المعايرة الـ pH ـ مترية

الحليب سائل بيولوجي يتحلل بتحول الاكتوز إلى حمض الاكتيك . طريقة لمراقبة جودة الحليب تعتمد على معايرة هذا الحمض :
درجة دورنيك (Dornic) : °D توافق $0,1g$ من حمض الاكتيك 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 ـ قاعدية .

1 ـ 1) مبدأ المعايرة الحمض ـ قاعدية .

معايرة محلول أو محلول قاعدي تتمثل في تحديد تركيزه ، باعتماد تفاعل حمض ـ قاعدة يسمى تفاعل المعايرة .
هذا التفاعل يتميز بكونه :
ـ سريعا
ـ و حيدا : لايجب أن تكون هناك أنواع كيميائية مشوشة ، حيث يمكن أن تنتج أو تستهلك المتفاعلات أو النواتج المتدخلة في تفاعل المعايرة .
ـ كليا
إذا كان المحلول المعايَر محلولا حمضيا ، نضيف إليه تدريجيا محلولا معايِرا قاعديا تركيزه معروف.
إذا كان المحلول المعايَر محلولا قاعديا ، نضيف إليه تدريجيا محلولا معايِرا حمضيا تركيزه معروف .

1 ـ 2) تكافؤ المعايرة الحمض ـ قاعدية .

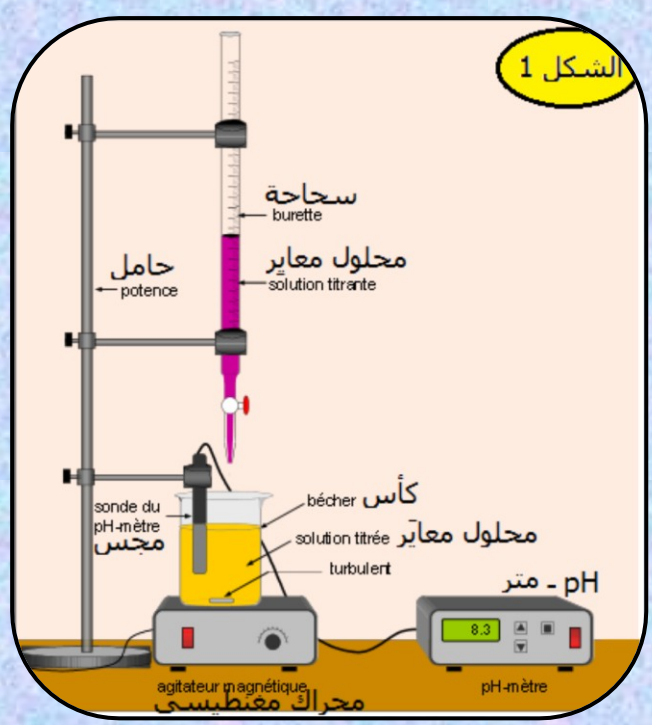
إضافة المعايِر يجب أن تمكن من تعيين لحظة معينة حيث المتفاعلات المعايِرة و المعايَرة تكون قد استهلكت بالكامل : التكافؤ.
عند التكافؤ ، المتفاعل المعايَر و المتفاعل المعايِر يكونا في الشروط الستوكيومترية للتفاعل .
إذا كان رمز الحجم المضاف من المعايِر هو V و المضاف عند التكافؤ هو V_E فإن :
. بالنسبة ل $V < V_E$ المتفاعل المعايِر هو المحد .
. بالنسبة ل $V > V_E$ المتفاعل المعايَر هو المحد .
في حالة المعايرة الحمض ـ قاعدية ، عند التكافؤ ، كمية مادة القاعدة أو الحمض المضافة للمحلول المعايِر تساوي كمية مادة الحمض أو القاعدة المتواجدة بدئيا في المحلول المعايَر . حيث أن المعاملات الستوكيومترية الموافقة للحمض أو القاعدة تساوي 1.
عند التكافؤ ، لدينا إذن :
(القاعدة المضافة)n = (الحمض المذخل)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 ـ قاعدية ملوانية و بتتبع الموصلية . المبدأ هونفسه بالنسبة للمعايرة ال pH ـ مترية ، فقط طريقة التتبع تختلف .

2) التتبع الـ pH ـ متري لمعايرة حمض ـ قاعدية .

