



الفصل الثالث

التحليل الحجمي Volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمي الذي يسمى أحياناً بالتحليل العياري Titrimetric Analysis أسرع وأسهل بشكل عام من طرق التحليل الوزني. وعملية المعايرة Titration هي العملية التي يتم بواسطتها تقدير كمية المادة (تركيزها) عن طريق قياس حجم محلول معروف التركيز لمادة أخرى تتفاعل معها. ولتوضيح ذلك نفرض أن لدينا محلول مجهول التركيز من المادة B ومحلول معلوم التركيز من المادة A تتفاعل مع المادة B طبقاً للمعادلة:



حيث يضاف محلول المادة A من السحاحة عادة إلى محلول المادة B الذي غالباً ما يوضع في دورق المعايرة إلى أن نصل إلى النقطة التي يكون عندها التفاعل بين المادتين تام أي النقطة التي عندها تختفي المادة B من المحلول، وبقياس حجم محلول المادة A المضاف عند تلك النقطة يمكن تقدير تركيز المادة B بالإستعانة بمعادلة التفاعل. وتسمى المادة B المراد معرفة تركيزها بالمادة المعايرة Titrand كما تسمى المادة A المعروفة التركيز بالكاشف (Reagent (Titrant ويطلق على محلولها المحلول القياسي Standard Solution كما تعرف النقطة التي عندها تضاف الكمية من الكاشف اللازمة لتمام التفاعل أي الكمية المكافئة بنقطة التكافؤ.

نقطة التكافؤ Equivalent Point :

هي النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة لكمية المادة المجهولة وتقاس بعدد المكافئات.

$$\text{عدد المكافئات} = \text{الحجم} \times \text{العيارية}$$

وبما أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة إذاً عند نقطة التكافؤ يكون عدد المكافئات للمحلول القياسي = عدد المكافئات للمادة المقاسة أي أنه عند نقطة التكافؤ

$$NV = N'V'$$

حيث أن N و N' هي عيارية المحلول القياسي والمحلول المجهول التركيز و V و V' هي حجم المحلول القياسي وحجم المحلول المجهول التركيز.

المحلول القياسي Standard Solution :

هو محلول الكاشف المعلوم التركيز أي المحلول الذي يحتوي على وزن معين ومعلوم من المادة القياسية المذابة في حجم معين من المحلول.

ونظراً لأن نتائج التحليل العياري تعتمد على تركيز المحلول القياسي بمعنى أن أي خطأ في تركيز ذلك المحلول سينعكس على نتائج التحليل لذلك من الضروري جداً أخذ الإحتياطات اللازمة لضمان كون تركيز المحلول القياسي صحيح % 100 وذلك عن طريق التأكد من نقاوة المواد المستعملة لتحضيره والحرص الشديد أثناء عملية الوزن ومتابعة خطوات التحضير بعناية فائقة.

ويحضر المحلول القياسي بإحدى طريقتين إما بواسطة إذابة وزن معين من مادة أولية نقية Primary Standard تحتوي على مركب الكاشف في حجم معين وفي حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي بإستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي لمادة أولية وتعرف هذه العملية بالتعيير (المعايرة) Standardization .

الشروط الواجب توافرها في المادة لتكون أولية:

- ١- يجب أن تكون عالية النقاوة أو يمكن تنقيتها.
- ٢- يجب أن تكون ثابتة ولا تتأثر بمكونات الهواء بمعنى أن لا تتأكسد بالهواء ولا تمتص الرطوبة ولا تتأثر بثاني أكسيد الكربون.
- ٣- أن يكون وزنها الجزيئي عالي حتى يقلل من أخطاء الوزن.
- ٤- أن تكون متوفرة وبسعر معقول كما يفضل أن تكون خطوات تحضيرها سهلة.

الشروط الواجب توافرها في المحلول القياسي:

- ١- أن يكون تركيزه ثابت.
- ٢- أن يكون تفاعله مع المادة المجهولة سريع وتام وموصوف بمعادلة كيميائية.
- ٣- لابد من وجود طريقة مناسبة لتحديد نقطة التكافؤ.

أنواع المعايير المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

١- معايير لا يصابها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة

وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- معايير التعادل Neutralization Titrations:

وهي التفاعلات التي تتضمن إتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. مثل تفاعل الأحماض مع القواعد أو الأحماض مع أملاح شقها الحمضي ضعيف مثل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم أو تفاعل القواعد مع أملاح شقها القاعدي ضعيف مثل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم.

