

المعايرة ال pH - مترية

الحليب سائل بيولوجي يتحلل بتحول اللاكتوز إلى حمض اللاكتيك . طريقة لمراقبة جودة الحليب تعتمد على معايرة هذا الحمض :

درجة دورنيك (Dornic) : °D توافق 0,1g من حمض اللاكتيك في لتر (1l) من الحليب .
حليب البقر الطري له ما بين 13°D و 18°D .
كيف نتوصل إلى " معايرة " هذه الحمضية ؟

1 (عموميات و تذكير حول المعايرة الحمض - قاعدية .

1 - 1) مبدأ المعايرة الحمض - قاعدية .

معايرة محلول أو محلول قاعدي تتمثل في تحديد تركيزه ، باعتماد تفاعل حمض - قاعدة يسمى تفاعل المعايرة .
هذا التفاعل يتميز بكونه :

- سريعاً

- و حيداً : لا يجب أن تكون هناك أنواع كيميائية مشوشة ، حيث يمكن أن تنتج أو تستهلك المتفاعلات أو النواتج المتذخلة في تفاعل المعايرة .

- كلياً

إذا كان المحلول المعايّر محلولاً حمضياً ، نضيف إليه تدريجياً محلولاً قاعدياً تركيزه معروف .

إذا كان المحلول المعايّر محلولاً قاعدياً ، نضيف إليه تدريجياً محلولاً حمضياً تركيزه معروف .

1 - 2) تكافؤ المعايرة الحمض - قاعدية .

إضافة المعايير يجب أن تمكن من تعيين لحظة معينة حيث المتفاعلات المعايرة و المعايرة تكون قد استهلكت بالكامل : التكافؤ.

عند التكافؤ ، المتفاعل المعايّر و المتفاعل المعايير يكونا في الشروط الستوكيومترية للتفاعل .

إذا كان رمز الحجم المضاف من المعايير هو V و المضاف عند التكافؤ هو V_E فإن :

. بالنسبة ل $V < V_E$ المتفاعل المعايير هو المحد .

. بالنسبة ل $V > V_E$ المتفاعل المعايير هو المحد .

في حالة المعايرة الحمض - قاعدية ، عند التكافؤ ، كمية مادة القاعدة أو الحمض المضافة للمحلول المعايير تساوي كمية مادة الحمض أو القاعدة المتواجدة بدنياً في المحلول المعايير . حيث أن المعاملات الستوكيومترية الموافقة للحمض أو القاعدة تساوي 1.

عند التكافؤ ، لدينا إذن :

(القاعدة المضافة) n = (الحمض المذلل) n أو (الحمض المضاف) n = (القاعدة المذخلة) n

هذه العلاقة هي تمكن من تحديد التركيز المجهول .

في السنة الأولى من سنة البكالوريا قمنا بمعايرة حمض - قاعدية ملوانية و بتتبع الموصلية . المبدأ هو نفسه بالنسبة للمعايرة ال pH - مترية ، فقط طريقة التتبع تختلف .

2 (التتبع ال pH - متري لمعايرة حمض - قاعدية .

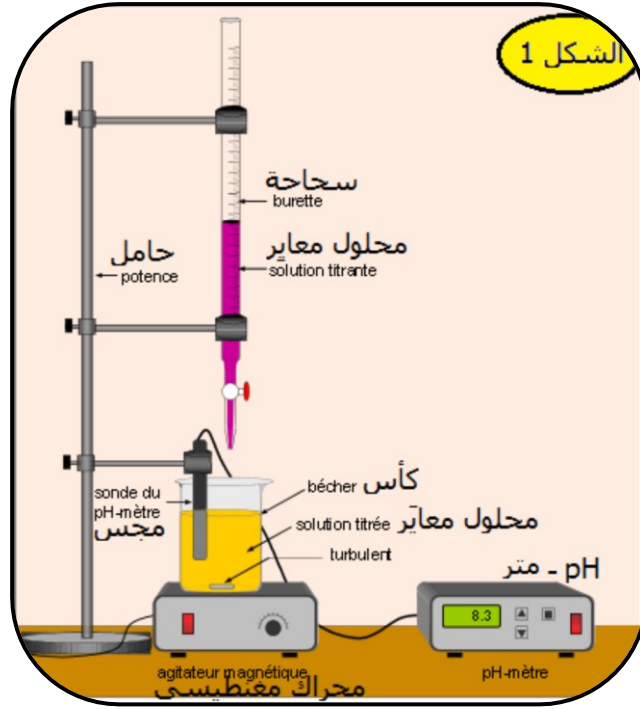
2 - 1) تقنية المعايرة و التركيب التجريبي .

