

معايره حمض – اساس

بعد معرفه الحموض والاسس بانواعها والمحاليل المنظمه (الموقيه) وحسابات الـ PH للمحاليل المتنوعه .

ندرس بشكل مبسط منحنيات المعايره الحمضيه – الاساسيه ، ونهايه المعايره

الكشف عن نقطه نهايه المعايره :

نقطه نهايه المعايره تتطلب تغيير مفاجئ في PH المحلول ،

ذلك يرتبط بتطبيق المادة المدروسة والكشف عن نهايه المعايره

هناك طريقتان للكشف عن نهايه المعايره

• طريقة مسرى كاشف الهيدروجين

$$E = E_0 - (0.059/n) \text{ pH}$$

E جهد الخلية ، E^0 الجهد القياسي للخلية

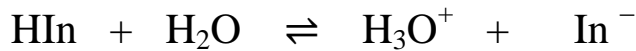
• طريقة المشعرات

المشعرات :

هي مواد عضويه يتغير لونها تبعا لقيمة pH بذلك نميز بين الحمض والاساس.

في حالة الحموض تستخدم مشعرات تتشرد بالمحلول (ماء) وهي ذات اوزان جزيئية عالية،

- بفرض HIn مشعر حمض ضعيف يتشرد بالشكل



لون اخر

لون

ما يحدد لون المشعر هو التركيز ودرجة التشرد

حيث درجة التشرد هي تركيز الجزء المتشرد الى التركيز الكلي في المحلول

الكهرليتي

$$K_a = [H_3O^+] \cdot [In^-] / [HIn] \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot [HIn] / [In^-]$$

$$pH = pK_a + \log [In^-] / [HIn]$$

يوجد لونين للشكل المتشرد وغير المتشرد للمشعر

حيث نلاحظ لون واحد فقط اذا كانت نسبة الشكلين $1/10 = [In^-] / [HIn]$

فيشاهد لون الاكثر تركيزا

حساب مجال تغير الـ pH للتغير من لون الى آخر

- شرط ظهور اللون للشكل غير المتشرد لوحده :

$$[HIn] = 10 [In^-]$$

$$pH = pK_a + \log 1/10$$

$$pH = pK_a - 1$$

- لكي نشاهد لون الشكل المتشرد لوحده :

$$[In^-] = 10 [HIn]$$

$$pH = pK_a + \log 10/1$$

$$pH = pK_a + 1$$

أي ان قيمة الـ pH تتغير بين $pK_a - 1$ و $pK_a + 1$ عند الانتقال من لون الى اخر

أي مقدار وحدتي pH

- عندما يتساوى تركيز الشكل المتشرد الى الشكل غير المتشرد فان

$$[In^-] = [HIn] \Rightarrow pH = pK_a$$

أي اختيار المشعر بحيث يملك pK_a متطابقة مع pH نقطة التكافؤ

- بنفس الطريقة الحسابات للمشعر القلوي InOH



$$K_b = [\text{In}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{InOH}] \Rightarrow$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot [\text{InOH}] / [\text{In}^+]$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log [\text{InOH}] / [\text{In}^+]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log [\text{InOH}] / [\text{In}^+]$$

يسيطر الشكل المتشرد عندما $[\text{In}^+] = 10 [\text{OH}^-]$

$$\gg \text{pH} = [14 - \text{p}K_a] - 1$$

او يسيطر الشكل غير المتشرد عندما $[\text{InOH}] = 10 [\text{In}^+]$

$$\gg \text{pH} = [14 - \text{p}K_a] + 1$$

ايضا مجال التغير وحدتي pH

اثناء تغير pOH في منتصف الطريق مساوية لـ $\text{p}K_b$

اذا نختار المشعر القلوي بحيث $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b$ او $\text{p}K_b = \text{pOH}$

المشعر قد يكون حمض ضعيف او اساس ضعيف ، لذلك يجب اضافته باقل كمية

لكي لا يؤثر على الـ pH المحلول

عند انتقاء المشعر يجب مراعاة كون للمشعر $\text{pH} = \text{p}K$ في المحلول في نقطة