ب- معايرات الترسيب Precipitation Titrations:

في هذا النوع من التفاعلات يتحد الكاشف مع المادة المعايرة ليتكون راسب شحيح الذوبان. مثل معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

ج- معايرات تكوين المركبات المعقدة (المترابطات) Complexometric Titrations :

في هذه المعايرات يتحد الكاشف الذي غالباً ما يكون عامل تعقيد مخليبي (كلاي) Chelating Agent مع المادة المعايرة (أيون الفلز) لينتج مركب معقد ذائب في الماء. ويقصد بعامل التعقيد المركب الذي يحتوي على أكثر من مجموعة قادرة على الارتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخلبية الإديتا EDTA .

٢- معايرات بصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة

وهي عبارة عن نوع واحد من المعايرات وهي:

معايرات الأكسدة والإختزال Oxidation – Reduction Titrations :

وتتضمن هذه المعايرات معايرة محلول عامل مؤكسد بمحلول قياسي من عامل مختزل أو العكس وكلما كان الفرق في قوة الأكسدة والإختزال بين العاملين كبيراً كلما كان التفاعل تاماً وبالتالي كلما كانت المعايرة أكثر نجاحاً.

الحسابات الكيميائية في التحليل بالمعايير:

الأوزان المكافئة:

من القوانين الهامة في الكيمياء التحليلية أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة. فذلك لابد من حساب الوزن المكافئ للمواد المتفاعله والذي يعتمد عليه حساب العيارية والعيارية هي التركيز السائد في الكيمياء التحليلية.

ويمكن حساب الوزن المكافئ كالآتي:

أولاً الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل:

١ - الوزن المكافئ للأحماض

هو وزن الحامض الذي يحتوي على واحد جرام من الهيدروجين القابل للإحلال.

الوزن المكافئ للحامض = الوزن الجزيئي لهذا الحامض / قاعدية

قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال

أمثلة:



٢ - الوزن المكافئ للقواعد

هو وزن القاعدة التي تحتوي على واحد جرام من الهيدروكسيل القابل للإحلال.

الوزن المكافئ للقاعدة = الوزن الجزيئي للقاعدة / حامضيتها

حامضية القاعدة هي عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للإحلال.

أمثلة:

1 = **NaOH الحامضية**



2 = **Ca(OH)₂ الحامضية**

٣- الوزن المكافئ للأملاح

هو الوزن الذي يتفاعل مع وزن مكافئ من حامض أو قاعدة.

أمثلة:

عند حساب الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم لابد من الإشارة للتفاعل الذي تدخل فيه فمثلاً في التفاعل التالي:



الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي

بينما في التفاعل التالي:



الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 2

ثانياً: الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب:

هو وزن المادة التي تحتوي أو تتفاعل مع واحد جرام ذري (أي الوزن الذري معبراً عنه بالجرام) لأيون موجب إذا كان هذا الأيون أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ. وليس بالضرورة أن يكون موجود بالملح.

أمثلة:

كلوريد الفضة ينتج من تفاعل أيون الفضة الموجب مع أيون الكلوريد وفق المعادلة التالية:



وأيون الفضة أيون أحادي التكافؤ وبالتالي يكون الوزن المكافئ لكلوريد الفضة عبارة عن وزنه الجزيئي والوزن المكافئ لأيون الفضة هو وزنه الذري.

أما إذا تفاعل مكافئان من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد الباريوم حسب التفاعل التالي:



فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2

كما يتفاعل ثلاث مكافئات من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد البزموت



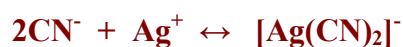
ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموت = الوزن الجزيئي / 3

ثالثاً: الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المتراكبات:

يمكن تعيين الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المتراكبات من المعادلة الأيونية الدالة على هذه التفاعلات.

أمثلة:

يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة الأيونية التالية:



ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون جرامي من الفضة يكافئ 2 أيون جرامي من السيانييد

وبهذا يكون المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي $\times 2$

أما في تفاعل آخر لأيونات السيانييد والفضة فيتفاعل 2 أيون جرامي من الفضة مع 2 أيون جرامي من السيانييد حسب المعادلة:



ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي

ويلاحظ مما سبق أنه يمكن أن يكون لنفس المادة أكثر من وزن مكافئ واحد ويعتمد ذلك على نوع التفاعل ونواتجه.