- نضع المحلول المعايير في كأس : مثلاً نسكب حجماً V_A من محلول حمضي تركيزه المولي C_A ، ثم نضيف الماء المقطر حتى يسهل غمر مجس جهاز ال pH - متر في المحلول .

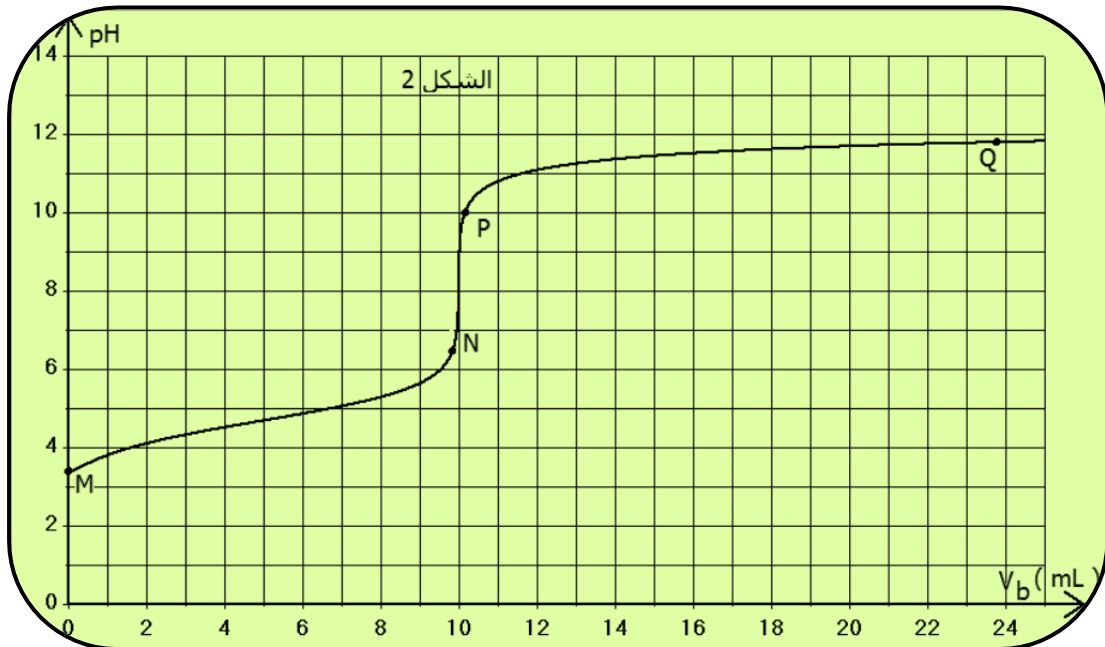
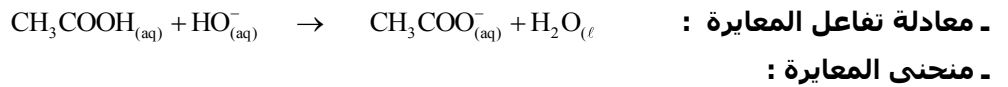
- نملأ السحاحة بالمحلول المعايير (محلول قاعدي في مثالنا) ذي التركيز المولي C_B .

- نضيف تدريجياً المحلول القاعدي (المعايير) على المحلول الحمضي (المعايير) ، و نسجل قيمة pH الخليط في كل مرة نضيف فيها حجماً معيناً V_B (الشكل 1) .

- نرسم منحى المعايرة الذي يمثل تغيرات pH الخليط بدلالة حجم المحلول المعايير V_B أي : $pH = f(V_B)$.