2 ـ 1) تقنية المعايرة و التركيب التجريبي .

ـ نضع المحلول المعايَر في كأس : مثلا نسكب حجما V_A من محلول حمضي تركيزه المولي C_A ، ثم نضيف الماء المقطر حتى يسهل غمر مجس جهاز ال pH ـ متر في المحلول .
ـ نملأ السحاحة بالمحلول المعايِر (محلول قاعدي في مثالنا) ذي التركيز المولي C_B .
ـ نضيف تدريجيا المحلول القاعدي (المعايِر) على المحلول الحمضي (المعايَر) ، و نسجل قيمة pH الخليط في كل مرة نضيف فيها حجما معينا V_B (الشكل 1) .
ـ نرسم منحى المعايرة الذي يمثل تغيرات pH الخليط بدلالة حجم المحلول المعايِر V_B أي : $pH = f(V_B)$.

Moutamadris.ma

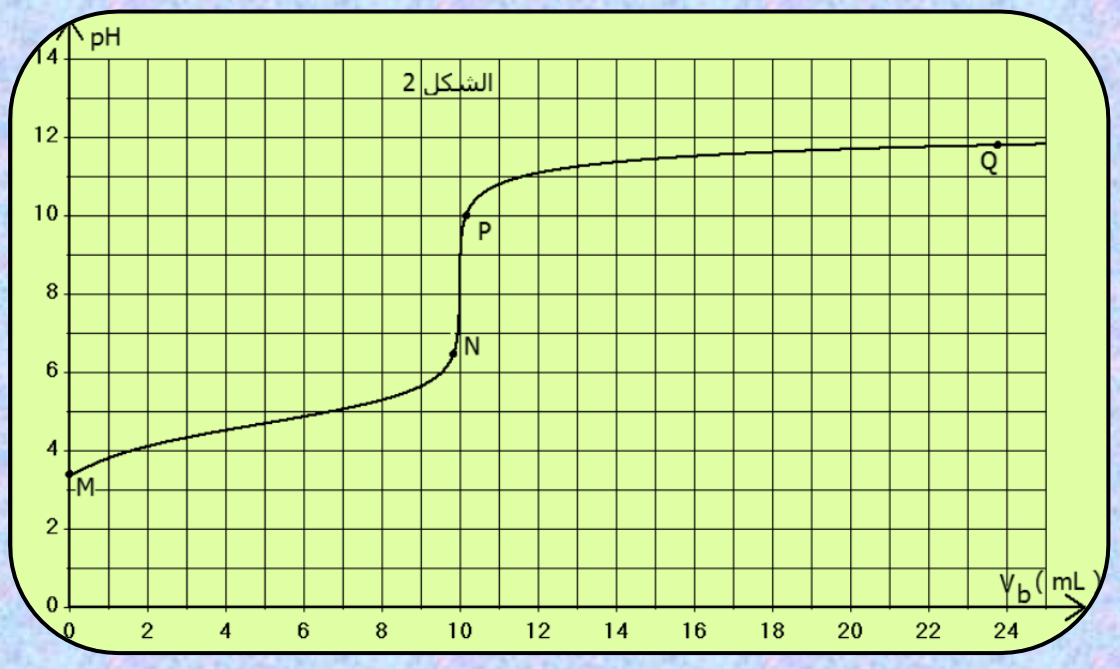


2 ـ 2) مثال 1 : معايرة محلول حمض الإيتانويك بواسطة محلول الصودا (محلول هيدروكسيد الصوديوم) .

نضع في كأس الحجم $V_a = 20m\ell$ من محلول حمض الإيتانويك ، ثم نضيف تدريجيا بواسطة السحاحة محلول الصودا الذي تركيزه المولي $C_b = 2,0x10^{-2} mol\ell\ell$. نسجل قيمة pH الخليط بالنسبة لكل إضافة ذات الحجم V_b . ثم نرسم منحنى المعايرة $pH = f(V_b)$. (الشكل 2)

ـ معادلة تفاعل المعايرة : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell}$

ـ منحنى المعايرة :



ـ تحليل منحنى المعايرة :

. في الجزء MN حيث $0 < V_b < 9,9mL$: تتزايد قيمة pH بشكل بطيئ .

. في الجزء NP حيث $9,9mL < V_b < 10,1mL$: تتزايد قيمة pH بسرعة كبيرة جدا (قفزة ال pH) .

