٣

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:

$$A + B \leftrightarrow C$$

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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

نقطة التكافؤ Equivalent Point :

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

عدد المكافئات = الحجم × 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 لتحضيرة 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 .

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 المعايرات المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

١- معايرات لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة

وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- معايرات 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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 (المتراكبات) Complexometric Titrations :

في هذه المعايرات يتحد الكاشف الذي غالباً ما يكون عامل تعقيد مخلبي (كلابي) 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 الإرتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخلبية الإديتا EDTA .

٢- معايرات يصاحبها 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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

الحسابات الكيميائية في التحليل بالمعايرات:

الأوزان المكافئة:

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

ويمكن حساب الوزن المكافئ كالآتي:

أولاَ 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 / قاعديته

قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال

أمثلة:

$$HCl \quad \text{القاعدية} = 1$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \quad \text{القاعدية} = 2$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^-$$

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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

أمثلة:

1 = الحامضية NaOH

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

2 = الحامضية $Ca(OH)_2$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{++} + 2OH^{-}$$

٣- الوزن المكافئ للأملاح

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

أمثلة:

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

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي

بينما في التفاعل التالي:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

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:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$$

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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:

$$BaCl_2 + 2Ag^+ \rightarrow 2AgCl + Ba^{2+}$$

فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2

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

$$BiCl_3 + 3Ag \rightarrow 3AgCl + Bi^{3+}$$

ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموث = 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:

$$2CN^- + Ag^+ \leftrightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون جرامي من الفضة يكافئ 2 أيون جرامي من السيانيد

وبهذا يكون المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي × 2

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

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

$$2CN^- + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag[Ag(CN)_2]$$

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 والإختزال:

يعرف الوزن المكافئ لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والإختزال 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 التغيير)

أمثلة:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

7 2

التغيير في رقم الأكسدة = 7 – 2 = 5 وعدد الذرات التي شملها التغيير = 1

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

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

6 3

التغير في رقم الأكسدة = 3 – 6 = 3 وعدد الذرات التي شملها التغيير = 2

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

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$

3 2

التغير في رقم الأكسدة = 3 – 2 = 1 وعدد الذرات التي شملها التغيير = 1

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 1 × 1

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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

	حجم NaOH	pH	العيارية (التركيز)
قبل بدء المعايرة HCl	0 ml	$pH = -\log [H^+]$ $pH = -\log 0.1$ $= 1$	0.1 N
قبل نقطة التكافؤ	10 ml	$pH = -0.066$ $= 1.18$	$(50\times0.1 - 10\times0.1)/(50+10)$ $= 0.0666$ N
عند نقطة التكافؤ	50 ml	pH = 7 of water	0 N
بعد نقطة التكافؤ NaOH	50.01	$pH = pK_w - pOH$ $pH = 14 + \log 10^{-5}$ $= 14 - 5 = 9$	$(50.01\times0.1 - 50\times0.1)/(50+50.01)$ $= 9.9999^{-6} = 10^{-5}$ N

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 التأين لحمض الخليك = $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$ – $pK_a = -\log K_a = 4.73$

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

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 التأين لهيدروكسيد الأمونيوم $pK_b = 4.756$ $K_b = 1.75\times10^{-5}$

	حجم الحمض	pH	العيارية (التركيز)
قبل بدء المعايرة NH_4OH	0 ml	$pH = pK_w - 1/2\ pK_b + 1/2\ \log C_b$ $= 14 - 1/2\times4.756 + 1/2\times-1$ $= 14 - 2.378 - 0.5$ $= 11.122$	$C_b = 0.1$
قبل نقطة التكافؤ ملح + قاعده ضعيفه	10 ml	$pH = pK_w - pK_b - \log [slat]/[base]$ $= 14 - 4.76 - \log (0.029/0.043)$ $= 14 - 4.58 = 9.41$	$[salt] = [NH_4^+]$ $= (10\times0.1)/(25+10) = 0.0286$ N $[base] = [NH_4OH]$ $= (25\times0.1 - 10\times0.1)/(25+10)$ $= 0.0429$ N
عند نقطة التكافؤ	25 ml	$pH = 1/2\ pKw - 1/2\ pK_b - 1/2\ \log C_b$ $= 1/2\times14 - 1/2\times4.79 - 1/2\ \log 0.05$ $= 7 - 2.38 + 0.65$ $= 5.2555$	$[NH_4Cl] = [NH_4^+]$ $= (25\times0.1)/(25+25)$ $= 0.05$ N
بعد نقطة التكافؤ HCl	25.05	$pH = -\log [H^+] = -\log [2\times10^{-3}]$ $= 2.6989$	$[H^+] = (26\times0.1 - 25\times0.1)/(25+26)$ $= 1.9608^{-3} = 2\times10^{-3}$ N

