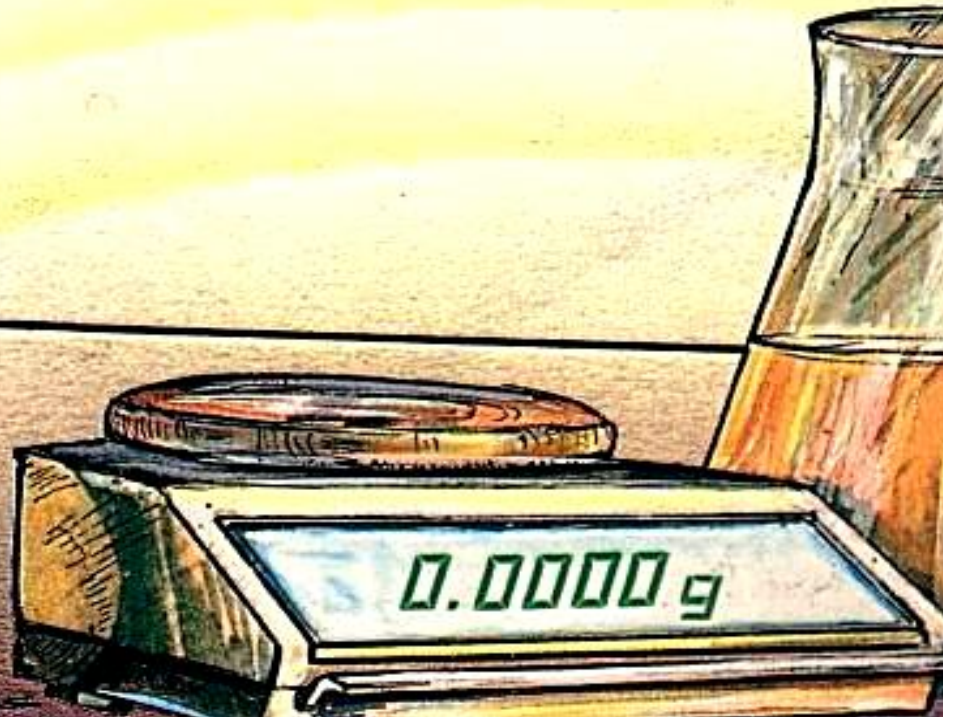


التحليل الكيمياء الكمي التقليدي

لطلاب الكليات والجامعات

أ.د. محمد أحمد أشي
أ.د. عبد الغني حمزة
د. توفيق عميرة
د. عبد العزيز السباعي
د. أحمد عشي

الطبعة الثانية
١٤١٨ هـ - ١٩٩٧ م



الفصل الثاني

أسس التحليل بالمعايرة

ذكرنا سابقاً أن التحليل الحجمي يشتمل على المعايرات وتحاليل الغازات وستقتصر الدراسة التفصيلية هنا على التحاليل الحجمية بطرق المعايرة (Titrimetric methods) حيث تقدر كمية المادة المجهولة في هذه الطريقة بقياس حجم محلولها الذي يكافئ كيميائياً حجماً معيناً من المحلول القياسي (Standard Solution).

فمثلاً يمكن تقدير تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك بواسطة معايرته بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم حسب التفاعل



وكذلك يمكن تقدير الكلوريد الموجود في ملح الطعام بتعيين حجم المحلول القياسي من نترات الفضة الذي يلزم لترسيب أيون الكلوريد في حجم معين من المحلول على هيئة كلوريد الفضة حسب التفاعل.



وتعتبر طرق التحليل بالمعايرة إحدى طرق التحليل الكيمياء ذات الدرجة العالية من الدقة حيث أن الخطأ فيها لا يتعدى ٠,٢٪ عند إجراء التجربة على يد كيميائي متمرن.. كما أنها تتميز على التحليل الوزني من حيث السرعة في إجراء

التجربة وبساطة الأجهزة المستخدمة في التحليل، وفي أغلب الأحيان يمكن تجنب عملية الفصل الصعبة والمملة التي يحتاجها التحليل الوزني.

(٢ - ١) تصنيف التفاعلات في التحليل بالمعايرة:

Classification of Reactions in Titrimetric Analysis:

يمكن تقسيم التفاعلات المستخدمة في التحليل بالمعايرة بصورة عامة إلى قسمين رئيسيين وذلك طبقاً لطبيعتها وسلوكها وهما:

أولاً: التفاعلات التي لا يحدث فيها تغير في التكافؤ:

وهذه التفاعلات عبارة عن إتحاد أيونات مع بعضها البعض مع احتفاظ كل الأيونات الداخلة في التفاعل بتكافؤاتها دون تغيير، وتنقسم هذه بدورها إلى ثلاثة أقسام:

١ - تفاعلات التعادل Neutralization Reactions:

وتسمى هذه التفاعلات أيضاً بتفاعلات الأحماض مع القواعد (acid - base reactions) وتشتمل على معايرات الأحماض بالقواعد وفيها يُستَقْبَل أيون الهيدروجين (Proton) بواسطة قاعدة (Proton Acceptor) ليكون الماء الذي يمكن اعتباره غير متأين (Undissociated) حسب التفاعل التالي:



