

# الباب الثاني

## معايير التعادل



# الباب الثاني

## معايير التعادل

أولاً: نظرية التحليل الحجمي في تفاعلات التعادل

### الأحماض و القواعد

تم تعريف الأحماض و القواعد منذ سنين عديدة اعتمادا على صفاتهما النموذجية، و ذلك أن الأحماض هي تلك المواد التي تجعل ورقة عباد الشمس ذات لون أحمر بينما القواعد هي تلك المواد التي تجعل ورقة عباد الشمس ذات لون أزرق. و أن الأحماض تتفاعل مع البيكربونات (أو الكاربونات) مكونة ثاني أكسيد الكربون، بينما تتفاعل القواعد مع ثاني أكسيد الكربون مكونة كاربونات (أو بيكربونات)، و أن الأحماض لها مذاق حامضي و للقواعد ملمس لزج.

### تعريف أرهينس للحامض و القاعدة:

#### Arrhenus definition for acids and bases:

عُرّف الحامض وفق نظرية التآين لأرهينس أنه المادة التي تتفكك مكونة أيون الهيدروجين و أيوناً سالبا عند إذابتها بالماء، و هكذا فإن الأحماض تتفاعل مع القواعد مكونة ملحاً و ماء. أما القاعدة فإنها المادة التي تتفكك إلى أيون الهيدروكسيد و أيون موجب عند إذابتها في الماء.

و لا يمكن تعميم هذين التعريفين بشكل كامل على جميع المواد الحمضية و القاعدية و ذلك لأنهما أهملتا دور المذيب، و لا يمكنهما تفسير حامضية و قاعدية محاليل الأملاح على سبيل المثال:





تعريف برونستيد للحامض و القاعدة:

### Bronsted definition for acids and bases

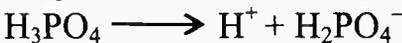
لقد وضع برونستيد تعريفاً للحامض و القاعدة الذي يعتبر أكثر شمولية من تعريف أرهينس، إذ عرف الحامض أنه أية مادة (جزيئة أو أيون) لها القدرة أن تعطي أيون الهيدروجين (بروتون) إلى المذيب أو إلى أية قاعدة موجودة، بينما القاعدة أنها أية مادة (جزيئة أو أيون) يمكنها أن تتحد مع أيون الهيدروجين.

و على هذا الأساس يعتبر الحامض هو واهب البروتون (Proton donor) و القاعدة مكتسب للبروتون (Proton acceptor). و على أية حال فإن أيونات الهيدروجين و بروتونات القاعدة ليست موجودة في محلول الماء لأن أيوم الهيدروجين سيكون متحداً مع جزيئة الماء مكوناً أيون الهيدرونيوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

و بالاعتماد على تعريف برونستيد فإن الأحماض و القواعد سيكون لها صلة وثيقة بالمعادلة الكيميائية التالية:



يمكن توضيح ذلك بالأمثلة التالية:



و تعرف هذه الأحماض و القواعد بالأزواج المقترنة (Conjugate pairs)،

على سبيل المثال يعتبر أيون الكلوريد هو القاعدة المقترنة (Conjugate base) بحامض الهيدروكلوريك و أن أيون الأمونيوم هو الحامض المقترن بالقاعدة أمونيا.

- يمكن تصنيف الأحماض اعتماداً على الشحنة إلى:

١- أحماض بشكل جزيئات متعادلة مثل حامض الخليك.

٢- أحماض بشكل أيونات سالبة مثل الفوسفات الأولية ( $H_2PO_4^-$ ).

٣- أحماض بشكل أيونات موجبة مثل أيون الأمونيوم.

يمكن أيضا تصنيف الأحماض على أساس عدد أيونات الهيدروجين المزاحة بالشكل التالي:

١- حامض أحادي البروتون (monoprotic acid) مثل حامض الخليك و حامض الهيدروكلوريك.

٢- حامض ثنائي البروتون (Diprotic acid) مثل حامض الكبريتيك.

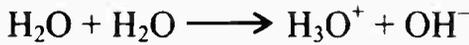
٣- حامض متعدد البروتون (Polyprotic acid) و يشمل أي حامض يحتوي على أكثر من بروتون واحد يمكن إزاحته.

و يمكن للمواد التي تعمل كأحماض أو كقواعد (الفوسفات الأولية و البيكاربونات) أن تسمى بالمواد الأمفيبروتنية (amphiprotic).

لتأكيد دور المذيب يمكن توضيح تفاعل الحامض و القاعدة بالشكل التالي:



يجري التفاعل كليا كما هو واضح في المعادلة أعلاه عندما يحدث انتقال بروتون من  $acid_1$  إلى  $base_2$  بشكل أسرع بكثير من انتقال البروتون من  $acid_2$  إلى  $base_1$ . على سبيل المثال يجري تأين الماء بمدى ضيق إذ أن انعكاس هذا التفاعل (تعادل حامض قوي مع قاعدة قوية) يوصل أساسا إلى الاكتمال و يمكن توضيح هذه التفاعلات بالشكل التالي:



بشكل مماثل يمكن تأين حامض الهيدروكلوريك أو إذابة كلوريد الهيدروجين

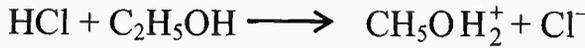
في الماء بالشكل التالي:



و يجري هذا التفاعل إلى مدى كبير لأن هذا التفاعل يؤدي إلى إزالة

البروتون من أيون الكلوريد (جزئية كلوريد الهيدروجين) في الماء بشكل أسرع من إزالة البروتون من أيون الهيدرونيوم. بطريقة أخرى و أن أيون الكلوريد له ألفة تجاه الهيدروجين أضعف من جزئية الماء.

إن هذه التفاعلات غير محصورة في المحاليل المائية فحسب لكنها تحدث في أي مذيب له صفات حامضية أو قاعدية. يمكن توضيح إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الكحول الإيثيلي و حامض الخليك المركز بالشكل التالي:



و وجد أن القوة الحقيقية للحامض دلالة على قدرته على التفاعل مع المذيبات الأمفيروتية (يتأين) مكوناً بروتونا متمذوبا (Solvated). يؤثر كلوريد الهيدروجين في الماء كتأثير حامض قوي بينما يعتبر خلات الهيدروجين (حامض الخليك) حامضاً ضعيفاً. إن كلوريد الهيدروجين يؤثر كحامض ضعيف في وسك حامض الخليك المركز إذ أنه ليس أصعب بكثير أن يزيل بروتونا من جزئية كلوريد الهيدروجين.

أو بعبارة أخرى فإن أيونات الخلات من حامض الخليك المركز له قوة تجاذب نحو البروتون أكثر بقليل من تجاذب أيون الكلوريد و أن القاعدية الحقيقية للمذيب لها تأثير أكثر بسبب نوع تفاعل الحامض و القاعدة. إذن إن حامض الخليك هو أضعف قاعدة (أقوى حامض) من الماء، و أن كلوريد الهيدروجين أقل تأينا في حامض الخليك مما في الماء. و لثابت العزل الكهربائي دور مهم لكونه يعد مقياساً لقابلية عزل المذيب و أن حرية حركة الأيونات التي تحدث من دون تجاذب أو تنافر من قبل أيونات أخرى هو بسبب القيمة العالية لثابت العزل الكهربائي للماء الذي ينشط عملية التأين.

و للمذيبات العضوية عادة ثابت عزل كهربائي أقل من الماء و بالتالي فإن

معظم المواد المتأينة و المذابة في مذيبات عضوية تتواجد كأزواج أيونية ( ion pairs) في الغالب مما تكون بشكل أيونات حرة مستقلة.

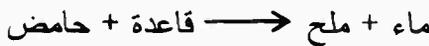
على سبيل المثال يتواجد حامض البيروكلوريك في حامض الخليك المركز في الغالب على شكل زوج أيوني ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+ . \text{ClO}_4^-$ ). مما يتواجد بشكل أيونات حرة كأيون الأسيتونيوم و أيون البيركلورات و على هذا الأساس فقد صنف برونشتيد أيون الكلوريد قاعدة ضعيفة و أيون الخلات قاعدة قوية و بالمثل صنف أيون الصوديوم حامضاً ضعيفاً و أيون الألمنيوم حامضاً قوياً.

### تعريف لويس للحامض و القاعدة:

يعرف الحامض أنه المادة التي يمكن أن تكتسب زوجاً من الإلكترونات و أن القاعدة هي المادة التي يمكن أن تهب زوجاً من الإلكترونات. على سبيل المثال فإن جزيئة الأمونيا تعد قاعدة و يعتبر ثالث كلوريد البورون حامضاً.

### معايير الأحماض و القواعد Acid-base titrations

إن كميات المواد المتفاعلة تتكافأ عند نقطة التكافؤ (equivalent point) و بذلك يجب أن تكون الأوزان المكافئة للقاعدة مساوية للأوزان المكافئة للحامض. و بطريقة أخرى يجب أن تكون مليمكافئات محلول المعايرة مساوية لمليمكافئات المادة المطلوب معايرتها عند نقطة التكافؤ. يمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي:



إن محلول الملح المتكون عند نقطة التكافؤ يكون مماثلاً للمحلول الذي يتم تحضيره بإذابة الملح في الماء؛ و بالتالي فإن حساب الدالة الحامضية (pH) عند نقطة التكافؤ في عملية المعايرة تصبح بمثابة حساب pH محلول الملح المتكون.

### تركيز الملح عند نقطة التكافؤ:

إن تركيز المح في العديد من الحالات يؤثر على الـ pH عند نقطة التكافؤ. يمكن حساب تركيز الملح بعد معرفة تركيز و حجم الحامض أو القاعدة و الحجم

الكلي للمحلول المعيار عند نقطة التكافؤ، إذ يجب تحويل التركيز العياري إلى تركيز مولاري قبل إجراء حساب pH.

**مثال (٣٧):**

احسب التركيز المولاري للملح عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة 40 مللتر من حامض الهيدروكلوريك ذي التركيز  $N = 0.1025$  مع هيدروكسيد الباريوم ذي التركيز  $N = 0.2075$ .

(١) بافتراض عدم إجراء تخفيف بالماء.

(٢) بافتراض إجراء تخفيف بواسطة 20.25 مللتر من الماء.

(٣) بافتراض إجراء تخفيف بواسطة 100 مللتر من الماء.

### الحل

في البداية يجب أن نحسب عدد مليمكافئات الحامض أو القاعدة المستخدمة و هذا سيساوي عدد مليمكافئات الملح المتكون.

$$\begin{aligned} \text{meq salt (الملح)} &= \text{ml} \times N \\ &= 40 \times 0.1025 \text{ meq} \end{aligned} \quad (\text{للحامض أو القاعدة})$$

بعدئذ يجب حساب الحجم الكلي للمحلول في حالة عدم إعطائه في المسألة و في الحالة (١) فإن الحجم = 40 مللتر للحامض + 19.75 مللتر للقاعدة، و يمكن إيجاد عد ملترات القاعدة المضافة بتقسيم مليمكافئات الحامض على عيارية القاعدة بالشكل التالي:

$$4.100 / 0.2075 = 19.75 \text{ ml}$$

في الحالة (٢) فإن الحجم = 59.75 مللتر للحامض + 20.25 مللتر للماء المضاف أو 80 مللتر.

إن الخطوة التالية تتضمن إجراء حساب التركيز العياري للملح على النحو التالي:

$$\begin{aligned} N_{\text{salt}}(\text{الملح}) &= N_s = \text{meq} / \text{ml} \\ (1) N_s &= 4.100 / 59.75 = 0.0686 N \end{aligned}$$

$$(2) N_s = 4.100 / 80 = 0.0513$$

$$(3) N_s = 4.100 / 100 = 0.0410$$

بعدئذ يمكن تحويل التركيز العياري إلى التركيز المولاري على النحو التالي

باعتبار أن الوزن المكافئ للملح المتكون يساوي نصف الوزن الجزيئي:

$$(1) M_s = 0.0686 / 2 = 0.0343 M$$

$$(2) M_s = 0.0513 / 2 = 0.0257 M$$

$$(3) M_s = 0.0410 / 2 = 0.0205 M$$

### منحنيات المعايرة Titration curves:

يمكن حساب pH المحلول الذي يتم معايرته بعد إضافة كميات مختلفة من محلول المعايرة (المعاير) و يتم رسم النتائج بدلالة pH مقابل مللترات المعاير المضاف و يسمى الرسم البياني الناتج بمنحنى المعايرة. يعتمد الشكل الحقيقي لمنحنى المعايرة على التركيز و على قيمة pH للحامض أو القاعدة المستخدمة.

#### ١- منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية:

إن الأحماض و القواعد القوية تتأين عادة بشكل كامل و يمكن حساب التغيير الحاصل بتركيز أيون الهيدروجين و الـ pH خلال عملية تعادل الحامض القوي مع القاعدة القوية أو بالعكس.

على سبيل المثال تمت معايرة 25 ملتر من حامض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.1 N مع هيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز 0.1 N ، احسب pH المحلول عند نقاط مختلفة على منحنى المعايرة على افتراض عدم التخفيف بالماء.

#### ▪ قبل إضافة NaOH:

في هذه الحالة ستكون حامضية المحلول مساوية pH لمحلول HCl ذي التركيز 0.1 N و الذي يتأين بشكل كامل و أن هذا الحامض هو حامض أحادي البروتون لذلك فإن العيارية تساوي المولارية و أن pH المحلول في بداية المعايرة تساوي 1:

$$[H^+] = 10^{-1} M$$

$$pH = 1$$

▪ بعد إضافة 5 مللتر NaOH:

إن القاعدة المضافة تعادل عددا مساويا من مليمكافئات الحامض مكوناً محلولاً يحتوي الحامض غير المتعادل و NaCl . و بما أن ملح كلوريد الصوديوم هو ملح لحامض قوي و قاعدة قوية فسوف لا يؤثر على pH .  
و عليه فإن الحساب يتضمن فقط إيجاد تركيز الحامض غير المتعادل و تحويله إلى pH بما أن الحامض و القاعدة في مثالنا كليهما أحاديا التكافؤ فإن عدد المليمكافئات تساوي عدد المليمولات و أن عدد المليمولات القاعدة المضافة ستساوي عدد مليمولات الحامض المتفاعل.

$$\text{mmoles} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ للمحلول في البداية}$$

$$\text{mmoles} = 5 \times 0.1 = 0.5 \text{ للقاعدة المضافة للمحلول المتفاعل}$$

$$\text{mmoles} = 2.5 - 0.5 = 2.0 \text{ للحامض غير المتفاعل}$$

$$\text{حجم المحلول} = (25 + 5) = 30 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 2 / 30 = 0.067 = 10^{-1.17} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.17$$

▪ بعد إضافة 20 مللتر NaOH:

$$\text{mmoles} = 2.5 \text{ للمحلول في البداية}$$

$$\text{mmoles} = 2.0 \text{ للقاعدة المضافة للمحلول المتفاعل}$$

$$\text{mmoles} = 2.5 - 0.5 = 0.5 \text{ للحامض غير المتفاعل}$$

$$\text{حجم المحلول} = (25 + 20) = 45 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 0.5 / 45 = 0.0111 = 10^{-1.95} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.95$$

▪ بعد إضافة 24.5 مللتر NaOH:

$$\text{mmoles} = 2.5 \text{ للمحلول في البداية}$$

$$\text{mmoles} = 2.45 \text{ للقاعدة المضافة للمحلول المتفاعل}$$

$$\text{mmoles للحامض غير المتفاعل} = 2.5 - 2.45 = 0.05$$

$$\text{حجم المحلول} (25 + 24.5) = 49.5 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 0.05 / 49.5 = 0.00101 = 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.0$$

▪ بعد إضافة 24.9 مللتر NaOH (قطرتين قبل نقطة التكافؤ):

$$\text{mmoles للحامض في البداية} = 2.5$$

$$\text{mmoles للقاعدة المضافة) للحامض المتفاعل} = 2.49$$

$$\text{mmoles للحامض غير المتفاعل} = 2.5 - 2.49 = 0.01$$

$$\text{حجم المحلول} (25 + 24.9) = 49.9 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 0.010 / 49.9 = 0.0002 = 10^{-3.7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.7$$

▪ بعد إضافة 24.95 مللتر NaOH (قطرة واحدة قبل نقطة التكافؤ):

$$\text{mmoles للحامض في البداية} = 2.5$$

$$\text{mmoles للقاعدة المضافة) للحامض المتفاعل} = 2.495$$

$$\text{mmoles للحامض غير المتفاعل} = 2.5 - 2.495 = 0.005$$

$$\text{حجم المحلول} (25 + 24.95) = 49.95 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 0.005 / 49.95 = 0.0001 = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.0$$

▪ بعد إضافة 25 مللتر NaOH (نقطة التكافؤ)

لا يوجد عند هذه النقطة حامض غير متفاعل أو قاعدة متفاعلة، إذ أن هذا

المحلول هو نفس محلول NaCl ذي تركيز 0.05 M وقيمة pH هذا المحلول

تساوي 7. و يمكن ملاحظة أن هناك قفزة مقدارها ثلاثة وحدات من وحدات pH

(أي من pH = 4 إلى pH = 7) بسبب إضافة قطرة واحدة من القاعدة.

▪ بعد إضافة 25.05 مللتر NaOH (قطرة واحدة بعد نقطة التكافؤ):

يحتوي المحلول بعد نقطة التكافؤ كلوريد الصوديوم و وفر من القاعدة و بالتالي يمكن حساب التركيز المولاري لأيون الهيدروكسيل و الـ pOH بدلاً من التركيز المولاري لأيون الهيدروجين.

$$[\text{OH}^-] = 0.005 / 50.05 = 0.0000999 = 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 4$$

$$\text{pH} = 14 - 4 = 10$$

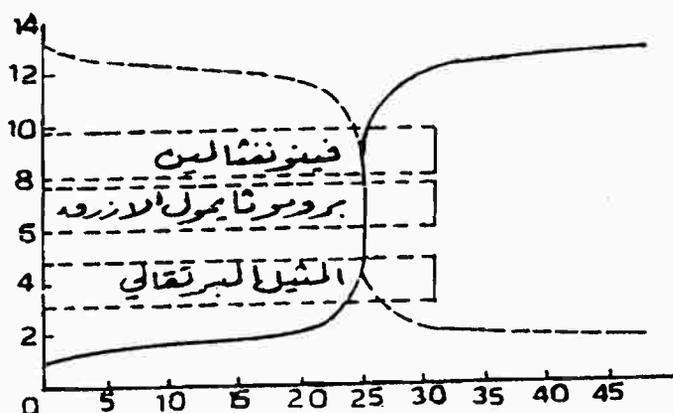
إن هذا يشير بأن تغييرا مقداره ثلاث وحدات من وحدات pH (من 7 إلى

10) بسبب إضافة كمية فائضة مقدارها قطرة واحدة من القاعدة بعد نقطة التكافؤ.

