جامعة حماة
كلية الصيدلة
السنة الثانية

# المحاضرة الخامسة في الكيمياء التحليلية الصيدلانية

د. شهامة عدي

الكيمياء التحليلية (1) – د. شهامة عدي

# معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

## مثال:

**ارسم منحني معايرة 10mL من حمض الخل تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:**

**1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).**

**2- عند إضافة (1.0, 5.0, 9.0, 9.9)mL من هيدروكسيد الصوديوم.**

**3- عند نقطة التكافؤ.**

**4- بعد نقطة التكافؤ بـ (0.1, 1.0, 5.0)mL.**

**مع العلم أن: $pK_a = 4.73$**

الكيمياء التحليلية (1) د. شهاب عدي

## الحل:

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{Hcl}(eq/L).V_{HOAc}(mL) = N_{NaOH}(eq/L).V_{NaOH}(mL)$$

$$0.1 \times 10 = 0.1 \times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 10mL$$

ثم نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

1- قبل بداية المعايرة: يكون المحلول عبارة عن حمض ضعيف وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(pK_a - logC_a)$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(4.73 - log0.1)$$

$$pH = 2.87$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

## 2- عند إضافة 1.0mL من NaOH:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$HOAc + NaOH \rightarrow NaOAc + H_2O$$

فعند إضافة الأساس إلى الحمض يتناقص تركيز الحمض ويتشكل ملح خلات الصوديوم التي تشكل مع الكمّية غير المتفاعلة من حمض الخل محلولاً واقياً من حمضٍ ضعيف مع ملحه، وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة: $pH = pK_a + log\frac{C_s}{C_a}$

حيث يُمثِّل $C_a$ تركيز الحمض المتبقي، ( أي عدد مولات الحمض الأصلية مطروح منها عدد مولات الأساس المضافة على الحجم النهائي للمحلول ويتم حسابه وفق ما يآتي:

$$C_a = \frac{(N.V)_{HOAc} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10\times0.1)-(1.0\times0.1)}{11} = \frac{0.9}{11}M$$

الكيمياء التحليلية الكمية (1) - د. شهامة عدي

## 2- عند إضافة 1.0mL من NaOH:

$C_s$ تركيز ملح خلات الصوديوم المتشكل والذي كميته تكافئ كمية هيدروكسيد الصوديوم المضافة، يتم حسابه وفق ما يآتي:

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 1}{11} = \frac{0.1}{11} M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + log \frac{0.1/11}{0.9/11} = 3.78$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

## عند إضافة 5.0mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (5.0 \times 0.1)}{15} = \frac{0.5}{15} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 5.0}{11} = \frac{0.5}{11} M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + log \frac{0.5/15}{0.5/15} = 4.73$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهامة عدي

## عند إضافة 9.9mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.9 \times 0.1)}{19.9} = \frac{0.01}{19.9} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 9.9}{11} = \frac{0.99}{11} M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + log \frac{0.99}{0.01} = 6.73$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهامة عدي

## 3- عند نقطة التكافؤ: (أي عند إضافة 10mL من NaOH)

في هذه النقطة تكون المعايرة قد انتهت ويحتوي المحلول فقط على ملح خلات الصوديوم القابل للحلمهة وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\,(pK_a + logC_s)$$

$C_s$ تركيز ملح خلات الصوديوم المتشكل، يتم حسابه كما في المرحلة السابقة وفق ما يآتي:

$$C_{NaOAc} = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{0.1\times10}{20} = 0.05$$

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\,(4.73 + log0.05)$$

$$pH = 8.71$$

الكيمياء التحليلية الكهربائية (1) د. شهامة عدي

**4- بعد نقطة التكافؤ بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة 10.1mL من NaOH):**

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمّية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = -log[OH^-] = -logC_b$$

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HOAc}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 10.1) - (0.1 \times 10)}{20.1} = 4.98 \times 10^{-4} M$$

$$pOH = -logC_b = -log(4.98 \times 10^{-4}) = 3.3$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 10.7$$