كما تشمل أيضاً تفاعل حامض قوي مع ملح شقه الحامضي ضعيف تكون فيه الصفات القاعدية سائدة مثل تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم



كما تشمل تفاعل قاعدة قوية مع ملح شقه القاعدي ضعيف تكون فيه الصفات الحامضية سائدة مثل تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم



ويستفاد من التفاعلات السابقة في تقدير الأحماض والقواعد والأملاح التي يكون أحد شقيها ضعيف. ويطلق على معايرة حامض قوى أو ملح شقه القاعدي ضعيف بقاعدة قوية بالقياس القلوي (Alkalimetry).

أما عند معايرة قاعدة قوية أو ملح شقه الحامضي ضعيف بحامض قوي فيعرف ذلك بالقياس الحامضي (Acidimetry).

٢ - تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions

وتعتمد على الاتحاد بين الأيونات أيضاً، ولكنها ليست أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل، وينتج عن هذه التفاعلات تكون راسب شحيح الذوبان... فمثلاً عند تفاعل أيون الكلوريد مع أيون الفضة ينتج راسب أبيض من كلوريد الفضة حسب التفاعل



وكذلك ينتج راسب أبيض من تفاعل أيون الفضة مع أيون الثيوسيانات حسب التفاعل



وعند استخدام الفضة كأيون مرسب كما في التفاعلات السابقة، فإن المعايرة تعرف بالقياس الفضي (Argentometry).

٣ - تفاعلات تكوين المترابكات Complex Formation Reactions

وتعتمد التفاعلات على اتحاد الأيونات لتكوّن مترابكاً أو أيوناً معقداً ضعيف

٢- التفكك ويمكن أن يتم تفاعل الأيون المراد تعيينه مع أيون آخر معروف التركيز، كما في حالة معايرة أيون السيانيد بنترات الفضة:



٣- أو تفاعل الأيون المراد تعيينه مع جزيء ليعطي أيوناً معقداً مثل تفاعل أيون النحاس الثنائي مع الأمونيا:



٤- أو تفاعل أيون المعدن المراد تعيينه مع مركب مخلبي مثل رباعي خلات ثنائي أمين الإثيلين (EDTA) مثل تفاعل أيون الكالسيوم مع مركب الـ EDTA

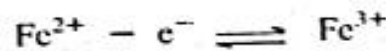


حيث يرمز للـ EDTA بـ H_2Y^{2-} في المعادلات.

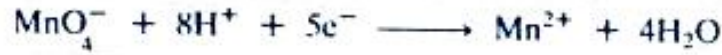
ثانياً: التفاعلات التي يحدث فيها تغير في التكافؤ:

وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox Reactions) وهي التي يصاحبها تغير في التكافؤ للمواد المؤكسدة والمواد المختزلة، ويتم خلال هذه التفاعلات انتقال الإلكترونات من المواد المختزلة إلى المواد المؤكسدة وينتج عن ذلك تغير في رقم الأكسدة (Oxidation Number) لهذه المواد... وتعرف عملية فقد الإلكترونات بالأكسدة وعملية كسب الإلكترونات بالاختزال.

فمثلاً أيون الحديد الثنائي عندما يفقد الكتروناً واحداً يتأكسد إلى أيون الحديد الثلاثي:



وعندما تُخْتَزَل البرمنجنات في وسط حامضي فإنها تأخذ خمسة إلكترونات، أو يحدث انتقال خمسة إلكترونات إلى أيون البرمنجنات



وبجمع المعادلتين السابقتين بعد مساواة عدد الإلكترونات في كليهما نحصل على المعادلة التالية



ونلاحظ من هذه المعادلة أن خمسة أيونات من الحديد الثنائي تأكسدت بواسطة أيون واحد من البرمنجنات في وسط حامضي وخمسة إلكترونات فقدت من خمس أيونات من الحديد الثنائي. وسوف يدرس هذا الموضوع بصورة مفصلة عند التعرض لحساب الأوزان المكافئة.

(٢ - ٢) الشروط الواجب توفرها في التفاعلات الحجمية:

كأي عملية كيميائية، هناك شروط وظروف لا بد من توفرها في التفاعلات الحجمية لتكون النتائج دقيقة ويمكن الاعتماد عليها. وأهم هذه الشروط:

(١) يجب أن يكون التفاعل سريعاً، وإلا فلا بد من إدخال بعض العوامل الحافزة (Catalyst) التي تساعد على زيادة سرعة التفاعل ومن الجدير بالذكر أن معظم التفاعلات الأيونية عادة ما تكون سريعة.

(٢) يجب إكمال التفاعل إلى النهاية.