. في الجزء PQ حيث $10,1mL < V_b$: تتزايد قيمة pH ببطئ و تؤول إلى قيمة حدية (المنحنى يؤول إلى مقارب أفقي) .

Moutamadris.ma

* **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 لمماس المنحنى له قيمة قصوية (المماس رأسي) . حجم التكافؤ إذن يوافق أفصول القيمة القصوية للدالة $\frac{dpH}{dV_b} = f(V_b)$.

ـ 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

$$n_0(CH_3COOH) = n_E(HO^-)$$

أي أن : $C_a.V_a = C_b.V_{bE} \Rightarrow C_a = C_b.\frac{V_{bE}}{V_a}$

مبيانيا نجد : $V_{bE} = 10mL$

و بالتالي : $C_a = 1,0x10^{-2}\,mol\,\ell \Rightarrow C_a = 2,0x10^{-2}.\frac{10}{20}$

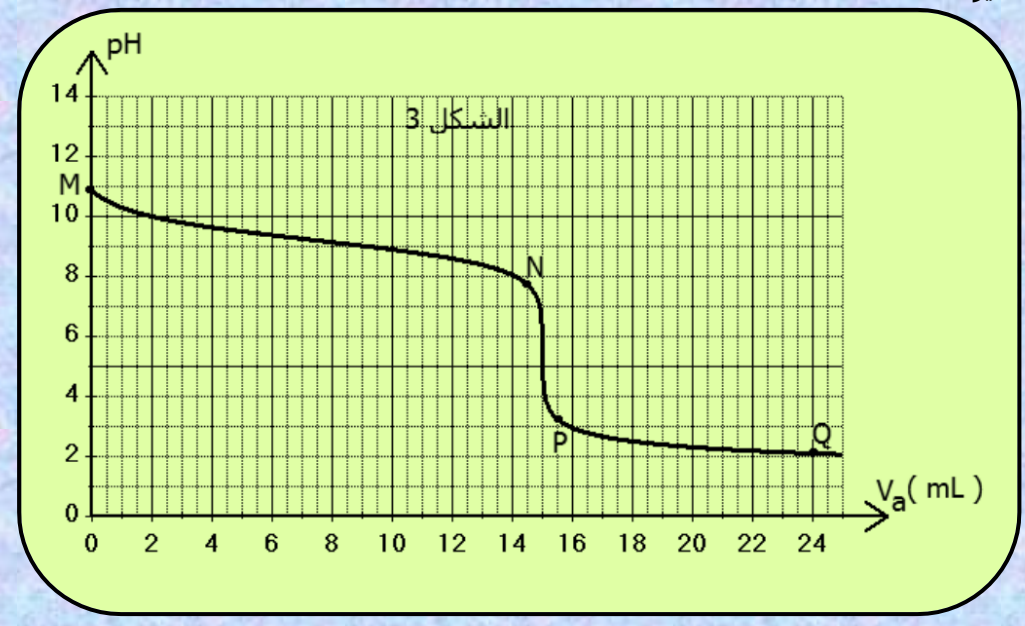
2 ـ 3) مثال 2 : معايرة محلول الأمونياك بواسطة محلول حمض الكلوريدريك .

نضع في كأس الحجم $V_b = 20mL$ من محلول غاز الأمونياك NH_3 ، ثم نضيف عليه تدريجيا محلول حمض الكلوريدريك $(H_3O^+_{(aq)} + C\ell)$ الموجود في السحاحة ذي التركيز المولي $C_a = 4,0x10^{-2}\,mol\,\ell$.

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

ـ معادلة تفاعل المعايرة : $NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(\ell}$

ـ منحنى المعايرة :



ـ عند نقطة التكافؤ E :

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

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

و بالتالي : $C_b = 3,0x10^{-2}\,mol\,\ell \Rightarrow C_b = 4,0x10^{-2}.\frac{15}{20}$