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 التأين لهيدروكسيد الأمونيوم $pK_b = 4.756$ $K_b = 1.75\times10^{-5}$

	حجم الحمض	pH	العيارية (التركيز)
قبل بدء المعايرة CH_3COOH	0 ml	$pH = 1/2\ pK_a - 1/2\ \log C_a$ $= 1/2\times4.74 - 1/2\ \log [0.1]$ $= 2.87$	$C_a = 0.1$
قبل نقطة التكافؤ ملح + حمض ضعيف	10 ml	$pH = pK_a + \log$ $[salt]/[acid]$ $= 4.74 + \log$ $(0.017/0.067)$ $= 4.74 – 0.595 = 4.14$	$[salt] = [CH_3COONH4^+]$ $= (10\times0.1)/(50+10) = 0.0167$ N $[acid] = [CH_3COOH]$ $= (50\times0.1 - 10\times0.1)/(50+10)$ $= 0.0667$ N
عند نقطة التكافؤ	50 ml	$pH = 1/2\ pK_w + 1/2\ pK_a$ $– 1/2\ pK_b$ $= 1/2 \times 14 + 1/2 \times 4.7569$ $– 1/2 \times 4.7447$ $= 7 + 0.012 = 7.0061$ ≈ 7	CH_3COONH_4 ملح شقيه ضعيفين
بعد نقطة التكافؤ	60 ml	$pH = pK_w – pK_b – \log$ $[salt]/[base]$ $pH = 14 –$ $4.75 – \log$ $(0.045/(9.1\times10^{-3}))$ $= 8.5558$	قاعدة ضعيفه وملحها $[salt] = (50\times0.1)/(50+60) = 0.0455$ $[base] = (60\times0.1-50\times0.1)/(50+60)$ $= 9.0909^{-3} = 9.1\times10^{-3}$ N

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 المعايرات نظراً لأنه يعطي قيمة تقريبية للرقم الهيدروجيني.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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:

$$HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$$

$$InOH \leftrightarrow In^+ + OH^-$$

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

$$HIn \quad \leftrightarrow \quad H^+ \quad + \quad In^-$$

في الوسط الحامضي عديم اللون — في الوسط القاعدي أحمر

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:

$$HIn \quad \leftrightarrow \quad H^+ \quad + \quad In^-$$

في الوسط الحامضي أحمر — في الوسط القاعدي أزرق

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

دليل الميثيل البرتقالي وهودليل قاعدي يتأين وفق النعادلة التالية:

$$InOH \quad \leftrightarrow \quad In^+ \quad + \quad OH^-$$

في الوسط القاعدي أصفر — في الوسط الحامضي أحمر

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

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 جزئ 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:

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

المدى الهيدروجيني للدليل:

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

$$HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$$

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

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

بأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

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

$$pH = pK_{In} - \log [HIn]/[In^-]$$

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.

أي أن HIn/In^- = 10/1 أو 1/10

بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

$pH = pK_{In} - \log 10/1 = pK_{In} - 1$ اللون الحامضي

أو

$pH = pK_{In} - \log 1/10 = pK_{In} + 1$ اللون القاعدي

إذاً المدى الهيدروجيني للدليل:

$$pH = pKIn \pm 1$$

وهذا هو المدى الهيدروجيني للدليل Indicator Range .

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

مما سبق يتضح أنه عند نقطة التعادل تختلف قيمة الرقم الهيدروجيني بإختلاف نوع المحاليل الداخلـــة في المعايرة 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 ضغيف مع قاعدة قوية	8.7	الفينول فيثالين الثيمول 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

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

المواد القياسية الأولية للأحماض والقواعد

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

فيثالات البوتاسيوم الحامضية $KHC_8H_4O_4$

يودات البوتاسيوم الحامضية $KH(IO_3)_2$

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.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)