التكافؤ

كما يجب ان تكون ثوابت التشرذ اكبر من 10^{-8}

أي $K_a, K_b > 10^{-8}$

تراكيز الحمض او الاساس تقع ضمن المجال [0.1 , 0.001]

معايرة حمض قوي باساس قوي:

يتم رسم منحنى المعايرة برسم منحنى [pH vs V] حيث V حجم الكاشف
تتسرد المواد بشكل كامل

لنعاير HCl بواسطة NaOH



وهو تفاعل تعادل يتم باتحاد شوارد H^+ مع OH^- لتشكيل الماء

مثال

نعاير 100 ml من 0.1M HCl بواسطة 0.1M NaOH
احسب الـ pH في الحالات التالية:

١- قبل بد المعايرة $V_{\text{NaOH}} = V = 0$

لدينا 0.1M HCl قوي متسرد تماما أي $C = 0.1\text{M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1 = 1$$

$$\text{pH} = 1$$

٢- بعد اضافة $V = 10\text{ ml}$ من NaOH

حيث ان تركيز الحمض و الاساس متساويين فان 10ml من الحمض تتفاعل

تماما مع 10ml من الاساس ليتبقى 90ml HCl اي

$$[\text{HCl}] = [100-10] \times 0.1 / [100+10] = 9/110$$

$$\text{pH} = -\log 9/110 = 1.09$$

٣- بعد اضافة $V = 50\text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{HCl}] = [100-50] \times 0.1 / [100+50] = 5/150$$

$$\text{pH} = -\log 5/150 = 1.48$$

٤- بعد اضافة $V = 95 \text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{HCl}] = [100-95] \times 0.1 / [100+95] = 0.05/195$$

$$\text{pH} = -\log 0.05/195 = \mathbf{2.59}$$

٥- بعد اضافة $V = 99.5 \text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{HCl}] = [100-99.5] \times 0.1 / [100+99.5] = 0.005/199.5$$

$$\text{pH} = -\log 0.005/199.5 = \mathbf{3.6}$$

٦- بعد اضافة $V = 100 \text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{Na}^+] = [\text{NaCl}] = 100 \times 0.1 / 200 = 0.05 \text{ M}$$

تكون الـ $\text{pH} = 7$ الوسط معتدل

٧- بعد اضافة $V = 100.1 \text{ ml}$ من NaOH

الفائض من NaOH يتحكم بالـ pH

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \times 0.1 / 200.1 = 0.01/200.1$$

$$\text{pOH} = -\log 0.01/200.1 = 4.3 \text{ or}$$

$$\text{pH} = 14 - 4.3 = \mathbf{9.7}$$

٨- بعد اضافة $V = 101 \text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \times 1 / 201 = 0.1/201$$

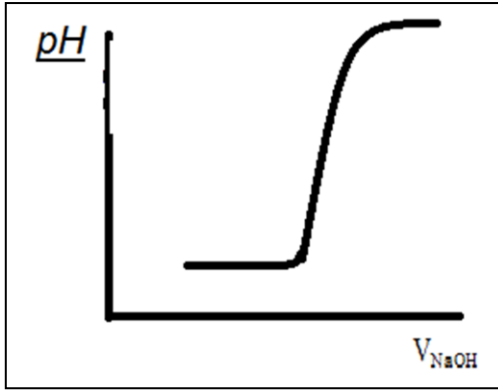
$$\text{pOH} = -\log 0.1/201 = 3.3 \text{ or}$$

$$\text{pH} = 14 - 3.3 = \mathbf{10.7}$$

٩- بعد اضافة $V = 110 \text{ ml}$ من NaOH

$$[\text{OH}^-] = 10 \times 0.1 / 201 = 1/210$$

$$\text{pOH} = -\log 1/210 = 2.32 \text{ or } \text{pH} = 14 - 2.32 = \mathbf{11.68}$$



