المعايرة الحمضية القاعدية ـ المحلول العيار .

I ـ معايرة حمض ضعيف بقاعدة ضعيفة .

1 ـ التفاعل بين حمض ضعيف وقاعدة قوية .

تجربة : في كأس يحتوي على V_a= 100ml من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=10^{-2}mol/l$ وقيمة pH 3.4 ، نضيف V_b=0.5ml من محلول الصودا تركيزه C_b=1mol/l .

نلاحظ أرتفاع في درجة الحرارة وأن قيمة pH الخليط أصبحت 4.7 .

ماهي معادلة التفاعل الحاصل في الكأس ؟

ـ جرد الأنواع الكيميائية المتواجدة في الكاس قبل مزج المحلولين :

الأنواع الكيميائية المتواجدة في محلول حمض الإيثانويك H_2O , CH_3COO^- , CH_3COOH , H_3O^+ , OH^- .

ويحتوي محلول الصودا على : Na^+ , OH^- , H_3O^+ , H_2O

ـ النواع الكيميائية المتواجدة في الخليط :

H_3O^+ Na^+ , OH^- ، H_2O , CH_3COO^- , CH_3COOH

لمعرفة نوع التفاعل الذي وقع نحسب تراكيز هذه الأنواع ونقارنها مع تراكيزها البدئية .

حساب تراكيز الأنواع الكيميائي في محلول حمض الإيثانويك :

إذن pH=3.4 $[H_3O^+] = 4.10^{-4}mol/l$ و $[CH_3COOH] = 9.6.10^{-3}mol/l$

و $[CH_3COO^-] = 4.10^{-4}mol/l$ يمكن كذلك حساب $n(H_3O^+)= 4.10^{-4}.100.10^{-3}$ mol

إذن $n(H_3O^+)= 4.10^{-5}$ mol و $n(CH_3COO^-) =4.10^{-5}$ mol

حساب تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في محلول الصودا :

إذن كمية مادة $[OH^-] = 1mol/l$ $n(OH^-) = 0.5.10^{-3}mol$

حساب تراكيز الأنواع الكيميائية في الخليط :

$$[Na]=\frac{C_bV_b}{V_a+V_b}=5.10^{-3}mol/l$$ و $[OH^-] = 5.10^{-10}mol/l$ و $[H_3O^+] = 2.10^{-5}mol/l$

$[CH_3COO^-] = 2.10^{-5}+5.10^{-3}-5.10^{-10} = 5.10^{-3}mol/l$

و $[CH_3COOH]_0 = [CH_3COOH]_{reste}+ [CH_3COOH]_{reagi}$

$[CH_3COOH] = [CH_3COOH]_0 - [CH_3COO^-]$

$[CH_3COOH] = 5.10^{-3}mol/l$

قبل التفاعل	$n_i(OH^-)= 0.5.10^{-3}mol/l$	$n_i(CH_3COO^-) = 4.10^{-5}$ mol	$n_i(CH_3COOH)=9.6.10^{-4}mol/l$
بعد التفاعل	$n_f(OH^-)= 0.5.10^{-10}mol/l$	$n_i(CH_3COO^-) = 5.10^{-4}$ mol	$n_f(CH_3COOH)=5.10^{-4}mol/l$

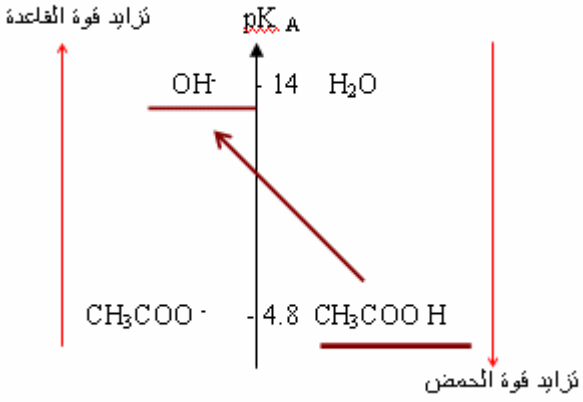
من خلال الجدول يلاحظ أن أيونات OH^- تفاعلت كليا مع جزيئات حمض الإيثانويك وحولت هذه الأخيرة إلى ايونات CH_3COO^- حسب تفاعل تام ، معادلته الحصيلة هي :

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

هذا التفاعل هو ناشر للحرارة .

ملحوظة : يمكن كذلك استعمال pK_A للمزدوجات حمض ـ قاعدة لكتابة معادلة التفاعل الحاصل عند مزج المحلولين .

$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.8$ و $pK_A(H_2O/OH^-)=14$



خلاصة :

يمكن أعتبار أن تفاعل محلول قاعدة قوية ومحلول لحمض ضعيف هو تفاعل كيميائي نتيجة تأثير ايونات الهيدروكسيد OH^- على جزيئات الحمض الضعيف حسب المعادلة التالية : $AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$

وهذا التفاعل هو تام وناشر للحرارة .

2 ـ المعايرة الحمضية القاعدية .

أ ـ تغيرات pH خلال التفاعل .

