مختلف أجزاء البيان : (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 $pH_0 = 14 + \text{Log}C_B$ ، أي $[OH^-] \neq C_B$ ، لأن الأساس ضعيف .

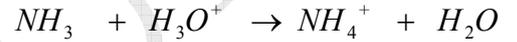
- الجزء **AB** : نلاحظ انخفاضا ملحوظا في قيمة الـ pH ، وسببه يرجع إلى ما يلي :

قبل إضافة المحلول الحمضي ، لا نتجاهل تماما التشرّد المسبق 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 هامة : هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الأساس الذي نعايره ممتددا جدا ، 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 جزئيات الأساس بعد تشريدها وشوارد الهيدرونيوم ، أي التفاعل :



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

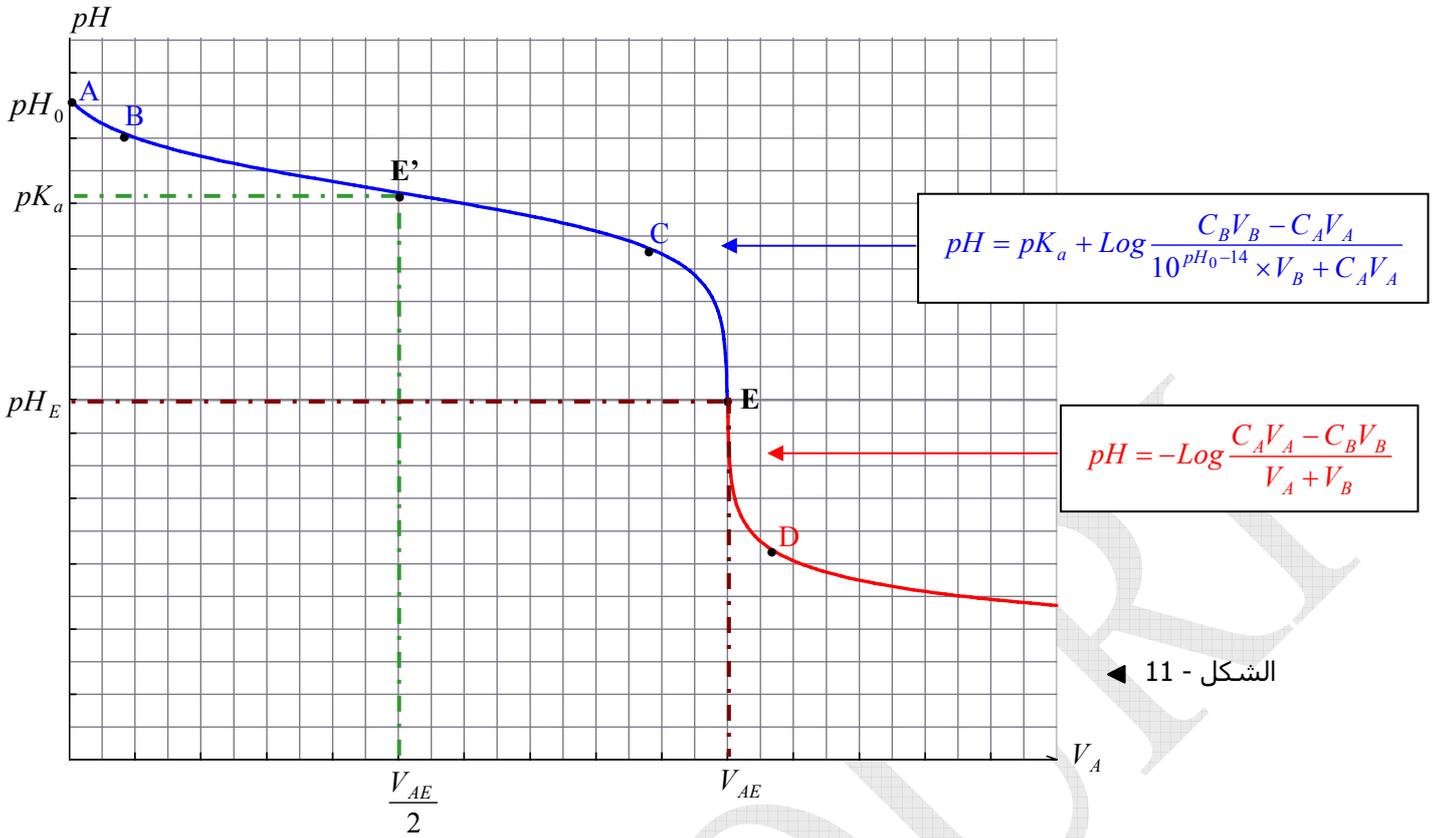
$$C_B V_B = C_A V_{AE}$$

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 حامضي .
الشاردتان NH_4^+ و CH_3COO^- تتفاعلان مع جزئيات الماء .



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 ، $pH = pK_a + \text{Log} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ، حيث أن عند هذه

النقطة يكون $[NH_3] = [NH_4^+] ، وبالتالي $pH = pK_a$ ، لأن $\text{Log} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$.$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون

$$pH = pK_a (NH_4^+ / NH_3)$$

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 الترتيب 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 مهملًا أمامه .

تراكيز الأفراد الكيميائية :

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

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

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

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

| | | | |
|-------------------------------------------|----------------|-------|-------|
| $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$ | | | |
| $C_B V_B$ | $C_A V'$ | 0 | بكترة |
| $C_B V_B - x$ | $C_A V' - x$ | x | بكترة |
| $C_B V_B - x_f$ | $C_A V' - x_f$ | x_f | بكترة |

عند نصف التكافؤ لدينا : $n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times (V_B + V')$
 $= 10^{-pK_a} \times (V_B + V')$

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

نجد دائما $x_f = C_A V'$ وبالتالي ، $C_A V' \gg 10^{-pK_a} \times (V_B + V')$

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

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

ملاحظة : نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ .

- عند نقطة التكافؤ :

الأفراد الكيميائية هي NH_3 ، NH_4^+ ، Cl^- ، OH^- ، H_3O^+ هي حجم الحمض المضاف عند التكافؤ هو V_{AE} .

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

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

| | | | |
|-------------------------------------------|--------------------|-------|-------|
| $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$ | | | |
| $C_B V_B$ | $C_A V_{AE}$ | 0 | بكترة |
| $C_B V_B - x$ | $C_A V_{AE} - x$ | x | بكترة |
| $C_B V_B - x_E$ | $C_A V_{AE} - x_E$ | x_E | بكترة |

عند التكافؤ لدينا :

$n(H_3O^+) = [H_3O^+] \times (V_B + V_{AE})$
 $= 10^{-pH_E} \times (V_B + V_{AE})$

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

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

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

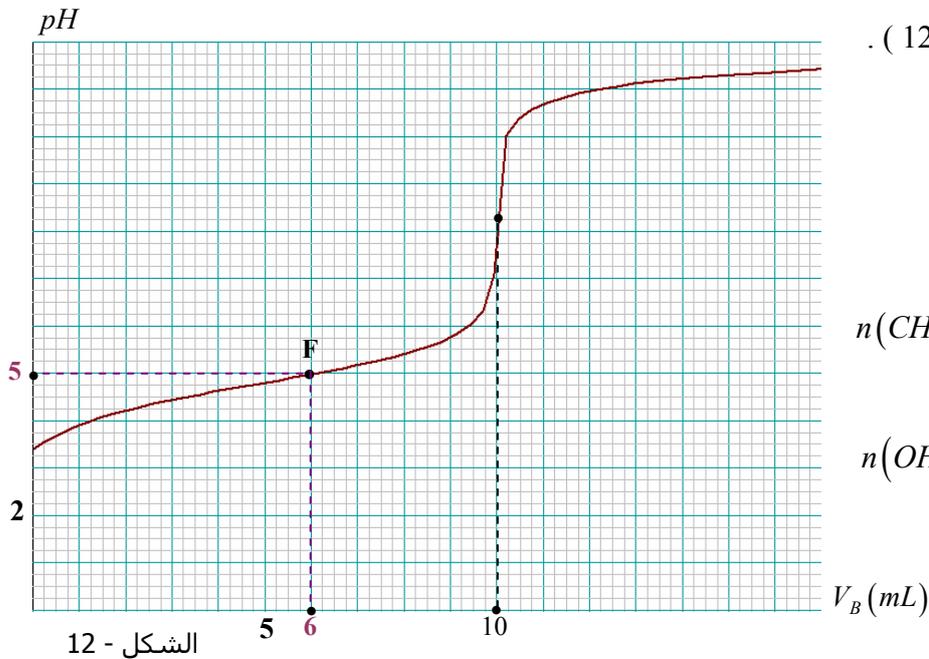
وذلك إذا أهملنا المقدار $10^{pH_E - 14} \times (V_B + V_{AE})$ أمام $C_A V_{AE}$.

$[NH_3] = \frac{C_B V_B - [C_A V_{AE} - 10^{-pH_E} \times (V_B + V_{AE})]}{V_B + V_{AE}} = \frac{10^{-pH_E} \times (V_B + V_{AE})}{V_B + V_{AE}} = 10^{-pH_E} = [H_3O^+]$

2 - 1 - 5 النسبة النهائية للتقدم في تفاعل المعايرة :

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

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



الشكل - 12

نعيّن نقطة كيفية (F) من منحنى المعايرة (الشكل - 12) .
عند التكافؤ لدينا :

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

كمية مادة الحمض في البيشر هي :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_A V_A = 0,1 \times 0,010 = 10^{-3} \text{ mol}$$

كمية مادة الأساس هي :

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

V_B (mL)

جدول تقدّم تفاعل المعايرة :

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

نحسب كمية مادة OH^- عند النقطة F :

$$[\text{OH}^-] = 10^{pH_F - 14} = 10^{5 - 14} = 10^{-9} \text{ mol / L}$$

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

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

هذا العدد من المولات هو نفسه الموجود على جدول التقدّم ،

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

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

$$\text{من جدول التقدّم لدينا } 6 \times 10^{-4} - x_m = 0 \text{ ، ومنه } x_m = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

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

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

2-1-6 تعيين نقطة التكافؤ :

طريقة المشتق :

شرح رياضي :

لتكن الدالة $f(x) = x^4 + 2x^3$

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

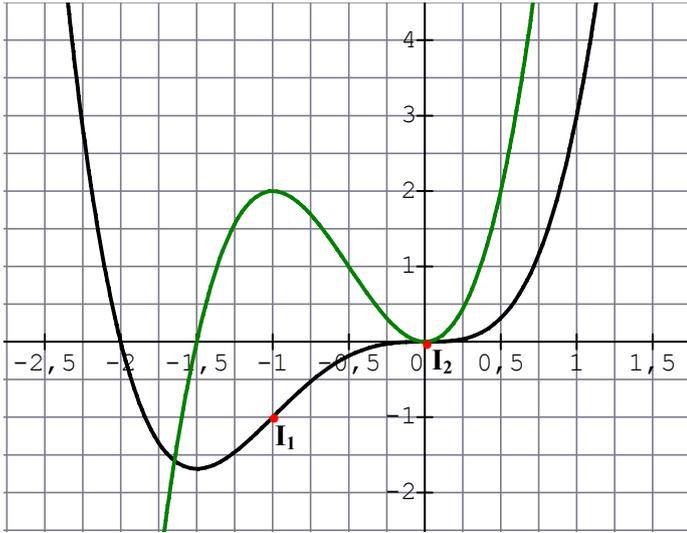
مثلنا في الشكل المقابل بياني الدالتين $f(x)$ و $g(x)$