(٣) يجب أن يمثل التفاعل الكيميائي بمعادلة كيميائية موزونة، لأن هذا سوف يعبر عن تفاعل عدد متساوي من المكافئات (Equivalents) من المادة القياسية والمادة المراد تقديرها بغض النظر عن تركيز وتكافؤ وحجم كل منها. فمثلاً قد يتفاعل محلول تركيزه ٠,١ ع من مادة معينة مع محلول

آخر تركيزه ٠.١ أو ٠.٢ أو ٠.٣ ع من مادة أخرى ولا ينشأ عن هذا أي خطأ طالما أن التفاعل يمثل بمعادلة كيميائية موزونة، نظراً لاعتماد إكتمال التفاعل على تساوي عدد المكافئات من المادتين اللتين لهما تركيزين مختلفين.

(٤) يجب أن يتوفر الدليل المناسب الذي يمكننا من تعيين نقطة التكافؤ عن طريق تغير ملحوظ في خواصه عند تلك النقطة أو أن تتوفر طريقة أخرى لتحديد نقطة التكافؤ.

(٥) يجب أن يحدث تفاعل واحد فقط بين المادة المراد تقديرها والمحلل القياسي تحت الظروف التي تجري عندها المعايرة.

(٢ - ٣) بعض التعاريف والمصطلحات الهامة:

هناك بعض التعاريف والمصطلحات الهامة التي يجب الإلمام بها وهي:

المعايرة Titration:

وهي عبارة عن إضافة المحلول القياسي إلى محلول آخر معروف الحجم ومجهول التركيز لمعرفة الحجم التي تتفاعل مع بعضها تفاعلاً تاماً. وعادة تتم المعايرة بالاضافات التدريجية والمستمرة من المحلول المعايير بواسطة سحاحة إلى محلول العينة حتى نهاية التفاعل.

المحلول القياسي Standard Solution:

هو المحلول المعلوم التركيز. أي أنه المحلول الذي يحتوي على وزن معين ومعلوم من المادة القياسية المذابة في حجم معين من المحلول، وعادة يعبر عن تركيزه بالجرام/ اللتر أو بوحدات أخرى سنذكرها فيما بعد.

تعيين تركيز المحلول Standardization:

هي عملية تقدير تركيز محلول ما بدقة بواسطة معايرته بمحلول قياسي

أولى.

نقطة التكافؤ Equivalent Point :

هي النقطة التي يكون عندها حجم المحلول القياسي المضاف مكافئاً كيميائياً لكمية المادة المجهولة. ويمكن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة إضافة دليل يتغير لونه عند هذه النقطة.

نقطة النهاية End Point :

هي النقطة التي عندها يُظهر الدليل تغيراً ملموساً في لونه أثناء المعايرة مما يشير إلى نهاية التفاعل. ومن الناحية النظرية يجب أن تكون هذه النقطة مماثلة ومطابقة تماماً لنقطة التكافؤ.

الأدلة Indicators :

هي المواد اللازمة لتحديد نقطة التكافؤ وهي عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى المحلول أثناء المعايرة ويحدث تغير في لونها أو خواصها عند نقطة النهاية.

وحدات الوزن Units of weight :

إن وحدات الوزن الشائعة الاستخدام في الكيمياء التحليلية هي:

الجرام (gram)	ويرمز له بـ g	ويساوي 10^{-1} كيلوجرام
الميلي جرام (milligram)	ويرمز له بـ mg	ويساوي 10^{-3} جرام
الميكروجرام (microgram)	ويرمز له بـ μ g	ويساوي 10^{-6} جرام
النانو جرام (nanogram)	ويرمز له بـ ng	ويساوي 10^{-9} جرام
البيكو جرام (picogram)	ويرمز له بـ pg	ويساوي 10^{-12} جرام

الكثافة والوزن النوعي Density and specific gravity :

تعرف كثافة مادة ما بأنها كتلة وحدة الحجم من تلك المادة، بينما يعرف الوزن النوعي بأنه النسبة بين كتلة حجم معين من تلك المادة إلى كتلة نفس

الحجم من الماء عند درجة الحرارة 4°C . ووحدات الكثافة في النظام المتري (metric system) هي كيلوجرام/لتر أو جرام/مل بينما الوزن النوعي لا وحدات له (unitless) ولهذا فهو أكثر استعمالاً. وبما أن كثافة الماء عند الدرجة 4°C تساوي 1 جرام/مل فإن الكثافة والوزن النوعي في النظام المتري متساويان في القيمة عددياً.

الوزن الشكلي الجرامي Gram Formula Weight:

هو مجموع الأوزان الذرية، مقدره بالجرامات، لجميع الذرات الداخلة في تكوين الصيغة الكيميائية لذلك المركب أو الجزيء.

فمثلاً الوزن الشكلي الجرامي للهيدروجين H_2 هو 2.016 جم، ولكلوريد الصوديوم 58.44 جم وهكذا.. وهذا التعريف لا يحمل أي مدلول على وجود المادة بالصورة التي حسبت بها أو عدم وجودها في تلك الصورة.