تجربة : في كأس يحتوي على $V_a=20ml$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_a=10^{-2}mol/l$ ، نصب تدريجيا بواسطة سحاحة محلول الصودا تركيزه $C_b=10^{-2}$ ونقيس pH الخليط عند كل إضافة . ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

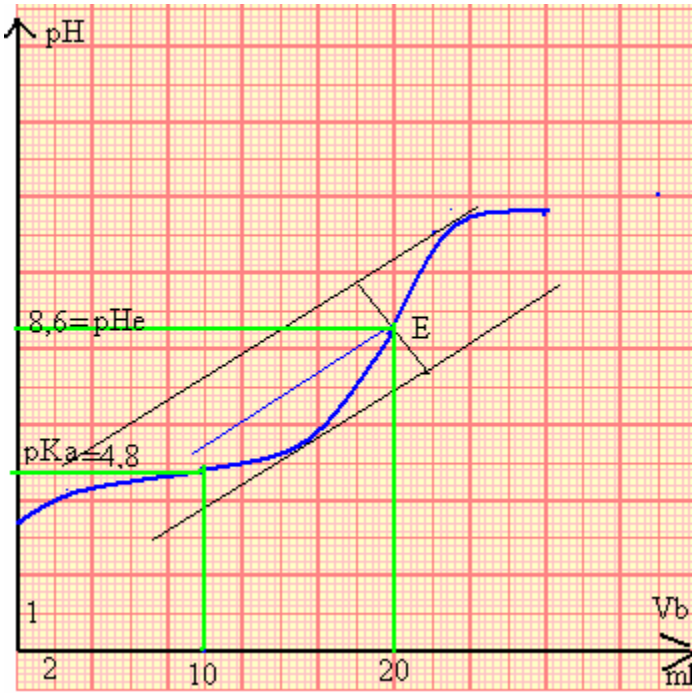
$V_b(ml)$	0	2	4	6	8	12	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	21.5	22	24	26	28
pH	3.4	3.8	4.2	4.4	4.6	5	5.4	5.75	5.9	6.1	6.4	8.6	10.4	10.7	10.9	11	11.3	11.5	11.6

ب ـ منحى تغير pH : $pH = f(V_b)$

ـ المنحنى المحصل عليه تزادي ويمكن تمييز أربعة أجزاء :

* الجزء AB : يتزايد pH المحلول بسرعة وبوضوح عند إضافة محلول الصودا .
* الجزء BC : يتغير pH المحلول قليلا .
* الجزء CD تغير مفاجئ لpH قرب $V_b=20ml$ غير أن تغير pH يبقى أقل أهمية من حالة معايرة حمض الكلوريدريك ومحلول الصودا . ويفسر هذا بكون أن أيونات H_3O^+ التي كانت أقلية أصبحت أكترية .
*الجزء DF : يتغير pH المحلول قليلا بحيث يؤول المنحى إلى خط تقاربي أفقي .

ـ المنحنى المحصل عليه له نقطتا انعطاف .



كيف نفسر تزايد pH المحلول خلال المعايرة ؟

معادلة التفاعل خلال المعايرة هي :

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

PH المحلول عند بداية المعايرة هو 3.4 يعني أن ايونات $[H_3O^+] = 4.10^{-4}mol/l$

وبما أن حمض الإيثانويك حمض ضعيف فإنه يتاين جزئيا في الماء حسب التفاعل التالي

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

في بداية المعايرة تكون جزيئات CH_3COOH موجودة بكثرة بينما الأيونات CH_3COO^- و H_3O^+ أقلية . أما ايونات OH^- فوجودها أقلي جدا . وعند إضافة أيونات OH^- بواسطة محلول الصودا فإن هذه الأخيرة تتفاعل مع جزيئات CH_3COOH حسب المعادلة أعلاه .

مما سيجعل كمية مادة CH_3COOH تنقص وكمية مادة CH_3COO^- الشيء الذي يجعل توازن تفكك حمض الإيثانويك ينزاح نحو المنحى الذي يؤدي إلى نقصان كمية مادة H_3O^+ الشيء الذي يفسر تزايد قيمة pH .

ج ـ التكافؤ .

نحصل على التكافؤ حمض ـ قاعدة لخليط مكون من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة :

$$n(OH^-)_e = n(CH_3COOH)_e$$
$$C_b V_{b.e} = C_a V_a$$

ملحوظة : من خلال المنحنى يلاحظ أن قيمة pH الخليط عند التكافؤ أكبر من 7 أي أن الوسط قاعديا .

لإيجاد نقطة التكافؤ تجريبيا نستعمل طريقة المماسات .

د ـ حساب تركيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التكافؤ .

