

## منحنيات معايرات التعادل Acid-Base Titration Curves

لاختيار الدليل المناسب في تفاعلات التعادل فإنه من الضروري تحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ، وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب ذو المجال الهيدروجيني الذي يقع فيه الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ. لمعرفة ذلك يلزم رسم منحنى المعايرة لتفاعل حمض مع قاعدة ، ومنحنى المعايرة هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين الرقم الهيدروجيني (المحور الصادي) وحجم محلول الكاشف المضاف (المحور السيني).

يتم الحصول على منحنى المعايرة عمليا بقياس الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة حجوم متتالية من محلول الكاشف أثناء المعايرة.

### 1- منحنى المعايرة لتفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية:

إن الأحماض والقواعد القوية تتأين تآين تام عند إذابتها في الماء، وخلال معايرة حامض قوي بقاعدة قوية يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول تغيرا كبيرا عند نقطة التكافؤ أما قبل نقطة التكافؤ وبعدها فإن تغيرات الرقم الهيدروجيني تكون صغيرة وتدرجية.

لرسم منحنى المعايرة لابد من حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول في الحالات التالية: قبل بد التفاعل، قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ. نفرض معايرة 50 مل من حمض HCl تركيزه 0.1 ع بواسطة محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1 ع. ويتم متابعة عملية تغير تركيز أيونات الهيدروجين أو قيمة الرقم الهيدروجيني pH خلال عملية المعايرة بعد الإضافة من محلول القاعدة.

<u>pH</u>	<u>تركيز [H<sup>+</sup>]</u>	<u>حجم القاعدة المضاف</u>	<u>وسط التفاعل</u>
pH = -log[H <sup>+</sup> ] = -log 0.1 = 1	[H <sup>+</sup> ] = [HCl] = 0.1 N	0 mL	قبل بدء المعايرة محلول HCl
pH = - log 0.0666 = 1.18	يحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف [H <sup>+</sup> ](50+10)=(50-10)(0.1) ∴ [H <sup>+</sup> ] = $\frac{40 \times 0.1}{60} = 0.0666$ N	10 mL	قبل نقطة التكافؤ المتبقي من HCl + NaCl المتكون
pH = 7	مصدر أيونات الهيدروجين في المحلول سيكون فقط ناتج من تآين الماء ∴ [H <sup>+</sup> ] = [OH <sup>-</sup> ] = 1 × 10 <sup>-7</sup> N	50 mL	عند نقطة التكافؤ NaCl + H <sub>2</sub> O
pH = -log 10 <sup>-9</sup> = 9	يتم حساب تركيز أيونات OH <sup>-</sup> الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف [OH <sup>-</sup> ](50.01+50) = (50.01-50)(0.1) [OH <sup>-</sup> ] = $\frac{0.01 \times 0.1}{100.01} = 1 \times 10^{-5}$ N [H <sup>+</sup> ] = K <sub>w</sub> /[OH <sup>-</sup> ] = 10 <sup>-14</sup> /10 <sup>-5</sup> = 10 <sup>-9</sup> N	50.01 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول NaOH

## 2- منحنى المعايرة لتفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

لا يكون مدى التغير في الرقم الهيدروجيني أكبر عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية مقارنة بالتغير في معايرة حمض قوي بقاعدة قوية.

لرسم المنحنى نفرض معايرة 25 مل من حمض الخليك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  تركيزه 0.1 ع بواسطة محلول  $\text{NaOH}$  تركيزه 0.1 ع علما بأن ثابت تأين حمض الخليك  $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$  ،  $\text{pK}_a = 4.73$

إن

<u>pH</u>	<u>تركيز <math>[\text{H}^+]</math></u>	<u>حجم القاعدة المضاف</u>	<u>وسط التفاعل</u>
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ $= -\log 1.37 \times 10^{-3}$ $= 2.87$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ $C_a = 0.1 \text{ N}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.37 \times 10^{-3}$	0 mL	قبل بدء المعايرة محلول $\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$ $= 4.73 + \log \left( \frac{1}{35} \times \frac{35}{1.5} \right)$ $= 4.55$	يحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف $[\text{acid}](25+10) = (25-10)(0.1)$ $\therefore [\text{acid}] = \frac{1.5}{35}$ تركيز أيونات الملح يكافئ كمية القاعدة المضافة $[\text{salt}](25+10) = (10)(0.1)$ $\therefore [\text{salt}] = \frac{1}{35}$	10 mL	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من الحمض الضعيف المتبقي + $\text{CH}_3\text{COOH}$ ملحه $\text{CH}_3\text{COONa}$ المتكون
$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_s$ $\text{pH} = \frac{1}{2}(14) + \frac{1}{2}(4.73) + \frac{1}{2} \log 0.05$ $= 8.72$	يحسب تركيز الملح $C_s$ من تركيز القاعدة المضافة $C_s(25+25) = (25)(0.1)$ $C_s = \frac{2.5}{50} = 0.05 \text{ N}$	25 mL	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شقه الحمضي ضعيف $\text{CH}_3\text{COONa}$
$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$ $= 14 - 4 = 10$	يتم حساب تركيز أيونات $\text{OH}^-$ الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف $[\text{OH}^-](25.05+25) = (25.05-25)(0.1)$ $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ N}$ $\text{pOH} = -\log 1 \times 10^{-4} = 4$	25.05 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول $\text{NaOH}$

أما يتضح من شكل المنحنى فإن نقطة التكافؤ تقع تقريبا عند  $\text{pH} = 8.7$  لذا لا يمكن استخدام دليل الميثيل البرتقالي أو الأحمر، لكن يمكن استخدام دليل الفينول فيثالين أو الثيمول الأزرق.