و عند الاستمرار بإجراء حسابات مماثلة يمكن الحصول على النتائج التالية:

| مللتر NaOH المضافة | pH    |
|--------------------|-------|
| 25.1               | 10.30 |
| 25.5               | 11.00 |
| 26.0               | 11.29 |
| 30.0               | 11.95 |
| 45.0               | 12.46 |

يمكن بعدئذ توضيح النتائج في الشكل التالي:



## ٢- منحنى معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية:

على سبيل المثال تم معايرة 25 مللتر من حامض الخليك ذي تركيز 0.1M مع 0.1 M من NaOH، احسب pH المحلول بافتراض أن الحجم يمكن إضافتها مع بعضها و عدم التخفيف بالماء. علما بأن قيمة  $pK_a$  لحامض الخليك = 4.76 :

- قبل إضافة NaOH:

$$[H^+] = \sqrt{K_a M_a}$$

$$pH = 1/2 (pK_a - \log M_a)$$

$$\log M_a = \log 10^{-1} = -1.00$$

$$pH = 1/2 (4.76 + 1.00) = 5.76 / 2 = 2.88$$

- بعد إضافة 5 مللتر NaOH:

يحتوي المحلول في هذه الحالة على حامض غير متفاعل و ملح يتكون نتيجة لتفاعل القاعدة لذلك فمن الضروري حساب مليمولات (mmoles) الملح و الحامض الموجودين:

$$\text{mmoles للحامض في البداية} (25 \times 0.1) = 2.5$$

$$\text{mmoles للملح المتكون (للقاعدة المضافة)} (5.0 \times 0.1) = 0.5$$

$$\text{mmoles للحامض غير المتفاعل} = 2.0$$

$$pH = pK_a - \log \text{الحامض} + \log \text{الملح mmoles}$$

$$= 4.76 - \log 2.0 + \log 0.5 = 4.76 - 0.30 + (-0.30) = 4.16$$

- بعد إضافة 12.5 مللتر NaOH:

في هذه الحالة يتم معادلة نصف الحامض و أن تركيز الحامض يصبح مساوياً إلى تركيز الملح لذلك فإن:

$$pH = pK_a$$

$$pH = 4.76$$

▪ بعد إضافة 20 مللتر NaOH:

mmoles = 2.5 للحامض في البداية

mmoles = 2.0 للملح المتكون

mmoles = 0.5 للحامض غير المتفاعل

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log 0.5 + \log 2.0$$

$$4.76 + 0.3 + 0.3 = 5.36$$

▪ بعد إضافة 24 مللتر NaOH:

mmoles = 2.4 للملح المتكون

mmoles = 0.1 للحامض غير المتفاعل

$$\text{pH} = 4.76 - (-1.0) + 0.38 = 6.14$$

▪ بعد إضافة 24.9 مللتر NaOH (قطرتين قبل نقطة التكافؤ):

mmoles = 2.49 للملح المتكون

mmoles = 0.01 للحامض غير المتفاعل

$$\text{pH} = 4.76 - (-2.0) + 0.4 = 7.16$$

▪ بعد إضافة 25 مللتر NaOH (نقطة التكافؤ):

يحتوي المحلول في هذه الحالة خلاص الصوديوم فقط لذلك يمكن حساب pH

المحلول بالشكل التالي:

$$M_s = 25 \times 0.1 / (25+25) = 0.05 \text{ M} = 10^{-1.3}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_w + \text{pK}_a + \log M_s) \quad \text{و نعلم أن:}$$

$$\text{pH} = 1/2 (14 + 4.76 - 1.3) = 17.46 / 2 = 8.73$$

▪ بعد إضافة 25.1 مللتر NaOH (قطرتين بعد نقطة التكافؤ):

يحتوي المحلول في هذه الحالة خلاص الصوديوم و فائض من هيدروكسيد

الصوديوم بما أن الملح المتكون ليس له تأثير على pH المحلول الذي يحتوي على

وفر من القاعدة يمكن إجراء حسابات مماثلة لمعايرة حامض مع قاعدة قوية:

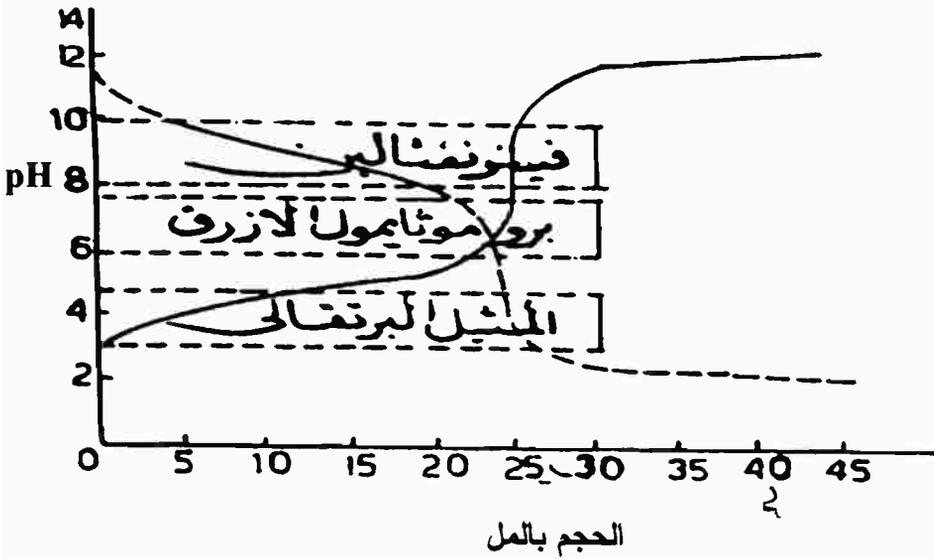
$$\text{mmoles للقاعدة الفائضة} = 2.510 - 2.500 = 0.010$$

$$\text{حجم المحلول} = 25 + 25.1 = 50.10 \text{ ml}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.01 / 50.1 = 0.0001996 = 10^{-3.7}$$

$$\text{pOH} = 3 \quad \& \quad \text{pH} = 10.3$$

إن قيم pH المحلول بعد إضافات أخرى من القاعدة هي مشابهة لتلك المحسوبة في حالة المعايرة حامض قوي مع قاعدة قوية، و يمكن توضيح منحنى معايرة هذا النوع من المعايرة في الشكل التالي:



### ٣- منحنى معايرة قاعدة ضعيفة مع حامض قوي:

على سبيل المثال تم معايرة 25 مللتر  $\text{NH}_4\text{OH}$  ذي تركيز  $0.1 \text{ M}$  مع  $\text{HCl}$  ذي تركيز  $0.1 \text{ M}$  بافتراض أنه يمكن إضافة الحجم مع بعضها و عدم التخفيف بالماء، علماً أن  $\text{pK}_b$  لـ  $\text{NaOH}$  يساوي 4.4.

▪ قبل إضافة  $\text{HCl}$ :

إن المحلول في هذه الحالة هو محلول القاعدة الضعيفة لذلك فإن:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b M_b}$$

$$pOH = 1/2 (pK_b - \log M_b)$$

$$M_b = 10^{-1}$$

$$pOH = 1/2 (4.74 + 1.0) = 5.74 / 2 = 2.87$$

$$pH = 11.13$$

▪ بعد إضافة 5 مللتر HCl:

إن المحلول في هذه الحالة يحتوي على  $NH_4OH$  غير المتفاعلة و  $NH_4Cl$  المتكونة نتيجة تفاعل الحامض مع القاعدة و يمكن حساب pH المحلول بالشكل التالي:

$$\text{mmoles للقاعدة في البداية} = (25 \times 0.1) = 2.5$$

$$\text{mmoles للملح المتكون (الحامض المضاف)} = 5 \times 0.1 = 0.5$$

$$\text{mmoles للقاعدة غير المتفاعلة} = 2.0$$

$$pOH = pK_b - \log \text{ القاعدة} + \log \text{ الملاح}$$

$$pOH = 4.74 - \log 2.0 - \log 0.5$$

$$= 4.74 - 0.3 + (-0.3) = 4.74 - 0.6 = 4.14$$

$$pH = 14 - 4.14 = 9.86$$

يمكن حساب قيم pH المحلول في حالة إضافات الحامض قبل الوصول إلى نقط التكافؤ بنفس الطريقة المذكورة في أعلاه.

▪ بعد إضافة 25 مللتر HCl (نقطة التكافؤ):

يحتوي المحلول عند نقطة التكافؤ ملح كلوريد الأمونيوم من دون وجود أي

فائض من الحامض أو القاعدة، و يمكن حساب pH المحلول على النحو التالي:

$$M_s = 25 \times 0.1 / (25 + 25) = 0.05 \text{ M} = 10^{-1.3}$$

$$pH = 1/2 (pK_w - pK_b - \log M_s)$$

$$pH = 1/2 (14 - 4.74 - (-1.3)) = 10.56 / 2 = 5.28$$

▪ بعد إضافة 30 مللتر HCl (بعد نقطة التكافؤ):

يحتوي المحلول في هذه الحالة على الملح و فائض من الحامض القوي، إن ملح الحامض القوي ليس له تأثير على pH محاليل ذلك الحامض، و يمكن حساب pH من معرفة مليمولات الحامض القوي و حجم المحلول على النحو التالي:

$$\text{mmoles} = (30 \times 0.1) = 3.0 \text{ للمحلول القوي المضاف}$$

$$\text{mmoles} = 2.5 \text{ للحامض المتفاعل (للقاعدة في البداية)}$$

$$\text{mmoles} = 0.5 \text{ للحامض القوي غير المتفاعل (فائض)}$$

$$\text{حجم المحلول} = (25+30) = 55 \text{ ml}$$

$$\text{pH} = 2.04$$

### امكانية إجراء المعايرات Feasibility of titrations:

حتى تكون المعايرة إجرائيا و عمليا في المعمل يجب أن يحدث انكسار حاد بقيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ كما يجب أن يتوافر دليل ملائم. يعتمد انكسار (التغير الحاد في قيمة pH) المحلول على ثابت تأين الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة كما يعتمد أيضا على تركيز محلول المعايرة. لمعظم معايرات الحامض و القاعدة يجب أن يحدث انكسار حاد بين 1 و 2 من وحدات الـ pH بنسبة تقع بين 0.2 و 0.4% (عادة من قطرتين إلى أربع قطرات) من حجم محلول المعايرة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ.

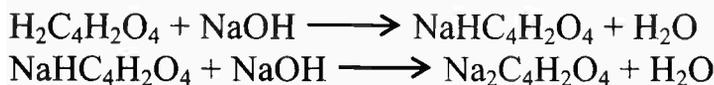
للمعايرات التي تستخدم حامضا قويا أو قاعدة قوية بتركيز 0.1 N كمحلول معايرة فإن هذا الإنكسار سيحدث إذا بلغت قيمة ثابت التأين أكبر من  $10^{-8}$ . لتراكيز أخرى من محلول المعايرة فإن حاصل ضرب تركيز محلول المعايرة و ثابت التأين ( $K_a \times M$ ) يجب أن يكون أكبر من  $10^{-9}$  كما هو واضح في الشكل التالي:

إن هذه هي مجرد قاعدة عامة إن إمكانية إجراء المعايرة بشكل عملي يعتمد

على الذوبانية و على توافر الدليل الملائم في منطقة pH نقطة التكافؤ و أيضا نادرا ما يستخدم محلول معايرة أقل من 0.001 N بالرغم من أن استخدام محاليل أكثر تخفيفا من هذا يعد مرضيا من الناحية النظرية.

### معايرة الأحماض متعددة البروتون و مخاليط الأحماض:

بما أن الأحماض متعددة البروتون تتعادل بالتفاعل المتعاقب مع أيونات الهيدروجين فمن الممكن ملاحظة نقطتي تكافؤ أو أكثر من نقطتي تكافؤ في حالة معايرة الأحماض متعددة البروتون. على سبيل المثال عند معايرة حامض المالك (H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) يمكن نظرياً حدوث نقطتي تكافؤ اعتمادا على المعادلتين التاليتين:



لكي نستطيع استعمال نقطتي التكافؤ هاتين في معايرة فعلية يجب أن يحدث انكسار حاد في قيم pH عند نقطة التكافؤ. للمعايرات التي تستعمل 0.1 N من قاعدة قوية كمحلول معايرة سيحدث انكسارات معقولة عندما يبلغ الفرق بقيم pK تقريبا 4 أو أكثر و عندما تبلغ قيمة pK و أقل من ذلك.

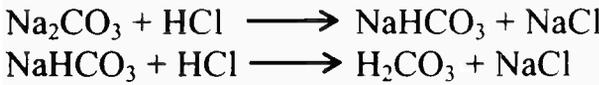
و في حالة حامض المالك ( pK<sub>1</sub> = 2, pK<sub>2</sub> = 6.26 ) يمكن استعمال نقطتي التكافؤ. أما في حالة حامض الكاربونيك ( pK<sub>1</sub> = 6.37, pK<sub>2</sub> = 10.25 ) يمكن استعمال إحدى نقطتي التكافؤ التي تعطي انكسارا حادا بقيمة pH و أنها نادرا ما تستعمل بسبب قلة ذوبانية حامض الكاربونيك في الماء.

و يمكن استعمال نقطتي تكافؤ فقط بالنسبة إلى حامض الفسفوريك  
(pK<sub>1</sub>=2.12, pK<sub>2</sub> = 7.2, pK<sub>3</sub> = 12.32 ) .

و بالمثل يمكن ملاحظة نقطة نهاية واحدة في حالة حامض التريتيك  
(pK<sub>1</sub>=3.02, pK<sub>2</sub> = 4.45 ) .

يمكن إتباع المبادئ نفسها في حالة معايرة مخاليط الأحماض، و عموماً يمكن ملاحظة نقطتي تكافؤ لمخاليط حامض قوي و حامض ضعيف بينما يمكن ملاحظة نقطة تكافؤ واحدة لمخاليط لحامضين قويين أو لحامضين ضعيفين، فعليه يمكن تعيين كل من حامض الخليك و حامض الهيدروكلوريك في خليطهما و لكن لا يمكن تعيين كل من حامض الخليك و حامض البروبيونيك في خليطهما.

و في العديد من الحالات يمكن ملاحظة نقطة تكافؤ واحدة لأملاح الأحماض ثنائية البروتون الضعيفة يمكنها المعايرة مع حامض قوي لتعطي نقطتي تكافؤ تستخدمان في معايرات فعلية. و عليه يمكن معايرة  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  مع  $\text{HCl}$  اعتماداً على المعادلتين التاليتين:



### معايرة مخاليط القواعد:

لمعايرة عينات تحتوي على كربونات الصوديوم فقط و عينات أخرى تحتوي على كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم أو مع البيكربونات وجد أنه عند إضافة الحامض سيتم تعادل أي قاعدة قوية موجودة في المحلول أولاً، و بعد ذلك تتحول كربونات الصوديوم إلى بيكربونات الصوديوم.

و أن هذين التفاعلين يكملان عند الوصول إلى نقطة النهاية الأولى و أن إضافة الحامض بعدئذ سيحول بيكربونات الصوديوم إلى حامض الكربونيك، أي أن حجم الحامض اللازم لمخاليط الهيدروكسيد و الكربونات للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فتالين سيكون أكبر من الحجم اللازم من الفينول مثالين إلى نقطة نهاية المثيل البرتقالي.

أما بالنسبة إلى مخاليط كربونات الصوديوم و بيكربونات الصوديوم فإن الحجم اللازم للانتقال من نقطة نهاية الفينول فتالين إلى نقطة نهاية المثيل البرتقالي سوف تفوق ذلك لتحقيق نقطة نهاية الفينول فتالين.

و بالنسبة إلى العينات التي تحتوي على كاربونات الصوديوم فقط فإن الحجمين اللازمين من الحامض سوف يتساويان. و بطريقة أخرى يمكن القول أن هذه الفروقات ناتجة من أنه إذا كان حجم الحامض اللازم هو أكثر من نصف الحجم الإجمالي هو المستخدم للوصول إلى نقطة النهاية الأولى فإن العينة تحتوي على هيدروكسيد الصوديوم و كاربونات الصوديوم.

أما إذا كان المستخدم هو نصف الحجم الإجمالي في المعايرة الأولى فإن العينة تحتوي على كاربونات الصوديوم فقط. أما إذا كان المستهلك هو أقل من نصف الحجم الكلي للوصول إلى نقطة النهاية الأولى فإن العينة تحتوي على بيكاربونات الصوديوم و كاربونات الصوديوم.

### مثال (٢):

تم إذابة عينة تزن 1 جرام من كاربونات الصوديوم و خففت إلى 100 مللتر. تم معايرة 25 مللتر من المحلول و احتاج ذلك إلى إضافة 24.76 مللتر من حامض الهيدروكلوريك ذي تركيز  $0.2015 \text{ N}$  للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فثالين. و تم معايرة 25 مللتر أخرى من المحلول و احتاج إلى إضافة 43.34 مللتر من الحامض نفسه للوصول إلى نقطة نهاية المثل البرتقالي.

أ- ما هي المكونات الموجودة في العينة.

ب- احسب النسبة المئوية لكل مكون من المكونات.

### الحل

أ- بما أن الحجم الكلي اللازم هو 43.34 مللتر و أن الحجم الذي يوصل إلى نقطة النهاية الأولى هو 24.76 مللتر أو هو أكثر من نصف الحجم الكلي فإن العينة تحتوي على هيدروكسيد الصوديوم و كاربونات الصوديوم.

ب- أولاً احسب حجم الحامض اللازم لتحويل كاربونات الصوديوم إلى حامض الكاربونيك و أن هذا سيكون ضعف حجم الحامض اللازم للانتقال من نهاية

الفينول فتالين إلى نقطة نهاية المثل البرتقالي.

$$\begin{aligned} \text{الحجم اللازم} &= 2 (43.34 - 24.76) = 2 \times 18.85 \\ &= 37.16 \text{ ml} \end{aligned}$$

ثم احسب حجم الحامض اللازم لتعادل الهيدروكسيد و هذا هو الفرق بين الحجم الكلي اللازم و الحجم الضروري لكاربونات الصوديوم.

$$\text{الحجم اللازم} = 43.34 - 37.16 = 6.18 \text{ ml}$$

و يمكن حساب هذه القيمة أيضا بطرح نصف الحجم اللازم لكاربونات الصوديوم من الحجم اللازم في المعايرة للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فتالين.

ثم احسب النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم ( $M_w = 40$ ).

$$\begin{aligned} \text{NaOH} &= \text{ml} \times N \times \text{meqWt} \times 100 / (\text{Wt العينة}) \\ &= \frac{6.18 \times 0.1015 \times 0.0400 \times 100}{1.000 \times 25.00 / 100} = 10.04 \end{aligned}$$

و أخيرا احسب النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم ( $M_w = 106$ )

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \frac{\text{ml} \times N \times \text{meqWt} \times 100}{\text{للعيينة Wt}} \\ &= \frac{3.16 \times 0.1015 \times 0.05300 \times 100}{1.000 \times 25.00 / 100} = 79.96 \end{aligned}$$

و يمكن حساب النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم أيضا من الحجم اللازم

للانتقال من أول نقطة نهاية إلى ثاني نقطة نهاية و على النحو لتالي:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{18.58 \times 0.1015 \times 0.1060 \times 100}{1.000 \times 25.00 / 100} = 79.96$$

كما يمكن ملاحظة أن حجم الحامض في الطريقة الثانية لحساب كاربونات

الصوديوم هو نصف الحجم المشار إليه في الحساب الأول و أن الوزن المكافئ هو

ضعف القيمة المستخدمة في الحساب الأول.

### مثال (٣):

يحتوي مجهول قاعدي على مادة خاملة إضافة إلى أنه يحتوي على أي من: كاربونات الصوديوم، بيكاربونات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم.

تم إذابة عينة تزن 1.023 جرام و أضيف إليها فينول فتالين ثم عويرت العينة مع 0.1008 N HCl حتى إزالة اللون.

أضيف بعدئذ المثلث البرتقالي ثم عويرت العينة مع الحامض نفسه حتى الوصول إلى نقطة نهاية المثلث البرتقالي. لقد احتاجت المعايرة الأولى إلى 30.69 مللتر و احتاجت معايرة الثانية إلى إضافة 40.92 مللتر. أ- ما هي مكونات العينة.

ب- احسب النسبة المئوية لكل مكون من مكونات العينة.

### الحل

أ- بما أن حجم الحامض اللازم للانتقال من نقطة نهاية الفينول فتالين إلى نقطة نهاية المثلث البرتقالي هو أكبر من ذلك الحجم اللازم لتحقيق نقطة نهاية الفينول فتالين فإن العينة تحتوي على كاربونات الصوديوم و بيكاربونات الصوديوم.

ب-أولا احسب النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم من القيم الخاصة بنقطة نهاية الفينول فتالين. إذ يشير ذلك إلى تحويل كاربونات الصوديوم (MW = 160) إلى بيكاربونات الصوديوم (MW = 84.01) و أن الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم يساوي الوزن الجزيئي.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{ml} \times \text{N} \times \text{meqWt} \times 100 / (\text{Wt للعينة})$$
$$= 30.69 \times 0.1008 \times 0.1060 \times 100 / 1.023 = 32.05$$

ثم احسب حجم الحامض اللازم ليتفاعل مع بيكاربونات الصوديوم و ذلك بطرح الحجم اللازم للوصول إلى نقطة الفينول فتالين من الحجم اللازم للمعايرة الثانية:

$$\text{ml for NaHCO}_3 = 40.92 - 30.69 = 10.23$$

يمكن حساب هذه القيمة بطرح ضعف الحجم اللازم للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فتالين من الحجم الكلي اللازم لمعايرة كليهما:

$$\text{NaCO}_3 = 10.23 \times 0.1008 \times 0.08401 \times 100 / (1.023) = 8.47\%$$

**مثال (٤):**

عينة تزن 2 جرام من المعروف أنها تحتوي على مادة خاملة إضافة إلى أنها تحتوي على كل من كربونات الصوديوم و بيكاربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم.

تم إذابة و معايرة العينة (تحت ظروف باردة) مع 0.500 N HCl. وصلت نقطة النهاية بعد إضافة 24 مللتر حامض في حالة استخدام دليل الفينول فتالين. بعدئذ أضيف المثليل البرتقالي إذ بلغ الحجم الكلي للحامض اللازم للوصول إلى نقطة النهاية 48 مللتر.

أ- ما هي مكونات العينة.

ب- احسب النسبة المئوية لكل مكون من مكونات العينة.

### الحل

أ- إن حجم الحامض اللازم للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فتالين هو 24 مللتر يساوي تماما نصف الحجم الكلي (48 مللتر) اللازم لإكمال المعايرة. لذلك فإن كربونات الصوديوم هو المكون القاعدي الوحيد للعينة.

ب- يمكن حساب النسبة المئوية لكربونات الصوديوم ( $MW = 160$ ) نتيجة لأي من المعيارتين باستعمال نقطة نهاية الفينول فتالين :

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = 24.00 \times 0.500 \times 0.1060 \times 100 / 2.000 = 63.60\%$$

باستعمال نقطة نهاية المثليل البرتقالي أو المعايرة الكلية:

$$\text{Na}_2\text{C}_3 = 48.00 \times 0.500 \times 0.05300 \times 100 / 2.000 = 63.60 \%$$

**معايرات الحامض و القاعدة في التحليل العضوي:**

يمكن توضيح التفاعلات التي تطبق في تعيين بعض المجاميع العضوية

العاملة المهمة و التي تشمل معايرات الحامض و القاعدة.

أحماض و قواعد: إن منحنيات المعايرة مشابهة إلى منحنيات معايرة الأحماض و القواعد اللاعضوية و إن العديد من الأحماض التي تسلك سلوكا ضعيفا جدا عند المعايرة في وسط مائي يمكن إجراء معايرتها في مذيبات لامائية.

استرات: تتحول عادة هذه المركبات إلى أملاح قاعدية بالتسخين مع قاعدة هيدروكسيدية على سبيل المثال:

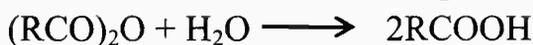


يسمى هذا التفاعل الصوبنة (saponification). أي أن معظم هذه الاسترات تذوب قليلا بالماء، لذلك لغرض التحليل الكمي يتم صوبنة الاسترات بالتسخين ووجود وفرة من قاعدة كحولية قياسية و يعاير الفائض من القاعدة ارجاعيا باستعمال دليل الفينول فتالين أو دليل الثايمول الأزرق و يتم إجراء تحليل المحلول الصوري.