2 - 2 (مثال 1 : معايرة محلول حمض الإيتانويك بواسطة محلول الصودا (محلول هيدروكسيد الصوديوم) .
 نضع في كأس الحجم $V_a = 20\text{ml}$ من محلول حمض الإيتانويك ، ثم نضيف تدريجيا بواسطة السحاحة محلول الصودا الذي تركيزه المولي $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. نسجل قيمة pH الخليط بالنسبة لكل إضافة ذات الحجم V_b . ثم نرسم منحنى المعايرة $\text{pH} = f(V_b)$. (الشكل 2)



- تحليل منحنى المعايرة :
 . في الجزء MN حيث $0 < V_b < 9,9\text{mL}$: تتزايد قيمة pH بشكل بطيء .
 . في الجزء NP حيث $9,9\text{mL} < V_b < 10,1\text{mL}$: تتزايد قيمة pH بسرعة كبيرة جدا (قفزة ال pH) .
 . في الجزء PQ حيث $10,1\text{mL} < V_b$: تتزايد قيمة pH ببطء و تؤول إلى قيمة حدية (المنحنى يؤول إلى مقارب أفقي) .

* **ملحوظة :** نبيّن أن نقطة التكافؤ التي نرمز لها ب E توجد في الجزء NP حيث يتغير pH بسرعة كبيرة جدا (أي خلال قفزة ال pH) . بالنسبة لهذا الحجم ، المعامل الموجه لعماس المنحنى له قيمة قصوية (المماس رأسي) . حجم التكافؤ إذن يوافق

$$\frac{dpH}{dV_b} = f(V_b) \text{ للدالة}$$

- **نقطة التكافؤ :** يحدث التكافؤ عندما تكون المتفاعلات في الشروط الستوكيومترية للتفاعل .
لتكن E نقطة التكافؤ ، عندها تكون : كمية المادة البدئية للحمض n_0 = كمية المادة المضافة للقاعدة n_E

$$n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_E(\text{HO}^-)$$

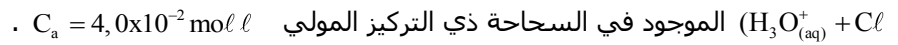
$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \Rightarrow C_a = C_b \cdot \frac{V_{bE}}{V_a} \quad \text{أي أن :}$$

$$V_{bE} = 10\text{mL} \quad \text{مبيانيا نجد :}$$

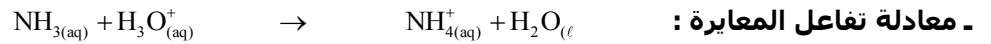
$$C_a = 2,0 \times 10^{-2} \cdot \frac{10}{20} \Rightarrow C_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell \quad \text{و بالتالي :}$$

2 - 3) مثال 2 : معايرة محلول الأمونياك بواسطة محلول حمض الكلوريدريك .

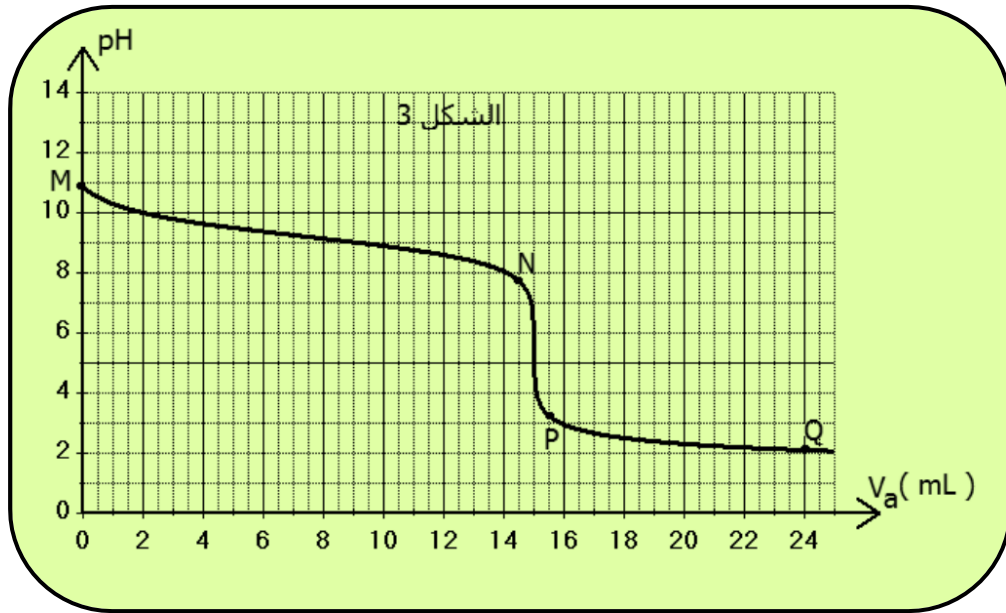
نضع في كأس الحجم $V_b = 20\text{mL}$ من محلول غاز الأمونياك NH_3 ، ثم نضيف عليه تدريجيا محلول حمض الكلوريدريك