**أو يُحسب التركيز من العلاقة:**

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)}}{V_{total}} = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = 4.98 \times 10^{-4} M$$

$$pOH = -logC_b = -log(4.98 \times 10^{-4}) = 3.3 \rightarrow pH = 10.7$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

**بعد نقطة التكافؤ بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 11mL من NaOH):**

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 11) - (0.1 \times 10)}{21} = 4.76 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -logC_b = -log(4.76 \times 10^{-3}) = 2.32$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 11.68$$

**بعد نقطة التكافؤ بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 15mL من NaOH):**

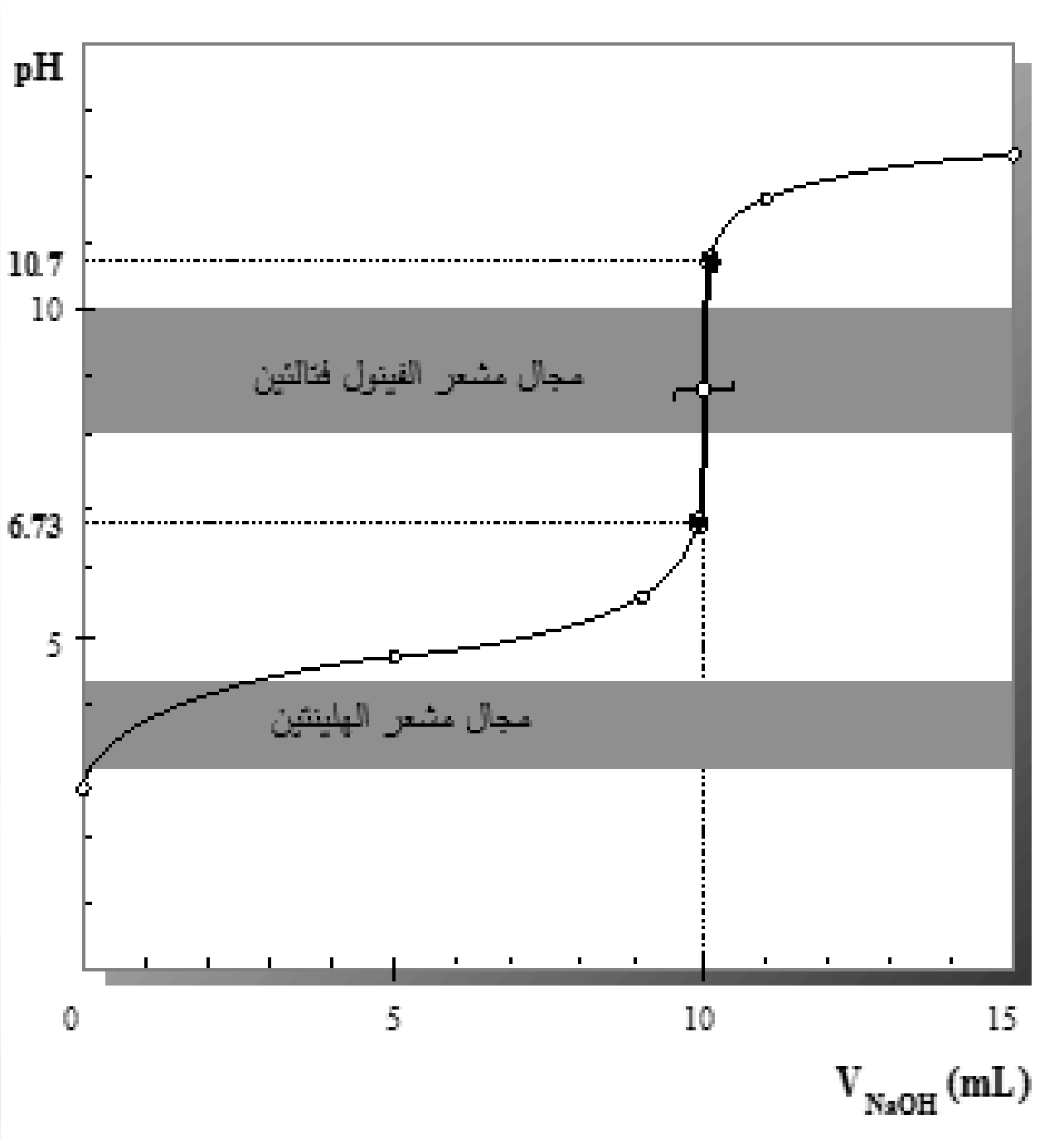
$$C_b = \frac{(0.1 \times 15) - (0.1 \times 10)}{25} = 0.02M$$

$$pOH = -logC_b = -log(0.02) = 1.70$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 12.3$$