و يعتمد تحليل خليط من استرين على الفرق في سرعة صوبنة كل منهما. على سبيل المثال إن ثابت سرعة صوبنة خلات الايثيل أكبر من خلات أبو بروبيل، إذا يمكن إيجاد حاصل جمع الاسترين من كمية القاعدة المستهلكة في صوبنة كليهما، يمكن إيجاد كميات الاسترات من التحليل الحركي لسرعة صوبنة الاستر.

### أحماض لامائية:

بشكل عام تتفاعل هذه المركبات ببطء مع الماء منتجة أحماض:



و يتم تعجيل التفاعل بواسطة قاعدة.

و وجد أن وفرا من هيدروكسيد الباريوم القياسي أو هيدروكسيد الصوديوم خالياً من الكربونات يضاف إلى كمية موزونة من المادة الموجودة داخل دورق زجاجي يتصل به مكثف متصل بأنبوبة للتخلص من ثاني أكسيد الكربون. يتم

تسخين السائل (reflux) حتى يتم التحلل المائي (hydrolysis) للحامض اللامائي و أن الفائض من القاعدة يعاير مع حامض الهيدروكلوريك القياسي بوجود دليل الفينول فتالين أو دليل الثيمول الأزرق.

### مركبات الكربونيل:

إن تفاعل تكوين الأوكسيم (Oximation)، يتضمن تفاعل هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد مع مجموعة الكربونيل و يكون هو الأساس لمعظم الطرائق المستعملة لتعيين مركبات الكربونيل:



يتم معايرة حامض الهيدروكلوريك المتحرر مع قاعدة قياسية عند pH ملائمة (pH ~ 4).

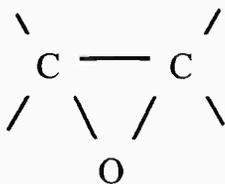
التفاعل مع كبريتيت الصوديوم. يتفاعل المركب الكربونيلي مع وفر من كبريتيت الصوديوم ينتج عن ذلك تحرر قاعدة:



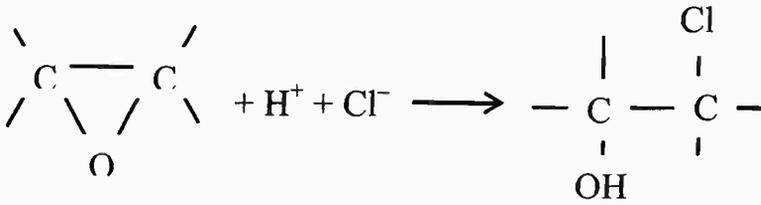
يتم معايرة القاعدة المتكونة (بعد إكمال التفاعل) مع حامض قياسي و بما أن لكبريتيت الصوديوم تفاعلاً قاعدياً تجاه الفينول فتالين لذا يستخدم دليل الثيمول فتالين.

### مجموعة ألفا ايبوكسي:

إن ألفا ايبوكسيدات هي ايثرات حلقيه يكون الأوكسجين فيها حلقة ثلاثية تحتوي على ذرتي كربون متجاورتين كما يلي:



و تتفاعل هذه الايبوكسيدات مع حامض الهيدروكلوريك مكونة كلوروهيدرن.



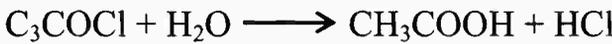
إن الفرق بين كمية الحامض المضافة و الكمية المستهلكة يتم تعيينها بالمعايرة مع قاعدة قياسية تعد مقياسا للايبوكسيد.

### مجاميع الهيدروكسيل:

تتفاعل المركبات التي تحتوي على مجاميع الهيدروكسيل مع وفرة من كلوريد الاستيل ليكون استر الخلات و حامض الهيدروكلوريك.



و يتم إجراء التحلل المائي لكلوريد الاستل مكونا حامضين متكافئين:



و في التحليل الكمي الفعلي يتم إذابة كمية مقاسة بدقة من كلوريد الاستيل في الطولوين الجاف بحيث يوضع في ورق زجاجي مغلق و يضاف إليه وفر من البردين الذي يعجل التفاعل يتبعه إضافة العينة (خالية من الماء).

و يضاف الماء بعد إكمال التفاعل عند 60 م ° لتفكك الوفرة من الكاشف و يتم معايرة الحامض مع قاعدة قياسية بوجود دليل الفينول فتالين. إن المحلول الصوري الذي يتم معاملته بنفس الطريقة يكون حامضين متكافئين. إذ أن مولا

واحدا من الكحول يحزر مكافئا واحدا من حامض.

و يمكن حساب المحتوى الهيدروكسيلي من الفرق في كميات القاعدة المستخدمة في المحلول الصوري و خطوات العمل. كما يمكن أيضا استعمال كمية الحامض المتكونة نتيجة عملية الاستلة مع حامض الخليك اللامائي للتحليل الكمي للمركب الهيدروكسيلي.

### معايير الحامض و القاعدة في الوسط اللامائي:

### Acid-base titration in nonaqueous medium

#### المذيبات اللامائية:

يمكن تصنيف المذيبات اللامائية إلى:

(أ) مذيبات أمفيبروتية (amphiprotic) و هي المذيبات التي تملك صفات حامضية و قاعدية محدودة. إذ يمكن تمييز:

(١) مذيبات هيدروكسيلية (الماء و الكحولات)، (٢) مذيبات برتوجينية (protogenic)، (٣) مذيبات بروتوفيلية (protophylic) (اثلين ثنائي أمين، ثنائي مثيل فورم أميدو الأمونيا).

(ب) مذيبات ابروتية (aprotic) التي تكون أضعف حامضية و أضعف قاعدية من الماء. و هي من المذيبات الخاملة إذا لا تتأين و بالتالي فهي ليست حامضية و لا قاعدية مثل البنزين و الكلوروفورم، و رابع كلوريد الكربون، و بعض المذيبات كالبردين والأسيتون و ثنائي اثيل ايثر لها صفات قاعدية ضعيفة و ليست صفات حامضية، يمكن استخدامها لإذابة المركبات العضوية.

إن معظم المذيبات المهمة المستخدمة في التحليل هي مذيبات أمفيبروتية التي يمكن أن تعمل كحامض أو قاعدة يعتمد ذلك على المذاب و أنها تتأين ذاتيا. على سبيل المثال للمذيبات الهيدروكسيلية سلوك حامضي و قاعدي مقارنة بالماء و لها ثابت عزل كهربائي  $D_c$  لأقر كثيرا من الماء ( $D_c$  للماء = 78.5 و  $D_c$  للميثانول = 32.6). على سبيل المثال إن ثابت العزل الكهربائي للمذيب HS له

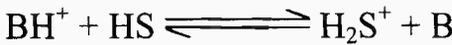
تأثير كبير في تفكك الأحماض و القواعد غير المشحونة:



التي فيها يعتبر  $H_2S^+$  هو بروتون ذائب و  $S^-$  هو مذيب ناقص بروتون. و أن التجاذب الاكتروستاتيكي بين الأيونات يقل كثيرا بانخفاض قيمة ثابت العزل الكهربائي. و علي تقل قيمة  $K_{HA}$  و قيمة  $K_B$  بانخفاض قيمة ثابت التفكك.

و من المذيبات المعروفة و المستخدمة في معايرة القواعد الضعيفة هو حامض الخليك المركز. إن جميع القواعد التي لها  $K_B$  في الماء أكبر من  $10^{-9}$  تصبح قواعد قوية في حامض الخليك (تأثير تقوية بواسطة السلوك الحامضي للمذيب) و تحدث انكسارا في الـ pH عند نقطة النهاية يشابه الانكسار التي تحدثه المعايير مع حامض البيركلوريك.

و وجد أن القاعدة المعايرة موجودة عل هيئة  $BH^+ClO_4^-$  عند نقطة النهاية التي تكون بحالة متفككة جزئيا إلى أيوناتها. إذ كلما يتجه التفاعل :



نحو اليمين كلما تكون نقطة النهاية أقل حدة. إن حامض الخليك أقل قاعدية من الماء و إن التفاعلات أعلاه في حامض الخليك يتجه نحو اليمين أقل بكثير مما يتجه نحو اليمين عندما يكون التفاعل في الماء.

و عليه فإن القواعد التي تكون ضعيفة جدا عند معايرتها في الوسط المائي يمكن و بنجاح معايرتها في وسط حامض الخليك. بالمثل فإن الأحماض الضعيفة جدا عند معايرتها في مذيبات التي تكون أضعف حامضية من الماء. في هذا المذيب

يتجه التفاعل:



نحو اليمين بأقل بكثير مما يتجه نحو اليمين عندما يكون المذيب هو الماء.

### المعايير:

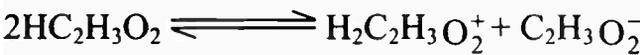
من المعروف أن الماء هو مذيب غير ملائم لمعايرة العديد من الأحماض و القواعد العضوية لأن عددا كبيرا من المركبات العضوية لا تنوب في الماء و لكنها تنوب عادة في أحماض أو قواعد ضعيفة جدا التي تبلغ ثوابت تأينها أقل من  $10^{-8}$ . و أن المركبات ذات ثوابت تأين منخفضة جدا لا تحدث انكسارا و افياء عندما تعاير في محلول مائي.

من المعروف منذ زمن بعيد أن المركبات القاعدية كالأمينات في حامض الخليك المركز تكون أكثر شدة عما تكون عليه في الماء و ذلك لأن قاعدية حامض الخليك أقل من الماء. و بالمثل فإن الأحماض المائية القوية كحامض الهيدروكلوريك هي أحماض ضعيفة عندما تكون موجودة في حامض الخليك، بينما تتأين بعض الأحماض مثل حامض البيركلوريك بشكل كامل عندما تكون موجودة في حامض الخليك و الماء.

إن الحامض الأقوى في الماء هو البروتون الذائب الذي يسمى أيون الهيدرونيوم الذي يتكون بعد تأين الماء:

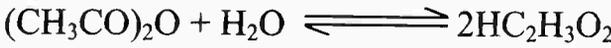


كما أن الحامض الأقوى في حامض الخليك هو البروتون الذائب المتكون بعد تأين حامض الخليك:

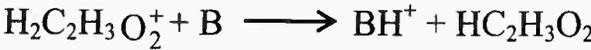


بما أن حامض البيركلوريك يتأين كاملا في حامض الخليك فإن محلول

حامض البيركلوريك في حامض الخليك يختار عادة كمحلول معايرة للقواعد. و أن الماء يتداخل و بما أن حامض البيركلوريك المركز يحتوي تقريبا %30 من الماء فإن حامض الخليك اللامائي يضاف لهذه المحاليل لإزالة الماء بتحويله إلى حامض الخليك.



يمكن توضيح المعادلة العامة لمعايرة القاعدة في حمض الخليك على النحو التالي:



تستخدم عادة المعايرة اللامائية في حامض الخليك للأمينات الأليفاتية و الأروماتية كالأنلين، أكردين، بيوتيل أمين، ثلاثي بنزيل أمين و نيكوتين أميد إضافة إلى الأملاح مثل نترات الثيامين، بيفنالات البوتاسيوم، خلات الصوديوم، بروميد الصوديوم، كبريتات الصوديوم و تنكستات الصوديوم التي يمكن معايرتها بوجود حامض الخليك باستخدام حامض البيركلوريك كمحلول معايرة.

و يستعمل عادة بيفنالات البوتاسيوم كقاعدة قياسية أولية في المعايرات اللامائية إذ يمكن الحصول على هذه القاعدة بسهولة بحالة نقية، كما يعتبر هذا المركب أيضا من المواد القياسية الأولية شائعة الاستخدام في المحاليل المائية. من المذيبات العضوية الأخرى التي يمكن استعمالها في معايرة القواعد يمكن إعطاء الأمثلة التالية: دايوكسان، أسيتونتريك، نتر و بنزين، كلوروفورم، رابع كلوريد الكربون، أثير بترولي و نتروميثان.

و يمكن أيضا معايرة الأحماض العضوية الضعيفة في الأوساط اللامائية، ولكن هذه المعايرات غير شائعة كما في حالة معايرات القواعد الضعيفة و إن محاليل المعايرة المعروفة هي ميثوكسيد الصوديوم في ميثانول أو إيثوكسيد الصوديوم في إيثانول بالرغم من إمكانية استعمال خليط من البنزين و الميثانول بنسبة 1:6 كمذيب في بعض الحالات.

و يمكن استعمال محاليل معايرة أخرى مثل هيدروكسيدات الصوديوم و البوتاسيوم الكحولية. و يمكن معايرة الفينولات و أحماض أخرى ضعيفة جدا (في اثلين ثنائي أمين الجاف) مع أمينو ايثوكسيد (في اثلين ثنائي أمين - ايثانول أمين) كمحلول معايرة.

و يمكن إنجاز معظم المعايرات في الوسط اللامائي بواسطة مقياس الجهد الكهربائي باستعمال قطب الفضة - كمورد للفضة و القطب الزجاجي. و يمكن استعمال قطب الكالوميل المشع كقطب مرجع و لكن يتطلب ذلك استعمال جير ملحي. و يعد مقياس الدالة الهيدروجينية (pH meter) هو الأداة المعتادة لقياس الجهد أو فرق الجهد خلال المعايرة.

و من الأدلة المشهورة التي يمكن أن تستعمل لمعظم المعايرات في حامض الخليك هي البلورة الإسفنجية و المثلي البنفسجي، و لكن أيضا يمكن استعمال دليل 1- نفتول بنزن. يتم عادة إذابة الدليل في مذيب خامل مثل كلوروبنزين، كلوروفورم، نتروبنزين أو سينوبنزين، و إن التغيير باللون بالنسبة إلى دليل البلورة الإسفنجية و دليل المثيل البنفسجي هو من البنفسجي إلى الأزرق إلى الأخضر و يعد اللون الأزرق هو الذي يميز نقطة النهاية.

## تطبيقات المعايرات اللامائية:

### المعايرات في حامض الخليك:

هناك عدة قواعد تكون ضعيفة جدا في حالة المعايرة في الوسط المائي لكن يمكن تعيينها في وسط حامض الخليك الثلجي. يكون في العيارية محلول حامض البركلوريك القياسي، و هو أقوى من حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك في هذا المذيب. تسلك خلاص الصوديوم في حامض الخليك الثلجي سلوكا قاعديا كما تسلك هيدروكسيد الصوديوم في الوسط المائي.

و يمكن استعمال محاليل قياسية من خلات الصوديوم في المعايرات الارجاعية عند الحاجة. يمكن استعمال دليلين في هذه المعايرة و هما البلورة الإسفنجية (crystal violet) و المثيل البنفسجي، بحيث يتغير لون المثيل البنفسجي من البنفسجي إلى الأخضر إلى الأصفر بارتفاع حامضية الحلول، فإن اختفاء اللون البنفسجي يكشف نقطة النهاية.

كما تعد فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية من أكثر المحاليل القياسية الأولية استعمالا في معايرة محلول حامض البيركلوريك في حامض الخليك، إذ أنها تسلك سلوك قاعدة قوية في حامض الخليك الثلجي و يمكن استعمالها لمعايرة المحلول الحامضي.

و يمكن استعمال حامض الخليك الجاف (anhydrous acetic acid) في تعيين أملاح عضوية و لا عضوية عديدة التي لا يمكن معايرتها في المحلول المائي وعلى سبيل المثال يمكن تعيين جميع أملاح الصوديوم للأنيونات اللاعضوية مثل الكلوريد والبروميديد و اليوديد و النترات و الكلورات و الكبريتات بمعايرتها في حامض الخليك أو في ثنائي أوكسين الجاف (anhydrous dioxane).

يمكن تعيين أملاح الأمونيوم و أملاح الفلزات القلوية لمعظم الأحماض الكربوكسيلية في هذا الوسط مثل بنزوات الأمونيوم و سلسيلات الصوديوم و خلات الصوديوم و ترترات البوتاسيوم و سترات الصوديوم.

### المعايرة في مذيبات قاعدية:

يتوافر عدد من المذيبات القاعدية التي يمكن استعمالها في تعيين الأحماض التي تسلك سلوك أحماض ضعيفة جدا عندما يجري معايرتها في الوسط المائي. من هذه المذيبات اثلين ثنائي أمين، وبردين، و ثنائي مثيل فورم أميد، و أسيتون، مثيل ايسو بيوتين، كيتون، أسيتونترين، و خليط ١:١ اثلين جليكول + ايسوبروبانول و تستعمل عادة مواد مذابة شديدة القاعدة مع هذه المذيبات، و لقد أثبت بأن محلول

مؤكسيد الصوديوم في خليط بنزين-كحول مثيلي مفيد لمعايرة الأحماض الضعيفة المذابة في العديد من هذه المذيبات باستعمال أمينوايثوكسيد الصوديوم في اثنين ثنائي أمين.

و يمكن تعيين عدد من الفينولات و الأحماض الكربوكسيلية. بتحضير محلول هيدروكسيد رباعي بيوتيل الأمونيوم و  $(C_4H_9)_4NOH$  القاعدة القوية في بنزين - كحول مثيلي أو كحول ايسو بروبيلي أو كحول ايثيلي نحصل على محلول قاعدة قياسي المناسب للمعايرات اللامائية و إن عددا من أملاح القواعد الضعيفة و منها أملاح الأمونيوم و أملاح الأمينات الأليفاتية أو الأروماتية تعطي نقطة نهاية مقبولة في حالة معايرتها في اثنين ثنائي أمين أو ثنائي مثيل فورم أميد. كما يمكن معايرة الاينولات و الاميدات في هذه المذيبات القاعدية.

### المعايرات في مذيبات متعادلة:

قلما تستعمل المذيبات المتعادلة غير البروتونية لوحدها بسبب الذوبانية المنخفضة للكواشف و العينات فيها و غالبا ما تستعمل ممزوجة بمذيبات أخرى متعادلة. على سبيل المثال مخاليط ١:١ من اثنين جليكول أو بروبيلين جليكول مع هيدروكربون أو هيدروكربون مكلور (chlorinated hydrocarbon) تعد مذيبات ممتازة للأملاح القولية للأحماض العضوية، تستعمل محاليل حامض البيركلوريك القياسية في نفس المذيبات لمعايرة هذه الاملاح كما تعد معايرات الأحماض الضعيفة في الكحول المثيلي و الكحول الايثيلي شائعة أيضا في الاستعمال.

## أدلة التعادل

من المعروف أن التعادل لا يصحبه تغييرات مرئية كتغيير في لون المحلول، لذلك يجب إضافة دليل ملام إلى المحلول المطلوب معايرته لتعيين نقطة التكافؤ. إن هذه الدلائل هي مواد يتغير لونها عند مدى pH محددة بعد إضافة حامض أو قاعدة. إن معظم أدلة التعادل هي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة لجزيئاتها أو أيوناتها ألوان مختلفة.

إن أحد شكلي الدليل ربما يكون غير ملون و الشكل الآخر ربما يكون ملونا. يسمى اللون الذي يظهر عند pH منخفضة اللون الحامضي كما يسمى اللون الذي يظهر عند pH مرتفعة اللون القاعدي. أما اللون الذي يظهر عند وجود شكلين ملونين فيسمى الوسيط أو لون التحول.

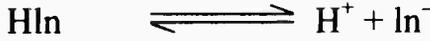
### نظرية الأدلة Theory of Indicators

لقد اهتم الكيميائيون بالدلائل في التحليل الحجمي منذ القديم و لكن ليس لديهم لمسات حول العمليات الكيميائية الفيزيائية التي تحدث في تغيير لون الدليل و ذلك لعدم وجود نظرية كيميائية عامة التي يمكن أن تكون أساس نظرية الدلائل وفي ذلك الوقت.

و لكن نظرية التفكك الالكتروليتي التي وضعها أرهينس عام 1887 اعتبرت أنها ملائمة من أجل هذا الغرض. بعد 7 سنوات أي في عام 1894 استطاع أوستوالد أن يضع نظرية سميت بالنظرية الأيونية لأستوالد ( Ostwald ionic theory ).

لقد وجد أن دلائل التعادل اعتمادا على هذه النظرية هي احماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية تختلف في لون الجزيئات غير المتأينة عن لون أيوناتها. على سبيل المثال يحتوي دليل عبد الشمس حامضا معينا. تتخذ جزيئة هذا الدليل غير المأينة اللون الأحمر بينما تتخذ أنيوناتها اللون الأزرق.

و يمكن التعبير عن تأين هذا الدليل بالشكل التالي:

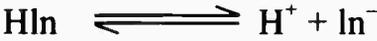


الشكل القاعدي (الأزرق)      الشكل الحامضي (الأحمر)

بإذابة صبغة عباد الشمس في الماء تتواجد جزيئات الدليل غير المتأينة سوية مع أيونات الدليل و يتخذ المحلول لونا وسطا بين الأحمر و الأزرق أي بنفسجيا. بإضافة قطرة من محلول حامضي مثل حامض الهيدروكلوريك تتفاعل أيونات الهيدروجين المضافة مع معظم أيونات الدليل  $\text{In}^-$  و بذلك يتكون جزيئات الدليل غير المتأينة و تزاح نقطة الاتزان نحو اليسار.

بينما عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول صبغة عباد الشمس تتحد أيونات هيدروكسيد القاعدة مع أيونات هيدروجين الدليل مكونة جزيئات الماء غير المتأينة، ثم يزاح اتزان تأين الدليل إلى اليمين مما يؤدي زيادة بكميات أيونات الدليل  $\text{In}^-$  و يتخذ المحلول لونا أزرق. بما أن شكلي دليل عباد الشمس (الشكل الجزيئي  $\text{HIn}$  و الشكل الأيوني  $\text{In}^-$ ) ملونان فيسمى هذا الدليل بالدليل ذي اللونين كما يوجد هناك دلائل ذات لون واحد.