رابعاً: الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والاختزال:

يعرف الوزن المكافئ لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والاختزال بأنه الوزن الذي يعطي أو يأخذ واحد مول من الإلكترونات بصورة مباشرة. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالتالي:

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / (التغير في عدد الأكسدة × عدد الذرات التي شملها التغير)

أمثلة:



7

2

التغير في رقم الأكسدة = $7 - 2 = 5$ وعدد الذرات التي شملها التغير = 1

الوزن المكافئ لبرمنجنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي = الوزن الجزيئي / 5×1



6

3

التغير في رقم الأكسدة = $6 - 3 = 3$ وعدد الذرات التي شملها التغير = 2

الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم = الوزن الجزيئي / 2×3 = الوزن الجزيئي / 6



3

2

التغير في رقم الأكسدة = $3 - 2 = 1$ وعدد الذرات التي شملها التغير = 1

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 1×1

منحنيات معايرات الأحماض والقواعد

منحنى المعايرة: هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين حجم الحامض المتعادل (أو حجم القاعدة التي تعادل أجزاء مختلفة من القاعدة) والرقم الهيدروجيني للمحلول. ويمثل التغير في الرقم الهيدروجيني في المنطقة المجاورة لنقطة التعادل أهمية كبيرة في إختيار الدليل المناسب الذي يعطي أقل خطأ في المعايرة. ويعتمد المنحنى على نوع الحامض ونوع القاعدة والتركيز.

١ - منحنى المعايرة لتفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية

نفرض معايرة 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 N بواسطة 0.1 N هيدروكسيد الصوديوم

العيارية (التركيز)	pH	حجم NaOH	
0.1 N	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ $\text{pH} = -\log 0.1$ $= 1$	0 ml	قبل بدء المعايرة HCl
$(50 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (50 + 10)$ $= 0.0666 \text{ N}$	$\text{pH} = -0.066$ $= 1.18$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ
0 N	$\text{pH} = 7 \text{ of water}$	50 ml	عند نقطة التكافؤ
$(50.01 \times 0.1 - 50 \times 0.1) / (50 + 50.01)$ $= 9.9999 \times 10^{-6} = 10^{-5} \text{ N}$	$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$ $\text{pH} = 14 + \log 10^{-5}$ $= 14 - 5 = 9$	50.01	بعد نقطة التكافؤ NaOH

٢ - معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية:

معايرة 25 ml من حمض الخليك 0.1 N بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 N علماً بأن ثابت التأيّن لحمض الخليك $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$ - $pK_a = -\log K_a = 4.73$

العيارية (التركيز)	pH	حجم NaOH	
$C_a = 0.1$ $[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 4.73 - 1/2 \log 0.1$ $= 2.865$	0 ml	قبل بدء المعايرة CH_3COOH
$[salt] = [CH_3COONa] =$ $[NaOH]$ $= (10 \times 0.1) / (25 + 10) = 0.0286 \text{ N}$ $[acid] = [CH_3COOH] =$ $[المتبقي]$ $= (25 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (25 + 25) =$ 0.03 N	$pH = pK_a + \log [salt] / [acid]$ $= 4.74 + \log (1/35 \times 35 / 1.5)$ $= 4.56$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + حمض ضعيف
$C_a = [CH_3COONa]$ $[CH_3COO^-] = (25 \times 0.1) / (25 + 25)$ $= 0.05 \text{ N}$	$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a +$ $1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 14 + 1/2 \times 4.74 + 1/2$ $\log 0.05$ $= 8.72$	25 ml	عند نقطة التكافؤ
$[OH] = (25.05 \times 0.1 -$ $25 \times 0.1) / (25 + 25.05)$ $= 9.9999 \times 10^{-5} = 10^{-4} \text{ N}$	$pOH = -\log 10^{-4} = 4$ $pH = 14 - 4 = 10$	25.05	بعد نقطة التكافؤ $NaOH$

٣ - معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي:

معايرة 25 ml من محلول هيدروكسيد الأمونيوم 0.1 N مع حمض الهيدروكلوريك 0.1 N علماً بأن ثابت التآين لهيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$ $pK_b = 4.756$