برسم المنحني من المعطيات السابقة

من المنحني نلاحظ

pH تزداد حتى نقطة التكافؤ

$pH < 3.6$ عند تعديل ٩٩.٥ من الحمض

وتكون الـ $pH = 7$ عند تعديل

المتبقي للـ HCl الذي لا يتجاوز ٠.٥%

ارتفاع القفزة يتوقف على تركيز الحمض او الاساس

أي بزيادة التركيز يزداد ارتفاع القفزة

V_{NaOH}	0	10	50	95	99.5	100	100.1	101	110
pH	1	1.09	1.48	2.53	3.6	7	9.7	10.7	11.68

معايرة اساس قوي بحمض قوي :

100ml من 0.1M NaOH تعابير بواسطة 0.1M HCl

١- قبل بدء المعايرة 100ml من 0.1M NaOH في الارلينة متشرد كليا

$$pOH = -\log 0.1 = 1 \rightarrow pH = 13$$

٢- باضافة 10ml HCl

$$[OH^-] = 90 \times 0.1 / 110 = 9/110 \rightarrow pOH = 1.09 \text{ ,,}$$

$$pH = 12.91$$

٣- باضافة 50ml HCl

$$[OH^-] = 50 \times 0.1 / 150 = 5/150 \rightarrow pOH = 1.48 \text{ ,,}$$

$$pH = 12.52$$

٤- باضافة 99.5ml HCl

$$[OH^-] = 0.5 \times 0.1 / 199.5 = 0.05/199.5 \rightarrow pOH = 3.6 \text{ ,,}$$

$$\text{pH} = 10.4$$

٥- باضافة 100ml HCl

يحدث تعادل وتركيز الملح NaCl 0.05 M

$$\text{pH} = 7$$

٦- باضافة 100.1 ml HCl

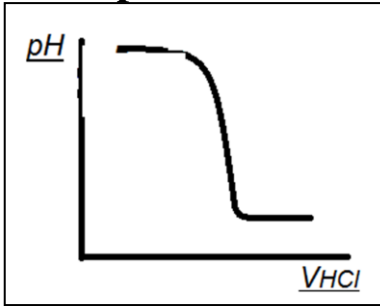
$$[\text{HCl}] = 0.1 \times 0.1 / 200.1 = 0.05 / 199.5 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 4.3$$

٧- باضافة 110 ml HCl

$$[\text{HCl}] = 10 \times 0.1 / 210 = 1 / 210 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 2.3$$



نلاحظ قيم pH تتناقص تدريجيا حتى نقطة التكافؤ

تحدث قفزة كبيرة عند نقطة التكافؤ

ارتفاع القفزة يتوقف على تركيز الحمض و الاساس

وبزيادة التركيز تتسع القفزة

المشعر احمر الميتيل او الفينول فتالين

معايرة حمض ضعيف باساس قوي

نعاير CH_3COOH بواسطة NaOH



١- قبل بدء المعايرة لدينا HAc الضعيف $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}$



$$K_a = [\text{Ac}^-] [\text{H}^+] / [\text{HAc}] = [\text{H}^+]^2 / [\text{HAc}]$$

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot [\text{HAc}])^{1/2}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -((1/2)\log K_a + (1/2) \log [\text{HAc}])$$

$$\text{pH} = (1/2) [\text{pK}_a - \log [\text{HAc}]]$$

٢- مع بدء المعايرة نحصل ملح خلات الصوديوم ليشكل محلول واط (منظم) من حمض الخل وملحه

بالتالي تزداد pH ببطء بسبب تغير النسبة $[Ac^-] / [HAc]$

وعند منتصف المعايرة $[Ac^-] / [HAc] = 1$

وتكون $pH = pK_a$

نحسب pH محلول واط من المعادلة :

$$pH = pK_a + \log [Ac^-] / [HAc]$$

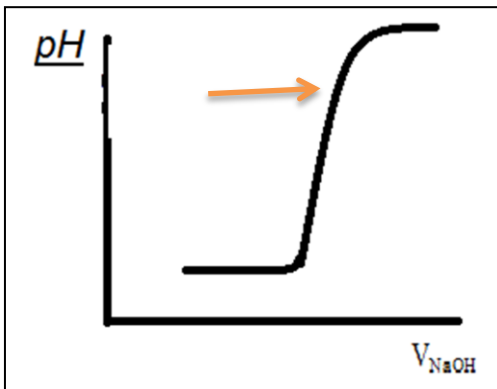
٣- عند نقطة التكافؤ نحصل على ملح الخلات بدون الحمض او اساس بذلك تتحلله شوارد الملح :