### 3- منحنى المعايرة لتفاعل قاعدة ضعيفة مع حمض قوي :

لا يكون مدى التغير في الرقم الهيدروجيني اكبر عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي مقارنة بالتغير في معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية.

لرسم المنحنى نفرض معايرة 25 مل من هيدروآسيد الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{OH}$  تركيزه 0.1 ع بواسطة محلول  $\text{HCl}$  تركيزه 0.1 ع، علما بأن ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم  $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$  ،  $\text{pK}_b = 4.76$

ان

<u>pH</u>	<u>تركيز <math>[\text{H}^+]</math></u>	<u>حجم الحمض المضاف</u>	<u>وسط التفاعل</u>
$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$ $= 14 - 2.88 = 11.12$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$ and $C_b = 0.1 \text{ N}$ $[\text{OH}^-] =$ $\sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.32 \times 10^{-3}$ $\text{pOH} = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$	0 mL	قبل بدء المعايرة محلول $\text{NH}_3\text{OH}$
$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$ $= 14 - 4.76 - \log \left( \frac{1}{35} \times \frac{35}{1.5} \right)$ $= 9.42$	يحسب تركيز القاعدة المتبقي باستخدام قانون التخفيف $[\text{base}](25+10) = (25-10)(0.1)$ $\therefore [\text{base}] = \frac{1.5}{35}$ تركيز أيونات الملح يكافئ كمية الحمض المضافة $[\text{salt}](25+10) = (10)(0.1)$ $\therefore [\text{salt}] = \frac{1}{35}$	10 mL	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من القاعدة الضعيفة $\text{NH}_4\text{OH}$ + ملحها $\text{NH}_4\text{Cl}$ المتكون
$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log C_s$ $\text{pH} = \frac{1}{2}(14) - \frac{1}{2}(4.76) - \frac{1}{2} \log 0.05$ $= 5.27$	يحسب تركيز الملح $C_s$ من تركيز الحمض المضاف $C_s(25+25) = (25)(0.1)$ $C_s = \frac{2.5}{50} = 0.05 \text{ N}$	25 mL	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شقه القاعدي ضعيف $\text{NH}_4\text{Cl}$
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ $\text{pH} = -\log 2 \times 10^{-3} = 2.70$	يتم حساب تركيز أيونات $\text{H}^+$ الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف $[\text{H}^+](26+25) = (26-25)(0.1)$ $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ N}$	26 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول $\text{HCl}$

كما يتضح فإن نقطة التكافؤ تقع تقريبا عند  $\text{pH} = 5.2$  لذا يمكن استخدام دليل الميثيل البرتقالي، لكن لا يمكن استخدام دليل الفينول فيثالين أو الثيمول الأزرق.

#### 4 منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هذا النوع من المعايرات قليل الاستخدام لأن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بطيئاً وصغيراً للغاية بحيث لا يمكن معه استخدام أي من الأدلة البسيطة لتحديد نقطة التكافؤ إنما يستخدم دليل مختلط.  
 لرسم منحنى هذا النوع من المعايرات نفرض معايرة 50 مل حمض الخليك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  تركيزه 0.1 ع بواسطة محلول هيدروأسيد الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{OH}$  تركيزه 0.1 ع، علماً بأن:

$$pK_a = 4.73, K_a = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$pK_b = 4.76, K_b = 1.75 \times 10^{-5}$$

<u>pH</u>	<u>تركيز <math>[\text{H}^+]</math></u>	<u>حجم القاعدة المضاف</u>	<u>وسط التفاعل</u>
$pH = -\log[\text{H}^+]$ $= -\log 1.37 \times 10^{-3}$ $= 2.87$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ $C_a = 0.1 \text{ N}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.37 \times 10^{-3}$	0 mL	قبل بدء المعايرة محلول $\text{CH}_3\text{COOH}$
$pH = pK_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$ $= 4.73 + \log \left( \frac{1}{60} \times \frac{60}{4} \right)$ $= 4.13$	يحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف $[\text{acid}](50+10) = (50-10)(0.1)$ $\therefore [\text{acid}] = \frac{4}{60}$ تركيز أيونات الملح يكافئ كمية القاعدة المضافة $[\text{salt}](50+10) = (10)(0.1)$ $\therefore [\text{salt}] = \frac{1}{60}$	10 mL	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من الحمض الضعيف المتبقي + $\text{CH}_3\text{COOH}$ ملحه $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ المتكون
$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$ $pH = \frac{1}{2}(14) + \frac{1}{2}(4.73) - \frac{1}{2}(4.76)$ $= 7.0$	تعتمد قيمة pH على ثابت تأين كل من الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة	50 mL	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شقيه ضعيفين $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$
$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$ $= 14 - 4.76 - \log \left( \frac{5}{110} \times \frac{110}{1} \right)$ $= 8.54$	يحسب تركيز القاعدة المتبقي باستخدام قانون التخفيف $[\text{base}](60+50) = (60-50)(0.1)$ $\therefore [\text{base}] = \frac{1}{110}$ تركيز أيونات الملح يكافئ كمية الحمض المضافة $[\text{salt}](60+50) = (50)(0.1)$ $\therefore [\text{salt}] = \frac{5}{110}$	60 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول منظم من القاعدة الضعيفة + $\text{NH}_4\text{OH}$ ملحها $\text{NH}_4\text{Cl}$ المتكون