العيارية (التركيز)	pH	حجم الحمض	
$C_b = 0.1$	$pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log C_b$ $= 14 - 1/2 \times 4.756 + 1/2 \times -1$ $= 14 - 2.378 - 0.5$ $= 11.122$	0 ml	قبل بدء المعايرة NH_4OH
$[salt] = [NH_4^+]$ $= (10 \times 0.1) / (25 + 10) = 0.0286 N$ $[base] = [NH_4OH]$ $= (25 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (25 + 10)$ $= 0.0429 N$	$pH = pK_w - pK_b - \log [salt] / [base]$ $= 14 - 4.76 - \log (0.029 / 0.043)$ $= 14 - 4.58 = 9.41$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + قاعده ضعيفه
$[NH_4Cl] = [NH_4^+]$ $= (25 \times 0.1) / (25 + 25)$ $= 0.05 N$	$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \log C_b$ $= 1/2 \times 14 - 1/2 \times 4.79 - 1/2 \log 0.05$ $= 7 - 2.38 + 0.65$ $= 5.2555$	25 ml	عند نقطة التكافؤ
$[H^+] = (26 \times 0.1 - 25 \times 0.1) / (25 + 26)$ $= 1.9608 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} N$	$pH = -\log [H^+] = -\log [2 \times 10^{-3}]$ $= 2.6989$	25.05	بعد نقطة التكافؤ HCl

٤ - منحنى معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة:

معايرة 50 ml من محلول حمض الخليك 0.1 N بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم 0.1 N علماً بأن ثابت التآين لهيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$ $pK_b = 4.756$

العيارية (التركيز)	pH	حجم الحمض	
$C_a = 0.1$	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 4.74 - 1/2 \log [0.1]$ $= 2.87$	0 ml	قبل بدء المعايرة CH_3COOH
$[salt] = [CH_3COONH_4^+]$ $= (10 \times 0.1) / (50 + 10) = 0.0167 N$ $[acid] = [CH_3COOH]$ $= (50 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (50 + 10)$ $= 0.0667 N$	$pH = pK_a + \log [salt] / [acid]$ $= 4.74 + \log (0.017 / 0.067)$ $= 4.74 - 0.595 = 4.14$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + حمض ضعيف
CH_3COONH_4 ملح شقيه ضعيفين	$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a - 1/2 pK_b$ $= 1/2 \times 14 + 1/2 \times 4.7569 - 1/2 \times 4.7447$ $= 7 + 0.012 = 7.0061$ ≈ 7	50 ml	عند نقطة التكافؤ
قاعدة ضعيفه وملحها $[salt] = (50 \times 0.1) / (50 + 60) = 0.0455$ $[base] = (60 \times 0.1 - 50 \times 0.1) / (50 + 60)$ $= 9.0909 \times 10^{-3} = 9.1 \times 10^{-3} N$	$pH = pK_w - pK_b - \log [salt] / [base]$ $pH = 14 - 4.75 - \log (0.045 / (9.1 \times 10^{-3}))$ $= 8.5558$	60 ml	بعد نقطة التكافؤ

أدلة التعادل

تعرف أدلة التعادل بأنها عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التأين تسلك في المحلول سلوك الأحماض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول ويعتمد هذا التغير على ثابت التأين للدليل.

وتنقسم الأدلة إلى:

١ - الدليل البسيط Simple Indicator :

يتكون الدليل البسيط من مادة واحدة يتغير لونها في مجال محدد من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على الأدلة البسيطة: دليل الميثيل البرتقالي ولونه أصفر في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي ودليل الفينول فيثالين ولونه أحمر في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي.

٢ - الدليل المستور Screened Indicator :

هو عبارة عن دليل بسيط مضافاً إليه صبغة ما تجعل التغير في اللون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة على الأدلة المستورة: دليل الميثيل البرتقالي المستور ويتكون من إضافة سيانول الزايلين إلى الميثيل البرتقالي ويتغير لونه من الأخضر في الوسط القاعدي إلى رمادي في الوسط الحامضي.

٣ - الدليل المختلط Mixed Indicator :

وهو عبارة عن مزيج من الأدلة التي لها ثابت تفكك متقارب جداً مع بعضها البعض لذلك يتغير لونها في مدى ضيق من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأدلة الدليل المكون من البروموثيمول الأزرق والفينول الأحمر وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي ولون أصفر في الوسط الحامضي والدليل المكون من الثيمول فيثالين والفينول فيثالين وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي.

٤ - الدليل العام Universal Indicator :

ويتكون الدليل العام من عدة أدلة بنسب معينة ويستخدم في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني، ولا يستخدم هذا النوع من الأدلة في المعايير نظراً لأنه يعطي قيمة تقريبية للرقم الهيدروجيني.