الكيمياء التحليلية التطبيقية (1) د. شهامة عدي




وبما أن قفزة pH المحلول المرافِقة لنقطة التكافؤ تمتد من $pH = 6.73$ وحتى $pH = 10.7$ فيمكن استخدام مشعر الفينول فتالئين لإجراء المعايرة بينما لا يصلح استخدام مشعر الهليانتين.

يتضح أن القفزة المرافِقة لنقطة التكافؤ لدى معايرة حمض ضعيف بأساس قوي تكون أصغر من القفزة الناتجة عن معايرة حمض قوي بأساس قوي بنفس الشروط، لذلك يكون عدد المشعرات التي يمكن استخدامها في المعايرة أقل.

## معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

**مثال:**

**ارسم منحني معايرة 10mL من محلول الأمونيا تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:**

**1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).**

**2- عند إضافة (1.0, 5.0, 9.0, 9.9)mL من هيدروكسيد الصوديوم.**

**3- عند نقطة التكافؤ.**

**4- بعد نقطة التكافؤ بـ (0.1, 1.0, 5.0)mL.**

**مع العلم أن: $pK_b = 4.75$**

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهادة عدي

## معايرة حمض ضعيف ثنائي الوظيفة بأساس قوي:

**مثال:**

**ارسم منحني معايرة 10mL من حمض الكبريتي تركيزه 0.2N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:**

**١- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).**

**٢- عند إضافة (5.0, 9.0, 9.9)mL من هيدروكسيد الصوديوم.**

**٣- عند نقطة التكافؤ الأولى.**

**٤- بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ (0.1, 1.0, 5.0, 9.0, 9.9)mL.**

**٥- عند نقطة التكافؤ الثانية.**

**٦- بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ (0.1, 1.0, 5.0)mL.**

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شامة عدي

**الحل:**

يتفكك حمض الكبريتي في محاليله على مرحلتين متتاليتين وفق ما يأتي:

$$H_2SO_3 \underset{\leftarrow}{\rightarrow} HSO_3^- + H^+ \qquad pK_{a_1} = 1.89$$

$$HSO_3^- \underset{\leftarrow}{\rightarrow} SO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_{a_2} = 7.2$$

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ (الوظيفتين معاً) وفق العلاقة الآتية:

$$N_{H_2SO_3}(eq/L).V_{H_2SO_3}(mL) = N_{NaOH}(eq/L).V_{NaOH}(mL)$$

$$0.2 \times 10 = 0.1 \times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 20mL$$

أي أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلَك لتعديل كل وظيفة حمضية من الناحية النظرية يكون:

$$V_{eq_1} = V_{eq_2} 10mL$$

نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

التحليل الكهربائي الضوئي (1) د. شهاب عدي

## ١ – قبل بداية المعايرة:

يكون المحلول عبارة عن حمض ضعيف. إن الوظيفة الحمضية الثانية ضعيفة جداً مقارنةً مع الوظيفة الحمضية الأولى لذلك يُعتبَر بتقريب بسيط أن حموضة المحلول ناتجة عن تفكُّك الوظيفة الحمضية الأولى فقط وكأن حمض الكبريتي حمض ضعيف أحادي الوظيفة، وتعطى قيمة pH المحلول بالعلاقة:

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(pK_{a_1} - logC_a)$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(1.89 - log0.1)$$

$$pH = 1.445$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) – د. شهامة عدي

## ٢- عند إضافة 5.0mL من NaOH:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$H_2SO_3 + NaOH \underset{\leftarrow}{\rightarrow} NaHSO_3 + H_2O \qquad pK_{a_1} = 1.89$$