وتكون نقطة التكافؤ عندها في المجال القلوي وتحسب الـ pH:

$$pH = 7 + (1/2) [pK_a + \log [Ac^-]]$$

٤- بعد نقطة التكافؤ الفائض من NaOH يتشرد كلياً وتتغلب OH^- أي يصبح قلوي تماماً



والخط البياني يكون من الشكل

أي مشابه لحالة لمعايرة حمض قوي مع

اساس قوي

نقطة التكافؤ في المجال القلوي أي اكبر من

$$pH > 7$$

مثال:

معايرة 100 ml CH_3COOH تركيز 0.1M بواسطة 0.1M NaOH

حيث ان $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$ or $pK_a = 4.74$

١- في البدء $V_{\text{NaOH}} = V = 0$ أي

$$\text{pH} = (1/2) [pK_a - \log [\text{CH}_3\text{COOH}]]$$

$$\text{pH} = (1/2) [4.74 - \log 0.1] = \mathbf{1.87}$$

٢- اضافة 50 ml NaOH نحصل على محلول وافي

تتفاعل مع 50ml CH_3COOH ليتشكل 50ml ملح خلات الصوديوم

وفائض حمض الخل 50 ml

بالتالي نستخدم معادلة المحلول الوافي لـ pH

$$\text{pH} = pK_a + \log [C_s / C_a]$$

نحسب كلا من $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$ تركيز الحمض و $C_{\text{Ac}} = C_s$ تركيز

الملح

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [100 \times 0.1 - 50 \times 0.1] / [100 + 50] = 5/150 \text{ M}$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 50 \times 0.1 / 150 = 5/150 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log [(5/150) / (5/150)]$$

Midpoint $\text{pH} = pK_a = \mathbf{4.74}$ تسمى هذه النقطة منتصف المعايرة

٣- اضافة 70 ml NaOH نحصل على محلول وافي

يتشكل ٧٠ مل ملح، الفائض ٣٠ مل حمض

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [100 - 70] 0.1 / [100 + 70] = 3/170 \text{ M}$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 70 \times 0.1 / 170 = 7/170 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log [(7/170) / (3/170)]$$

$$\mathbf{\text{pH} = 5.11}$$

٤- اضافة 100 ml NaOH / هنا نقطة تكافؤ

يتحول كامل الحمض الى ملح خلات الصوديوم الذي يتحلّمه

الشوارد السالبة تتحلّمه $Ac^- = CH_3COO^-$



تحسب pH من الحلمه

$$pH = 7 + (1/2) (pKa + \log C_s)$$

$$C_s = 100 \times 0.1 / 200 = 1/20 = 0.05M$$

$$pH = 7 + (1/2) (4.74 + \log 0.05)$$

$$pH = 8.72$$

٥- اضافة 110 ml NaOH

هنا تهمل حلمه الخلات مقابل الفائض من الهيدروكسيل

$$[OH^-] = 10 \times 0.1 / 210 = 1/210$$

$$pOH = -\log (1/210) = 2.32$$

$$pH = 11.68$$

برسم منحنى معايرة حمض الخل نجد تغير المشعر في المجال

$pH \in [7, 10]$ تقريبا لذا نستخدم phph فينول فتالين $[8, 10]$

اما احمر الميتيل فهو يتغير عند $pH = 6$ قبل نقطة التكافؤ.