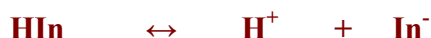
نظريات عمل الدليل : Theories of Indicator Behavior**١ - النظرية الأيونية Ionic Theory :**

في هذه النظرية يتم إعتبار الدليل حامض أو قاعدة ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفاً عن لونها في حالتها غير المتأينة.

فإذا رمزنا للدليل في الحالة غير المتأينة بالرمز HIn للدليل الحامضي وبالرمز InOH للدليل القاعدي يكون الإتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كالتالي:



مثال دليل الفينول فيثالين وهو عبارة عن حامض عضوي ضعيف يتأين إلى:



في الوسط القاعدي أحمر في الوسط الحامضي عديم اللون

إذا أضيف إلى حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار ويكون اللون عديم اللون وهو دليل ذو لون واحد.

دليل دوار الشمس وهو دليل حامضي ويتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط القاعدي أزرق في الوسط الحامضي أحمر

وهذا الدليل ذو لونين أزرق في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي.

دليل الميثيل البرتقالي وهو دليل قاعدي يتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط الحامضي أحمر في الوسط القاعدي أصفر

٢ - النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory :

تنص هذه النظرية على أن التغير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزيء الدليل.

أمثلة:

٣ - النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – Chromophoric Theory :

في هذه النظرية يحدث تغير في لون الدليل نتيجة لتغير في تركيب جزيئات الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي نتيجة لتغير الرقم الهيدروجيني.

أمثلة:

المدى الهيدروجيني للدليل:

يعرف المدى الهيدروجيني للدليل بأنه المجال من الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل.



$$K_{\text{In}} = [\text{H}^+][\text{In}^-]/[\text{HIn}]$$

$$[\text{H}] = K_{\text{In}} [\text{HIn}]/[\text{In}^-]$$

بأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{In}} - \log [\text{HIn}]/[\text{In}^-]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log [\text{HIn}]/[\text{In}^-]$$

حيث أن HIn الشكل الحامضي للدليل.

و In^- الشكل القاعدي للدليل.

ويظهر تغير اللون واضحاً بالعين المجردة حينما يكون نسبة تركيز الشكل الحامضي إلى الشكل

القاعدي عشرة أو العكس.

$$\text{أي أن } \text{HIn}/\text{In}^- = 10/1 \text{ أو } 1/10$$

بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

اللون الحامضي

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log 10/1 = \text{p}K_{\text{In}} - 1$$

أو

اللون القاعدي

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log 1/10 = \text{p}K_{\text{In}} + 1$$

إذاً المدى الهيدروجيني للدليل:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$$

وهذا هو المدى الهيدروجيني للدليل Indicator Range .

مما سبق يتضح أنه عند نقطة التعادل تختلف قيمة الرقم الهيدروجيني باختلاف نوع المحاليل الداخلة في المعايير ولذلك يتوقف إختيار الدليل المناسب حسب التفاعل كما هو مبين بالجدول التالي:

نوع التفاعل	الرقم الهيدروجيني	الدليل	مدى الدليل	نوع الدليل
حامض قوي مع قاعدة قوية	7	الميثيل البرتقالي. الفينول فيثالين البروموثيمول الأزرق	3.1 – 4.4 8 – 9.6 6-7.6	قاعدة ضعيفة حامض ضعيف حامض ضعيف
حامض ضعيف مع قاعدة قوية	8.7	الفينول فيثالين التيمول الأزرق	8 – 9.6 8 – 9.6	حامض ضعيف حامض ضعيف
قاعدة ضعيفة وحامض قوي	5.2	الميثيل البرتقالي	3.1 – 4.4	قاعدة ضعيفة
حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة	7	دليل مختلط (الميثيلين الأزرق + الأحمر المتعادل)	6 - 8	قاعدة + حامض

المواد القياسية الأولية للأحماض والقواعد

من أهم المواد القياسية الأولية التي تستخدم في معايرة الأحماض والقواعد هي:

فيثالات البوتاسيوم الحامضية $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

يودات البوتاسيوم الحامضية $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$

كربونات الصوديوم Na_2CO_3

وكل هذه المواد تنطبق عليها الشروط الواجب توافرها في المواد القياسية الأولية التي سبق ذكرها.

المحاليل القياسية للأحماض والقواعد

هي المحاليل التي يتم تحضيرها ومعايرتها بمواد قياسية أولية ومنها:

أ- محاليل قياسية للأحماض:

حامض الهيدروكلوريك - حامض الكبريتيك

وتتم معايرتهما بواسطة محلول قياسي أولي من كربونات الصوديوم.