الصيغة الأولية لمركب Empirical formula:

وتعرف بأنها الصيغة التي تبين أبسط نسبة بين الذرات الموجودة في المركب. وهي في نفس الوقت الصيغة الكيميائية للمركب إلا إذا دلت التجارب على أن عدد الذرات هي في الحقيقة مضاعفات هذه الصيغة، فمثلاً الصيغة الكيميائية للبنزين هي C_6H_6 بينما صيغته الأولية هي CH والصيغة الكيميائية لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وصيغته الأولية HO .

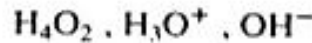
المول Mole:

يعتبر المول الوحدة الكيميائية الأساسية التي تعبر عن كمية المادة سواء كانت بشكل جزيئي أو ذري أو أيوني ويساوي وزن عدد أفوجادرو (6.023×10^{23}) من الجزيئات أو الذرات أو الأيونات. ووزن واحد مول لمادة جزيئية أو ذرية أو أيونية يساوي الوزن الجزيئي الجرامي أو الوزن الذري الجرامي أو الوزن الأيوني الجرامي لتلك المادة.

الوزن الجزيئي الجرامي Gram Molecular weight

وهو الوزن الشكلي الجرامي (gfw) لجزء واحد من مركب موجود فعلاً بصيغته الجزيئية. فمثلاً الوزن الجزيئي للهيدروجين هو ٢,٠١٦ جم. في حين أنه لا يوجد وزن جزيئي لكلوريد الصوديوم الذائب في الماء لأن هذه ليست الصورة الحقيقية الموجود بها في المحلول المائي، بل هو موجود على هيئة أيون صوديوم Na^+ وأيون كلوريد Cl^- .

ويمكن التمييز بين الوزن الشكلي والوزن الجزيئي بالنسبة للماء مثلاً، فكمية الماء التي تزن ١٨,٠١٦ جم تحتوي على واحد وزن شكلي جرامي من الماء ولكنها تحتوي على أقل من واحد وزن جزيئي (1 mole) نظراً لأن الماء يوجد على الأشكال التالية:



وهذا التمييز بين الوزن الشكلي والوزن الجزيئي لمعظم الكيمائيين غير مستعمل وغير مألوف، ويعتبر الوزن الشكلي والوزن الجزيئي للمادة تعبيران مترادفان.

الوزن المكافئ الجرامي Gram Equivalent Weight:

يعتمد الوزن المكافئ الجرامي لمادة ما على طبيعة التفاعل الذي تدخل فيه تلك المادة، وسوف يناقش بالتفصيل فيما بعد.

(٢ - ٤) طرق التعبير عن تركيز المحلول:

Methods for the expression of Concentration:

(١) الشكلية Formality:

هي عدد الأوزان الشكلية الجرامية من المادة المذابة والموجودة في واحد لتر من المحلول ويرمز لها بـ F.

$$\frac{\text{عدد الأوزان الشكلية للمادة المذابة}}{\text{حجم المحلول مقدراً بالتر}} = \text{الشكلية}$$

$$F = \frac{\text{No. of formula Weights}}{\text{Volume of solution (L)}}$$

أو

$$\frac{\text{عدد الأوزان الميلي شكلية للمادة المذابة}}{\text{حجم المحلول مقدراً بالميليلتر}} = \text{الشكلية}$$

$$F = \frac{\text{No. of Milli Formula Weights}}{\text{Volume of solution (ml)}}$$

ويمكن حساب عدد الأوزان الشكلية لمادة ما وذلك بقسمة وزن تلك المادة على وزنها الشكلي الجرامي.

$$\frac{\text{الوزن مقدراً بالجرام}}{\text{الوزن الشكلي الجرامي}} = \text{عدد الأوزان الشكلية}$$

$$\text{No. of Formula Weights} = \frac{\text{weight (g)}}{\text{gram formula weight}}$$

ومن العلاقتين السابقتين يمكن كتابة علاقة لحساب التركيز الشكلي من وزن العذاب وحجم المحلول مباشرة وهي:

$$\frac{\text{وزن المذاب مقدراً بالجرام}}{\text{الوزن الشكلي الجرامي} \times \text{حجم المحلول مقدراً بالتر}} = \text{التركيز الشكلي}$$

$$F = \frac{\text{Weight (g)}}{\text{gFw} \times V(L)}$$

أو

$$\frac{\text{وزن المذاب مقدراً بالجرام} \times 1000}{\text{الوزن الشكلي الجرامي} \times \text{حجم المحلول بالملييلتر}} = \text{التركيز الشكلي}$$

$$F = \frac{\text{Weight (g)} \times 1000}{\text{gFw} \times V \text{ (ml)}}$$

مثال ١: ما هو التركيز الشكلي لمحلول كربونات الصوديوم المحضر بإذابة ٠,٢١٢ جرام من المادة النقية في الماء المقطر ثم خفف إلى ١٠٠ مل في دورق حجمي؟

الحل: نحسب عدد الأوزان الميلي شكلية من العلاقة

$$\begin{aligned} \text{No. of mfw} &= \frac{W \text{ (g)}}{fw/1000} \\ &= \frac{0.21}{105.988/1000} = 1.98 \cong 2.0 \end{aligned}$$