عند إضافة الأساس إلى الحمض يتناقص تركيز الحمض ويتشكل ملح كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية التي تشكل مع الكمّية غير المتفاعلة من حمض الكبريتي محلولاً واقياً من حمضٍ ضعيف $H_2SO_3$ مع ملحه $NaHSO_3$ وبالتالي فإن قيمة $pH$ تعطى بالعلاقة:

$$pH = pK_{a_1} + log\frac{C_s}{C_a}$$

يتم حساب تركيز كل من الحمض المتبقي والملح المتشكل في هذه المرحلة كما يآتي:

$$C_a = \frac{(N.V)_{H_2SO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10\times0.1)-(5.0\times0.1)}{15} = \frac{0.5}{15}M$$

الكيمياء التحليلية الكمية (١) - د. نهامة عدي

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{5.0 \times 0.1}{15} = \frac{0.5}{15} M$$

$$pH = pK_{a_1} + log \frac{C_s}{C_a}$$

$$pH = 1.89 + log \frac{0.5}{0.5}$$

$$pH = 1.89$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) – د. شهامة عدي

## ٢- عند إضافة 9.0mL من NaOH:

$$H_2SO_3 + NaOH \underset{\leftarrow}{\rightarrow} NaHSO_3 + H_2O$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{H_2SO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.0 \times 0.1)}{19} = \frac{0.1}{19} M$$

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{9.0 \times 0.1}{19} = \frac{0.9}{19} M$$

$$pH = 1.89 + log \frac{0.9}{0.1}$$

$$pH = 2.84$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شهامة عدي

## ٢- عند إضافة 9.9mL من NaOH:

$$H_2SO_3 + NaOH \underset{\leftarrow}{\rightarrow} NaHSO_3 + H_2O$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{H_2SO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.9 \times 0.1)}{19.9} = \frac{0.01}{19} M$$

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{9.9 \times 0.1}{19.9} = \frac{0.99}{19} M$$

$$pH = 1.89 + log \frac{0.99}{0.01}$$

$$pH = 3.89$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شهامة عدي

## ٣- عند نقطة التكافؤ الأولى: (أي عند إضافة 10mL من NaOH)

تعطى قيمة $pH$ محلول حمض ثنائي الوظيفة عند تعديل وظيفته الحمضية الأولى بأساس قوي بالعلاقة الآتية:

$$pH = {}^{1}/_{2}\left(pK_{a_1} + pK_{a_2}\right)$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\left(1.89 + 7.2\right)$$

$$pH = 4.55$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شهامة عدي

**٤- بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة 10.1mL من NaOH):**

$$NaHSO_3 + NaOH \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Na_2SO_3 + H_2O \qquad pK_{a_2} = 7.2$$

تتعدل خلال هذه المرحلة الوظيفة الحمضية الثانية لحمض الكبريتي ويَنتُج عنه ملح كبريتيت الصوديوم الذي يُشكِّل مع الكمّية غير المتفاعلة من كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية محلولاً واقياً لحمض ضعيف $NaHSO_3$ مع ملحه $Na_2SO_3$، وتعطى قيمة pH المحلول بالعلاقة:

$$pH = pK_{a_2} + log\frac{C_s}{C_a}$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{NaHSO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (0.1 \times 0.1)}{20.1} = \frac{0.99}{20.1}M$$

أو:

$$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (10.1 \times 0.1)}{20.1} = \frac{0.99}{20.1}M$$

د. شهامة عدي

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = \frac{0.01}{20.1} M$$

$$pH = 7.2 + log \frac{0.01}{0.99}$$

$$\boldsymbol{pH = 5.20}$$

**بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 11.0mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (1.0 \times 0.1)}{21} = \frac{0.9}{21} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (11 \times 0.1)}{21} = \frac{0.9}{20.1} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 1.0}{21} = \frac{0.1}{21} M$$

$$pH = 7.2 + log \frac{0.1}{0.9}$$

$$\boldsymbol{pH = 6.25}$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

**بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 15.0mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (5.0 \times 0.1)}{25} = \frac{0.5}{25} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (15 \times 0.1)}{25} = \frac{0.5}{25} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 5.0}{25} = \frac{0.5}{25} M$$