في المحاليل الممددة 0.001M لا يستخدم الفينول فتالين

حيث تتناقص pH نقطة التكافؤ

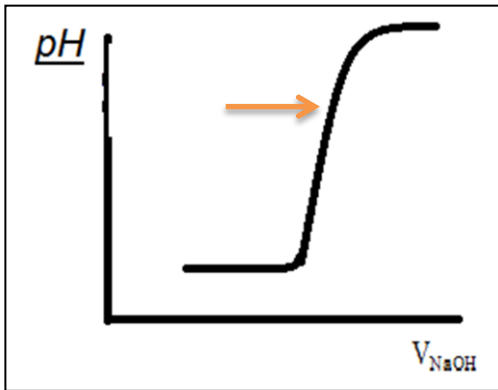
بزيادة تمديد الحمض الضعيف.

كلما كان الحمض اضعف (K_a اصغر)

كانت K_b الملح (الاساس المرافق) اكبر

ونقطة التكافؤ اكثر قلوية .

عند الحجم ٥٠ مل تسمى نقطة



منتصف المعايرة Midpoint حيث $pH = pK_a$

ارتفاع القفزة يضيق يتناقص مع تناقص K_a (عند نهاية المعايرة)

ويتناقص ارتفاع القفزة مع تناقص التركيز (التمديد)

إذا : بحالة الحموض ذات التراكيز الكبيرة ~ 0.1M ، نعاير الحموض

(صغيرة $K_a = 10^{-6}$) بوجود مشعر حيث يتغير اللون واضح بالعين

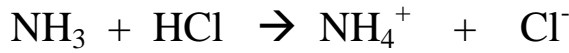
المجردة.

أما الحموض الأضعف ($0.001M <$) فلا تعطي نهاية معايرة حادة

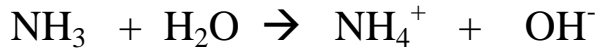
واضحة وعندها نحتاج مقياس pH لتحديد نهاية المعايرة .

معايرة اساس ضعيف بحمض قوي

نعاير النشادر بواسطة حمض كلور الماء



١- في البدء لدينا امونيا فقط



$$C_b = [NH_3]$$

$$K_b = [NH_4] \cdot [OH^-] / [NH_3] = [OH^-]^2 / C_b$$

$$[OH^-] = (K_b \cdot C_b)^{1/2} \rightarrow pOH = (1/2) (pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 14 - (1/2) (pK_b - \log C_b)$$

٢- اضافة حمض وحتى نقطة التكافؤ

يتحول NH_3 الى NH_4^+ ويكون محلول واقى وتحسب الـ pH

$$pH = 14 - pK_b + \log (C_b/C_s)$$

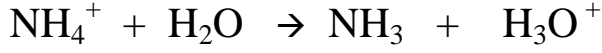
$$C_b = [NH_3] , C_s = [NH_4^+]$$

٣- عند منتصف المعايرة يكون

$$C_b = [\text{NH}_3], \quad C_s = [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{عندها } \text{pOH} = \text{pK}_b \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pK}_b$$

٤- عند نقطة التكافؤ يتحول كمل المحلول الى ملح يتحلله بالشكل



$$\text{pH} = 7 - (1/2) (\text{pK}_b - \log C_s)$$

٥- بعد نقطة التكافؤ ، الحمض الفائض يجعل تشرّد النشادر مهمل

ومنحني المعايرة يسلك سلوك معايرة اساس - حمض قويين.

كون $K_a = K_b$ لحمض الخل فيكون المنحني صورة مرآة لمعايرة حمض الخل باساس قوي.

يفضل مشعر [4 - 7] pH أي احمر الميثيل

بينما [8 - 10] pH لا يعمل لأن تغير اللون يحدث قبل وصول نقطة التكافؤ.

تتناقص سعة القفزة عند نهاية المعايرة بتناقص K_b .

عند اجراء المعاير باستخدام تراكيز كبيرة نعاير الاسس الضعيفة بشكل جيد

اذا كانت $K_b > 10^{-6}$ يمكن استخدام المشعرات وانقلاب اللون واضح.

نستخدم مقياس الـ pH عندما $10^{-8} - 10^{-7} \sim K_b$