و تتخذ هذه الدلائل شكلا لونيا واحدا بينما يكون الشكل الآخر من الدليل عديم اللون. على سبيل المثال يتخذ المحلول القاعدي لدليل الفينول فتالين لونا أحمر لهذا الدليل عديم اللون. بما أن هذا الدليل هو حامض ضعيف لذا فإن محاليله الحامضية تحتوي على الجزيئات غير المتأينة و محاليله القاعدية تحتوي على الأنيونات و يمكن التعبير عن تأين الفينول فتالين في ضوء نظرية أستوالد بالشكل التالي:



عديم اللون      أحمر

يمكن توضيح تأين الدلائل القاعدية بالشكل التالي:



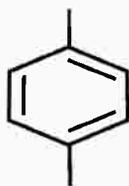
الشكل الحامضي      الشكل القاعدي

كما أن إضافة القاعدة إلى المحلول يؤدي إلى إزاحة هذا الاتزان نحو اليسار و يتخذ المحلول عندئذ لون جزيئات  $\text{InOH}$  غير المتأينة. بينما تزال أيونات  $\text{OH}^-$  في حالة إضافة حامض و يزاح الاتزان نحو اليمين و يتخذ المحلول عندئذ لون الكاتيونات  $\text{In}^-$ .

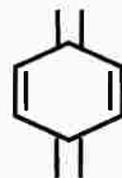
لقد أوضحت النظرية الأيونية هذه بشكل بسيط جدا التغيير بألوان الدلائل عند إضافة  $\text{OH}^-$  أو  $\text{H}^+$  إلى محاليل الدلائل، و لكنها كانت عاجزة عن تفسير لون الدليل إذا ما تغير تركيب جزيئات الدليل مما أدى إلى ظهور نظرية أخرى و هي نظرية كروموفور (Chromophore Theory).

و لقد جاء اسم النظرية من إمكانية أن نعزو لون المركبات العضوية لوجود مجموعات (جذور) أو مجموعات لروابط مزدوجة خاصة في جزيئاتها تسمى هذه المجموعات كروموفورات تتضمن:

مجموعة نيترو  $\text{O} = \text{N} = \text{O}$  التي يمكن أن تتحول إلى مجموعة  $\text{O} = \text{N} - \text{OH}$  و مجموعة أزو  $-\text{N} = \text{N}-$  التي يمكن أن تتحول في ظروف خاصة إلى مجموعة  $=\text{N} - \text{NH}$  و مجموعة الكاربونيل  $\text{C} = \text{O}$  رابطة مزدوجة قريبة لبعضها إضافة مجموعة كوينويد التي تتكون من نواة البنزين.



نواة بنزين



مجموعة كوينويد

هذه المجموعات هي المسؤولة عن تغييرات لون الأدلة و إن لون المركبات العضوية يتأثر بوجود نوع أو آخر من المجموعات التي تسمى أكسوكرومات و

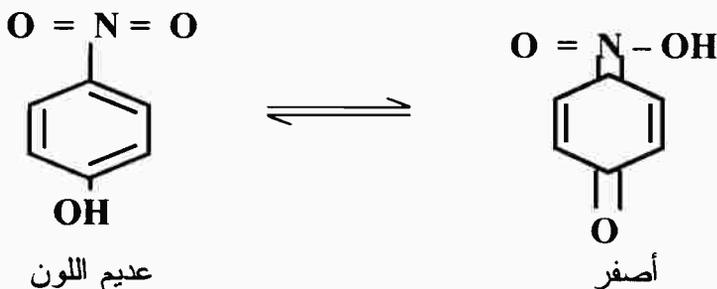
لتمييز هذه المجموعات من الكروموفورات يمكن القول بأن الألكوسكرومات لا يمكن لوحدها أن تمنح المركب لونا و لكن في حالة وجودها سوية مع الكروموفورات يغمق اللون المتكون نتيجة وجود الكروموفورات.

و من الألكوسكرومات المهمة: مجموعة الهيدروكسيل OH و مجموعة الأمين  $NH_2$  و المجموعات المتكونة نتيجة استبدال الهيدروجين في  $NH_2$  بواسطة جذور مختلفة على سبيل المثال  $(C_2H_5)_2N-$  ,  $(CH_3)_2NC-$  , و غيرها.

في ضوء نظرية كروموفور يعزى تغير لون الدليل إلى التغيير الأيسوميري الذي ينتج عنه تغيير في تركيب الدليل نتيجة تغيير ترتيب المجموعات في جزيئة الدليل. و يتغير لون الدليل أيضا عندما تتكون (أو تختفي) الكروموفورات أو الألكوسكرومات التي تؤثر بدورها على اللون.

كما يحدث تغيير بين صور الدلائل المتشابهة عكسيا و يطلق عليه اسم التشابه التركيبي العكسي (توتوميرزم) كما تدعى الأيسوميرات بالتوتوميرات. و في ضوء نظرية كروموفور فإن أي دليل تعادل سيحتوي صوراً توتوميرية مختلفة تختلف عن بعضها باللون و تكون في حالة توازن مع بعضها البعض.

و يمكن توضيح هذه النظرية في حالة دليل بارانترو فينول الذي يمتلك أبسط تركيب من الدلائل المعروفة الأخرى و أن التغيير التوتوميري الذي يحدث في هذه الحالة هو:



تتكون نواة الكوينويد في المحلول القاعدي و يتغير عندئذ لون محلول البارانترو فينول إلى اللون الأصفر، و يزاح الاتزان نحو اليسار في حالة تحميض



و عند إضافة قاعدة إلى محلول دليل البارنتروفينول عديم اللون تختفي أيونات الهيدروجين نتيجة لتفاعلها مع أيونات الهيدروكسيد المضافة و تبعاً لذلك يتجه الاتزان (٢) نحو اليمين و بذلك تختفي جزيئات النظير A من المحلول بينما يزداد تركيز أيونات الدليل C و يتحول لون المحلول إلى الأصفر.

### أنواع أدلة التعادل:

#### ١- أدلة الحامض-القاعدة Acid-base Indicators

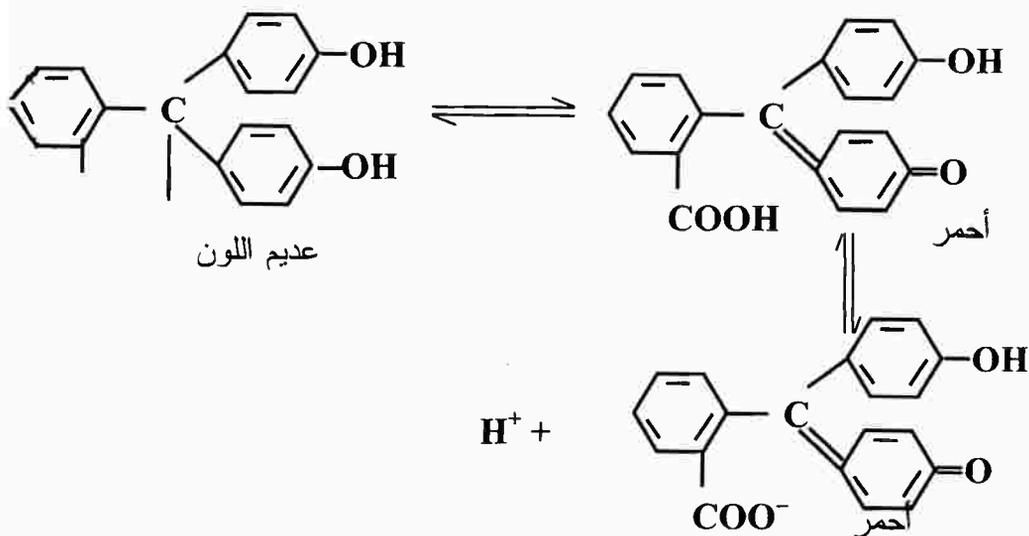
وهي مواد عضوية حامضية أو قاعدية ضعيفة يتغير لونها أو تحدث تعكيراً أو تعطي وميضاً في مدى pH محدودة. و يمكن لهذه الأدلة أن تحدد نقطة التكافؤ و تقيس الـ pH. كما أنها تنوب و مستقرة و تظهر تغييرات لونية قوية. للأدلة المختلفة ثوابت تأين مختلفة و بذلك تظهر تغيير في اللون في مدىات pH مختلفة، و يمكن تصنيف أدلة الحامض-قاعدة إلى ثلاث مجاميع:

(أ) أدلة فثالينات و سلفوفثالينات. Phthalein and Sulphophthaleins indicator

(ب) أدلة أزو Azoindicators

(ج) أدلة ثلاثي فنيل ميثان Triphenyl methane

تتكون الفثالينات من تكاثف فثالين اللامائي (انهيدريد الفثالين) مع الفينولات، على سبيل المثال يتغير لون الفينول فثالين عند مراحل متعددة من التأين، إذ يتبدل لونه إلى الأحمر عند  $pH = 8 - 9.8$ . و يعتبر الفينول فثالين دليلاً حامضياً إذا تحول إحدى نوى البنزين الثلاث إلى نواة الكوينويد و يحدث الاتزان التالي:



و عند إضافة أيونات  $OH^-$  إلى المحلول يزاح الاتزان نحو اليمين و يتخذ المحلول لونا أحمر. و من الامثلة الأخرى أدلة الفثالينات وهي أروثوكريسو فثالين و ثايمول فثالين و الفانفتو فثالين تعاني جميعها من الاتزان غير العكسي في أوساط القواعد القوية.

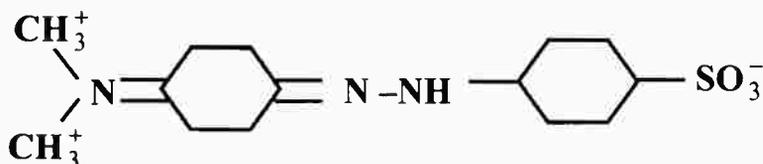
و إن دلائل السلفو فثالينات تظهر حدة في تغييرات لونها. تتكون هذه الدلائل من تكاثف الفينولات مع الأنهدريد و تكون هذه الدلائل أكثر ذوبانا في الماء و إن الدلائل التي تعود على هذا الصنف هي ثايمول الأزرق، ميتاكريسول الأرجواني، كلوروفينول الأحمر، بروموفينول الأحمر، بروموفينول الأزرق و بروموكريسول الأحمر و غيرها. كما يمكن الحصول على أدلة أزو من تفاعل أمينات أروماتية مع ملح دايزونيوم كدليل مثيل الأصفر أو بارا ثنائي مثيل أمينو أزو بنزين:



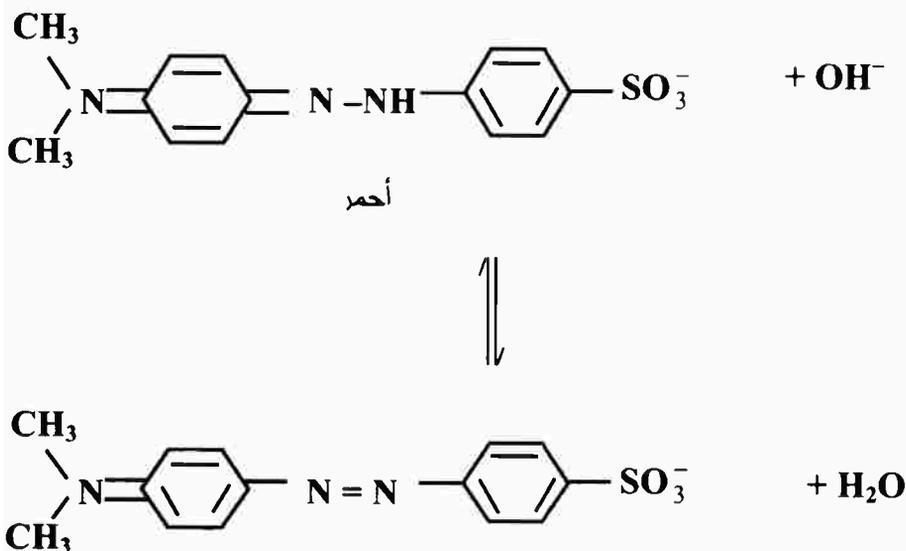
أصفر (قاعدة)      المثل الأصفر      أحمر (حامض)

و دليل المثل البرتقالي الذي يمكن اعتباره دليلا قاعديا و بعبارة أدق أمفوتيريا

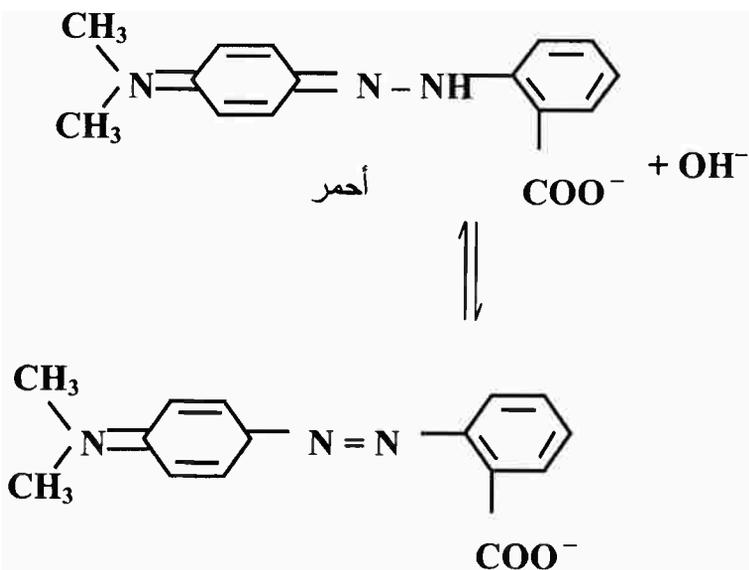
إذ تحتوي جزيئاته جذرا حامضيا  $\text{SO}_3\text{H}$  و مجموعة قاعدية  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  و يؤدي تأين جزيئات المثيل البرتقالي إلى أيونات أمفوتيرية و يجعل الدليل يحمل شحنات موجبة و سالبة و بالشكل التالي:



و عند تحميض محلول هذا الدليل يزداد تركيز هذه الأيونات و يتخذ المحلول لونا أحمر. أما عند إضافة قاعدة تتفاعل هذه الأيونات الأمفوتيرية مع أيونات  $\text{OH}^-$  حيث يتحول التركيب الكوينويدي إلى التركيب البنزينويدي:



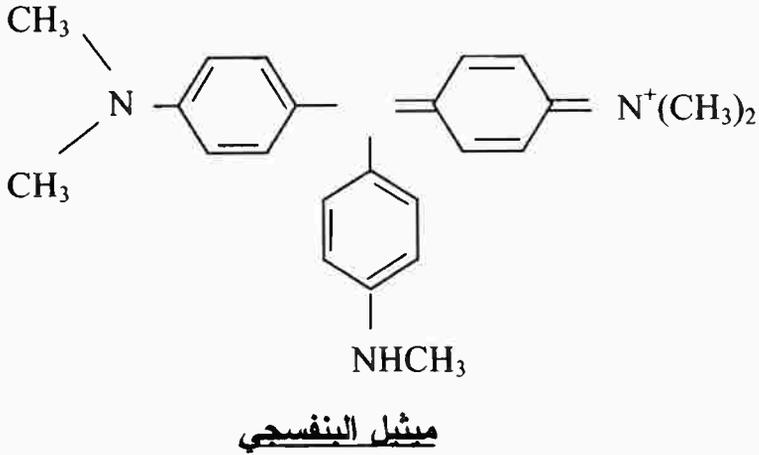
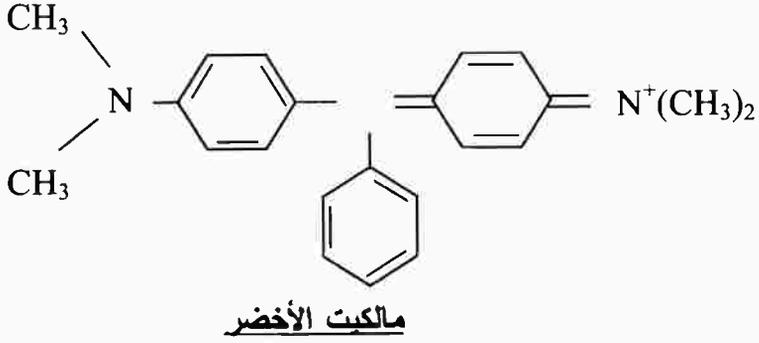
كما يمكن استخدام دليل المثيل البرتقالي بنسبة 0.1% محلول مائي. إن دليل المثيل الأحمر هو أيضا دليل قاعدي يحدث تغيير في لونه بطريقة مشابهة إلى المثيل البرتقالي تبعا للتوازن التالي:



و أيضا يمكن استعمال دليل الميثيل الأحمر بنسبة 0.2% في محلول كحولي بنسبة 60% بشكل عام يزداد تأين أدلة أزو بارتفاع درجة الحرارة. و من الأدلة التي تعود إلى صنف ثلاثي فنييل ميثان هي مالكيث الأخضر و ميثيل البنفسجي و البلورة البنفسجية، ينفصل البروتون من أيون الأمونيوم الثلاثي مما يؤدي إلى تكوين صنف غير مشحون:



و من هذا النوع من الأدلة لا يحدث انفصال في الشحنات. و عمليا يكون لذلك تأثير قليل في استعادة إزالة البروتون. و إن المجموعة الفينولية في تأين بارانتروفينول تسبب انفصال الشحنات كما أن شحنات التأين تتغير قليلا مع درجة الحرارة.



### ٢-الأدلة الممتزجة Mixed Indicators

إن التحكم في حدود الـ pH هو الأساس في حالة معايرة  $H_3PO_4$  مع قاعدة أو معايرة  $NaHCO_3$  مع حامض. يمكن استخدام خليط الأدلة من أجل هذا الغرض وذلك لحدوث تغيير في اللون عند مدى ضيق جدا من الـ pH و على سبيل المثال أن بروموكريسول الأخضر (pK 4.9) و ميثيل الأحمر (pK 5) يعطيان لونا أحمرًا في الوسط الحامضي و لونا أخضر في الوسط القاعدي و يتخذ هذا الدليل الممتزج لونا رماديا في مرحلة وسطية عند  $pH = 5.1$ .

و هناك مثال آخر من الأدلة الممتزجة هو دليل الميثيل البرتقالي المحور الذي يتكون من خليط الميثيل البرتقالي مع صبغة زايلين سيانول FF (أزرق) الذي يعطي لونا أحمر أرجوانيا في الوسط الحامضي و أخضر في الوسط القاعدي و لونا

رماديا في المرحلة الوسطية عند  $pH = 3.8$ . إضافة على ذلك هناك أدلة أخرى تسمى الأدلة الشاملة التي لا تستخدم في المعايرة و لكنها تستعمل لقياسات الـ  $pH$  بمدى واسع من الألوان عند  $pH_3$  (أحمر)،  $pH_5$  (برتقالي)،  $pH_6$  (أصفر)،  $pH_{8.5}$  (أخضر) و  $pH_9$  (أزرق) و  $pH_{10}$  (بنفسجي).

و يمكن ملاحظة هذه التغييرات بالألوان بعد تغطية أوراق الـ  $pH$  بهذه الأدلة. إن مكونات الأدلة الشاملة هي الميثيل البرتقالي، بروموثايمول الأزرق، اليزارين الأصفر G و الفينولفتالين. يمكن توضيح بعض الأمثلة عن الأدلة الممتزجة في الجدول التالي:

| المذيب | pH   | تغيير اللون              | النسبة | الدليل الاول + الدليل الثاني  |
|--------|------|--------------------------|--------|---|
| كحول   | 3.25 | أزرق إلى أخضر            | 1:1    | المثيل الأصفر + مثلين الأزرق<br>Methylene blue + Methyl yello               |
| ماء    | 4.3  | برتقالي إلى أخضر<br>مزرق | 5:1    | المثيل البرتقالي + بروموكريسول الأخضر<br>Bromo cresol green + Methyl orange |
| كحول   | 3.8  | أحمر إلى أخضر            | 3:2    | المثيل البرتقالي + زايلين سيانول FF<br>Xylene xyleneol FF + Methyl orange   |
| كحول   | 5.1  | أحمر إلى أخضر            | 3:2    | المثيل الأحمر + برومو كريسول الأخضر<br>Bromocresol green + Methyl red       |
| ماء    | 7.5  | أصفر إلى بنفسجي          | 1:1    | فينول الأحمر + برومو ثايمول الأزرق<br>Bromothymol blue + Phenol red         |
| كحول   | 9.0  | أصفر إلى بنفسجي          | 3:1    | ثايمول الأزرق + فينول فتالين<br>Phenolphthalein + thymnol blue              |

### ٣- أدلة التفلور: **Fluorescent Indicator:**

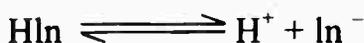
لا يمكن استعمال أدلة الحامض و القاعدة في المحاليل ذات الألوان القوية أو شديدة التعكير و يمكن استعمال أدلة التفلور لهذا الغرض و ذلك لأن هذه الأدلة تعطي بريقا فلورسينيا مثل دليل الفانفثيل أمين. يظهر هذا الدليل بريقا فلورسينيا أزرقا في منطقة الضوء فوق البنفسجي.