نسجل قيمة pH الخليط بالنسبة لكل حجم V_a مضاف ، ثم نرسم المبيان $\text{pH} = f(V_a)$. الشكل 3 .



- **منحنى المعايرة :**



- **عند نقطة التكافؤ E :**

$$C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{aE} \Rightarrow C_b = C_a \cdot \frac{V_{aE}}{V_b}$$

$$V_{aE} = 15\text{mL} \quad \text{مبيانيا نجد الحجم المضاف عند التكافؤ :}$$

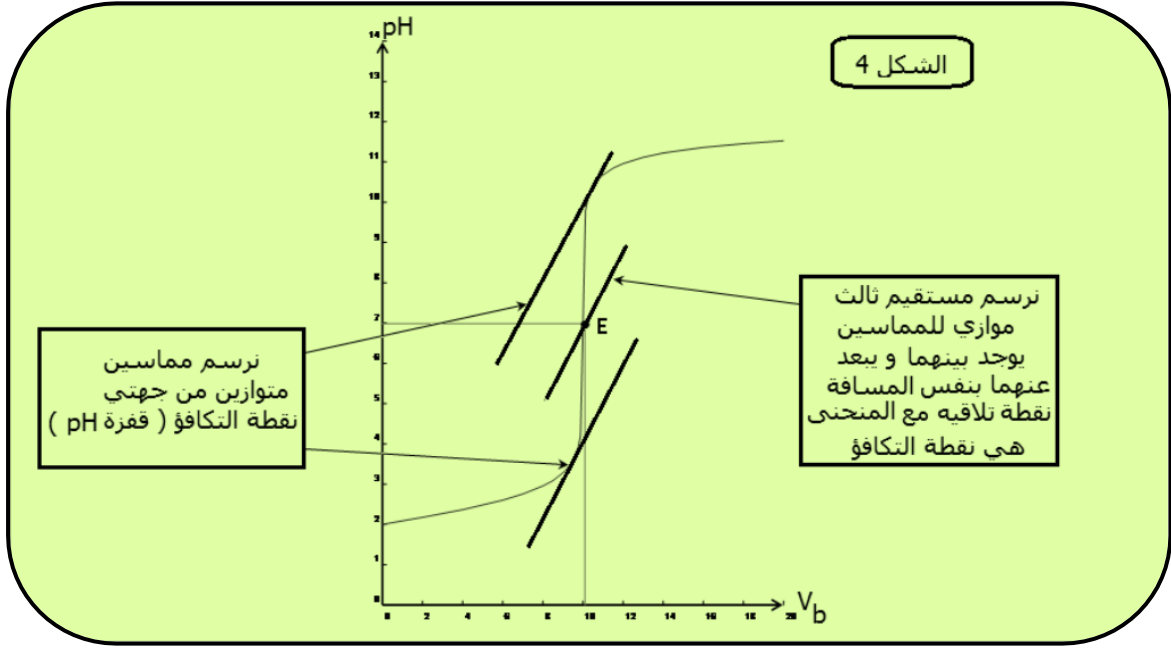
$$C_b = 4,0 \times 10^{-2} \cdot \frac{15}{20} \Rightarrow C_b = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell \quad \text{و بالتالي :}$$

* **ملحوظة :** توجد نقطة التكافؤ في الجزء NP حيث تتغير قيمة pH بشكل مفاجئ (تغير سريع جدا) .