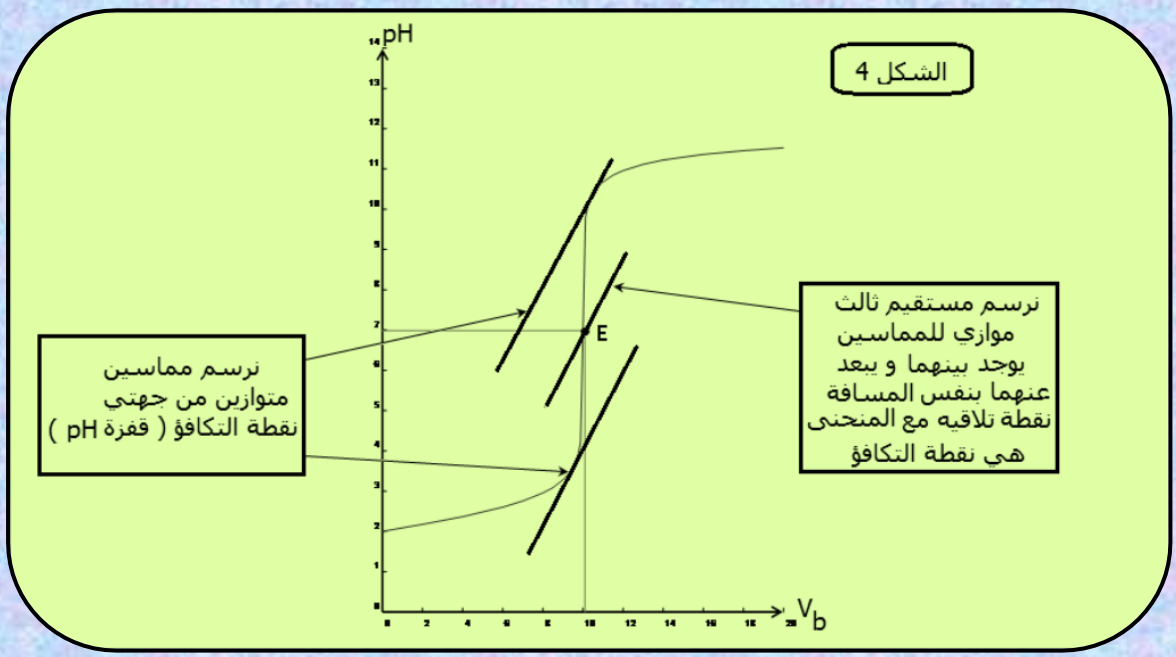
* **ملحوظة :** توجد نقطة التكافؤ في الجزء NP حيث تتغير قيمة pH بشكل مفاجئ (تغير سريع جدا) .

Moutamadris.ma

3) كيفية تعيين نقطة التكافؤ .

3 ـ 1) طريقة المماسات المتوازية :

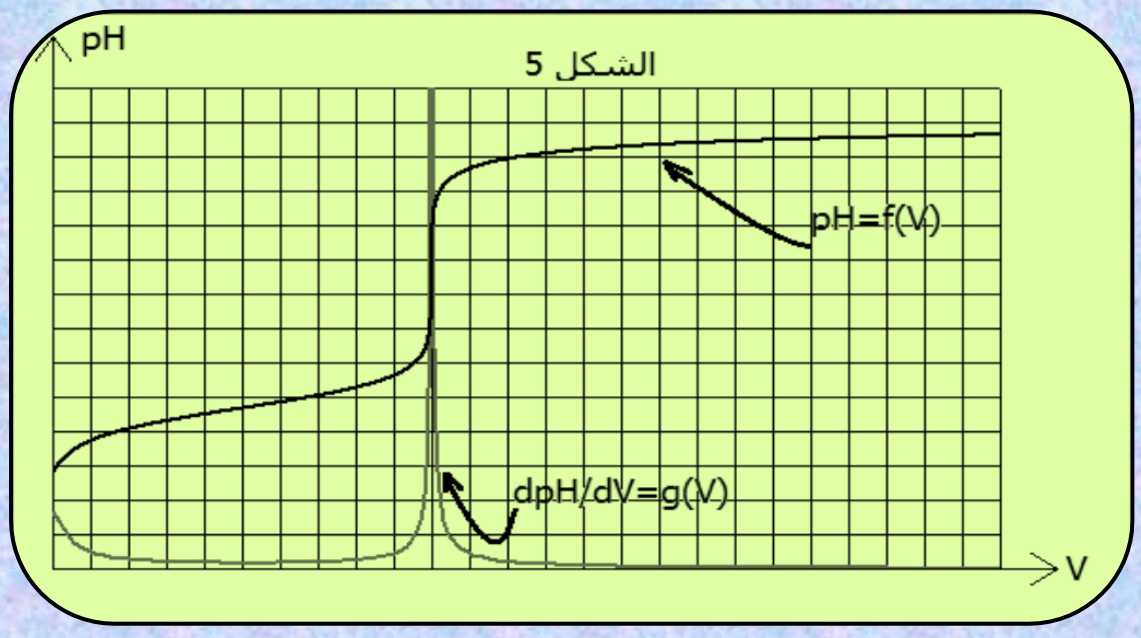
نرسم مماسين لمنحنى المعايرة ، متوازين عند جزئي المنحنى الأكثر انعطافا . ثم نرسم المستقيم الموازي للمماسين و الذي يمر من منتصف القطعة الفاصلة بينهما . فتكون نقطة التكافؤ E نقطة تقاطعه مع المنحنى . (أنظر الشكل 4)