"ملاحظة: لا يستخدم حامض النيتريك في المعايرة لصفته المؤكسدة"

ب- محاليل قياسية للقواعد:

هيدروكسيد الصوديوم - هيدروكسيد الباريوم

وهما ثابتان ما لم تتعرض محاليلهما للهواء الجوي حيث تتحول إلى كربونات ولا توضع في عبوات

زجاجية لأنها تتفاعل مع الزجاج وتكون سيليكات.

تطبيقات على معايير التعادل**١ - تعيين تركيز ملح ما بواسطة إستخدام المبادلات الأيونية:**

يمكن تعيين تركيز ملح ما بواسطة معايير التعادل وذلك بعد إمرار حجم معين من العينة التي تحوي هذا الملح على عمود فيه مبادل أيوني موجب حيث يأخذها المبادل الأيون الموجب من الملح ويفقد بدلاً منه أيون الهيدروجين الموجب الذي يرتبط بالأيون السالب من الملح ويكون حمض يمكن معايرته بقاعدة قياسية وبالتالي يمكن معرفة عيارية الحمض التي تكافئ عيارية الملح. مثلاً عند إمرار محلول كلوريد البوتاسيوم خلال عمود يحوي مبادل أيوني موجب بشكله الهيدروجيني فإن المبادل سيأخذ أيونات البوتاسيوم الموجبة من محلول الملح وسيعطي ما يكافئها من أيونات الهيدروجين وتكون النتيجة تحول كلوريد البوتاسيوم كميّاً إلى حمض الهيدروكلوريك. والحمض الناتج يمكن معايرته بواسطة محلول من هيدروكسيد الصوديوم القياسي.

٢ - تعيين الوزن الجزيئي لحامض ضعيف:

عند معايرة كمية من الحامض بواسطة قاعدة قياسية يمكن معرفة الوزن الجزيئي من المعادلة:
 وزن المادة = الوزن الجزيئي × المولارية × الحجم باللتر
 وإذا قيس الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ فإنه يمكن حساب ثابت التأيّن.
 عند نقطة التكافؤ يكون تركيز الحامض = تركيز الملح الناتج
 $[A^-] = [HA]$
 ومن علاقة ثابت التأيّن:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

ومنه

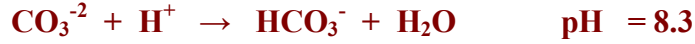
$$K_a = [H^+]$$

أي أن:

$$pK_a = pH$$

٣- تعيين المخاليط التي تحتوي على الكربونات:

تعاير الكربونات على مرحلتين حسب التفاعل التالي:



نظراً لأن الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نهاية هذه الخطوة يساوي 8.3 لذلك يستخدم دليل الفينول فيثالين للدلالة على نهاية هذه الخطوة.



نظراً لأن الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نهاية هذه الخطوة يساوي 3.9 لذلك يستخدم دليل الميثيل البرتقالي للدلالة على نهاية هذه الخطوة.

أي أنه عند $\text{pH} = 8.3$ لا تتفاعل البيكربونات ولكن يتفاعل نصف الكربونات فقط وهذا يفيد في حالة معايرات المخاليط.

أ- معايرة مخلوط من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم:

عندما يعاير مخلوط من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم بواسطة حامض الهيدروكلوريك مع استخدام دليل الفينول فيثالين فإن الدليل يتغير لونه عندما يتفاعل كل الهيدروكسيد ونصف الكربونات حيث تتحول الكربونات إلى بيكربونات عند هذه النقطة. أما عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي فإن الدليل يتغير لونه عندما يتفاعل كل الهيدروكسيد وكل الكربونات الموجودة في المخلوط. فإذا كان حجم حمض الهيدروكلوريك الناتج عند استخدام دليل الفينول فيثالين V_1 وحجمه عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي هو V_2 فإنه يمكن حساب الحجم المكافئ لكل الكربونات ولكل الهيدروكسيد كالتالي:



وبطرح حجم حمض الهيدروكلوريك في كلتا الحالتين:

$$V_2 - V_1 \equiv 1/2 \text{ CO}_3^{-2} \text{ الكربونات المكافئ لنصف الكربونات}$$

$$2(V_2 - V_1) \equiv \text{CO}_3^{-2} \text{ الكربونات المكافئ لكل الكربونات}$$

$$V_1 - (V_2 - V_1) \equiv \text{OH}^- \text{ الهيدروكسيد المكافئ لكل الهيدروكسيد}$$

ومن ذلك يمكن حساب تركيز كل من الكربونات والهيدروكسيد وقوة كل منهما في المخلوط باستخدام

القانون:

$$NV = N'V'$$

القوة = العيارية \times الوزن المكافئ.