3) كيفية تعيين نقطة التكافؤ .

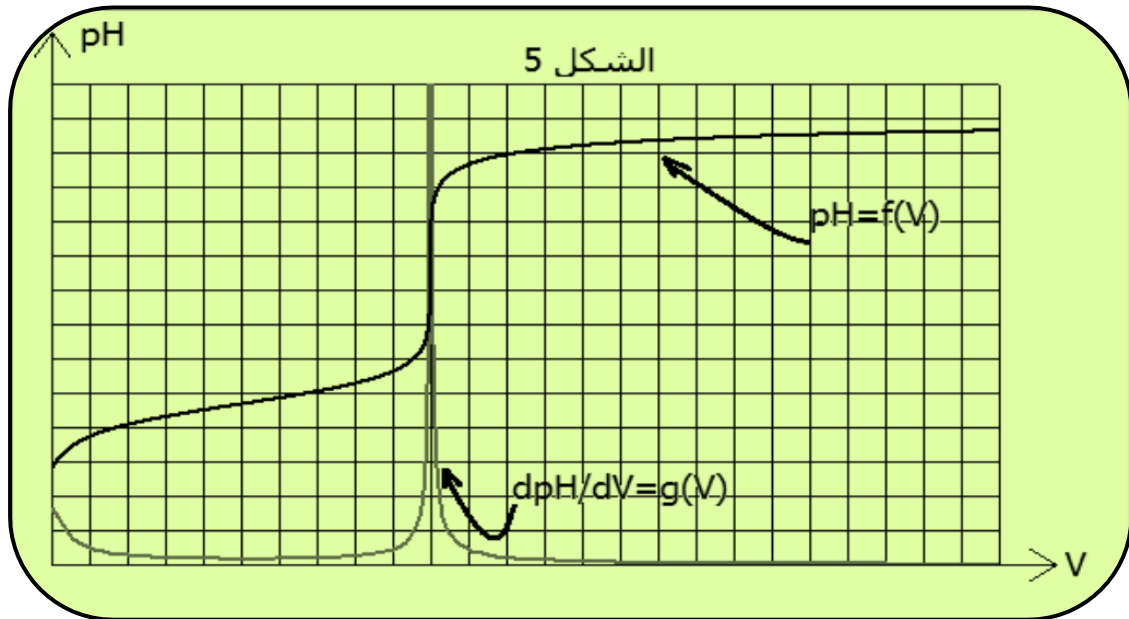
3 - 1) طريقة المماسات المتوازية :

نرسم مماسين لمنحنى المعايرة ، متوازيين عند جزئي المنحنى الأكثر انعطافا . ثم نرسم المستقيم الموازي للمماسين و الذي يمر من منتصف القطعة الفاصلة بينهما . فتكون نقطة التكافؤ E نقطة تقاطعه مع المنحنى . (أنظر الشكل 4)



3 - 2) طريقة الدالة المشتقة $\frac{dpH}{dV} = f(V)$

يمكن لاستعانة بواسطة برنم و حاسوب من رسم منحنى المعايرة $pH = f(V)$ ، ثم كذلك رسم المنحنى $\frac{dpH}{dV} = g(V)$. حجم التكافؤ يوافق قيمة قصوية ل $g(V)$ (في حالة معايرة حمض) و قيمة دنوية في حالة معايرة قاعدة . الشكل 5



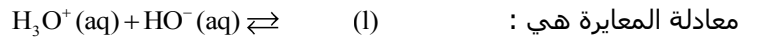
3 - 3) الطريقة الملوانية .

نضيف في الكأس الذي به المحلول المعايير ، عند بداية المعايرة ، بعض قطرات من كاشف ملون مناسب (الذي يحتوي مجال انعطافه على قيمة pH عند التكافؤ : pH_E) .

