

$$\text{المولارية} = 0,5/5 = 0,1 \text{ مولار}$$

٦- ٢ حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوماً و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

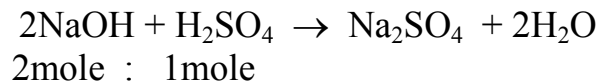
تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H₂SO₄ (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.

٢. احسب مولارية NaOH.

الحل:

١. نكتب المعادلة الكاملة:



٢. نحسب المولارية:

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18 \text{ M}$$

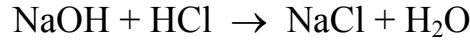
الفصل الثاني: معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)

Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

Remove Watermark Now

١. مقدمة:

معايرات التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايرات بطريقتين:

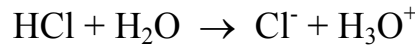
أ. استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

ب. عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

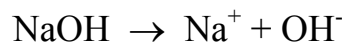
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

٢ - ١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرِّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ , Hydronium ion.



- عُرِّفت القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^- .



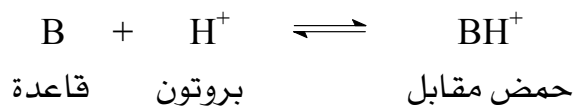
٢. ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالآتي:

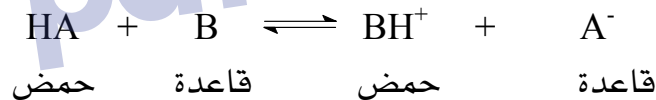
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:

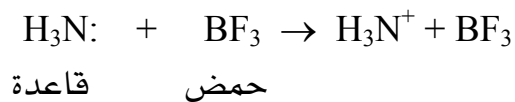


٢. ٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.



٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية:

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من الكاشف. و المنحنى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار (في السحاحة). و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ - حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(0.1)$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-1})$$

$$\text{pH} = -(-1) = 1$$

ب - عند إضافة 20 مل من NaOH.

- أولاً نحسب عدد مليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علماً بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي 1:1.

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

- ثانياً نحسب عدد ممولات HCl قبل بدء المعايرة.

Remove Watermark Now

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

- لذا عدد ممولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles:

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles} = 5 - 2 = 3 \text{ mmoles}$$

- تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

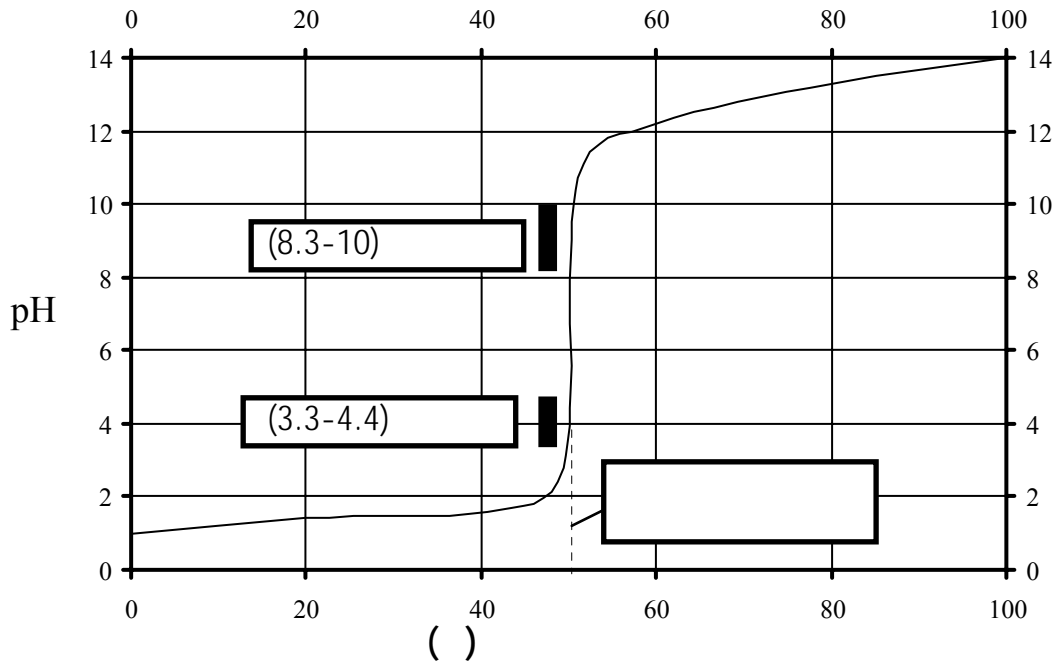
- أخيراً نحسب pH:

$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كالآتي: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

و هكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



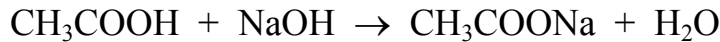
الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