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

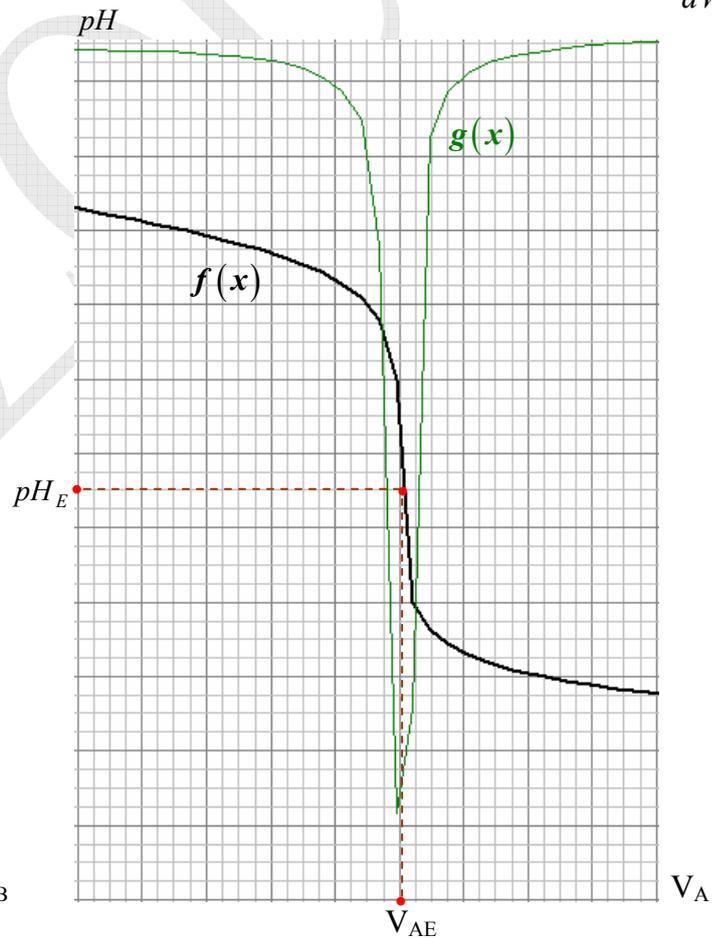
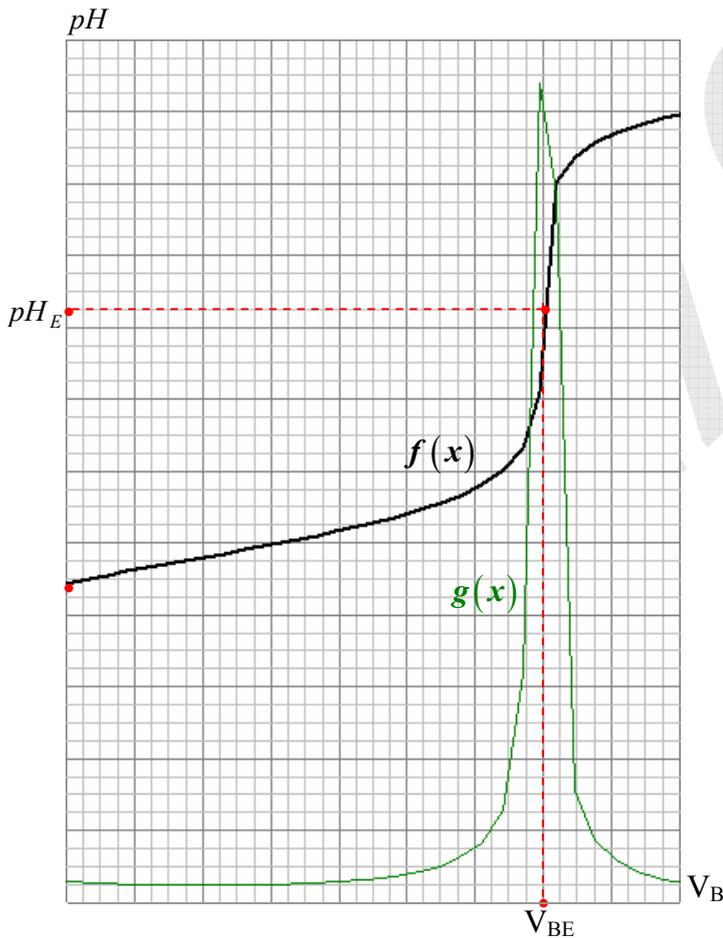
في فاصلة I_2 ، لأن في نقطة الانعطاف يكون لميل المماس أعظم قيمة

بالنسبة للنقط الموجودة على جانبي هذه النقطة .



بالنسبة لبيان المعايرة $pH = f(V)$ ، تُمثل نقطة التكافؤ (E) نقطة انعطاف البيان . وبالتالي تكون قيمة V_E هي فاصلة النهاية الحدية للمشتق