الأنواع الكيميائية المنواجدة في المحلول هي :

H_3O^+ Na^+ , OH^- ، H_2O , CH_3COO^- , CH_3COOH

عند التكافؤ pH=8.2

$[H_3O^+] = 2.5.10^{-9} mol/l$ و $[OH^-] = 4.10^{-6} mol/l$

تركيز أيونات Na^+

$$[Na^+] = \frac{C_b V_{be}}{V_a + V_{be}}$$

تركيز أيونات CH_3COO^- , CH_3COOH

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$ ومنه $$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$ لدينا $K_A = 1.6.10^{-5}$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 6400$$ أي أن

حسب قانون انحفاظ المادة :

$$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = 5.10^{-3} mol/l$$

$[CH_3COOH] = 4.10^{-6} mol/l$

$[CH_3COO^-] = 5.10^{-3} mol/l$

إذن يمكن اعتبار أن المحلول عند التكافؤ هو محلولا مائيا لإيثانوات الصوديوم تركيزه : $[CH_3COO^-] = [Na^+] = 5.10^{-3} mol/l$

3 ـ استعمال كاشف ملون

من خلال جدول الكوشف الملونة يتبين أن الكاشف الملائم لهذه المعايرة والذي تحتوي منطقة انعطافه على نقطة التكافؤ هو : الفينول الفتالين (pH=8,2 , pH=10)

4 ـ نقطة نصف التكافؤ

***تعريف** : نحصل على نقطة نصف التكافؤ عندما يكون حجم محلول الصودا المضاف يساوي نصف حجمها الذي أضيف للحصول على نقطة التكافؤ : $V_{(B,1/2)} = V_{(B,e)}/2$

ويلاحظ من خلال مقارنة قيمتي $pH_{1/2}$ و pK_A أن $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = pH_{1/2}$

في هذه الحالة تكون $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$ ($pH = pK_A + \log [CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$)

II ـ معايرة قاعدة ضعيفة بحمض ضعيف .

1 ـ نذيب $480cm^3$ من غاز كلورور الهيدروجين في الماء فنحصل على 2l من محلول S_1 .

1 - 1 أحسب كمية مادة الغاز المذاب في الماء .

1 - 2 استنتج C_a تركيز المحلول S_1.

2 ـ بواسطة المحلول السابق S_1 نعاير $20cm^3$ من محلول مائي للأمونياك ذي تركيز C_b .

يمثل الجدول التالي تغيرات pH بدلالة الإضافة V_b :

$V_B(cm^3)$	0	4	8	10	12	16	18	19	20	22	24
pH	11	9.8	9.4	9.2	9	8.6	8.1	7.4	5.8	3.4	2.8

أ ـ مثل المنحنى $pH=f(V_b)$ نختار السلم $4cm^3$ $\longleftrightarrow$ 1pH

1cm $\longleftrightarrow$ 2cm

ب ـ أوجد إحداثيات نقطة التكافؤ . واستنتج قيمة C_b .

ج ـ هل المحلول حمضي أو قاعدي أو محايد عند نقطة التكافؤ ؟

الكاشف الملون	منطقة الانعطاف	
هيليانتين	3,2	4,4
أحمر الميثيل	4,2	6,2
أزرق البروموتيمول	6,0	7,6

بين أنه يمكن التنبؤ بهذه النتيجة .
د ـ استنتج مبيانيا قيمة pK_A للمزدوجة NH_4^+/NH_3
ه ـ ما هو الكاشف الذي يمكن استعماله لإبراز تقريبيا نقطة التكافؤ ؟
و ـ أحسب تراكيز ألأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول عند نصف التكافؤ
3 ـ بين أن المحلول عند التكافؤ يمكن اعتباره محلولا مائيا لكلورور الأمونيوم .

III ـ المحلول العيار .

1 ـ الحصول على محلول عيار .

هناك طريقتين للحصول على محلول عيار :

- خلط محلولين أحدهما لحمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة والآخر لقاعدة قوية أو حمض قوي وذلك بنفس المقادير التي تؤدي إلى نقطة نصف التكافؤ .
- خلط نفس الكمية من محلولين لهما نفس التركيز ، أحدهما لحمض ضعيف والآخر لقاعدته المرافقة (أو لقاعدة ضعيفة وحمضها المرافق)

2 ـ خواص محلول عيار .

ـ تأثير التخفيف :
المحلول العيار المتكون من خلط محلولين لحمض ضعيف وقاعدته المرافقة لهما نفس التركيز لايؤتأثر بالتخفيف .
ـ تأثير أيونات H_3O^+ أو OH^- على محلول عيار .
إن pH محلول عيار لاتتغير تقريبا عند إضافة كمية قليلة من أيونات H_3O^+ أو OH^- .

3 ـ تعريف بمحلول عيار :

نسمي محلولا عياريا خليطا مكونا من محلولين لحمض وقاعدته المرافقة لهما نفس التركيز كما أن قيمة pH هذا المحلول العيار لاتتغير بالتخفيف وتغيرها يكون قليلا جدا عند إضافة أيونات H_3O^+ أو OH^- .
ملحوظة : من خلال الدراسة السابقة يتبين أن نقطة نصف التكافؤ في كل من معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية أو معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي يكون فيها الخليط محلولا عياريا .

تمرين تطبيقي : لتهيء محلول عيار نضيف إلى حجم $V_A=200ml$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C_A=0.1mol/l$ ، كتلة m لهيدروكسيد الصوديوم الصلب . نعتبر أن تغير الحجم خلال هذه الإضافة مهمل أمام V_A .
أحسب الكتلة للحصول على محلول عيار بحيث $pH=4,8$.