و تمتاز هذه الأدلة بان شدة ألوان المعقد الفلزي لمحلول المعايرة لا يتداخل مع نقطة النهاية و يمكن أيضا رؤية خفوت أو ظهور البريق الفلورسيني من قبل الأشخاص المصابين بعمى الألوان. يضم الجدول التالي بعض أدلة التفلور:

| اسم الدليل                             | مدى الـ pH | لون الصورة الحامضية | لون الصورة القاعدية |
|--|------------|---------------------|---------------------|
| روزين Rosin                            | 3 - 0      | بدون                | أخضر                |
| حامض السلسليك Salicylic acid           | 4 - 0.2    | بدون                | أزرق                |
| الفانفثيل أمين $\alpha$ -naphthylamine | 4.8 - 3.4  | بدون                | أزرق                |
| ثنائي كلوروفلوريسين Dichlorofluoresein | 6.6 - 4    | بدون                | أخضر                |
| بيتا نفتول $\beta$ -naphthol           | 9 - 8      | بدون                | أزرق                |
| كوينين Quinine                         | 10 - 9.5   | أزرق بنفسجي         | بدون                |
| كوينولين Quinoline                     | 7.2 - 6.2  | أزرق                | بدون                |

## مدى الدليل Range of Indicator

لتفسير عمل الدليل يمكن القول بأن سبب اتخاذ الأدلة ألوان مختلفة عند تراكيز مختلفة من أيون الهيدروجين يعتمد عادة على تأثير تغييرات تراكيز أيون الهيدروجين على نسبة تراكيز الجزيئات غير المتأينة و أيون الدليل. يمكن توضيح ذلك في حالة تأين الدليل من المعادلة التالية:

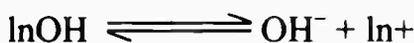


يمكن إيجاد ثابت تأين الدليل من المعادلة التالية:

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

$$[\text{H}^+] = K_{\text{In}} ([\text{HIn}] / [\text{In}^-]) = K_{\text{In}} [\text{الصورة القاعدية} / \text{الصورة الحامضية}]$$

أما بالنسبة إلى القواعد الضعيفة كالمثيل البرتقالي:



و يمكن التعبير عن التأين بالمعادلة التالية:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{In}} (\text{الصورة الحامضية} / \text{الصورة القاعدية})$$

في حالة استخدام الأحماض الضعيفة يعتبر  $K_{\text{In}}$  قيمة ثابتة، و ان أي تغيير في تركيز أيون الهيدروجين سيسبب تغييرا في نسبة  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ . يتواجد الدليل أساسا بشكل جزيئات عندما يكون تركيز أيون الهيدروجين عاليا نسبياً بينما تصبح الأيونات هي السائدة عندما يكون تركيز أيون الهيدروجين منخفضا.

و عليه سيصبح لون الجزيئات غير المتأينة للأحماض الضعيفة هو السائد في المحاليل الحامضية و سيظهر لون الأيونات في المحاليل القاعدية و يجب ملاحظة أن صورتني الدليل موجود في كل المحاليل التي تحتوي ذلك الدليل. و أن الصورة القاعدية للقواعد الضعيفة هي الجزيئة غير المتأينة و التي هي السائدة في المحلول القاعدي.

و عندما يكون تركيز أيون الهيدروجين مساويا لثابت تأين الدليل فإن نسبة التراكيز يجب أن تساوي واحدا و أن التركيزين سيصبحان متساويين. و تحت هذه



| تغيير اللون حامض - قاعدة | مدى الـ pH | الدليل                                   |
|--------------------------|------------|--|
| احمر إلى أصفر            | 1.8-0.2    | كريسول الأحمر<br>Cresol red              |
| أصفر إلى أزرق            | 1.5-0.5    | المثيل البنفسجي<br>Methyl violet         |
| احمر إلى أصفر            | 2.8-1.2    | ثايمول الأزرق<br>Thymol blue             |
| احمر إلى أصفر            | 4.0-2.8    | المثيل الأصفر<br>Methyl yellow           |
| أصفر إلى أزرق            | 4.6-3.0    | بروموفينول الأزرق<br>Bromophenol blue    |
| أحمر إلى برتقالي-أصفر    | 4.4-3.1    | المثيل البرتقالي<br>Methyl orange        |
| أصفر إلى أزرق            | 5.6-4.0    | بروموكريسول الأخضر<br>Bromocresol green  |
| احمر إلى أصفر            | 6.2-4.2    | المثيل الأحمر<br>Methyl red              |
| أصفر إلى أحمر            | 6.4-4.8    | كلوروفينول الأحمر<br>Chlorophenol red    |
| أصفر إلى أزرق            | 7.6-6.0    | برومو ثايمول الأزرق<br>Bromo thymol blue |
| أصفر إلى أحمر            | 8-6.4      | فينول الأحمر<br>Phenol red               |
| أصفر إلى أحمر            | 8.8-7.2    | كريسول الأحمر                            |
| أصفر إلى أزرق            | 9.6-8.0    | ثامول الأزرق                             |
| عديم اللون إلى أحمر      | 9.8-8.0    | فينول فتالين<br>Phenolphthalein          |
| عديم اللون إلى أزرق      | 10.5-9.3   | ثايمول فتالين<br>Thymolphthalein         |
| أصفر إلى بنفسجي          | 12-0       | اليزارين الأصفر<br>Alizarin yellow       |

و يمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الحامض و القاعدة بتغير لون الدليل عند نقطة التكافؤ و لكي نختار الدليل المناسب يجب تعيين مدى الـ pH عند نقطة التكافؤ. ثم نختار الدليل الذي يتفق مع مقدار هذا المدى. فعلى سبيل المثال عند معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية تصبح pH المحلول عند نقطة التكافؤ تقريبا 7 حيث أن الملح لا يتحلل مائيا.

بينما لمحلول الملح المتكون من معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية pH أكبر من 7 بسبب التحلل المائي للملح كما في حالة معايرة حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينول فتالين. أما عند معايرة قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم مع حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك تصبح pH المحلول عند نقطة التكافؤ أقل من 7 لسبب التحلل المائي للملح المتكون فيمكن اختيار دليل له مدى حامضي مثل المثيل البرتقالي.

### ثانيا: الأدلة المختلطة (مزيج الأدلة): Mixed Idicators

وجد أن معظم محاليل أمزجة الأدلة تتكون من خليط دليل و مادة شديدة اللون لا يتبدل لونها بتبدل pH المحلول. و قليل من أمزجة الأدلة تعمل من دليلين التبدل اللوني لكليهما يقع في نفس الـ pH أو قريبا منها أو على الأقل يجب أن يتقاطع مدى التغير اللوني للبديلين.

### عمل مزيج من الأدلة:

إن الأساس الذي تعمل وفقه مزيج الأدلة هو انه عند وجود تراكيز متوازنة من مكوني المزيج فإنهما يعطيان زوجا من الألوان يكون أحدهما متمما للآخر Complementary على امتداد مدى من الـ pH صغير جدا أقل من مدى التغير في اللون المرئي لدليل واحد. و فيما يلي مثالين على ذلك:

## المثال الأول:

من أمزجة الأدلة الحامضية و القاعدية المستعملة غالبا هو المثيل الأرجواني methyl purple. يتكون هذا الدليل من مزيج مناسب من المثيل الأحمر و مركب أزرق، ربما يكون صبغة dye المادة الزرقاء لا يتبدل لونها بتبدل pH ، و لكن المثيل الأحمر methyl red يتبدل لونه من الأحمر في المحيط الحامضي عند pH=4.2، إلى لون برتقالي مصفر عند pH = 6.3 أو أعلى.

و إن اللون الأحمر للمثيل الأحمر في المحيط الحامضي مضافا إليه اللون الأزرق للمادة الملونة المتعادلة ينتج لونا أرجوانيا. و إن اللون المصفر للمثيل الأحمر في المحيط القاعدي مضافا إليه اللون الأزرق للمادة الملونة المتعادلة ينتج لونا أخضر. فعند pH = 5.4-4.8 و يكون المثيل الأحمر ذا لون برتقالي و هذا اللون متمم للون الأزرق الذي يعود للصبغة المتعادلة. يمكن تلخيص التبدلات اللونية فيما يلي:

|             |                |             |
|-------------|----------------|-------------|
| أزرق + أصفر | برتقالي + أزرق | أحمر + أزرق |
| أخضر        | رمادي          | أرجواني     |
| pH ≥ 5.4    | pH 4.8-5.4     | pH لحد 4.8  |

أي أن الانتقال عبر (الرمادي) عادة يتطلب قليلا من محلول المعايرة حيث يعبر اللون الرمادي غالبا والمحلل يرى فقط التبدل من الأرجواني إلى الأخضر أو بالعكس وأن المثيل البرتقالي مزيج دليل ممتاز للمعايرات التي تقع نقاط التكافؤ لها في حدود pH = 5.1 و بالحقيقة يمكن استعماله للمعايرات التي تقع نقاط تكافؤها من pH = 4.0 إلى pH = 6.0 إذا لم تكن محاليل الأحماض أو القواعد مخففة جدا.

## المثال الثاني:

من الأمثلة على مزيج دليل مكون من دليلين يتأثر كل لون منهما بتغير pH هما أخضر البروموكريزول bromoeresolgreen الذي له مدى pH يقع في

pH = 3.8 و أحمر المثيل الذي له مدى pH يقع في 4.2-6.3. عند pH = 3.8 يكون البروموكريزول أصفر و في pH أعلى من 5.4 يكون أزرق. و عند pH أقل من 4.2 يكون أحمر المثيل أحمر اللون و عند pH = 6.3 أصفر اللون. و عند pH = 5.1 يعطي للمزيج الأصفر و الأزرق لأخضر البروموكريزول تدرجا لونيا أخضر green blue الذي يكون متما للون البرتقالي لأحمر المثيل عند تلك الـ pH. و أن اللون الرمادي الناتج عند pH = 5.1 يكون متلاشيا جدا خلال المعايرة لأن كلا الدليلين يتبدل لونه بمعدل سريع عند حدوث تبدلات الـ pH و المخطط التالي يبين التبدل اللوني الكامل:

| القاعدة            | pH = 5.1           | الحامض             |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| أحمر المثيل        | أحمر المثيل        | أحمر المثيل        |
| أصفر               | برتقالي            | (أحمر)             |
| أخضر البروموكريزول | أخضر البروموكريزول | أخضر البروموكريزول |
| أزرق               | أخضر               | (أصفر)             |
| اللون الكلي        | اللون الكلي        | اللون الكلي        |
| أخضر               | رمادي              | (برتقالي)          |

من الواضح أن محاليل من هذا النمط من مزيج الأدلة يجب أن تحضر بنسب تراكيز الدليلين التي تثبت بصورة صحيحة و دقيقة بحيث أن الشدات المناسبة للألوان المتممة تمتزج بانسجام لتكون اللون الرمادي، و إذا وجدت كمية أكبر بكثير من أحد الدليلين بالنسبة للأخر، فإن لونه سيحجب اللون الرمادي. و الجدول التالي يضم عددا من مزيج الأدلة التي لها ألوان متممة عند نقاط مختلفة من مقياس الـ pH و يضم الجدول بعض خواص هذه الأمزجة. إن تلك الأمزجة الحساسة للضوء ينبغي تحضير طرية بعد كل عدة أيام أو أسابيع قليلة لكي تحافظ على إمكانيتها في الكشف عن نقاط التكافؤ بصورة مناسبة.

أدلة ممتزجة حامضية قاعدية

| اللون في المحيط القاعدي | اللون في المحيط الحامضي | pH<br>اللون الرمادي<br>(المثلي<br>الرمادي) | المذيب           | مكونات الدليل و الكميات اللازمة لتحضير لتر واحد  |
|-------------------------|-------------------------|--|------------------|--|
| أخضر                    | بنفسجي                  | 4.1  | H <sub>2</sub> O | برتقالي المثيل 0.3 جم<br>نيلي الكارجن 0.85 جم<br>حساس للضوء                            |
| أخضر                    | برتقالي                 | 5.1  | H <sub>2</sub> O | أخضر البروموكريسول<br>(ملح الصوديوم) 0.75<br>جم و أحمر المثيل (ملح<br>الصوديوم) 0.5 جم |
| أخضر                    | بنفسجي                  | 7.1  | كحول             | متعادل الأحمر 0.5 جم<br>أزرق المثيلين 0.5 جم<br>حساس للضوء                             |
| بنفسجي                  | أصفر                    | 8.3  |                  | أحمر الكريسول (ملح<br>الصوديوم) 0.5 جم<br>أزرق الثايمول (ملح<br>الصوديوم) 0.5 جم       |
| بنفسجي                  | أصفر                    | 9.0  | كحول             | أزرق الثايمول 0.25 جم<br>فينول فتالين 0.75 جم.   |

## أخطاء الأدلة و تلافئها:

يوجد على الأقل مصدران للأخطاء عند تعيين نقطة النهاية لمعايرة حامضي - قاعدي بواسطة الأدلة البصرية. أحدهما يحدث عندما لا يبدل الدليل المستعمل عند القيمة المحددة للـ pH. و هذا الخطأ يمكن تصحيحه باستعمال محلول الدليل المقارن أو المرجع Indicator Blank و هو عبارة عن حجم من الحامض أو القاعدة المطلوبة لتغيير قيمة الـ pH من تلك التي عند نقطة التكافؤ إلى قيمة pH التي يغير فيها الدليل لونه. و محلول الدليل المقارن يعين عادة تجريبيا.

و يحدث خطأ آخر في حالة الأحماض الضعيفة جدا او القواعد الضعيفة جدا حيث لا يكون ميل المنحنى العياري كبيرا و نتيجة لذلك لا يكون التبدل اللوني حادا واضحا عند نقطة النهاية. و إن استعمال مذيب عضوي في مثل هذه الحالة قد يحسن من حدة نقطة النهاية.

و لغرض زيادة حدة التبدل اللوني للأدلة الحامضية و القاعدية قد يفضل استعمال مزيج من دليلين mixture of two indicators أو مزيج من دليل و صبغة خاملة indifferent dye فمثلا (المثيل البرتقالي المحور) المؤلف استعماله في معايرات الكربونات هو مزيج من (مثيل برتقالي و الصبغة زايلين سيانول FF) حيث تمتص الصبغة بعض الأطوال الموجية للضوء التي تنتقل و تنفذ من قبل كلا من اللونين. و عند قيمة pH متوسطة يظهر المثيل البرتقالي لونا مكملا Complementary للون الزايلين سينول FF Xylene cyanole و لذلك يظهر المحلول بلون رمادي.

و إن هذا التبدل اللوني تسهل رؤيته أكثر من ذلك التبدل اللوني لمثيل البرتقالي فيما لو استعمل لوحده الذي يمر بمراحل تبدل لوني حتى ينتقل من اللون الأصفر إلى الأحمر.

## مدى صلاحية المعايرات الحامضية - القاعدية:

يعتمد معدل تغير pH عند نقطة التكافؤ (و يرمز له بـ  $\Delta pH$ ) على ثلاثة عوامل هي قوة الحامض أو القاعدة المعايرة. و تركيز كل من المادتين المعايرتين، فكلما قل التركيز قل معدل تغير pH للأحماض و القواعد القوية و يمكن الحصول على  $\Delta pH = 2$  عند إضافة 0.2 مل من مادة المعايرة التي تركيزها بحدود 0.001 M، أما الأحماض الضعيفة فإن المؤثرين هما ثابت الحامض  $K_a$  و تركيز الحامض.

فكلما كان ثابت الحامض صغيرا كلما كانت pH في نقطة التكافؤ أعلى و كانت  $\Delta pH$  أصغر و إن زيادة تركيز الحامض الضعيف يقلل  $\Delta pH$ ، و إن هذا يزيد من حجم مادة المعايرة المطلوبة مما يسبب نسبة خطأ عياري صغير. أما زيادة تركيز مادة المعايرة فإنها تؤدي إلى زيادة  $\Delta pH$ ، و هذا يقلل حجم المادة عن الحجم المطلوب، مما يؤدي إلى نسبة خطأ مئوية عالية.

و يمكن الحصول على إلتقان يقرب من أجزاء بالألف عند معايرة محلول 0.025 M من مادة الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة التي لها ثابت تأين أقل من  $10^{-6}$  بمادة معايرة درجة تركيزها 0.01M كما يمكن معايرة ملح الحامض الضعيف أو القاعدة البرونستيدية جيدا بحامض قوي إذا كان الحامض الضعيف نفسه غير صالح للمعايرة.

فمثلا الحامض الضعيف HA الذي له ثابت تأين للقاعدة المرافقة  $1.0 \times 10^{-9}$  غير صالح لأن يعاير هو  $1.0 \times 10^{-5}$  و ذلك لأن  $K_b \times K_a$  يساوي  $10^{-14}$ . و لذا فإن القاعدة البرونستيدية المرافقة  $A^-$  يمكن معايرتها بحامض قوي بصورة ملائمة كما أن نفس هذه الاستنتاجات يمكن أن تطبق على معايرة أملاح القواعد الضعيفة.

الأحماض متعددة التكافؤ أو متعددة القاعدية أو متعددة البروتون:

### Polyequivalent acids or polybasic acids.

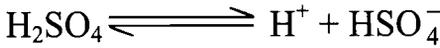
إن الأحماض التي تتفاعل مع المذيب المائي معطية أكثر من أيون هيدروجين أو (أوين هيدرونيوم) في الجزيئة الواحدة منها تسمى بالأحماض متعددة التكافؤ أو متعددة القاعدية أو متعددة البروتون و باستثناء حامض الكبريتيك، تكون الأحماض من هذا النوع المستعملة في الكيمياء التحليلية على العموم أحماض ضعيفة و من ضمنها الفسفوريك  $H_3PO_4$ .

### الأحماض المتعددة القاعدية القوية:

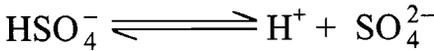
يعتبر حامض الكبريتيك عادة حامضاً قوياً ثنائي القاعدة و يكتب تفاعله مع المذيب المائي كما يلي:



إن الصيغة المكتوبة أعلاه ليس بها الخطوة الوسطية لتكوين الكبريتات الهيدروجينية الذي يحدث وفقاً للمعادلة:



و كذلك الخطوة الثانية في التفكك



و يعتبر التأيين في المعادلة الأولى من المعادلتين الأخيرتين تاماً (أي مثلماً يحدث التأيين لحامض قوي مثل HCl أو  $HNO_3$ ) لأن  $H_2SO_4$  حامض قوي جداً.

أما التفاعل الثاني الذي يمثل تفكك  $HSO_4^-$  فإنه لا يكون كاملاً لأن  $HSO_4^-$  حامض ضعيف بالمقارنة مع  $H_2SO_4$ . و إن تأين  $HSO_4^-$  يكون في حالة اتزان و يكون له ثابت اتزان يشار له بالرمز  $K_2$  و يمثل:

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2}$$

و يبقى  $K_2$  ثابتا عبر مدى واسع من تراكيز  $HSO_4^-$  و إن الحقيقة التي تبين أن  $K_2$  للحمض  $H_2SO_4$  أكبر من  $K_1$  للحمض  $H_3PO_4$  تدل على أن  $HSO_4^-$  هو حمض أقوى من  $H_3PO_4$  و أن الحمض  $HSO_4^-$  هو حمض ضعيف نسبيا لأنه لا يحرر كل أيونات الهيدروجين إلى محلول  $H_2SO_4$  . و لذلك فإن محلول  $H_2SO_4$  0.05 F لا يعطي  $MH^+$  (  $2 \times 0.05$  ) 0.1 .

### مثال (٣):

احسب  $[H^+]$  في محلول  $H_2SO_4$  0.02 F فإذا كان  $H_2SO_4$  متأينا بصورة كلية لكان  $[H^+]$  يساوي إلى 0.04 . و لكنه في الحقيقة ليس كذلك. فلو افترضنا أن الخطوة الأولى في تأين  $H_2SO_4$  كاملة فإن محلول الحمض المذكور الذي تركيزه 0.02 F سيعطي بالتأين 0.02 مول / لتر من  $H^+$  في محلول. و بالإضافة يمكننا أن نفترض من معادلة تأين  $HSO_4^-$  بأن  $[H^+]$  المتحرر من  $HSO_4^-$  يكون مكافئا إلى  $[SO_4^{2-}]$ .

فإذا افترضنا أن  $X = [SO_4^{2-}]$  ، فإن  $X + 0.02 = [H^+]$  و  $[HSO_4^-] = 0.02 - X$  و بتعويض هذه القيم في معادلة ثابت التأين الثانوي المذكورة سابقا

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$= \frac{(0.02 + X)X}{0.02 - X} = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$X^2 + 0.032X - 2.4 \times 10^{-4} = 0$$

$$\therefore X = -0.032 \pm \sqrt{(0.032)^2 + 9.6 \times 10^{-4}} / 2$$

$$0.0125 / 2 = 0.00625$$

$$[H^+] = 0.02 + 0.00625 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ مول/لتر}$$

نود أن نذكر الطالب هنا بأن المعادلة الجبرية التربيعية العامة من هذا النوع:-  
 $aX^2 + bX + C = 0$

يكون لها جذران

$$\therefore X = -b \pm \sqrt{(b)^2 + 4ac} / 2$$

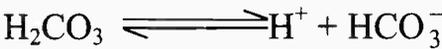
و في مسائل الاتزان يكون هذان الجذران أعدادا حقيقية أحد الجذور سيكون حلا للمسألة، أما الآخر فليس له معني فيزيائي معقول، إذ أنه عادة عدد سالب أو تركيز موجب واسع جدا بحيث لا يتلاءم مع ميزان الكتلة.