$$\frac{dpH}{dV} \text{ (الشكل - 14)}$$



معايرة حمض

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

الشكل - 14

معايرة أساس

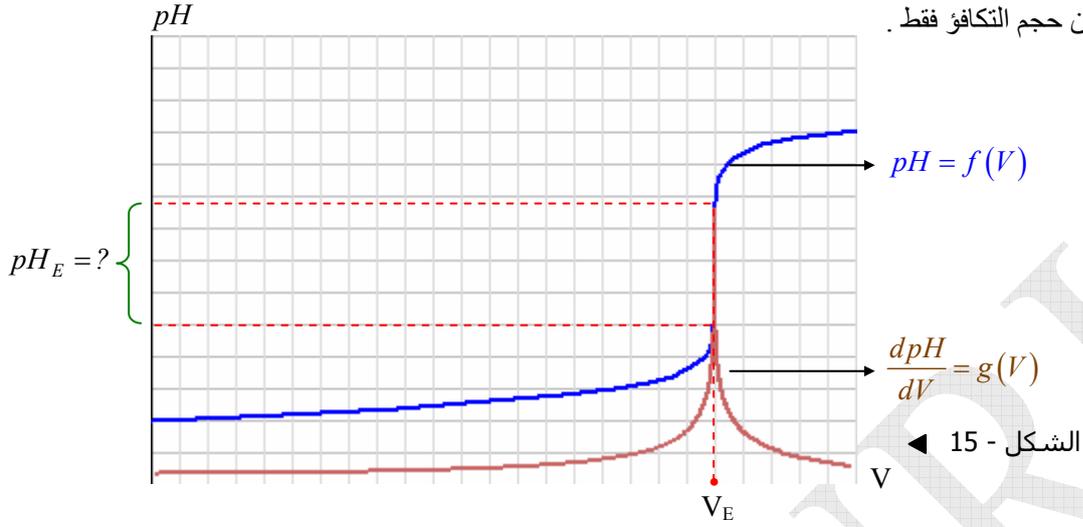
ميل المماس عند نقطة التكافؤ (E) سالب ،
إذن نهاية صغرى لبيان المشتق .

ملاحظة: نطبق هذه الطريقة فقط إذا كان بيان المشتق ممثلاً مع بيان المعايرة ، معناه أنك لست مطالباً برسم بيان المشتق .

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

يمكن في هذه الحالة تعيين حجم التكافؤ فقط .

(الشكل - 15)

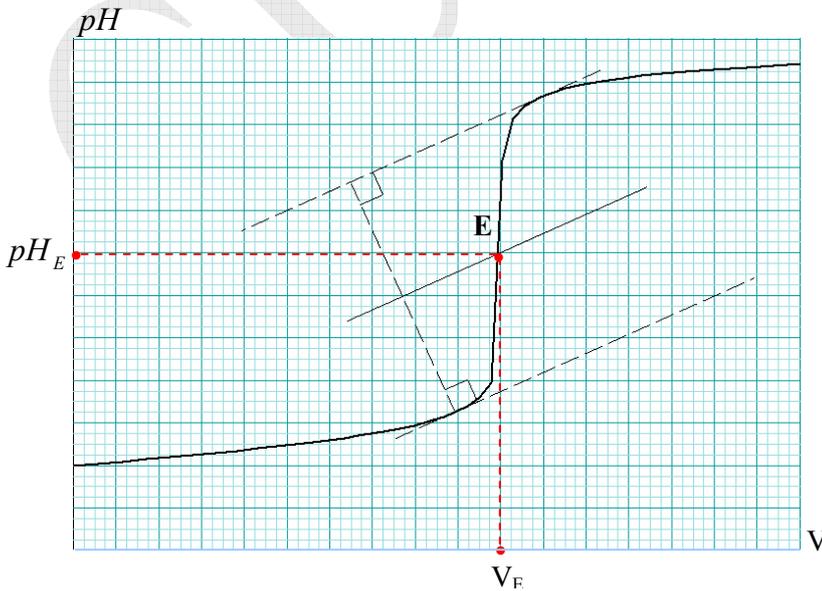
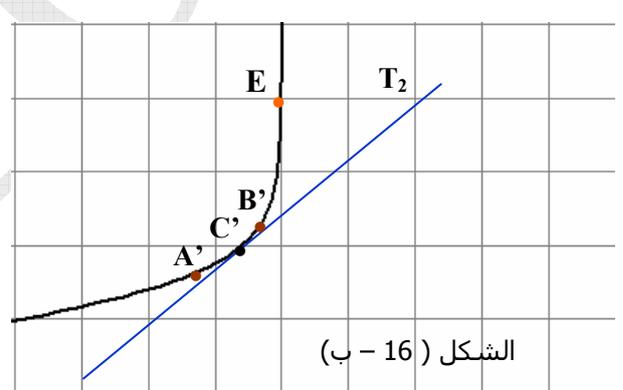
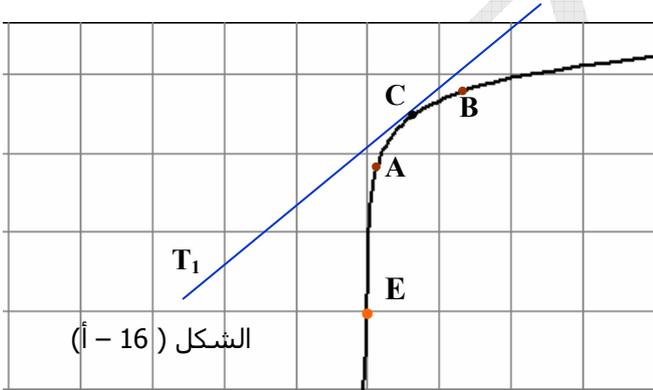


طريقة المماسين المتوازيين :

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

نرسم مستقيماً (D) موازياً لـ T_2 و T_1 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') .

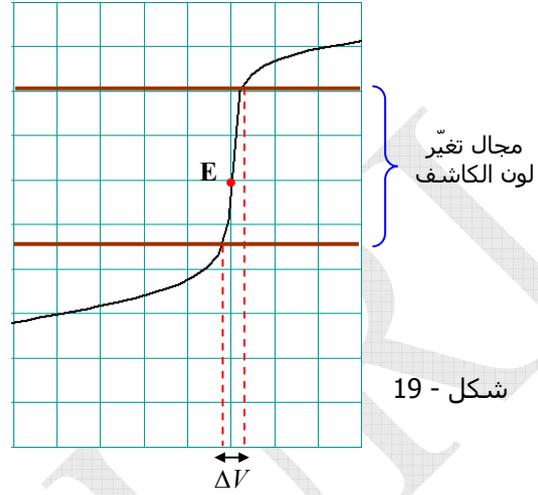
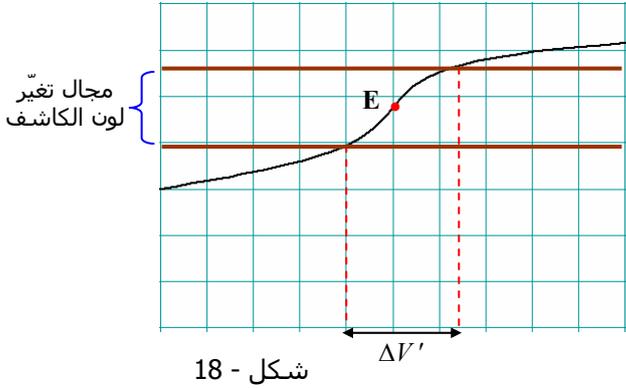