نحصل على التكافؤ لحظة تغير لون الكاشف في الخليط . الشكل 6

* مثال : معايرة حمض قوي بقاعدة قوية .

نعاير الحجم $V_a = 10,0 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض الكلوريدريك ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) تركيزه المولي $C_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol l}$ بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) تركيز المولي $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol l}$.



معادلة المعايرة هي :

جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	=	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
حالة المجموعة	التقدم	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$		n_{HO^-}		$n_{\text{H}_2\text{O}}$
الحالة البدئية	0	$c_a V_a$		$c_b V_E$		مذيب
الحالة الوسيطة	x	$c_a V_a - x$		$c_b V_E - x$		
الحالة النهائية	x_f	$c_a V_a - x_f$		$c_b V_E - x_f$		

في الحالة النهائية ، و بما أننا عند التكافؤ ، $C_a \cdot V_a - x_f = 0$ و $C_b \cdot V_E - x_f = 0$ نستنتج أن :

$$c_a V_a = c_b V_E$$

$$V_E = \frac{c_a V_a}{c_b}$$

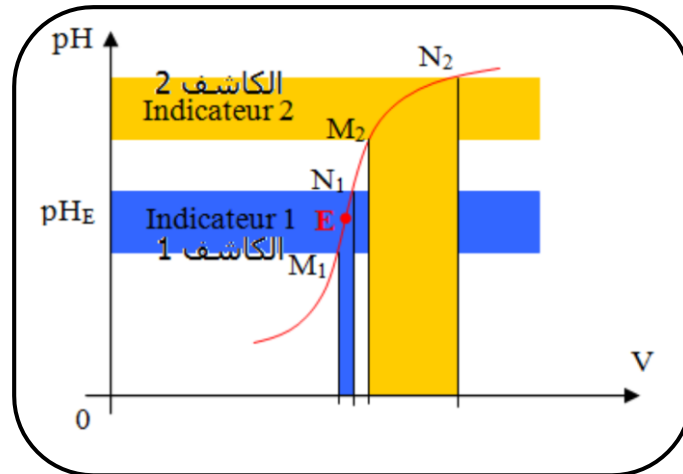
ومنه :

$$V_E = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10,0 \text{ mL}$$

تطبيق عددي :

في هذه الحالة pH التكافؤ يساوي 7 ، حيث أن أيونات H_3O^+ و HO^- أدخلت بكميات مادة متساوية و قد تفاعلت كليا . نحصل عند التكافؤ نحصل على محلول كلورور الصوديوم يحتوي على كمية مادة متساوية من أيونات الأوكسونيوم و أيونات الهيدروكسيد (هذين الأيونين آتيين من التحلل الذاتي للماء) .

اختيار الكاشف الملون المناسب يستنتج اعتمادا على مجال انعطافه الممثل على المنحنى $pH = f(V)$ حيث V حجم المحلول المعايير المضاف .



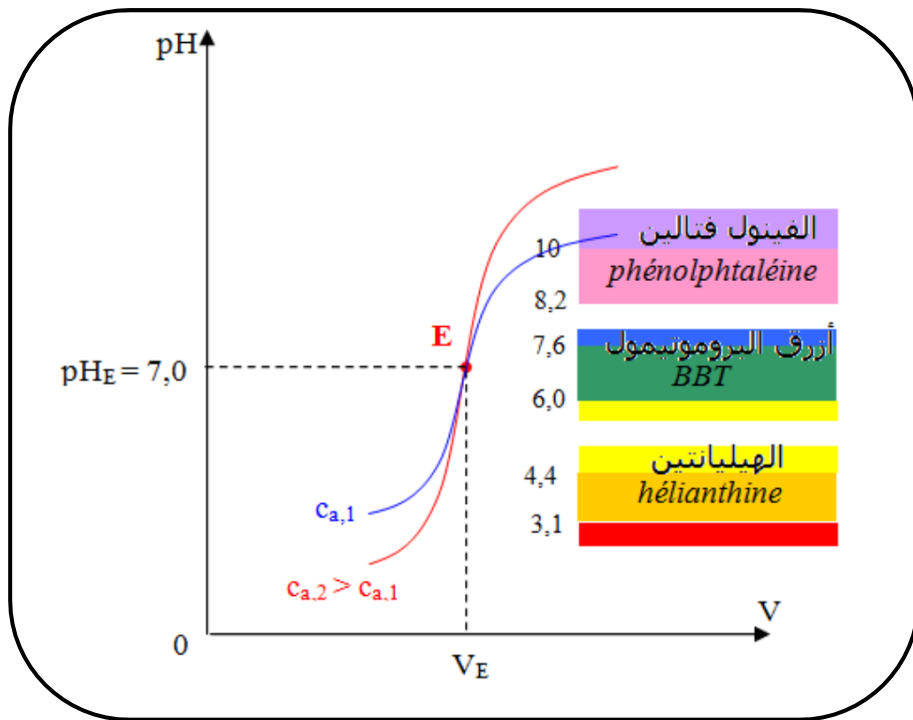
مجال انعطاف الكاشف الملون 1 باللون الأزرق و بالأصفر مجال انعطاف الكاشف الملون 2 .