$$pH = 7.2 + log \frac{0.5}{0.5}$$

$$pH = 7.2$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) – د. شهامة عدي

**بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 9.0mL من NaOH (أي عند إضافة 19.0mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (9.0 \times 0.1)}{29} = \frac{0.1}{29} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (19 \times 0.1)}{29} = \frac{0.1}{29} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 9.0}{29} = \frac{0.9}{29} M$$

$$pH = 7.2 + log \frac{0.9}{0.1}$$

$$pH = 8.15$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) ـ د. شهامة عدي

**بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 9.9mL من NaOH (أي عند إضافة 19.9mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (9.9 \times 0.1)}{29.9} = \frac{0.01}{29.9} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (19.9 \times 0.1)}{29} = \frac{0.01}{29} M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 9.9}{29.9} = \frac{0.99}{29.9} M$$

$$pH = 7.2 + log \frac{0.99}{0.01}$$

$$pH = 9.20$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) ـ د. شهامة عدي

## ٥- عند نقطة التكافؤ الثانية: (أي عند إضافة 20mL من NaOH)

وهنا تكون قد انتهت المعايرة والمحلول يحتوي فقط على ملح كبريتيت الصوديوم وهو ملح قابل للحلمهة (ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي)، وتعطى قيمة $pH$ المحلول (بتقريبٍ بسيط) بالعلاقة الآتية:

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\left(pK_{a_2} + logC_s\right)$$

$$C_s = \frac{10 \times 0.1}{30} = 0.033M$$

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\left(7.2 + log0.033\right)$$

$$pH = 9.86$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) د. شهامة عدي

## ٦- بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة 20.1mL من NaOH):

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمّية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي:

$$pH = 14 + logC_b$$

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 0.1)}{30.1} = 3.322 \times 10^{-4} M$$

أو:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH} - (N.V)_{Na_2SO_3}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(20.1 \times 0.1) - (20 \times 0.1)}{30.1} = 3.322 \times 10^{-4} M$$

$$pH = 14 + \log(3.322 \times 10^{-4})$$

$$pH = 10.52$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) د. شهلة عدي

**بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 21.0mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 1.0)}{31} = 3.226 \times 10^{-3} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(21.0 \times 0.1) - (20 \times 0.1)}{31} = 3.226 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 14 + log(3.226 \times 10^{-3})$$