ومنها يمكن حساب الشكلية

$$\begin{aligned} F &= \frac{\text{No. mfw}}{\text{Volume of solution (ml)}} \\ &= \frac{2.0}{100} = 0.02 F \end{aligned}$$

مثال ٢: أذيب ٤,٥٧ جرام من كلوريد الباريوم ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) في الماء وخفف المحلول إلى حجم يساوي ٢٥٠ مل تماماً في دورق حجمي. احسب التركيز الشكلي:

١ - لكلوريد الباريوم ب - لأيون الكلوريد

مع العلم أن الوزن الشكلي الجرامي لكلوريد الباريوم ثنائي الماء يساوي ٢٤٤ جرام.

الحل: ١ - نحسب عدد الأوزان الميلي شكلية لكلوريد الباريوم من العلاقة

$$\begin{aligned} \text{No of mfw} &= \frac{W (g)}{fw/1000} \\ &= \frac{4.57}{244/1000} = 18.74 \end{aligned}$$

ومن هنا يمكن حساب الشكلية

$$\begin{aligned} F &= \frac{\text{No of mfw}}{\text{volume (ml)}} \\ &= \frac{18.74}{250} = 0.0749 F \end{aligned}$$

ب - حيث أن كل واحد مول من كلوريد الباريوم يعطي عند تأينه في الماء ٢ مول من أيون الكلوريد فإن التركيز الشكلي لأيون الكلوريد يساوي ضعف التركيز الشكلي لكلوريد الباريوم أي:

$$F = 2 \times 0.0749 = 0.1498 F \text{ of } Cl^-$$

(٢) الجزئية أو التركيز الجزيئي Molarity or Molar Conc. وزن الحجم

هي عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المذاب في واحد لتر من المحلول ويرمز لها بـ M.

التركيز الجزيئي = $\frac{\text{عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول مقدراً باللتر}}$

$$M = \frac{\text{No. of moles of solute}}{\text{Volume of solution (liter)}}$$

أو

$$\frac{\text{عدد الأوزان الميلي جزئية الجرامية}}{\text{حجم المحلول مقدراً بالميليلتر}} = \text{التركيز الجزيئي}$$

$$M = \frac{\text{No. of millimoles}}{\text{Volume of solution (ml)}}$$

ويمكننا حساب عدد الجزيئات الجرامية لمادة ما وذلك بقسمة وزن تلك المادة على وزنها الجزيئي:

$$\frac{\text{وزن المذاب مقدراً بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المذابة}} = \text{عدد الجزيئات الجرامية}$$

$$\text{No. of moles} = \frac{\text{weight (g)}}{\text{Molecular weight}}$$

ومن العلاقتين السابقتين يمكن كتابة علاقة لحساب التركيز الجزيئي مباشرة

molarity

$$M = \frac{\text{Weight (g)} \times 1000}{\text{Molecular weight} \times V(\text{ml})}$$

وقد يختلف التركيز الجزيئي عن التركيز الشكلي لمحلول معين... فمثلاً عند إذابة واحد جرام شكلي (٩٠,٠٤ جم) من حامض الأكزاليك في واحد لتر فإن تركيز المحلول حسب التعريف يكون واحد شكلي، ولكن التركيز الجزيئي سوف يكون أقل من ذلك حيث أن حامض الأكزاليك يتفكك بنسبة ٢٢٪ وبالتالي سوف يكون التركيز الجزيئي لحامض الأكزاليك في المحلول ٠,٧٨ جزيئي تقريباً.

أما كلوريد الصوديوم فإنه يعطي تركيز شكلي يساوي واحد وتركيز جزيئي يساوي الصفر عند إذابة وزن شكلي جرامي واحد من كلوريد الصوديوم في الماء. وهذا هو السلوك العام للمحاليل كاملة التآين (Strong electrolytes).

مثال ١: أحسب التركيز الشكلي والتركيز الجزيئي لما يلي:

١ - محلول يحوي ٢.٣ جرام من الكحول الأثيلي (C₂H₅OH) في ٣.٥ لتر من المحلول المائي.

ب - محلول يحوي ٢٨٥ ميلي جرام من حامض ثلاثي كلوريد الخليك Cl₃CCOOH في ١٠ مل من محلوله المائي على إفتراض أن ٧٣٪ من الحامض يتأين في هذا المحلول والوزن الشكلي الجرامي لهذا الحامض ١٦٣ جم.