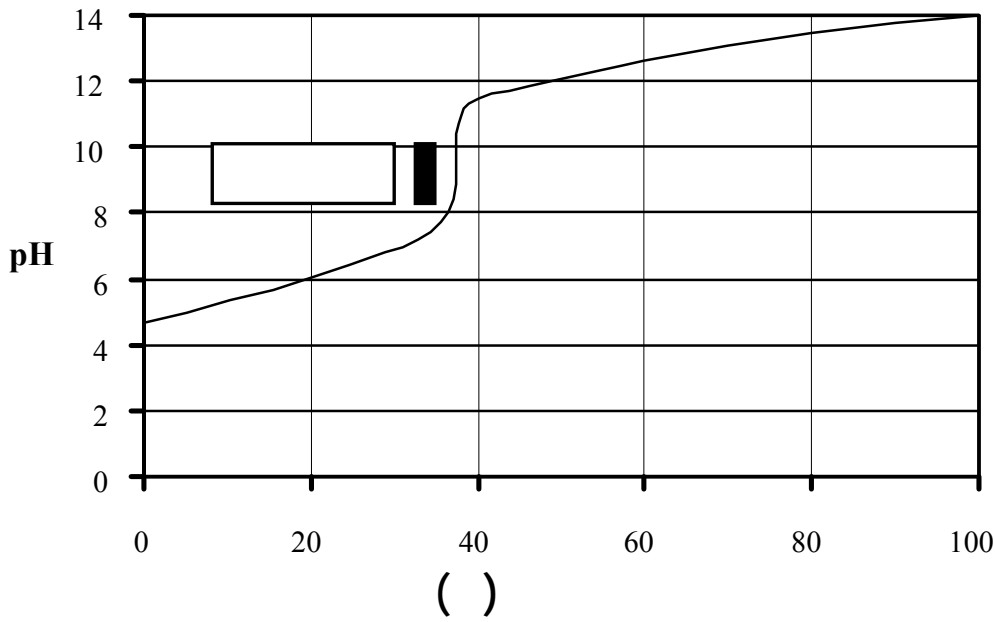
نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني ببطيء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض والقواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال للأدلة التي يمكن استخدامها: الفينولفثالين Phenolphthalein و المثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

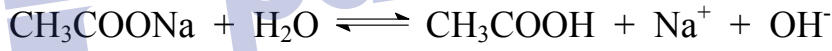
مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).





الشكل ٢: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

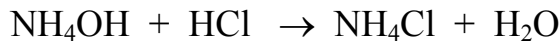
تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

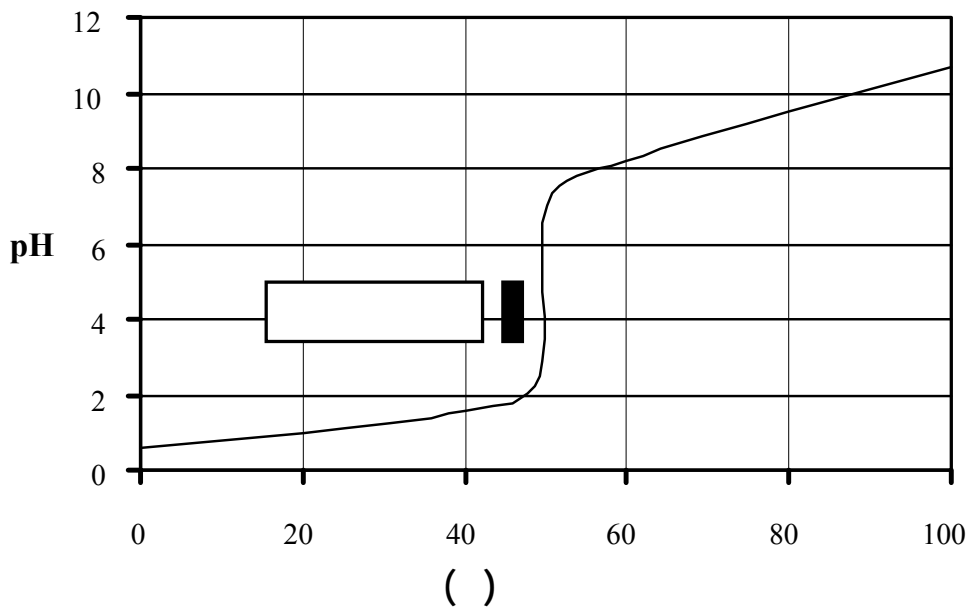


و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغيير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

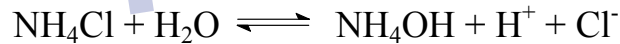
مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).





الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

يظهر واضحاً من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة الآتية:



في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).