ب- معايرة مخلوط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم:

عندما يعاير هذا المخلوط بمحلول حامض الهيدروكلوريك بإستعمال دليل الفينول فيثالين فإن الدليل

يتغير لونه عندما يتفاعل نصف الكربونات وتتحول إلى بيكربونات أما البيكربونات الموجودة في

المخلوط فلا تتفاعل حتى هذه النقطة. أما عند إستخدام دليل الميثيل البرتقالي فإن الدليل يتغير لونه

عندما تتعادل كل الكربونات والبيكربونات الموجودة في المخلوط. فإذا فرضنا أن الحجم اللازم من

الحامض عند نقطة التكافؤ الأولى V_1 والحجم اللازم من الحامض عند نقطة التكافؤ الثانية V_2

$$V_1 \equiv 1/2 \text{ CO}_3^{-2}$$

$$V_2 \equiv 1/2 \text{ CO}_3^{-2} + \text{HCO}_3^-$$

ويكون حجم الحامض المكافئ لكل الكربونات مساوياً $2V_1$.

كما يكون حجم الحامض المكافئ للبيكربونات مساوياً $V_2 - V_1$.

مثال:

عينة وزنها g 0.6234 ربما تحوي هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم فقط أو ربما تحوي كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم. تمت معايرتها بعد إذابتها في الماء بمحلول حمض الهيدروكلوريك N 0.1062 فوجد أن الحجم اللازم من الحامض عند استعمال دليل الفينول فيثالين هو ml 40.38 وبعد إضافة الميثيل البرتقالي لنفس المحلول لزم إضافة ml 12.83 من الحامض للوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية. عيني نوعية الأملاح القاعدية الموجودة في المحلول والنسبة المئوية لكل منها.

الحل:

* لا يمكن وجود مخلوط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في عينة واحدة حيث أن هيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم يتفاعلا مع بعضهما ليعطيا كربونات الصوديوم والماء. ولذا فإن العينة قد تحوي كربونات الصوديوم مع بيكربونات الصوديوم أو قد تحوي كربونات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم.

* بما أن ml 40.38 من الحامض لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى أكبر من كمية الحامض التي لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية ml 12.38 فإن العينة لابد أن تحتوي على هيدروكسيد الصوديوم.

* بما أن حجم الحامض اللازم لتعادل نصف الكربونات في الخطوة الثانية هو ml 12.83 وهو يساوي الحجم اللازم لتعادل نصف الكربونات في الخطوة الأولى فإن حجم الحامض اللازم لتعادل هيدروكسيد الصوديوم هو:

$$40.38 - 12.83 = 27.55 \text{ ml}$$

وحجم الحامض اللازم لتعادل كل الكربونات هو:

$$2 \times 12.83 = 25.66 \text{ ml}$$

وبهذا يمكننا حساب النسبة المئوية لكل من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم كالتالي:

$$\% \text{ NaOH} = (27.55 \times 0.1062 \times 40) / (0.6234 \times 1000) \times 100 = 18.77 \%$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = (25.66 \times 0.1062 \times 53.0) / (0.6234 \times 1000) \times 100 = 23.17 \%$$

٤ - معايرة مخلوط من حمضين:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد الحمضين قوي والآخر ضعيف ويكون هناك فرق في ثابت التأين للحمضين لا يقل عن 10^4 ومن الأمثلة على ذلك:

أ - معايرة مخلوط من حمضين أحاديي القاعدة:

مثل مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وحمض الخليك عند معايرته بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم فإن هيدروكسيد الصوديوم سيتفاعل مع الحمض القوي (الهيدروكلوريك) أولاً عند رقم هيدروجيني منخفض بإستخدام الميثيل البرتقالي كدليل، وبعد ذلك يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع الحامض الضعيف (الخليك) عند رقم هيدروجيني مرتفع مع إستخدام الفينول فيثالين كدليل.