الحل: ١ - الصورة الوحيدة للكحول في المحلول المائي هي الصيغة الشكلية بصورة رئيسية وهي نفسها الصيغة الجزيئية له ولهذا فإن التركيز الشكلي يساوي التركيز الجزيئي. وحيث أن الوزن الجزيئي للكحول يساوي ٤٦.١ جم فإن التركيز الشكلي يساوي التركيز الجزيئي ويحسب من العلاقة:

$$F = \frac{\text{weight (g)}}{\text{gfw} \times V(\text{litre})}$$

$$= \frac{2.30}{46.1} \times \frac{1}{3.5} = 0.0143 F$$

ب - يمكن حساب التركيز الشكلي لحامض ثلاثي كلورو الخليك من العلاقة مباشرة

$$F = \frac{\text{weight (g)} \times 1000}{\text{gfw} \times V(\text{ml})}$$

$$= \frac{0.285 \times 1000}{163 \times 10} = 0.175 F$$

وحيث أن ٧٣٪ من الحامض يتأين فيبقى ٢٧٪ بصورة غير متأينة فإن التركيز الجزيئي للحامض يساوي

$$M = \frac{0.285 \times 1000}{163 \times 10} \times \frac{27}{100} = 0.047 \text{ mol/L}$$

هذا وان التركيز الجزيئي لأيون الهيدرونيوم (H_3O^+) يساوي التركيز الجزيئي لأيون ثلاثي كلورو الخلات (Cl_3CCOO^-) ويساوي التركيز الشكلي للحامض مطروحاً منه التركيز الجزيئي للحامض اي:

$$[H_3O^+] = [Cl_3CCOO^-] = 0.175 - 0.0472 = 0.128 \text{ mol/L}$$

(٣) التركيز المولالي Molality: *وزن الجزيء*

وهو عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المذاب في ألف جرام من المذيب ويرمز له بـ m .

التركيز المولالي = $\frac{\text{عدد الأوزان الجزيئية الجرامية}}{\text{وزن المذيب مقدراً بالكيلو جرام}}$

$$m = \frac{\text{No. of gram molecular weights of solute}}{\text{weight of solvent (Kg)}}$$

وعلى ذلك يعرف المحلول المولالي بأنه المحلول الذي يحتوي على وزن جزيئي جرامي واحد من المذاب في ألف جرام من المذيب، وهذا يوضح بأنه نسبة وزنية بين المادة المذابة والمذيب.

(٤) العيارية Normality:

وهي عدد الأوزان المكافئة الجرامية من المذاب في لتر واحد من المحلول ويرمز لها بـ N .

العيارية = $\frac{\text{عدد الأوزان المكافئة الجرامية}}{\text{حجم المحلول مقدراً باللتر}}$

$$N = \frac{\text{No. of gram equivalent weights}}{\text{Volume (litre)}}$$

أو أن العيارية هي عدد الأوزان الميلي مكافئة الجرامية من المذاب في ميلي لتر واحد من المحلول

$$\text{العيارية} = \frac{\text{عدد الأوزان الميلي مكافئة الجرامية}}{\text{حجم المحلول مقدراً بالميلي لتر}}$$

$$N = \frac{\text{No of meq}}{\text{Volume (ml)}}$$

ويمكن حساب عدد المكافئات وذلك بقسمة وزن المذاب على الوزن المكافئ الجرامي له

$$\text{No. of equivalents} = \frac{\text{Weight (g)}}{\text{Equivalent weight}}$$

ومن العلاقتين السابقتين يمكن حساب العيارية مباشرة من العلاقة

$$N = \frac{\text{Weight (g)} \times 1000}{\text{Eq. weight} \times V(\text{ml})}$$

وسنعطي بعض الأمثلة على حساب العيارية بعد دراسة طرق حساب الأوزان المكافئة.

(٥) القوة Strengh:

وتعرف قوة المحلول بأنها عدد الجرامات المذابة من المادة في لتر من المحلول ويعبر عنها بالجرام/لتر ويرمز لها بـ g/L.

(٦) النسبة المئوية للتركيز Percentage Concentration:

وهي طريقة من طرق التعبير عن تراكيز المحاليل وتنقسم إلى:

١ - النسبة المئوية الحجمية Volume percent :

وهي نسبة حجم المذاب بالنسبة لحجم المحلول ويشار إليها بـ (%V/V) وغالباً ما تستعمل عندما يكون المذاب سائلاً

$$\%v/v = \frac{\text{Volume of solute}}{\text{Volume of solution}} \times 100$$

ب - النسبة المئوية الوزنية Weight percent :

وتُعبر عن عدد الجرامات من المذاب في ١٠٠ جرام من المحلول ويشار إليها بـ (%w/w)

$$\%w/w = \frac{\text{Wt. of solute (g)}}{\text{Wt. of solution (g)}} \times 100$$

ج - النسبة المئوية الوزنية الحجمية :

وتعبر عن عدد الجرامات في ١٠٠ مل من المحلول ويعبر عنها بـ (%w/v)

$$\%w/v = \frac{\text{Wt. of solute (g)}}{\text{Volume of solution (ml)}} \times 100$$

والنسبة المئوية الوزنية الحجمية شائعة الاستعمال في الكيمياء التحليلية.