### الأحماض متعددة القاعدية الضعيفة:

رغم أن الأحماض المتعددة القاعدية مثل  $H_2S$  و  $H_2C_2O_4$  (حامض الأوكزاليك) و  $H_3PO_4$  تتفاعل بخطوات مثل  $H_2SO_4$  إلا أنها تختلف عن  $H_2SO_4$  لأنها تتفاعل بصورة غير تامة في كل خطوات التفكك و باستعمال  $H_2CO_3$  كمثال لحامض ثنائي القاعدة فإن معادلة التفكك الأول مع الماء هي:



أو أن المعادلة المبسطة هي:



التي نستطيع أن نكتب لها ثابت التفكك الذي يرمز له بـ  $K_1$  كما يلي:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3.5 \times 10^{-7}$$

و كذلك يحدث تفاعل ثاني ينتج عن التفاعل الأول و أيضا يحدث متضمنا  $HCO_3^-$  و الماء:



و هذه المعادلة يمكن التعبير عنها أيضا بالشكل المبسط التالي:



التي لها ثابت التفكك الأيوني  $K_2$  هو

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6.0 \times 10^{-11}$$

و يسمى  $K_1$  و  $K_2$  ثوابت الاتزان التسلسلي Successive equilibrium constants و ذلك للتفاعلات التوازنية المتسلسلة و ذلك لان مدى حدوث التفاعل الثاني يعتمد على تركيز  $\text{HCO}_3^-$  أو ناتج التفاعل الأول مثلما يعتمد على درجة التفكك (التفاعل الماء كميذب) للـ  $\text{HCO}_3^-$ .

### الدالة الحامضية pH للأحماض المتعددة القاعدية:

إذا كان ثابت التفكك الأول  $K_1$  لحامض متعدد القاعدة أكبر بـ 100 مرة من ثابت التفكك الثاني  $K_2$  له، فإن تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الحامض سيعتمد على التركيز الفورمالي للأحماض و على  $K_1$  أو التفاعلات التأيينية الأخرى فإنها غير تامة لدرجة أنها لا تؤثر إلا قليلا جدا (لدرجة يمن إهمالها) على pH المحلول الحامضي المذكور.

و يمكن إهمال تفاعلات التأيين الثانية و الثالثة إن وجدت و بذلك تكون الحسابات مشابهة بالضبط إلى حسابات pH محلول حامض أحادي القاعدة. و كمثال على ذلك نأخذ الحسابات المتعلقة بـ pH محلول مشبع من حامض الكربونيك  $\text{H}_2\text{CO}_3$  التي يمكن إجراؤها بالتعويض في معادلة الـ  $K_1$  حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين  $[\text{H}^+]$  تقريبا مساويا لتركيز أيون البيكاربونات  $[\text{HCO}_3^-]$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{0.036} = 3.5 \times 10^{-7}$$

و بالتعويض عن  $[\text{HCO}_3^-]$  بمساوية  $[\text{H}^+]$  في المعادلة أعلاه نحصل على ما يلي:

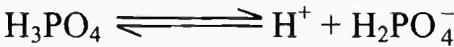
$$[H^+]^2 / (3.6 \times 10^{-2}) = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = \sqrt{3.5 \times 10^{-7} \times 3.6 \times 10^{-2}} = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mole \ liter}$$

$$\text{pH} = -\log 1.12 \times 10^{-4} = -(0.0502 - 4) = 3.95 \approx 4$$

و يمكن تطبيق نفس القاعدة على حساب pH حامض ثلاثي القاعدة مثل  $H_3PO_4$  فمن المعلوم أن  $K_1 = 7.5 \times 10^{-5}$  و  $K_2 = 2 \times 10^{-8}$  بالنسبة لـ  $H_3PO_4$ ، و منه يتبين أن  $K_1$  أكبر بكثير من 100 مرة من  $K_2$  و لذلك فإن تفاعلات التأين الثاني و كذلك الثالث غير تامة لدرجة أنها تعطي كمية صغيرة جدا من  $[H^+]$  للمحلول بحيث يمكن إهمالها.

و لغرض حساب pH محلول تركيزه 0.04F من  $H_3PO_4$  تجري الحسابات لمعرفة  $[H^+]$  في المحلول المذكور بنفس الطريقة التي نجرىها لحساب pH حامض أحادي القاعدة معتبرين  $K_1$  كأنه  $K_2$  للحامض أحادي القاعدة. إن تفاعل التأين الأول لـ  $H_3PO_4$  هو:



و حيث أن التركيز المولاري لكل من  $[H^+]$  و  $[H_2PO_4^-]$  يكونان متساويين عليه فإن:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-5}$$

و بالتعويض عن  $[H_2PO_4^-] = [H^+]$  يكون:

$$\frac{[H^+]^2}{0.04} = 7.5 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{7.5 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-2}} = \sqrt{3.0 \times 10^{-4}} = 1.73 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\log (1.73 \times 10^{-2}) = 1.76$$

إن هذه الطريقة لحساب الـ  $[H^+]$  لاحماض متعددة القاعدية ذات ثابت تآين أولي عالي نسبيا غير مرضية و لذا فمن الأفضل أن نعامل الحامض المتعدد القاعدية كحامض أحادي القاعدية و نجري حساب الـ  $[H^+]$  باستعمال المعادلة التربيعية التي سبق ذكرها.

### معايرة الأحماض و القواعد متعددة التكافؤ:

#### Titration of ployequivalent Acids and Bases:

بالنسبة لحامض الكاربونيك فإن الطريقة المألوفة جدا هي ان يعاير محلول كاربونات الصوديوم  $Na_2CO_3$  و هو ملح حامض الكاربونيك مقابل محلول حامض قوي. و إنه ينبغي أن يكون واضحا للطالب حالا، بأنه في ترتيب معكوس، تحدث ظروف مشابهة عند إضافة حامض إلى محلول  $Na_2CO_3$  مثل تلك الظروف عند إضافة قاعدة قوية مثل  $NaOH$  إلى محلول  $CO_2$  في الماء (و هو محلول حامض الكاربونيك)، فإن التفاعل التعادلي يجري بخطوات، تماما مثل تآين  $H_2CO_3$  ، و إن معادلة الخطوة الأولى هي:



و يكون الوصول إلى الاتزان في مثل هذا التفاعل عند إضافة وزن مكافئ من القاعدة القوية إلى وزن صيغة من  $H_2CO_3$  في المحلول. و إن المحلول الناتج يكون مماثلا لذلك الذي نحصل عليه بإذابة  $NaHCO_3$  في الماء ليعطي  $HCO_3^-$  من نفس القوة.

و إذا أضيف وزن مكافئ آخر من  $NaOH$  فإنه يحدث الاتزان التالي:



و إن المحلول في هذه النقطة يكون مماثلا لذلك الذي ينتج من إضافة  $Na_2CO_3$  إلى الماء إلى أن يتكون  $CO_3^{2-}$  من نفس القوة. و عند إضافة محلول  $HCl$  أو حامض قوي آخر إلى واحد من  $Na_2CO_3$  فإنه يعطي نفس الظروف بصورة معكوسة حيث أن التفاعل الأول يكون:



و يكون التفاعل الثاني كالآتي:



و من الواضح أن قيم الاهتمام بمعرفة الـ pH عبر كل نقاط المعايرة، إلا أنه يجب الاهتمام أكثر بمعرفة قيمة الـ pH عند النقاط التي تمزج فيها كميات متكافئة من الحامض و القاعدة، و أن هذه النقاط تسمى بنقاط التكافؤ. ففي حالة الكاربونيك تصل إلى نقطة التكافؤ الأولى عندما يتكون  $\text{HCO}_3^-$  في المحلول. و إن قيمة pH لهذا المحلول يجب ان تعرف لكي يمكن اختيار الدليل الذي يستطيع أن يغير لونه في حدود هذه الـ pH. و كذلك يجب أن تعرف قيمة الـ pH لمحاليل  $\text{H}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  لكي يمكن انتخاب الدلائل التي تخبرنا عن تكون هذه المواد خلال عملية المعايرة.

### نقطة التكافؤ الأولى:

لقد علمنا سابقا أن قيمة pH تكون حوالي 4.0 عند تشبع الماء بـ  $\text{CO}_2$  (محلول حامض الكاربونيك) و أن الـ pH في نقطة التكافؤ الأولى عند معايرة  $\text{H}_2\text{CO}_3$  بـ  $\text{OH}^-$  أو  $\text{CO}_3^{2-}$  بـ  $\text{H}^+$  تنتج عن محلول  $\text{HCO}_3^-$ . و إن قيمة pH محلول كهذا يمكن حسابها إذا ما عرفت قيم كل من  $K_1$  و  $K_2$  و للحامض.

إن هذه الحسابات متشابهة عند حساب pH في نقطة التكافؤ لكل الأحماض متعددة المكافئ أو أملاحها و إن الصيغة العامة لكل الحالات هي:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \dots\dots (1)$$

فلمحلول  $\text{NaHCO}_3$  أو  $\text{KHCO}_3$  على مدى واسع من التركيز، يمكن حساب الـ  $[\text{H}^+]$  كما يلي:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3.5 \times 10^{-7} \times 6.0 \times 10^{-11}} = \sqrt{21 \times 10^{-18}} = 4.58 \times 10^{-9} \text{ mole/L}$$

$$\text{pH} = -\log 4.58 \times 10^{-9} = 9.0 - 0.6611 = 8.339 \approx 8.34$$

إن المعادلة رقم (1) مبنية على حقيقة أن  $\text{HCO}_3^-$  يتفاعل مع الماء كحامض و كقاعدة و أن معادلات كلا من التفاعلين هي:



فالتفاعل الأول هو ضرب من ضروب تفاعلات التحلل المائي الذي له ثابت تحلل مائي  $K_{\text{hyd}} = 2.86 \times 10^{-8}$  و التفاعل الثاني هو تفاعل تأين لـ  $\text{H}_2\text{CO}_3$  له ثابت تأين ثاني  $K_2 = 6.0 \times 10^{-11}$ . و التفاعلات في تنافس مع بعضهما و الذي يكون أكثر اكتمالا منهما هو الذي يتغلب جاعلا المحلول إما قاعديا أو حامضيا.

و لأن  $K_{\text{hyd}} = 2.86 \times 10^{-8}$  أكبر من  $K_2$ ، فإن محلولاً من  $\text{HCO}_3^-$  سيكون قاعدياً أي أن تفاعل التحلل المائي سيتغلب بأن يكون الأكثر اكتمالاً نحو تكوين  $\text{OH}^-$  من مقدرة التفاعل الثاني التآيني نحو تكوين  $\text{H}^+$  أي  $\text{H}_3\text{O}^+$  في المحلول.

### نقطة التكافؤ الثانية:

إن pH التي نحصل عليه لمحلول خلال المعايرة بإضافة وزنين مكافئين من NaOH أو قاعدة أخرى قوية إلى صيغة وزنية واحدة من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تكون مشابهة لـ pH محلول الماء و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  المعمول بنفس التركيز الذي ينتج عن المعايرة و عن التفاعل الذي يصل عنده الاتزان في محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  هو:-



و هو تفاعل تحلل مائي يمكن ان نحسب ثابت التحلل المائي له من المعادلة:

$$K_{\text{Hyd}} = K_w / K_A$$

حيث  $K_A$  هو ثابت التأين الثاني لـ  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $10^{-11} \times 6 =$

$$K_{\text{Hyd}} = 1 \times 10^{-14} / 6 \times 10^{-11}$$

$$= [\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}] = 1.67 \times 10^{-4}$$

و من المعادلة (2) يتضح أن:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

و بالتعويض [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] بـ [OH<sup>-</sup>] في معادلة ثابت التحلل نحصل على:

$$[\text{OH}^-]^2 / [\text{CO}_3^{2-}] = 1.67 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.67 \times 10^{-4} [\text{CO}_3^{2-}]}$$

إن المعادلة العامة لـ [OH<sup>-</sup>] محلول ملح ناتج حامض ثنائي المكافئ هي:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w / K_A F} = \sqrt{K_{\text{Hyd}} F} \quad (3)$$

حيث تمثل F التركيز الفورمالي للملح.

**مثال (٤):**

احسب pH لمحلول 0.05F Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**الحل**

بالتعويض في المعادلة (3) نحصل على

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.67 \times 10^{-4} \times 0.05} = \sqrt{8.33 \times 10^{-8}} = 2.89 \times 10^{-3}$$

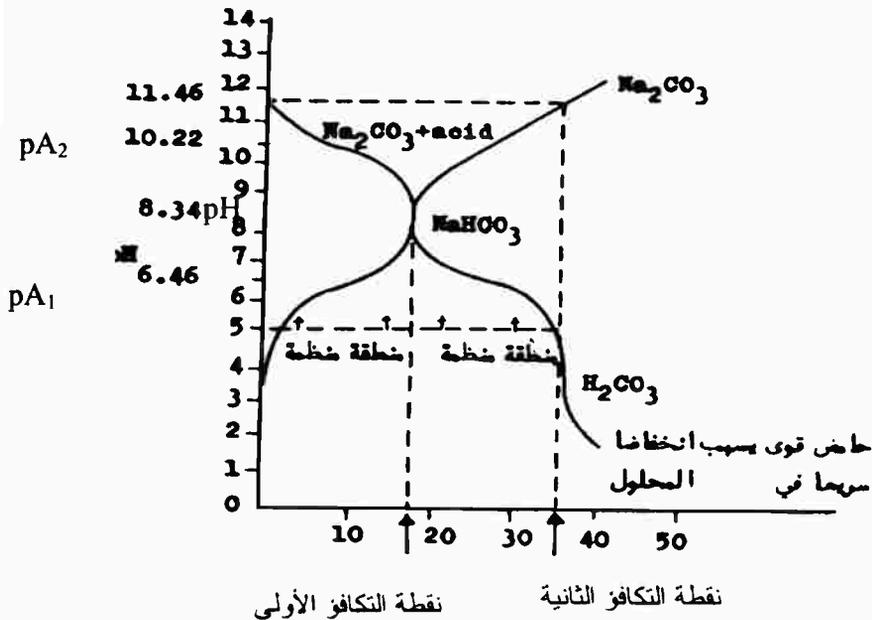
$$\text{pOH} = -\log 2.89 \times 10^{-3} = 2.54$$

$$\text{pH} = 14.00 - 2.54 = 11.46$$

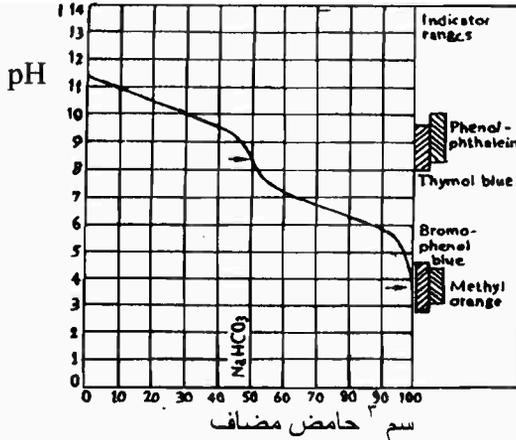
و إن الشكل التالي يمثل المنحنى العياري لمعايرة H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بقاعدة قوية و حامض قوي على التوالي. و في الواقع لا يمكن معايرة H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> إلى نقطة التكافؤ الثانية باستعمال الدلائل أو مقياس الـ pH و ذلك بسبب أن CO<sub>3</sub><sup>-</sup> هو قاعدة قوية بحيث إن إضافة قليل من OH<sup>-</sup> على شكل محلول NaOH أو KOH قياسي بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية لا يزيد في قيمة الـ pH لدرجة كبيرة بحيث تستطيع أن تؤثر على الدليل في pH مناسبة لتعطي نقطة انحدار على منحنى المعايرة.

و تبين أن الفينولفتالين هو دليل ملائم لنقطة النهاية الأولى و المثل البرتقالي لنقطة النهاية الثانية. و عادة تعادل النماذج المحتوية على كربونات الصوديوم Soda ash إلى نقطة نهاية المثل البرتقالي و من ثم تضاف زيادة من الحامض و بعده يزال ثاني أكسيد الكربون بالغليان.

و من ثم يعاير الحامض الزائد بقاعدة قياسية و أن نقطة النهاية ليست حادة ما لم يطرد ثاني أكسيد الكربون و إن مزيج الكاربونات و البيكاربونات و الهيدروكسيد يمكن معايرتها بالحامض إلى نقطتي النهاية المذكورتين في أعلاه. و من الحجم المستعملة لكل نقطة نهاية يمكن أن نشخص مكونات المزائج بدقة واضحة كمية كل مكون.



منحنى معايرة 0.1 N حامض أو قاعدة أضيفت إلى 0.036 M H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

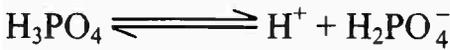


معايرة 100 سم<sup>3</sup> من Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1M مع HCl 0.1 M

### الأحماض ثلاثية التكافؤ:

إن حمض الفوسفوريك H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> هو تقريبا الحامض ثلاثي التكافؤ. و توجد عدة أحماض عضوية ثلاثية التكافؤ مثل حمض الليمونيك Citric acid و حمض الجلوماتيك glumatic acid كما أن الحامض الرباعي التكافؤ هو الـ EDTA (حامض رباعي الخليك ثنائي الأمين الاثلاثين Ethylenediaminetetra acetic acid).

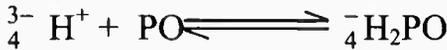
و لتعيين الـ pH عند مختلف نقاط تكافؤ هذه الأحماض تطبق نفس الطرق التي مرت سابقا في تعيين pH للأحماض ثنائية التكافؤ مع بعض التحويرات. و لناخذ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> كمثال على مثل هذه الحسابات. يتأين H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> بثلاث خطوات فالتفاعل التأييني الأول هو:



و الذي له ثابت التأيين الأول K<sub>1</sub> يحسب كما يلي:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

و الخطوة التأيينية الثانية هي:



و ثابت التأيين الثاني K<sub>2</sub> يكون:-

$$K_2 = [H^+] [PO_4^{3-}] / [H_2 PO_4^-] = 2 \times 10^{-12}$$

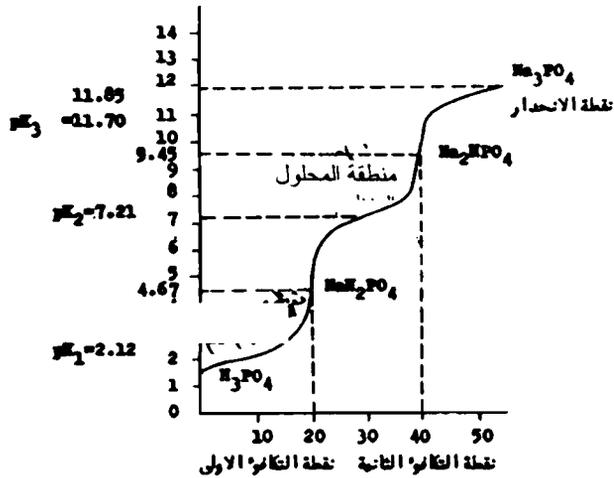
و لقد سبق أن مر علينا كيفية حساب الـ pH لمحلول حامض الفوسفوريك ذي التركيز المعطوم.

و لا بد من معرفة قيمة pH لمحلول حامض ثلاثي التكافؤ مثل حامض الفوسفوريك بعد إضافة واحد أو اثنين أو ثلاثة أوزان مكافئة من قاعدة قوية إلى صيغة وزنية واحدة من الحامض و أن نقطة التكافؤ الأولى لحامض الفوسفوريك مماثلة إلى pH محلول محضر بإضافة  $NaH_2PO_4$  إلى الماء. و مثل الحامض الثنائي المكافئ، فإن قيمة  $[H^+]$  التقريبية لمثل هذا المحلول تحسب باستعمال العلاقة التالية:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{7.5 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8}} = 2.15 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 2.15 \times 10^{-5} = 4.67$$

الشكل التالي يمثل المنحنى العياري لحامض الفسفوريك و الذي يبين بأن إحدى النقاط ذات الميل الأعظم هي عند  $pH = 4.67$ .



حيث أن نقطة التكافؤ الثانية لمعايرة  $H_3PO_4$  مقابل  $NaOH$  يمكن الوصول إليها عند نفس الـ pH بإذابة  $Na_2HPO_4$  في الماء. و إن حساب الـ  $[H^+]$  يجري بصورة مشابهة وذلك بغض النظر عن تأثير التأيين الأول و الثالث للـ  $H_3PO_4$  حيث يكون تأثيرهما مهملا على الـ pH :-

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

و بالتعويض في المعادلة أعلاه:-

$$[H^+] = \sqrt{6.2 \times 10^{-8} \times 2 \times 10^{-12}} = 3.5 \times 10^{-10}$$

و عليه تكون الـ pH كما يلي:

$$pH = -\log 3.5 \times 10^{-10} = 9.45$$

و إن المنحنى في الشكل السابق يحتوي على نقطة انحدار inflection point واقعة عند  $pH = 9.45$  و التي هي pH نقطة التكافؤ الثانية للـ  $H_3PO_4$  و ليس لنقطة التكافؤ الثالثة للـ  $H_3PO_4$  أية أهمية، و أن أهميتها قليلة جدا بالنسبة للمحلل لأن أيون  $PO_4^{3-}$  يقترب جدا في قوته كقاعدة من  $OH^-$  و لذا فإنه عند الوصول إلى نقطة التكافؤ الثالثة في المعايرة فإن المحلول يكون قاعديا لدرجة أنه يوجد تغير قليل في الـ pH عند إضافة محلول الـ  $NaOH$  الذي يكون له نفس الـ pH في هذه الحالة.