3 ـ 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



Moutamadris.ma

3 ـ 3) الطريقة الملوانية .

نضيف في الكأس الذي به المحلول المعايَر ، 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 $V_a = 10,0mL$ من محلول مائي لحمض الكلوريدريك $\left(H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)\right)$ تركيزه المولي $C_a = 1,0x10^{-2}\,mol\ell\ell$

بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+(aq) + HO^-(aq)\right)$ تركيز المولي $C_b = 1,0x10^{-2}\,mol\ell\ell$.

معادلة المعايرة هي : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftarrows \quad (l)$

جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$H_3O^+(aq)$	+ $HO^-(aq)$	= $2\,H_2O\,(l)$
حالة المجموعة	التقدم	$n_{H_3O^+}$	n_{HO^-}	n_{H_2O}
الحالة البدئية	0	c_aV_a	c_bV_E	مذيب
الحالة الوسيطية	x	$c_aV_a - x$	$c_bV_E - x$	
الحالة النهائية	x_f	$c_aV_a - x_f$	$c_bV_E - x_f$	

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

$$c_aV_a = c_bV_E$$

و منه :

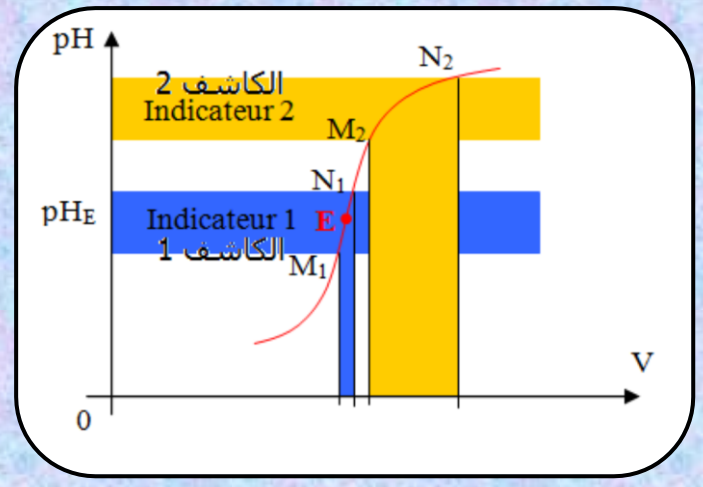
$$V_E = \frac{c_aV_a}{c_b}$$

تطبيق عددي :

$$V_E = \frac{1,0.10^{-2} \times 10,0.10^{-3}}{1,0.10^{-2}} = 10,0.10^{-3}\,L = 10,0\,mL$$

في هذه الحالة pH التكافؤ يساوي 7 ، حيث أن أيونات H_3O^+ و HO^- أذخلت بكميات مادة متساوية و قد تفاعلت كليا . نحصل عند التكافؤ نحصل على محلول كلورور الصوديوم يحتوي على 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 المعايِر المضاف .