(٧) الجزء من المليون Part per million :

ويستخدم هذا المصطلح في التعبير عن تراكيز المحاليل المخففة جداً ويرمز له بـ ppm ويساوي عدد الميلاجرامات من المذاب في واحد كيلوجرام من المحلول.

$$\text{ppm} = \frac{\text{Wt. of solute (g)}}{\text{Wt. of solution (g)}} \times 10^6$$

وفي حال المحاليل المائية المخففة جداً يمكن إعتبار كثافة المحلول تساوي ١ جرام/مل تقريباً وبذلك يكون عدد الأجزاء بالمليون يساوي عدد الميليغرامات من المذاب في لتر واحد من المحلول. وللمحاليل الأكثر تخفيفاً يستخدم مصطلح آخر وهو الجزء في البليون (ppb) ويساوي عدد الميكروجرامات من المذاب في كيلوجرام واحد من المحلول

$$\text{ppb} = \frac{\text{Weight of solute}}{\text{Weight of solution}} \times 10^9$$

مثال ١: كيف تحضر ٢٥٠ مل من محلول الأمونيا (NH_3) ذو التركيز الشكلي ٦.٠ وذلك من محلول الأمونيا المركز الذي نسبته المئوية الوزنية ٢٧٪ أمونيا ووزنه النوعي ٠.٩.

الحل: نحسب وزن الأمونيا اللازم لتحضير المحلول من العلاقة

$$F = \frac{\text{Weight (g)} \times 1000}{\text{gfw} \times V \text{ (ml)}}$$

$$\text{weight of } \text{NH}_3 = \frac{6.0 \times 17 \times 250}{1000} = 25.5 \text{ g}$$

(٢) نحسب وزن الأمونيا في ١ مل من محلول الأمونيا المركز

$$0.9 \times \frac{27}{100} = 0.243 \text{ g/ml}$$

(٣) نحسب حجم محلول الأمونيا المركز لتحضير ٢٥٠ مل من محلول الأمونيا الذي تركيزه الشكلي ٦.٠

$$\frac{25.5}{0.243} = 105 \text{ ml}$$

أي ينبغي أخذ ١٠٥ مل من المحلول المركز وتخفيفه بالماء ليصبح الحجم النهائي ٢٥٠ مل ليكون التركيز الشكلي له ٦.

مثال ٢: ما هو التركيز الجزيئي لأيون البوتاسيوم في محلول يحوي ٦٣.٣ جزء بالمليون من حديدوسيانييد البوتاسيوم $K_4Fe(CN)_6$ الذي وزنه الشكلي الجرامي يساوي ٣٦٨ جرام.

الحل: سنفترض أن كثافة المحلول تساوي ١,٠٠ جرام/مل وعليه يكون:

$$63.3 \text{ ppm} \cong 63.3 \text{ mg/litre}$$

ويكون التركيز الجزيئي لأيون البوتاسيوم في هذا المحلول

$$M = \frac{\text{Weight (g)}}{\text{g mol. weight} \times V(\text{litre})}$$
$$= \frac{63.3 \times 10^{-3}}{368 \times 1} \times 4 = 6.88 \times 10^{-4} \text{ mol/litre}$$

حيث أن الوزن الشكلي الجرامي لحديدوسيانييد البوتاسيوم يحوي ٤ أوزان جزيئية من أيونات البوتاسيوم.

(٨) معامل المحلول المعيار Titer: *وزن المادة الأولية = يساويها بعرضها في حجم المحلول*

يعرف معامل المحلول المعيار بأنه وزن المادة المراد تعيينها والتي تكافئ كيميائياً ١ ميلي لتر من المحلول المعيار، فمثلاً إذا كان معامل المحلول المعيار من نترات الفضة يساوي ١ ميلي جرام من كلوريد الصوديوم فهذا يعني أن واحد ميلي لتر من هذا المحلول يتفاعل تفاعلاً كاملاً مع ١ ميلي جرام من كلوريد الصوديوم. ويمكن أن يعبر عن معامل هذا المحلول بعدد الميلي جرامات أو عدد الجرامات من كلوريد البوتاسيوم أو كلوريد الباريوم أو أي مادة أخرى تتفاعل مع نترات الفضة. ويفضل في التحاليل الروتينية لعدد كبير من العينات أن يعبر عن تركيز المحاليل القياسية بهذه الصورة. ويتم حساب وزن المادة المراد تقديرها بسرعة وسهولة وذلك بضرب حجم المحلول المعيار في معامله (titre).

(٩) اللوغاريتم السالب للتركيز p - function :