و يمكن إجراء حساب pH محلول  $Na_3PO_4$  أو محلول  $K_3PO_4$  بنفس الطريقة التي طبقت على حساب pH محلول  $Na_2CO_3$  و التي كانت بدورها نفس الطريقة التي استعملت لحساب pH محلول خلات الصوديوم. بتطبيق ثابت التحلل المائي على التفاعل التالي نجد:



حيث أن  $K_3$  للـ  $H_3PO_4$  يعوض عن  $K_2$  للـ  $H_2CO_3$  فنحصل على :

$$[OH^-] = \sqrt{(K_w / K_3)F}$$

حيث تمثل F التركيز الفورمالي للملح و بالتعويض عن الثوابت في المعادلة نحصل على ما يلي في حالة  $F = 0.01$ .

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(1 \times 10^{-14} \times 1 \times 10^{-2}) / 2 \times 10^{-12}} = 7.07 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.15 \text{ \& } \text{pH} = 14.00 - 2.15 = 11.85$$

و إذا ما تذكرنا بأن محلول  $0.01 \text{ F NaOH}$  له  $\text{pH} = 12$  فإنه من السهولة أن نرى بأن  $\text{PO}_4^{3-}$  يمثل قاعدة قوية تضاهي الـ  $\text{OH}^-$  تقريباً. و لا يحتوي منحني المعايرة لـ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  المار ذكره على نقطة انحدار عند أو قرب  $\text{pH} = 12$ .

### المحاليل المنظمة المحتوية على أحماض متعددة التكافؤ و أملاح مشتقة منها:

يمكن تحضير محاليل منظمة من أحماض متعددة التكافؤ أو مشتقاتها فالأيونات  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ،  $\text{HPO}_4^{2-}$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$  يمكن اعتبارها مشتقات  $\text{H}_2\text{PO}_4$  و هي متوفرة بشكل أملاح تعطي هذه الأيونات في المحاليل.

### الدالة الحامضية pH للمحاليل المنظمة:

تُحسب pH المحاليل المنظمة لمؤلفة من أحماض متعددة التكافؤ و أملاحها بنفس الطريقة التي طبقت على حساب الـ pH للمحاليل المنظمة للأحماض أحادية القاعدة و أملاحها و ذلك عند معرفة تراكيز المكونات في المحاليل و الفرق الوحيد هو أنه يوجد في المحاليل المنظمة أحماض متعددة التكافؤ أكثر من حامض ضعيف.

و إن الأحماض الضعيفة الناتجة من  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و مشتقاته هي  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ،  $\text{HPO}_4^{2-}$ ، و أن  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{HCO}_3^-$  هما الحامضان الضعيفان المتوفران في محاليل حامض الكربونيك المنظمة. و من الواضح أن الأحماض الضعيفة في المحاليل المنظمة يجب أن تتصاحب مع الأملاح المشتقة منها لغرض الحصول على التأثير التنظيمي للدالة الحامضية.

### مثال (٣):

احسب قيمة الـ pH لمحلول منظم يحتوي على  $0.4 \text{ NH}_3\text{PO}_4$  و  $0.06 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ .

### الحل

من الواضح أن قيمة  $[ \text{H}_2\text{PO}_4^- ] = 0.06$  و بالنظر إلى معادلات  $K_1$  و  $K_2$  و  $K_3$  للـ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  يبين لنا أن  $K_1$  فقط يتضمن  $[ \text{H}_3\text{PO}_4 ]$  ،  $[ \text{H}_2\text{PO}_4^- ]$ . و بالتعويض في معادلة  $K_1$  تعطي:

$$K_1 = [\text{H}^+] (0.06) / 0.04 = 7.0 \times 10^{-3}$$

و عليه فإن:

$$[\text{H}^+] = 7.0 \times 10^{-3} \times 0.04 / 0.06 = 5 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 5 \times 10^{-3} = 2.30$$

و نرى أن هذا المحلول المنظم هو ذلك الذي يقع ضمن المنطقة التنظيمية المشار إليها على الشكل السابق، و أن التأثير التنظيمي الأكبر بالنسبة للحامض و القاعدة المضافين سيكون في المحلول الذي يكون فيه  $[ \text{H}_3\text{PO}_4 ] = [ \text{H}_2\text{PO}_4^- ]$  أو  $[\text{H}^+] = 7.5 \times 10^{-3}$  و أن هذا الـ pH الذي يكون في منتصف مدى التنظيم المبين في الشكل السابق و أن هذا pH هذا المحلول ستكون:

$$\text{pH} = -\log 7.5 \times 10^{-3} = 2.12$$

### مثال (٤):

احسب pH لمحلول منظم فيه  $0.3 \text{ M} = [ \text{H}_3\text{PO}_4 ]$  و  $[ \text{HPO}_4^{2-} ] = 0.10 \text{ M}$ .

### الحل

إن معادلة ثابت التآين الوحيدة التي تحتوي على كل من هذين الأيونين هي معادلة الـ  $K_2$  بالتعويض عن التراكيز في معادلة الـ  $K_2$  نحصل على:

$$K_2 = [H^+] (0.1) / 0.3 = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$[H^+] = 6.2 \times 10^{-8} \times 0.3 / 0.1 = 1.86 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log (1.86 \times 10^{-7}) = 6.73$$

فإذا وجدنا تركيزان متساويان من  $[H_2PO_4^-]$  أو  $[HPO_4^{2-}]$  في المحلول

$$7.21 = pH \text{ و تكون } [H^+] = 6.2 \times 10^{-8}$$

و يمكن حساب pH محلول منظم يحتوي على  $HPO_4^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  بصورة

مشابهة بتطبيق معادلة ثابت التأيّن الثالث  $K_3$ .

### مثال (٥):

احسب pH محلول منظم يحتوي على  $0.5 \text{ M } H_2C_4H_4O_4$  (حامض

السكسنيك- حامض ثنائي التكافؤ) و  $0.6 \text{ M } NaHC_4H_4O_4$  إذا علمت أن ثابت

$$K_1 = 6.4 \times 10^{-5} \text{ هو تأيّن حامض السكسنيك الأول}$$

### الحل

بالتعويض في معادلة الـ  $K_1$  يكون عندنا:

$$K_1 = [H^+] [HC_4H_4O_4^-] / [H_2C_4H_4O_4] = [H^+] (0.6) / 0.5 = 6.4 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 6.4 \times 10^{-5} \times (0.5/0.6) = 5.34 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 5.34 \times 10^{-5} = 4.27$$

و إنه غير مجدي أن تحضر محلولاً منظمًا فيه التراكيز المولارية لأحد

المكونات خمسة أضعاف التركيز المولاري للمكون الآخر. لذلك يمكن تحضير

سلسلة من المحاليل المنظمة المحتوية على مكونين فقط ذات مدى كلي من الـ pH

لا يزيد على وحدة pH واحدة و هذا ما هو موضح على الشكل السابق بالنسبة لـ

$H_3PO_4$  و مشتقاته.

### حساب تراكيز المكونات اللازمة لتكوين منظم ذي pH معين:

تحسب مثل هذه المسألة بتعويض قيمة تركيز أيون الهيدروجين في معادلة

ثابت التآين و تحسب نسبة المكونين بالمول/لتر. و من ثم تحول التراكيز من مول/لتر إلى الجرامات في اللتر من الملح أو الحامض الذي يجب استعماله لتحضير المحلول المنظم المطلوب.

**مثال (٦):**

احسب تراكيز مكونات منظم يحتوي على  $H_2CO_3$  أو ملح الصوديوم له ليعطي محلولاً منظماً ذا pH يساوي 10.15

### الحل

لقد سبق أن حسبنا pH نقطة التكافؤ الأولى لـ  $H_2CO_3$  وكانت 8.34 و إن هذه هي pH محلول  $NaHCO_3$  و إن الـ pH المطلوبة أكثر قاعدية من هذه، و إن المحلول المرغوب يجب أن يحتوي على  $Na_2CO_3$  و  $NaHCO_3$ . إن معادلة الـ  $K_2$  لـ  $H_2CO_3$  تحتوي على  $[HCO_3^-]$  و  $[CO_3^{2-}]$  بنسبة يمكن حسابها من تعويض  $[H^+]$  المكافئ لـ  $pH = 10.15$  في معادلة الـ  $K_2$  الذي يساوي إلى  $7.08 \times 10^{-11}$

$$K_2 = 7.08 \times 10^{-11} [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 6.0 \times 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = (6.0 \times 10^{-11}) / (7.08 \times 10^{-11}) = 6 / 7.08$$

و لتحويل نسبة تراكيز الأيونات إلى جرامات باللتر من الأملاح نضرب تركيز كل أيون بالوزن الصيغي له و لما كان الوزن الصيغي لـ  $Na_2CO_3$  هو 106 و الوزن الصيغي لـ  $NaHCO_3$  هو 84 فإننا نجد من النسبة السابقة ما يلي:

$$6 \times 106 / 7.08 \times 84 = 636 / 594 = 1 \text{ g } Na_2CO_3 / 1.071 \text{ g } NaHCO_3$$

و يتضح من هذه الحسابات بأن أي حجم معقول من محلول يحتوي على 1.0 جرام من  $Na_2CO_3$  سيكون له  $pH = 10.15$  و أن حجماً منه (عشرة أضعاف) قد يحتاج إلى 63.6 جرام من  $Na_2CO_3$  و 59.4 جرام من  $NaHCO_3$  أو كميات أخرى مناسبة من المكونات بنفس النسبة السالفة و بعد تحضير المحلول المنظم فإنه يجب أن تفحص قيمة pH له للتأكد من أنها الـ pH المطلوبة. يمكن حساب

تراكيز المحاليل المنظمة الفوسفاتية لأي pH مرغوبة ملائمة بنفس الطريقة.

**مثال (٧):**

احسب نسبة تركيز أملاح الصوديوم لحامض الفوسفوريك التي تكون محلولاً منظماً له قيمة pH تساوي إلى 7.0

### الحل

إن قيمة pH التي تساوي 7.00 أقل حامضية من محلول  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ذي pH مساوية إلى 4.67 لكنها أكثر حامضية من محلول  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  الذي له pH مساوية إلى 9.77 و لذلك فإن كلا من هذين المحلولين قد يستعمل و إن النسبة الملائمة للاستعمال تحسب بتعويض قيمة الـ  $[\text{H}^+]$  و هي  $1 \times 10^{-7}$  في معادلة الـ  $\text{K}_2$  للـ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  كما يلي:

$$\text{K}_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1 \times 10^{-7} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{(6.2 \times 10^{-8})}{(1 \times 10^{-7})} = 6.2 / 10 \\ = 1/1.613$$

أي أن النسبة المطلوبة هي 1.0 إلى 1.613، و بضرب الأوزان الصغية لملي الصوديوم لهذين الأيونين و هما  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 120$  و  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 142$  نحول بذلك التراكيز المولارية إلى الجرامات باللتر لكل من الملح فيكون:

$$(1.0 \times 142) / (1.613 \times 120) = 1.0 / 1.364$$

و لقد وجد ان أي محلول يحتوي على هذين الملحين و الذي تكون فيه نسبة المكونات الوزنية مساوية إلى 1 جرام من  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  إلى 1.364 جرام من  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  أو ما يشابهها تعطي محلولاً منظماً ذي pH تساوي على حوالي 7 و للحجوم الصغيرة من المحلول تكفي أوزان أقل.

أما الحجوم الكبيرة فتحتمل إلى أوزان أكبر و بعد تحضير المحلول فإنه ينبغي إجراء فحص تأكيدي لـ pH المحلول للتأكد من أنها نفس الـ pH المطلوبة و يفضل أن تجرى حسابات تراكيز المكونات الضرورية لتحضير المحاليل المنظمة

وفقا لطريقة الاتزان المتعاقبة. Equilibrium successive.

### الاتزان المتعاقبة للأحماض

- إن طريقة حساب تركيز ضرب في محلول حامض متعدد التكافؤ ذي pH معينة و تركيز فورمالي معين تتلخص بما يلي:
- ١- عوض عن  $[H^+]$  في معادلة ثابت التأيّن الأول لحساب نسبة تركيز جزيئات الحامض إلى تركيز الأيونات السالبة ذات الشحنة السالبة المفردة.
  - ٢- كرر تعويض  $[H^+]$  في كل معادلة لكل خطوة في التأيّن للحامض المتعدد التكافؤ ثم احسب نسبة التراكيز في كل حالة.
  - ٣- رتب النسب المحسوبة في نسب مضاعفة و احسب التركيز النسبي لكل نسبة.
  - ٤- مجموع التراكيز النسبية يتناسب مع التركيز الفورمالي للحامض المقصود و احسب هذا المجموع.
  - ٥- إن الكسر الذي يدل على ضرب species موجود في التركيز الفورمالي للحامض هو التركيز النسبي لذلك الضرب مقسوم على التركيز الكلي النسبي لكل الضروب. احسب هذا الكسر لكل ضرب تبحث عن تركيزه.
  - ٦- لإيجاد تركيز ضرب مفرد، اضرب التركيز الفورمالي للحامض بالكسر الذي يمثل نسبة ذلك الضرب species إلى المجموع الكلي لكل الضروب الموجود.

### مثال (٨):

احسب تراكيز للضرب  $CO_3^{2-}$  في محلول  $H_2CO_3$  0.36 M الذي له pH = 5 علما بأن:

$$K_1 = 3.5 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 6 \times 10^{-11}$$

## الحل

الخطوة الأولى:

$$1 \times 10^{-5} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] = (1 \times 10^{-5}) / (3.5 \times 10^{-7}) = 1/0.035$$

لاحظ أن هذه قد حصلنا عليها بوضع  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-5}$  و من ثم يعكس المعادلة.

الخطوة الثانية:

$$1 \times 10^{-5} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 6 \times 10^{-11}$$

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] = 1 \times 10^{-5} / (6 \times 10^{-11}) = 1 / 6 \times 10^{-6}$$

الخطوة الثالثة:

ترتيب تراكيز الضروب في نسبة مضاعفة:

$$([\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-]) / [\text{CO}_3^{2-}] = 1 / (3.5 \times 10^{-2}) / 2.1 \times 10^{-7}$$

الخطوة الرابعة:

إن الجهة اليمنى تبين التراكيز النسبية للضروب. إن مجموع الضروب هو

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$1 + 3.5 \times 10^{-2} + 2.1 \times 10^{-7} = 1.035$$

الخطوة الخامسة:

إن قيمة  $2.1 \times 10^{-7}$  صغيرة جدا بحيث يمكن إهمالها في حالة الجمع. و إن

الكسر الذي يدل على كل الضروب المشتقة من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  على شكل  $\text{CO}_3^{2-}$  هو :

$$2.1 \times 10^{-7} / 1.035$$

و أن الكسر الذي يدل على كل الضروب بشكل  $\text{HCO}_3^-$  هو :

$$(3.5 \times 10^{-2}) / 1.035$$

و الكسر الذي يدل على كل الضروب من نوع  $\text{H}_2\text{CO}_3$  هو:

$$1 / 1.035$$

## الخطوة السادسة:

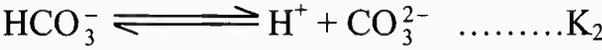
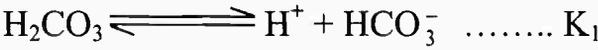
و لغرض حساب تركيز الضرب  $\text{CO}_3^{2-}$  ، اضرب الكسر الدال عليه بالتركيز الفورمالي و هو 0.036

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (2.1 \times 10^{-7} / 1.035) \times 0.036 = 7.3 \times 10^{-9}$$

و نلاحظ ان هذه القيمة تختلف قليلا عن قيمة الـ  $[\text{CO}_3^{2-}]$  فيما لو حسبت بالطريقة التقريبية إذ سيكون مقدارها  $7.55 \times 10^{-9}$  و ذلك لأن طريقة التوازنات المتعاقبة تأخذ بنظر الاعتبار تكون الـ  $\text{HCO}_3^-$  بينما الطريقة التقريبية التي تعتمد على تطبيق ثابت التآين لا تأخذ ذلك في الاعتبار كما يلي:

نوجد أولا الثوابت التوازينة المتعددة للحامض المتعدد التكافؤ في ثابت واحد K هو ثابت التآين الكلي:

فمثلا حامض الكربونيم  $\text{H}_2\text{CO}_3$  يوجد  $K_2$  و  $K_1$  و إن معادلتَي التآين المتسلسلة لـ  $\text{H}_2\text{CO}_3$  هما:



و بإضافة المعادلتين لبعضهما لنحصل على مجموعهما



و ثابت الاتزان للمعادلة الأخيرة K هو:

$$K = [\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1 K_2$$

$$= 3.5 \times 10^{-7} \times 6.0 \times 10^{-11} = 2.1 \times 10^{-17}$$

و بالتعويض عن  $[\text{H}^+]$  بالقيمة  $1 \times 10^{-5}$  و بالقيمة 0.036 عن  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  نحصل على قيمة  $[\text{CO}_3^{2-}]$  كما يلي:

$$(1 \times 10^{-5}) [\text{CO}_3^{2-}] / 3.6 \times 10^{-2} = 2.1 \times 10^{-17}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (2.1 \times 10^{-17} \times 3.6 \times 10^{-2}) / (1 \times 10^{-10}) = 7.55 \times 10^{-9}$$

### مثال (٩):

احسب تركيز  $[PO_4^{3-}]$  في محلول  $0.4F H_3PO_4$  و الذي دالته الحامضية  $pH = 4.5$  بالطريقة التقريبية و طريقة الاتزان المتعاقبة علما بأن:

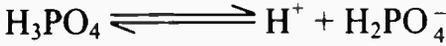
$$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}, K_2 = 6.2 \times 10^{-8}, K_3 = 2 \times 10^{-12}$$

$$pH = 4.5, [H^+] = 3.16 \times 10^{-5}$$

### الحل

يتأين الـ  $H_3PO_4$  بثلاث خطوات

#### الخطوة الأولى :



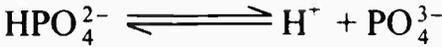
$$K_1 = [H^+] [H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] = 7.5 \times 10^{-3}$$

#### الخطوة الثانية:



$$K_2 = [H^+] [HPO_4^-] / [H_2PO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}$$

#### الخطوة الثالثة:



$$K_3 = [H^+] [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

إن ثوابت التأين الثلاثة هذه مطلوبة في كل من الطريقتين ففي الطريقة التقريبية نحصل على ثابت التأين الكلي من حاصل ضرب الثوابت الثلاثة السابقة كما يلي:

$$K = [H^+]^3 [PO_4^{3-}] / [H_3PO_4] = K_1 K_2 K_3 = 9.3 \times 10^{-24}$$

و بالتعويض عن الـ  $[H^+]$  بالمقدار  $3.16 \times 10^{-5}$  و عن المقدار  $[H_3PO_4]$  بالمقدار  $0.4$  تكون القيمة التقريبية لـ  $[PO_4^{3-}]$  كما يلي:

$$(3.16 \times 10^{-5})^3 [PO_4^{3-}] / 0.4 = 9.3 \times 10^{-24}$$

$$[PO_4^{3-}] = (9.3 \times 10^{-24} \times 0.4) / 3.16 \times 10^{-16} = 1.18 \times 10^{-8}$$

أما بطريقة الاتزان المتعاقبة فنحسب أولاً نسبة التراكيز لكافة الضروب بعضها إلى الآخر، وبتطبيق خطوات الطريقة التي سبق ذكرها نحصل على النتائج التالية:

فمن معادلة  $K_1$  يكون :

$$(3.16 \times 10^{-5}) [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = (3.16 \times 10^{-5}) / (7.5 \times 10^{-3}) = 1 / (2.37 \times 10^{-2})$$

و من معادلة  $K_2$  يكون :

$$(3.16 \times 10^{-5}) [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}] = (3.16 \times 10^{-5}) / (6.2 \times 10^{-8}) = 1 / (1.96 \times 10^{-3})$$

و من معادلة  $K_3$  يكون:

$$(3.16 \times 10^{-5}) [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{PO}_4^{3-}] = (3.16 \times 10^{-5}) / (2 \times 10^{-12}) = 1 / (6.33 \times 10^{-8})$$

و بوضع النسب المضاعفة لتراكيز كل ضرب إلى الضروب كلها نحصل على:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$= 1 / (2.37) / (2.37 \times 1.96 \times 10^{-3}) / (2.37 \times 1.96 \times 10^{-3} \times 6.33 \times 10^{-8})$$

$$= 1 / (2.37) / 0.466 / (2.95 \times 10^{-8})$$

إن مجموع هذه التراكيز النسبية يتناسب مع التركيز الفورمالي لـ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

الذي هو بدوره يساوي إلى مجموع تركيز كل الضروب و بإضافة التراكيز النسبية

و رموز كل الضروب نحصل على:

$$1 + (2.37) + 0.466 + (2.95 \times 10^{-8}) = 238.47$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0.4$$

و عندئذ لحساب الـ  $[\text{PO}_4^{3-}]$  في هذا المحلول نستعمل  $2.95 \times 10^{-8} / 238.47$

لأنها تمثل كسر الـ  $H_3PO_4$  الذي هو شكل  $PO_4^{3-}$  في المحلول ذي الـ  $pH = 4.5$  و بضره في 0.4 سنحصل على قيمة  $[PO_4^{3-}]$  كما يلي:

$$[PO_4^{3-}] = ((2.95 \times 10^{-8})/238.47) \times 0.4 = 4.96 \times 10^{-11}$$

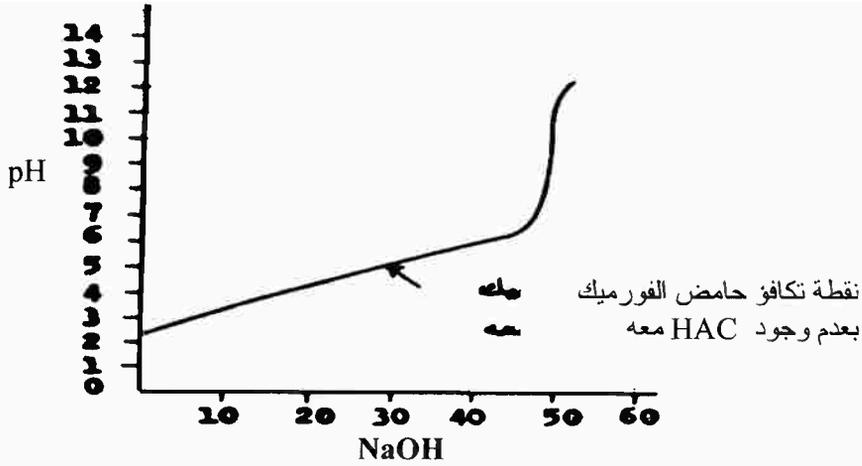
و هكذا فإن الفرق كبير في حساب تركيز الـ  $PO_4^{3-}$  بين الطريقتين لأن طريقة الاتزان المتعاقبة تأخذ بنظر الاعتبار كميات  $H_2PO_4^-$  و  $HPO_4^{2-}$  الكبيرة في مثل هذا المحلول بحيث انه يحدث خطأ كبير إذا لم نأخذهما بنظر الاعتبار.