ب - معايرة مخلوط من حمضين عديدي القاعدة:

مثل مخلوط من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك. عند معايرة هذا المخلوط بقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فإنه سيكون هناك نقطتي تكافؤ النقطة الأولى بإستخدام دليل الميثيل البرتقالي والثانية بإستخدام دليل الفينول فيثالين وعند نقطة التكافؤ الأولى يتفاعل كل حمض الكبريتيك وثلاث حمض الفوسفوريك مع القاعدة ويتحول حمض الفوسفوريك إلى فوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجين NaH_2PO_4 وعند نقطة التكافؤ الثانية يتم التفاعل مع كل حمض الكبريتيك وثلاثي حمض الفوسفوريك حيث يتحول إلى فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية Na_2HPO_4 . ومن فرق حجم القاعدة في الحالتين ينتج حجم القاعدة المكافئ لثلاث حمض الفوسفوريك ومنها يمكن حساب حجم القاعدة المكافئ لكل من الحمضين وبالتالي حساب تركيزهما.

٥ - تعيين النيتروجين:

يعتبر النيتروجين في العينات المختلفة التي تحتوي عليه من التطبيقات الهامة لمعايير التعادل. وتعتمد طريقة التعيين على الهيئة التي يوجد بها النيتروجين في المركب المراد تحليله. فإذا كان النيتروجين على شكل أملاح الأمونيوم فيمكن تحرير الأمونيا بإضافة قاعدة قوية حسب التفاعل التالي:



ويتم ذلك بتسخين العينة في ورق تقطير مع زيادة من القاعدة القوية وتمرر الأمونيا الناتجة خلال حجم معلوم من محلول حمض الكبريتيك القياسي أو حمض الهيدروكلوريك القياسي ويعاير الفائض من الحمض بمحلول قاعدة قياسي.

٦ - تقدير الكحولات:

يعتبر تحليل العينات العضوية من المشكلات التي تواجه القائم بالتحليل. ومن الطرق المفيدة لتعيين المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية إحداث تفاعل كيميائي بإضافة كاشف مناسب إلى العينة بحيث يكون أحد النواتج حمض أو قاعدة يمكن معايرتها. ومن الأمثلة على ذلك تقدير الكحولات الذي يتم بإضافة كمية معلومة من حمض الخليك اللامائي $(\text{CH}_3\text{CH})_2\text{O}$ إلى عينة الكحول والتفاعل الحاصل هو:



وبعد إنتهاء التفاعل يضاف إلى المخلوط كمية من الماء وذلك لتحويل الكمية من حمض الخليك اللامائي إلى حمض الخليك المائي كما هو موضح في المعادلة التالية:



وتعاير كمية حمض الخليك الناتجة من التفاعلين السابقين بواسطة قاعدة قياسية. وتؤخذ كمية من حمض الخليك اللامائي تساوي نفس الكمية المستخدمة في التفاعل مع الكحول ويضاف إليها كمية من الماء لتحويلها إلى حمض خليك مائي يعاير بنفس القاعدة القياسية وتحسب كمية الكحول الموجودة في العينة من الفرق بين كمية حمض الخليك المقطرة في الحالتين والتي تكافئ كمية الكحول الموجودة في العينة.

مسائل

١ - عينة وزنها 1.2 g تحوي هيدروكسيد صوديوم وكربونات صوديوم عوبرت بحمض هيدروكلوريك 0.5 N فلزم 30 ml من الحمض لإختفاء لون دليل الفينول فيثالين ثم أضيفت قطرتان م دليل الميثيل البرتقالي إلى نفس المحلول ولزم 5 ml من الحمض لتغير لون الدليل من الأصفر إلى الأحمر. إحسبي النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم في العينة.

٢ - أحسبي النسبة المئوية لكربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في عينة غير نقية بالإستعانة بالمعلومات التالية:

وزن العينة 1.2 g حجم حمض الهيدروكلوريك 0.5 N اللازم لنقطة التكافؤ الأولى بإستخدام دليل الميثيل البرتقالي إلى نفس المحلول 22 ml أخرى من الحمض للوصول لنقطة التكافؤ الثانية.

٣ - عویر 100 ml من محلول يحوي حمض الفوسفوريك وحمض الهيدروكلوريك بهيدروكسيد الصوديوم 0.2 N فلزم 25 ml من الحمض لتغير لون الميثيل الأحمر. ثم أضيف 10 ml من القاعدة لنفس المحلول لتغير لون دليل البروموثيمول الأزرق. أحسبي تركيز حمض الفوسفوريك وحمض الهيدروكلوريك في هذا المحلول.