نحصل على نقطة التكافؤ (E) كما يوضحه الشكل - 17

الشكل - 17

2 - 1 - 7 استعمال الكواشف الملونة في المعايرة :

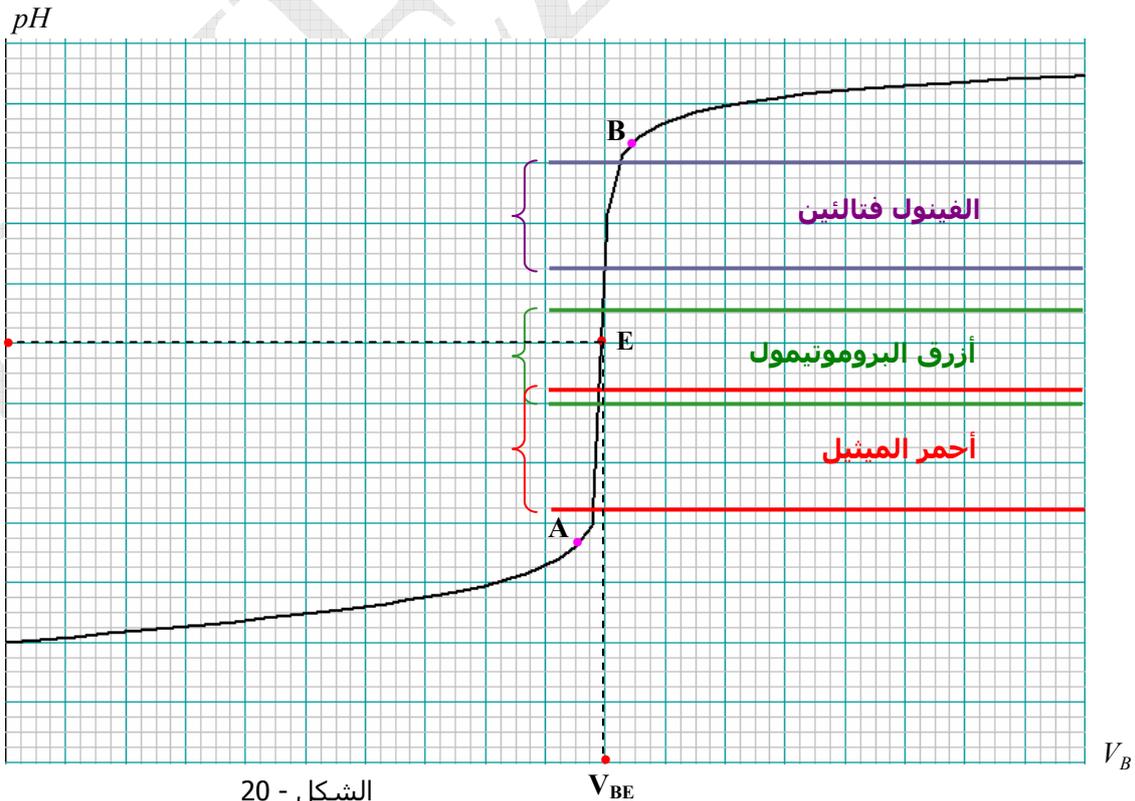
إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملون تكون دقيقة كلما كان تغيّر الـ pH بجوارها مفاجئاً أكثر ، أي من أجل قطرة أو قطرتين مضافتين من السحاحة (الموافقة لحجم ΔV) يتغيّر الـ pH بقيمة كبيرة .
الدقة في الشكل 19 أكبر مما في الشكل 18 .



(أ) معايرة حمض قوي بأساس قوي :

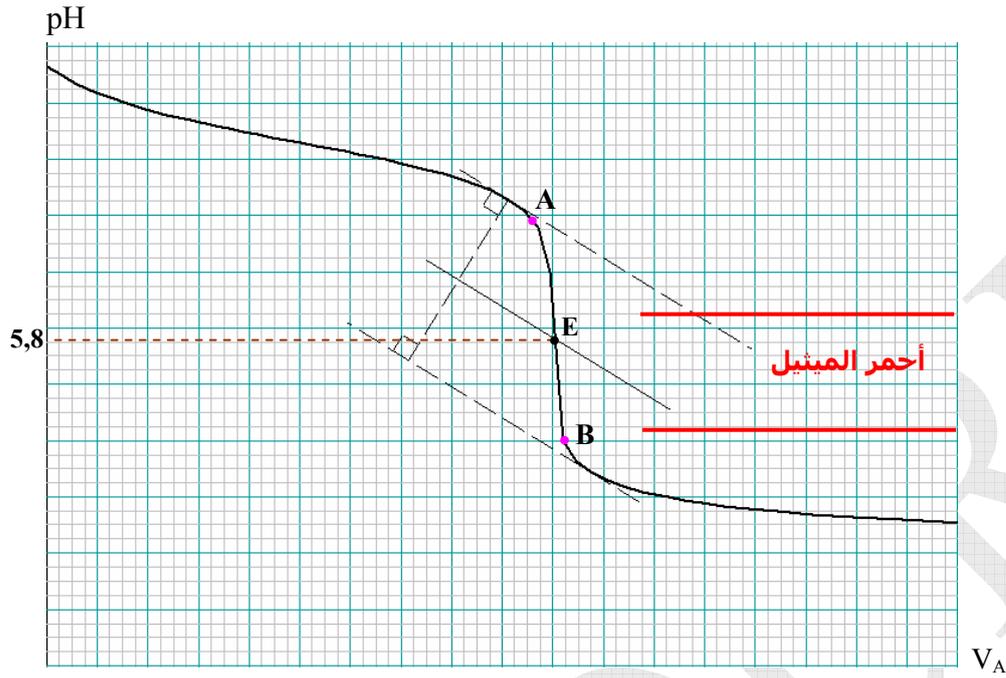
نلاحظ في الشكل - 20 أنه بجوار نقطة التكافؤ من أجل إضافة قطرة أو قطرتين من المحلول الأساسي ترتفع قيمة الـ pH من pH_A إلى pH_B (القطعة AB تقريباً شاقولية) لتتغير طبيعة المزيج من حمضية لقاعدية . إذن في هذه المعايرة يوجد عدّة كواشف مناسبة ، منها :
أحمر الميثيل ، أزرق البروموتيمول ، الفينول فتالئين ذات مجالات 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 أساساً قوياً بحمض قوي .