### معايرة أكثر من حامض واحد في نفس المحلول:

إذا كان مزيج الحامضين مؤلفا من حامض قوي جدا و آخر ضعيف فإنه يمكن معايرة كلا الحامضين في المزيج.

فمثلا يختلف حامض الهيدروكلوريك  $HCl$  و حامض الخليك اختلافا كبيرا من ناحية القوة، فإذا ما عويز مزيج منهما مقابل محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي فإن الـ  $pH$  تتغير أولا بحيث يبدو أن  $HCl$  وحده الموجود في المحلول، و حالما نصل نقطة تكافؤ  $HCl$  و بعدها تبدأ أيونات الخلات بالتكون في المحلول بكمية وافية، و عندئذ تتبدل الـ  $pH$  بحيث يبدو أن المعايرة هو محلول منظم مؤلف من حامض الخليك و الخلات.

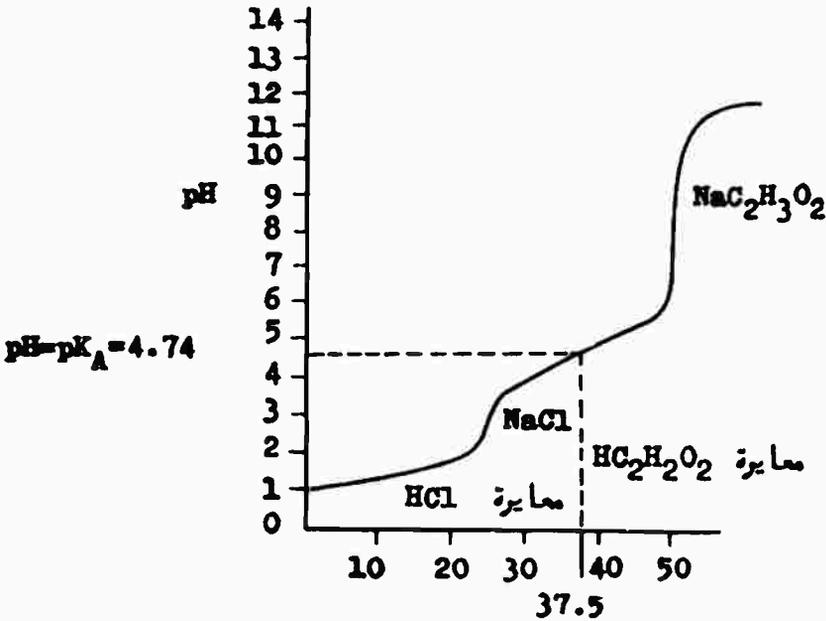
و عند الوصول على نقطة تكافؤ حامض الخليك فإن الـ  $HAC$  يختزل عمليا إلى الصفر و إن إضافة أية زيادة من القاعدة تسبب زيادة مفاجئة في تركيز أيون الهيدروكسيل لتعطي نقطة تحذب على منحنى المعايرة و إن الشكل التالي يمثل منحنى تظهر فيه نقطتا النهاية للحامضين، و من النظرة الأولى يتمكن القارئ من أن يرى التشابه بين هذا المنحنى و منحنى معايرة  $H_3PO_4$  مع  $NaOH$  الذي مر ذكره سابقا.



مل من محلول 0.2 NaOH مضافا إليه ٥٠ مل من 0.1F HAC ، 0.1F حامض الفورميك

ففي معايرة  $H_3PO_4$  يكون  $H_3PO_4$  أقوى بكثير من  $H_2PO_4^-$ ، و هذا يماثل حالة HCl القوي جدا و HAC الضعيف في هذا المثال، و لذا فإنهما يمكن أن يعاير الواحد بعد الآخر إما بوجود دليل حامضي قاعدي أو باستعمال مقياس الجهد الهيدروجيني pH meter.

فإذا كان الحامضان لا يختلفان كثيرا من حيث القوة فإنهما لا يمكن معايرتهما بصورة مفردة في خليطهما و إنما يمكن معايرة مجموعهما في الخليط. فمثلا يكون كل من HCl و  $HNO_3$  حامضا قويا، فإذا عويز مزيج من هذين الحامضين مقابل محلول NaOH القياسي، فإن الوصول إلى نقطة النهاية لا يتم إلا بإضافة حجم من القاعدة مكافئ إلى مجموع حجوم القاعدة اللازمة لمعايرة كليهما.

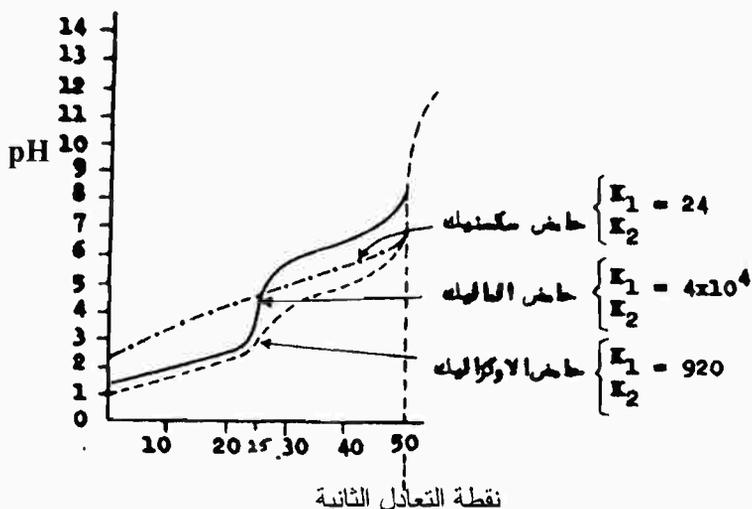


و على الرغم من أن حامض الفورميك  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$  أقوى بقليل من حامض الخليك  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$  و مع ذلك فإنه لا يمكن الحصول على نقاط نهاية منفصلة لكل منهما عند معايرة مزيج منهما في محلول و لا يمكن الكشف عن وجود مثل هذه النقاط باستعمال مقياس الجهد الهيدروجيني pH meter.

و إن المنحنى في الشكل السابق الذي يبين التبدل في الـ pH عند معايرة مزيج من  $0.1 F HCOOH$  و  $0.1 F HCOOH$  يوضح هذا الأمر. حيث أشير إلى الحجم اللازم من محلول  $0.1 F NaOH$  المكافئ لحامض الفورميك في المزيج بواسطة سهم حيث لا تظهر نقطة تحذب على المنحنى و لذا فإنه لا توجد لدينا طريقة للحكم فيما إذا كان حامض الفورميك قد عودل لوحده في المزيج.

و إذا اعتبرنا محاليل الأحماض ثنائية التكافؤ مخاليط من حامضين، فإنه من الممكن أن نرى بالتجربة أن أحد الحامضين هو أقوى بكثير من الآخر لكل نقطة نهاية مكتشفة فمثلا في الشكل التالي الذي يمثل منحنيات معايرة أحماض ثنائية مثل:

حامض السكسينيك Succinic acid :  $K_1 = 6.4 \times 10^{-5}$ ,  $K_2 = 2.7 \times 10^{-6}$   
 و حامض الأوكزاليك Oxalic acid :  $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$   
 و حامض المالك maleic acid :  $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 3 \times 10^{-7}$



مل 0.2 N NaOH أضيفت إلى 50 مل حامض تركيزه 0.1 F

لاحظ ان كلما كانت النسبة  $K_1/K_2$  أكبر كلما ظهرت نقاط النهايات end points منفصلة بصورة أوسع و كلما ظهرت نقاط التحذب points inflection بصورة متميزة و واضحة فمثلا لحامض السكسينيك تكون النسبة  $24/1 = K_1/K_2$  لا يلاحظ وجود نقاط تحذب واضحة عند نقطة التكافؤ الأولى. أما حامض الأوكزاليك الذي له نسبة  $920/1 = K_1/K_2$  فإنه يمكن مشاهدة تمييز قليل في نقطة التكافؤ الأولى على منحنى المعايرة.

بينما نجد وضوحا جيدا في نقطة التكافؤ الأولى بالنسبة لحامض المالك الذي له نسبة  $4 \times 10^4 / 1 = K_1/K_2$  حيث يظهر تحذب محدد على منحنى المعايرة يدل على نقطة التكافؤ الأولى له.

و من هذا يتضح أنه لمعايرة مزيج من أحماض أو معايرة أحماض متعددة التكافؤ ينبغي أن تكون النسبة بين أي ثابتي تأين لها بحدود  $10^4/1$  أو أكثر حتى

نكتشف كل نقطة نهاية بواسطة دلائل حامضية قاعدية أو بواسطة مقياس الجد الهيدروجيني pH meter.

### مذيبات أخرى غير الماء:

تسمى المذيبات الأخرى عدا الماء بالمذيبات اللامائية nonaqueous solvents و تستعمل غالبا عندما تكون الأحماض أو القواعد المراد معايرتها ضعيفة جدا أو قليلة الذوبان جدا بالماء بحيث يصعب معايرتها فإذا كان لدينا حامض قليل الذوبان جدا في الماء أو كان الحامض ضعيفا جدا بحيث يصعب معايرته عاديا تستعمل مذيبات متعادلة neutral solvent و هي قواعد ضعيفة. و لكن استعمال القواعد الضعيفة كمذيبات مثل أمين البيوتيل الاعتيادي n-butylamine أو البيريدين Pyridine قد يزيد من قوة الحامض المراد معايرته. و إن المذيبات المتعادلة مثل الإيثانول و الأسيتون و الداميثيل فورماميد dimethylformamide و الكلوروفورم و البنزين، قح تذيب كميات وافية من الأحماض المراد معايرتها، بالإضافة إلى ذلك فإن التغيير في الفولتية عند نقطة التكافؤ، عند قياسها بمقياس فرق الجهد قد يكون أكبر بكثير بالمذيبات اللامائية مما هي عليه في الماء.

و لهذه الأغراض تستعمل القواعد القوية كمحاليل معايرة مثل محلول KOH القياسي أو محلول ايثوكسيد الصوديوم  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . و إذا كان لدينا قاعدة ضعيفة غير ذائبة في الماء أو ضعيفة جدا لا يمكن معايرتها اعتياديا فإن استعمال المذيبات المتعادلة كتلك التي استعملت لإذابة الأحماض الضعيفة قد يكون أكثر ملائمة من الماء.

و من جهة أخرى فإن قوة القاعدة الضعيفة قد تزداد عند إذابتها في حامض ضعيف مثل حامض الخليك الثلجي أو حامض الفورماليك. و لمعايرة هذه القواعد الضعيفة تستعمل أحماض قوية جدا مثل حامض البركلوريك القياسي  $\text{HClO}_4$  و

مثلما هو في المحاليل المائية تكون طرق فرق الجهد باستعمال قطب الكالوميل أو القطب الزجاجي أكثر ملائمة في الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايير الحامضية القاعدية، و مع ذلك يوجد العديد من الأدلة الكيميائية الممتازة للمعايير الحامضية القاعدية في أي مذيب لامائي و لكن يجب أن يجرب كل منها للتأكد من التبدلات اللونية عند نقطة التكافؤ.

### تأثير الملح:

إذا كانت الأملاح المذابة في الأحماض و القواعد مخففة فإن تأثيرها يمكن حسابه بإدخال معاملات الفعالية في معادلات ثوابت التآين بالضبط مثلما هو موجود في حسابات حاصل الإذابة. و إن المعايير بالنسبة لمعاملات الفعالية في الحقيقة صغيرة جدا لدرجة يمكن إهمالها في أكثر الأحيان و في محاليل الأملاح القوية، و تبدو الأحماض و القواعد أكثر قوة مما هي عليه في الماء أو في محاليل الأملاح المخففة.

فمثلا تكون قيمة pH لمحلول 0.01M HCl في الماء مساوية إلى 2 بينما تكون القيمة مساوية إلى الصفر في محلول 7M NaI حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين في الحالة الأخيرة أكثر بمائة مرة مما عليه في الماء. و كذلك يكون الأنيلين قاعدة ضعيفة جدا في الماء و لا يمكن معايرته بمحلول HCl سواء باستعمال الأدلة أو جهاز فرق الجهد لاكتشاف نقطة التكافؤ. و لكن إذا كان الأنيلين في محلول 7M NaI فإنه يمكن اكتشاف نقطة التكافؤ بسهولة، و يكون للمنحنى العياري نقطة تحذب واضحة، بحيث يبدو الأنيلين في هذه الظروف كأنه قاعدة بقوة الـ  $NH_3$  و لربما تعمل أيونات الملح في المحاليل القوية على ربط جزيئات الماء المذيب بتكوين أيونات متميئة، بحيث تقل لدرجة كبيرة كمية الماء كمذيب بدون التقليل من حجم المحلول.

### مثال (١٠):

احسب تركيز أيون الهيدرونيوم لمحلول  $4.00 \times 10^{-2} \text{ F}$  من حامض الفورميك.

### الحل

إن توازن حامض الفورميك هو :



$$K_a = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$$

$$[\text{H}_3^+\text{O}] = x$$

و بأخذ ميزان الشحنة في المحلول بنظر الاعتبار يكون:

$$x = [\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{HCOO}^-]$$

الميزان المادي يتطلب أن:

$$[\text{HCOOH}] = (F_{\text{HCOOH}} - x) = 4.00 \times 10^{-2} - x$$

و بالتعويض في معادلة ثابت التفكك نجد:

$$x^2 / (4.00 \times 10^{-2} - x) = 1.74 \times 10^{-4}$$

فإذا افترضنا أولاً بأن  $x$  صغير جداً بالنسبة لـ  $4.00 \times 10^{-2}$  يمكن أن نحصل

على قيمة مقارنة لـ  $x$

$$x^2 = 4.00 \times 10^{-2} \times 1.74 \times 10^{-4}$$

$$x = 2.64 \times 10^{-3} \text{ mole / liter}$$

حيث نستطيع الآن نختبر الافتراض بمقارنة :

$$4.00 \times 10^{-3} \text{ مع } 4.00 \times 10^{-2}$$

فنجد أن القيمة السابقة تقارب 7% من القيمة الأخيرة التي تعطي تقديراً

أقصى للخطأ في القيمة المقارنة، فإذا ما احتجنا إلى رقم أكثر دقة فإن حل المعادلة

التربيعية يعطي قيمة  $2.55 \times 10^{-3}$  مول / لتر.

مثال (١٣):

احسب pH محلول 0.07 F NH<sub>3</sub>

### الحل

$$K_a = 1.86 \times 10^{-5} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$$

افتراض

$$[\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = x$$

بسبب (التعادلية الكهربائية) و ميزان الشحنة و لما كان  $[\text{HO}_3^+] \ll [\text{NH}_4^+]$  في المنظومة يمكن أن نكتب:

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$$

و من ناحية الوزن الكتلي

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 7.5 \times 10^{-2}$$

$$[\text{NH}_3] = 7.5 \times 10^{-2} - x$$

و بتعويض هذه الكميات في معادلة ثابت التفكك يحصل أن:

$$x^2 / (7.5 \times 10^{-2} - x) = 1.86 \times 10^{-5}$$

و أخيرا إذا ما افترضنا بأن x هي نسبيا صغيرة بالنسبة لـ  $7.5 \times 10^{-2}$  فعندئذ يكون:

$$x^2 = 7.5 \times 10^{-2} \times 1.86 \times 10^{-5} = 13.95 \times 10^{-7}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1.18 \times 10^{-3} \text{ mole/liter}$$

و بمقارنة هذه النتيجة مع  $7.5 \times 10^{-2}$  نرى أن الخطأ الأعظم في x سيكون

أقل من 2% و إذا ما رغبتنا في الحصول على قيمة أفضل فإنه يمكن الحصول

عليها بحل المعادلة التربيعية. و للحصول على pH تحسب أولا pOH.

$$\text{pOH} = -\log (1.18 \times 10^{-3}) = 2.93$$

$$\text{pH} = 14 - 2.93 = 11.07$$

## الأسئلة

١- أذيب 3 مليمول من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في 90 مل من الماء و عويرت بمحلول HCl



احسب pH المحلول عند نقطة التكافؤ و عندما تضاف نقطتان زيادة من الحامض (0.1 مل) بعد نقطة التكافؤ. وضح الدليل الملائم. هل تتوقع أن تكون نقطة النهاية حادة جدا؟

٢- خففت 25 مل من محلول NaOAc 0.2 M إلى 50 مل و عويرت بمحلول HCl 0.1 M احسب pH عند نقطة التكافؤ و بعد إضافة 0.1 مل HCl زيادة على نقطة التكافؤ. هل المعايرة صالحة؟

٣- احسب pH (أ) نقطة التكافؤ. (ب) عندما تضاف 0.1 مل زيادة من محلول المعايرة بعد نقطة التكافؤ لمعايرة 5.0 مليمول من حامض ضعيف ذي  $\text{pK} = 6$  محلول:

(1) 0.1 M NaOH (2) 0.5 M NaOH (3) 1.0 M NaOH

مقترضا أن الحجم النهائي عند نقطة التكافؤ = 100 مل في كل حالة. ناقش جدوى هذه المعايرة و تأثير تركيز محلول المعايرة.

٤- إذا كان مدى الـ pH للدليل HIn يساوي 105 وحدة. و أن نسبة الـ  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$  لرؤية اللون في الحامض هي نفس نسبة  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  لرؤية اللون في القاعدة. فما هي النسبة المئوية للدليل في الصورة HIn لتكتشف العين بسهولة اللون في المحيط الحامضي فقط.

٥- عوير نموذج قد يحتوي على مزيج كاربونات-بيكاربونات الصوديوم أو كاربونات-هيدروكسيد الصوديوم باستعمال دليلين. فإذا احتاج 1.0 جم من النموذج إلى 31.64 مل من محلول HCl 0.2 M للوصول إلى نقطة نهاية الفينول فتالين و 14.36 مل إضافية للوصول إلى نقطة نهاية المثيل البرتقالي فما هو تركيب المزيج و ما هي النسبة المئوية لكل مكون من مكوناته.

٦- تحلل مزائج الكاربونات أحيانا بمعايرة نموذجين متماثلين، أحدهما باستعمال

الفينول فتالين و الآخر باستعمال المثيل البرتقالي، فإذا كان الحجم المستعمل من الحامضين مع الفينول فتالين هو  $V_1$  و الحجم المستعمل مع المثيل البرتقالي هو  $V_2$  فأجب على ما يلي:

أ- ما هي العلاقة بين  $V_1$ ،  $V_2$  إذا كان المزيج مكونا من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{NaHCO}_3$ . عدد مليمولات كل منها متساوية.

ب- ما هي العلاقة بين  $V_1$ ،  $V_2$  إذا كان المزيج مكونا من  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  إذا علمت أن عدد مليمولات  $\text{NaOH}$  ضعف عدد مليمولات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ؟

٧- أذيتت 0.840 جم  $\text{NaHCO}_3$  في الماء و أضيفت 0.240 جم من  $\text{NaOH}$  إلى المحلول ثم خفف المحلول إلى 250 مل في قنينة حجمية ثم عویر 50 مل من المحلول مقابل محلول  $\text{HCl}$  0.12 M باستعمال دليل الفينول فتالين. فكم مللتر تحتاج من الحامض؟ كم مللتر تحتاج إذا استعملت دليل المثيل البرتقالي؟

٨- حلل نموذج من مزيج  $\text{NaHCO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و شوائب أخرى، وزنه جرام واحد كما يأتي: عویر أولا إلى نقطة نهاية الفينول فتالين فاحتاج إلى 25 مل من محلول  $\text{HCl}$  0.1M ثم أضيف إلى هذا المحلول 50 مل من محلول  $\text{NaOH}$  0.1 M ثم أضيف محلول  $\text{Ba}^{2+}$  لترسيب  $\text{BaCO}_3$  و رشح الراسب ثم عویر الراسب مقابل محلول  $\text{HCl}$  0.1M باستعمال دليل الفينول فتالين فاحتاج إلى 10 مل من الحامض. احسب النسب المئوية لكل من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{NaHCO}_3$  في المزيج.

٩- أخذ جزء وزنه 0.26 جم من نموذج يحتوي على  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  فقط فاحتاج إلى 50 مل من  $\text{HCl}$  0.1 M لمعايرته على نقطة نهاية دليل الفينول فتالين. فما هو الحجم الإضافي من الحامض اللازم للوصول إلى نقطة نهاية دليل المثيل البرتقالي؟

١٠- احسب التراكيز النسبية و الحقيقية لكل الضروب المشتقة من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  في محلول  $\text{H}_2\text{Cl}_3$  0.02F في :

- (1) pH = 4.2      (2) pH = 5.5      (3) pH = 6.0  
(4) pH = 8.0      (5) pH = 10.0