$$pH = 11.51$$

**بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 25.0mL من NaOH):**

$$C_a = \frac{(0.1 \times 5.0)}{35} = 0.0143 M$$

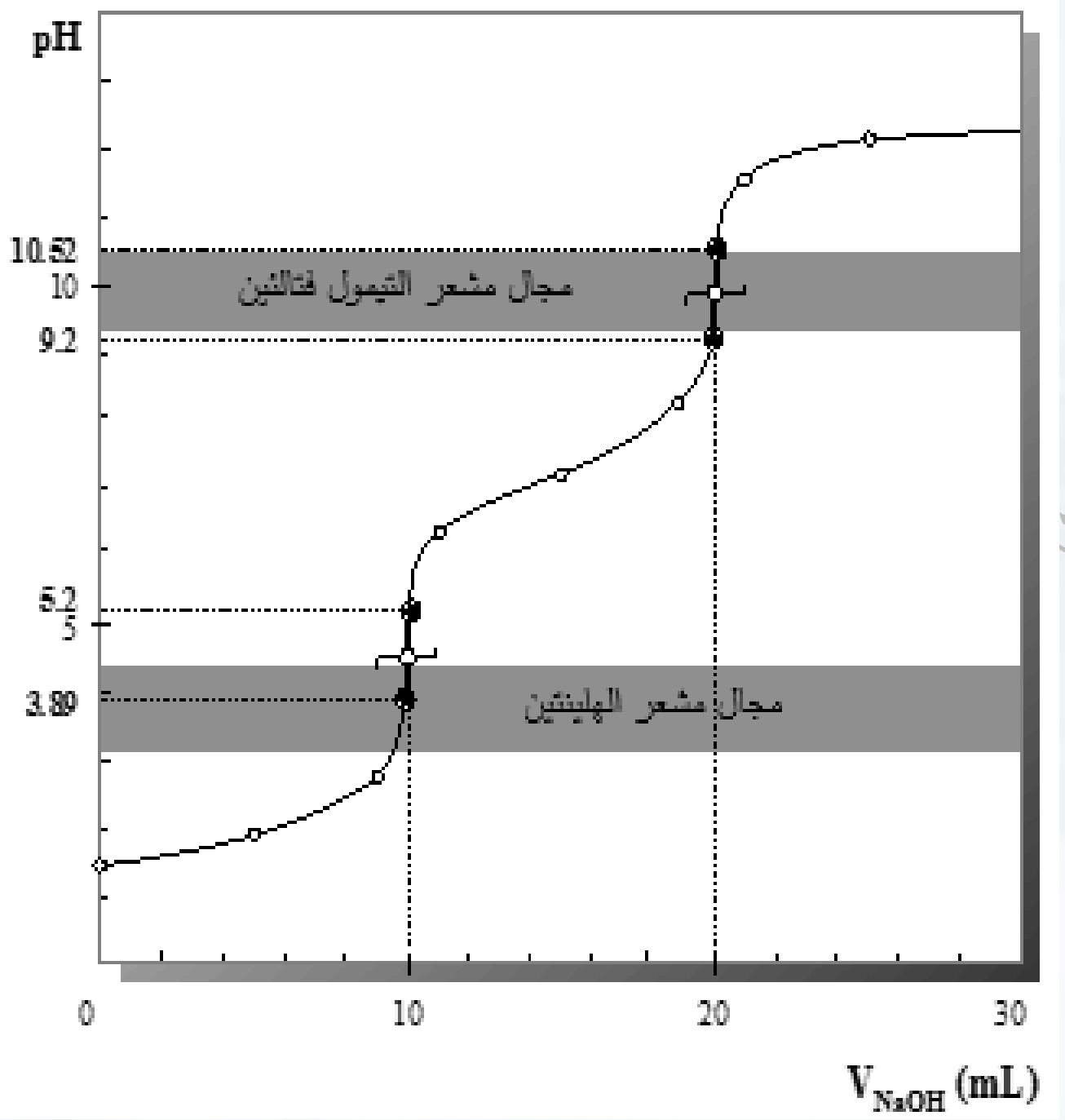
أو:

$$C_a = \frac{(25.0 \times 0.1) - (20 \times 0.1)}{35} = 0.0143 M$$

$$pH = 14 + log(0.0143)$$

$$pH = 12.16$$

الكيمياء التحليلية الحجمية (1) - د. شهامة عدي




وبما أن نقطة التكافؤ الأولى تمتد من $pH = 3.89$ وحتى $pH = 5.2$، ونقطة التكافؤ الثانية تمتد من $pH = 9.2$ وحتى $pH = 10.52$، لذلك يمكن استخدام مشعر **الهليانتين** لتحديد نهاية معايرة الوظيفة الحمضية الأولى ومشعر **التيمول فتالئين** لتحديد نهاية معايرة الوظيفة الحمضية الثانية.

ما باستخدام مشعر **الفينول فتالئين** فيكون خطأ مشعر المعايرة أكبر لأن القيمة 9 لهذا المشعر تقع خارج القفزة المرافِقة لنقطة التكافؤ.

## ملاحظة:

يمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر الهليانتين فقط، وبفرض أننا نستهلك VmL من الأساس خلال هذه المعايرة (الوظيفة الحمضية الأولى لحمض الكبريتي) وبالتالي فإن حجم الأساس اللازم لمعايرة الوظيفتين الحمضيتين يكون 2V. كما يمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر التيمول فتالئين فقط ويكون عندئذٍ حجم الأساس المستهلَك للوصول إلى نهاية هذه المعايرة هو ما يلزم لمعايرة الوظيفتين الحمضيتين معاً لحمض الكبريتي.

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. أسامة عدي