بالنسبة للكاشف 1 ، انعطافه يتم انطلاقا من النقطة M_1 و ينتهي عند النقطة N_1 . أفصولي هاتين النقطتين يؤطران الحجم V_E و بذلك فإن تغير لون الكاشف يمكن من تحديد التكافؤ .

الكاشف الملون 2 غير مناسب لأن V_E لا توجد في مجال أفصولي النقطتين M_2 و N_2 .

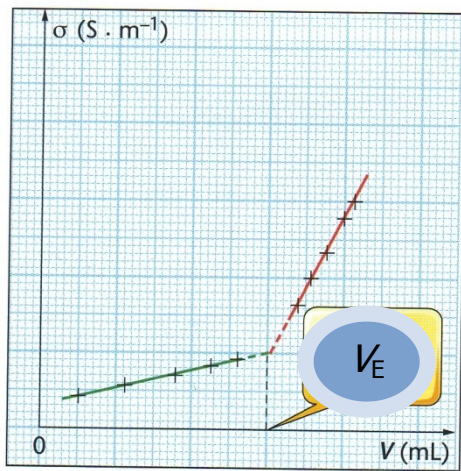
في معايرة ملوانية ، نختار الكاشف الملون الذي مجال انعطافه يحتوي على pH نقطة التكافؤ .

نرسم في الوثيقة أسفله مجالات انعطاف عدة كواشف ملونة على منحنى معايرة محاليل لحمض الكلوريدريك بمحاليل لهيدروكسيد الصوديوم لها نفس التركيز . نلاحظ أن الكاشف أزرق البروموثيمول هو المناسب في الحالتين :



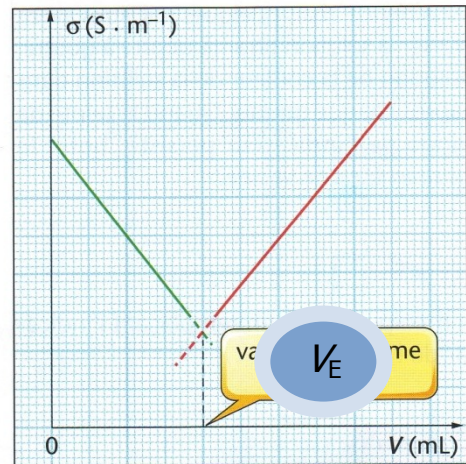
3. 4 (طريقة المعايرة بقياس الموصلية σ .

يمكن استعمال جهاز قياس الموصلية σ بالنسبة للخليط التفاعلي خلال المعايرة الحمض - قاعدية ، و ذلك بالنسبة لكل حجم مضاف V . بعد رسم المنحنى $\sigma = f(V)$ ، نستنتج الحجم عند التكافؤ V_E . الشكلين 7 و 8



الشكل 8

معايرة محلول حمض الإيتانويك بمحلول الصودا



الشكل 7

معايرة حمض الكلوريدريك بمحلول الصودا