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

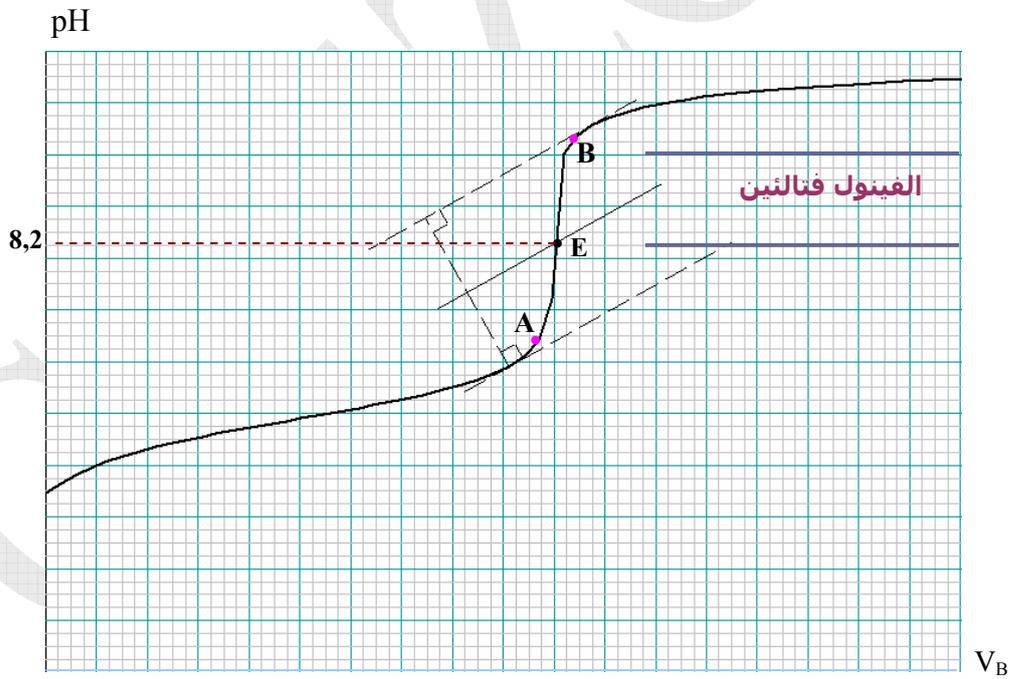
القطعة AB تكون مائلة إذا ما قورنت بحالة معايرة قوي بقوي ، وبالتالي أحسن كاشف من بين الكواشف الثلاثة السابقة هو أحمر الميثيل .



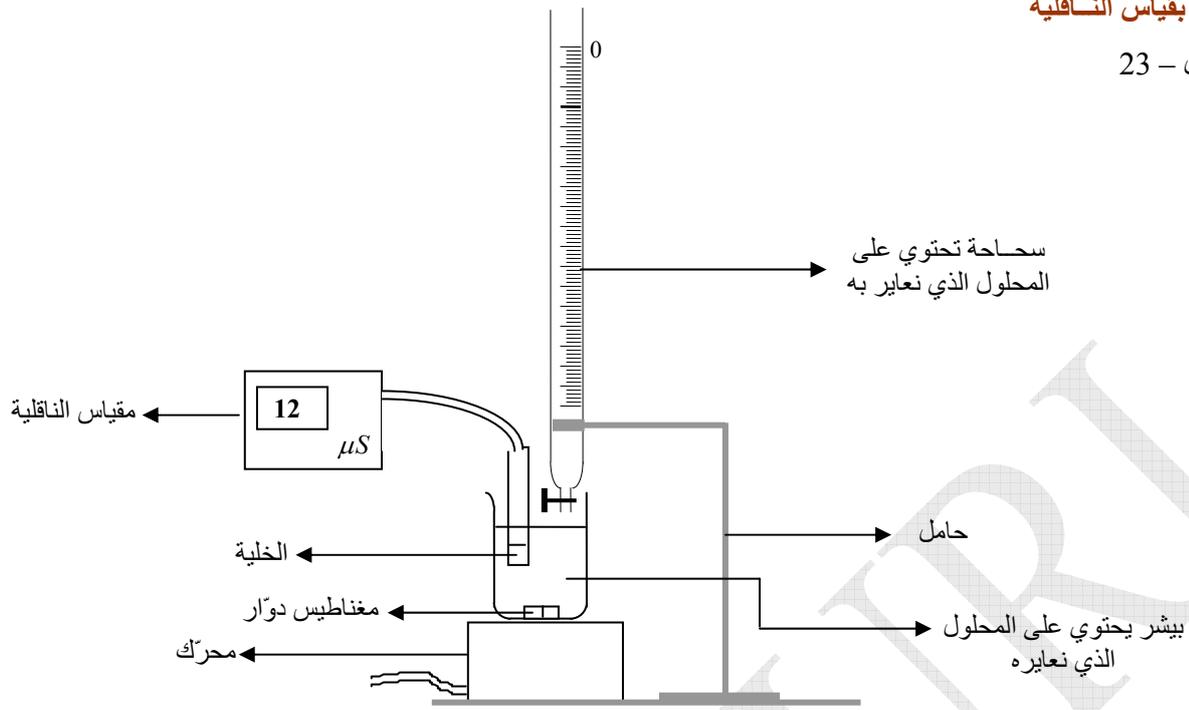
الشكل - 21

ج) 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 فتالين .