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

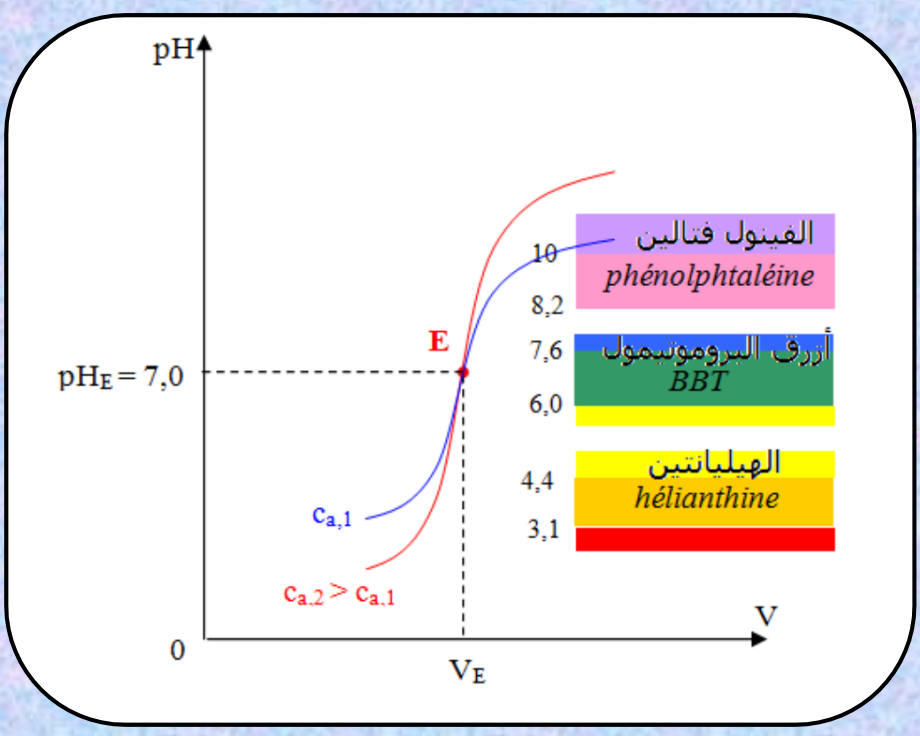
بالنسبة للكاشف 1 ، انعطافه يتم انطلاقا من النقطة M_1 و ينتهي عند النقطة N_1 . أفصولي هاتين النقطتين يؤطران الحجم V_E و بذلك فإن تغير لون الكاشف يمكن من تحديد التكافؤ .

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 .

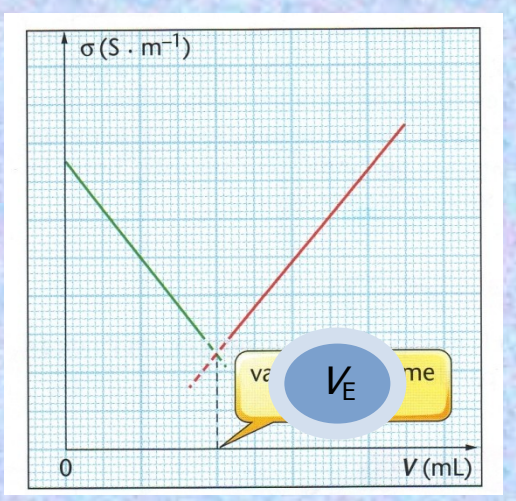
Moutamadris.ma

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 البروموتيمول هو المناسب في الحالتين :

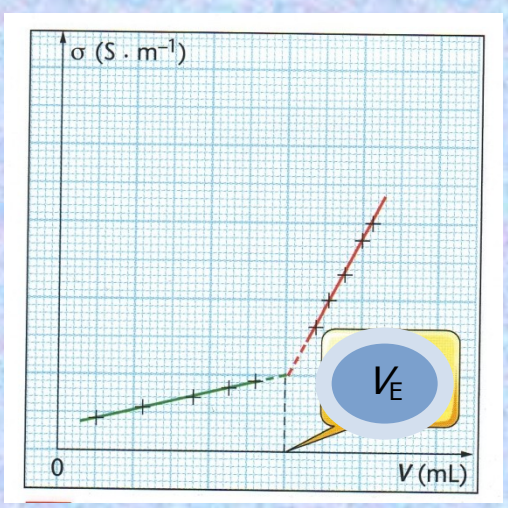


3 ـ 4) طريقة المعايرة بقياس الموصلية σ .

يمكن استعمال جهاز قياس الموصلية σ بالنسبة للخليط التفاعلي خلال المعايرة الحمض ـ 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 7
معايرة حمض الكلوريدريك بمحلول الصودا



الشكل 8
معايرة محلول حمض الإيتانويك بمحلول الصودا

Moutamadris.ma