الشكل - 22

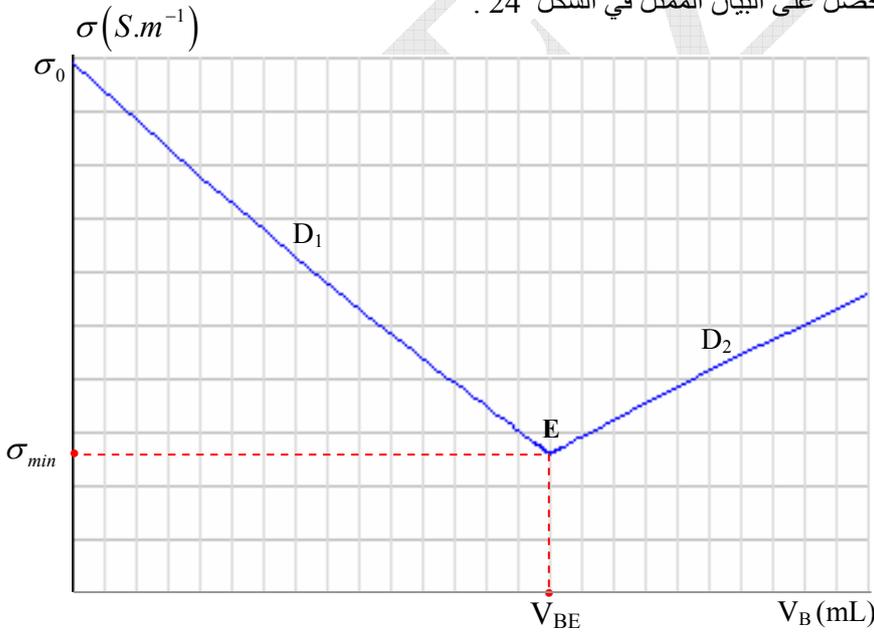


شكل - 23

2 - 2 - 1 معايرة حمض قوي بأساس قوي : مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, OH^-)

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 الناقلات 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

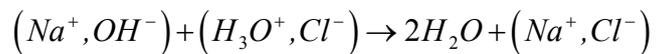
الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي ، أي

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

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

في هذا الجزء من البيان تتناقص شوارد H_3O^+

في المزيج وتزيد شوارد Na^+ نتيجة التفاعل :



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

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

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \quad \text{ويكون لدينا}$$

بعد النقطة E : المستقيم D_2 ذو الميل الموجب يمثل تغير 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 $(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+})$.

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

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

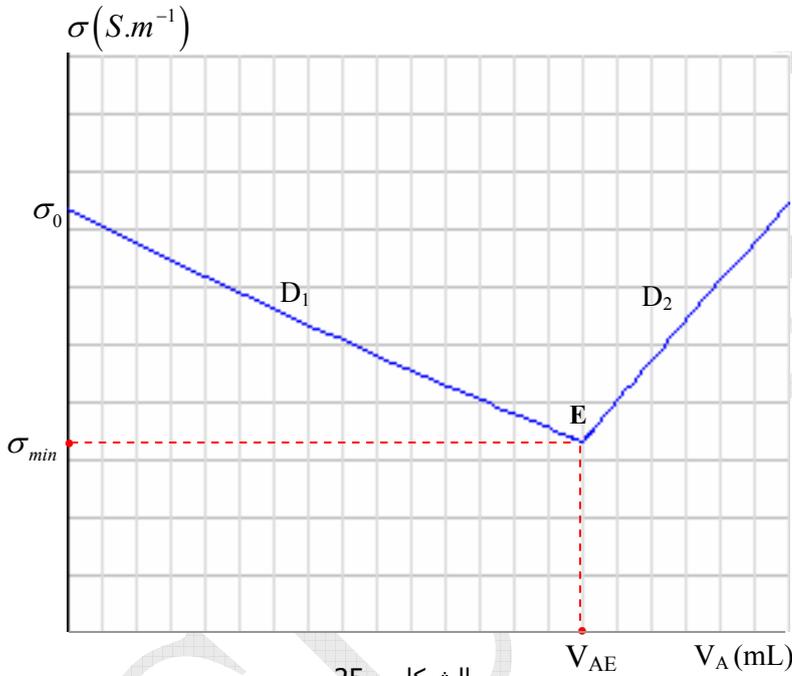
2-2-2 معايرة أساس قوي بحمض قوي : مثلا معايرة (Na^+, OH^-) بواسطة (H_3O^+, Cl^-) .

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

وبذلك يتسنى لنا متابعة تغير الناقلية اعتمادا على الناقلات المولية الشاردية لمختلف الشوارد في المزيج .

نعتبر في كل لحظة أن $V_T = V_A + V_B \approx V_B$ ، وبذلك نعتبر أن تغير تراكيز الأفراد في المزيج يتعلق بتغير 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 :

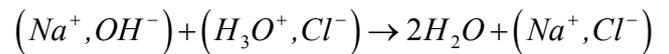
$$\sigma_0 = \lambda_{OH^-} [OH^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$$

- قبل نقطة التكافؤ : المستقيم D_1 ذو الميل السالب يمثل

تغير الناقلية النوعية للمزيج قبل التكافؤ . في هذا الجزء

من البيان تتناقص شوارد OH^- في المزيج وتتزايد

شوارد Cl^- نتيجة التفاعل :



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

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

$$C_A V_{AE} = C_B V_B \quad \text{ويكون لدينا}$$

بعد النقطة E : المستقيم D_2 ذو الميل الموجب يمثل تغير 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 $(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$.

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

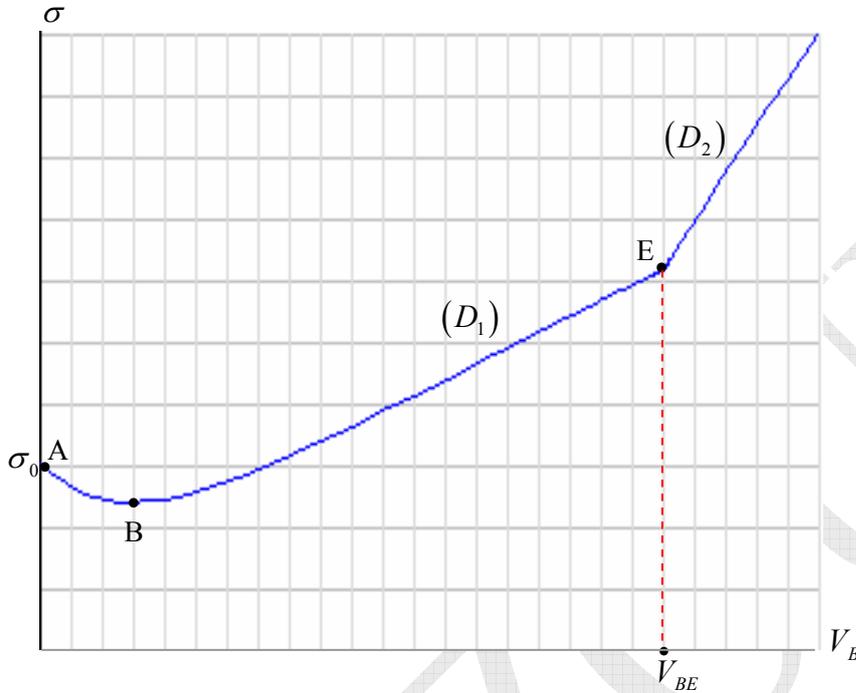
في هذا الجزء تكون عبارة الناقلية النوعية $\sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$

2 - 2 - 3 معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

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

لدينا : $\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{OH^-} = 20 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{Na^+} = 5 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$$



شرح أجزاء بيان المعايرة :

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

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

- الجزء AB : في هذا الجزء تتناقص شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) الموجودة في المحلول الحمضي ، حيث يحدث التفاعل

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ، وتزيد شوارد Na^+ النازلة من السحاحة ، وبما أن $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$ ، إذن الناقلية النوعية تتناقص في هذا

الجزء . هذا الجزء يتعلق بالتشرد المسبق للمحلول الحمضي وبطبيعة الحمض .

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

تزيد شوارد الصوديوم (Na^+) وكذلك شوارد الإيثانوات (CH_3COO^-) ، وبالتالي تزداد الناقلية .

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

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

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

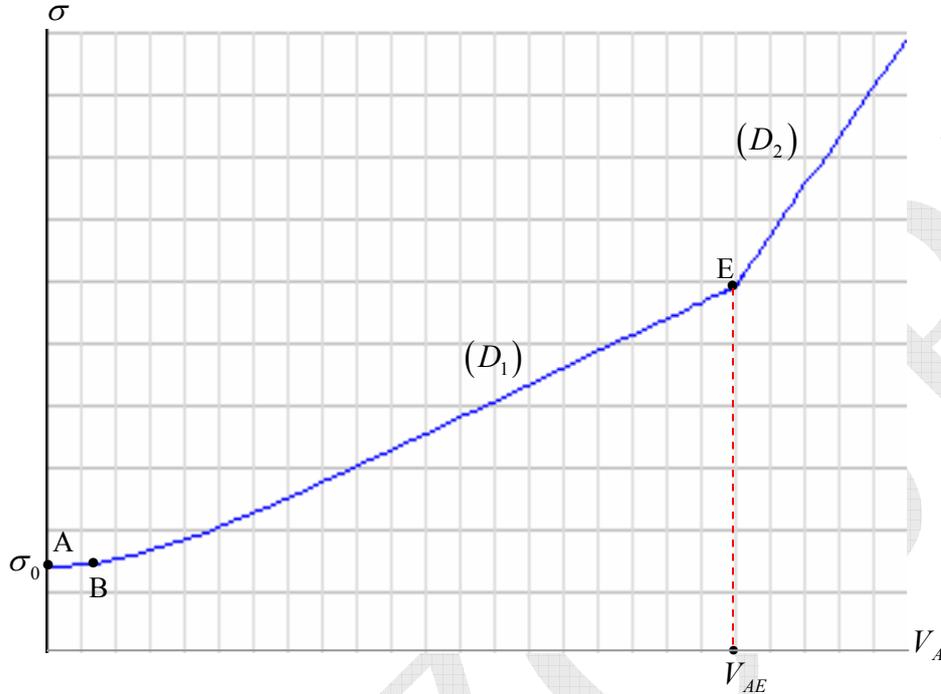
إذن ميل المستقيم (D_2) أكبر من ميل المستقيم (D_1) .

2-2-4 معايرة أساس ضعيف بحمض قوي :

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

لدينا : $\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{OH^-} = 20 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{Cl^-} = 7,6 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

. $\lambda_{NH_4^+} = 7,3 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$



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 بالتشرد المسبق 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 يتغير 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) .