من المفيد أن يعبر عن تركيز الأيونات باللوغاريتم السالب للتركيز. فمثلاً للتعبير عن تركيز أيون اليوديد I^- نكتب

$$pI = -\log |I^-|$$

حيث أن pI اللوغاريتم السالب لتركيز الأيون I^- و $|I^-|$ تركيزه بالفول/لتر. ولو فرضنا أن محلولاً للمركب AB المتأين بصورة كاملة والذي تركيزه الجزيئي ٠,١ فيمكننا أن نكتب

$$|A^+| = |B^-| = 0.1 M$$

أو

$$pA = pB = -\log 0.1 = 1$$

ومن الأمثلة الشائعة والمتكررة جداً استعمال اللوغاريتم السالب للتعبير عن تركيز أيونات الهيدروجين ويرمز له بـ pH ويسمى الرقم الهيدروجيني للمحلول وهو يعبر عن حامضية المحلول أو قاعدية. ولهذه الطريقة في التعبير عن التركيز الأيوني فائدة كبيرة جداً لسهولة تغطية مجالات واسعة من التراكيز. فمثلاً عند معايرة ٠,١ ع من محلول نترات الفضة بواسطة محلول يوديد البوتاسيوم فإن تركيز أيون الفضة يتناقص من ٠,١ ع عند بداية المعايرة إلى 10^{-8} عند نقطة التكافؤ، أي أن التركيز تغير بمقدار حوالي عشرة ملايين مرة من بداية المعايرة حتى نقطة النهاية ويصعب تمثيل ذلك بيانياً. أما باستخدام فكرة اللوغاريتم السالب للتركيز فسيكون الاختلاف في اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الفضة (pAg) من ١ - ٨ من بداية المعايرة حتى نقطة التكافؤ. وينبغي أن يلاحظ هنا أنه كلما قل التركيز زادت قيمة اللوغاريتم السالب له، كما يجب التأكيد على أن أي تغير بسيط للوغاريتم السالب للتركيز يمثل اختلافاً كبيراً في التركيز ذاته. فمثلاً عندما يكون الرقم الهيدروجيني يساوي ٤ فإن تركيز أيون الهيدروجين

يساوي 10^{-1} مول/لتر، وعندما يكون الرقم الهيدروجيني مساوياً 4.1 يكون تركيز أيونات الهيدروجين مساوياً 0.8×10^{-1} مول/لتر، أي أن فرقاً مقداره 0.1 في الرقم الهيدروجيني يقابله فرق مقداره 20% في تركيز أيونات الهيدروجين. ولو تغير الرقم الهيدروجيني من 4 إلى 5 مثلاً فهذا يوافق تغيراً في التركيز من 10^{-1} إلى 10^{-2} مول/لتر أي بمقدار عشر مرات.

والجدول (٢ - ١) يلخص الوحدات الكيميائية الرئيسية المستخدمة في التعبير عن الأوزان وقيمتها بالنظام المتري وعلاقة التحويل بينها.

جدول (٢ - ١) الوحدات الكيميائية الرئيسية للأوزان والعلاقة بينها

علاقة التحويل من النظام المتري إلى الوحدة الكيميائية	وزن الوحدة بالجرام	الوحدة الكيميائية
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{عدد الأوزان الشكلية}} = \text{الوزن الشكلي الجرامي}$	الوزن الشكلي الجرامي (gfw)	الوزن الشكلي (fw)
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{الوزن الشكلي الجرامي}} \times 1000 = \text{عدد الأوزان الميلي شكلية}$	$\frac{\text{الوزن الشكلي الجرامي}}{1000}$	الوزن الميلي شكلي (mgfw)
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي الجرامي}} = \text{عدد الأوزان الجزيئية}$	الوزن الجزيئي الجرامي (gmw)	الوزن الجزيئي (mole)
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي الجرامي}} \times 1000 = \text{عدد الأوزان الميلي جزيئية}$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي}}{1000}$	الوزن الميلي جزيئي (mmole)
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{عدد الأوزان المكافئة}$	الوزن المكافئ بالجرام	الوزن المكافئ (e q. wt)
$\frac{\text{وزن المادة بالجرام}}{\text{الوزن المكافئ}} \times 1000 = \text{عدد الأوزان الميلي مكافئة}$	$\frac{\text{الوزن المكافئ بالجرام}}{1000}$	الوزن الميلي مكافئ

جدول (٢ - ٢) طرق التعبير عن التراكيز وكيفية حسابها

التركيز	رمزه	العلاقة بين التركيز وحجم المحلول ووزن العذاب
التركيز الشكلي	F	وزن العذاب بالجرام
		وزن العذاب بالجرام \times الوزن الشكلي الجرامي للمذاب
التركيز المولي	M	وزن العذاب بالجرام \times الوزن الشكلي الجرامي للمذاب
		وزن العذاب بالجرام
التركيز المولي	m	وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب
		وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب
التركيز المولي	m	وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب
		وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب
التركيز المولي	m	وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب
		وزن العذاب بالجرام \times الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب

	$\frac{\text{وزن العذاب بالجرام}}{\text{حجم المحلول باللتر} \times \text{الوزن المكافئ للجرام للعذاب}} = \frac{\text{عدد الاوزان المكافئة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$	وتساوي	N	المبارية
	$\frac{\text{وزن العذاب بالجرام} \times 1000}{\text{حجم المحلول بالملي لتر} \times \text{الوزن المكافئ للجرام للعذاب}} = \frac{\text{عدد الاوزان الميلي مكافئة}}{\text{حجم المحلول بالملي لتر}}$	او		
	$\frac{\text{وزن العذاب}}{\text{حجم المحلول}} \times 100$	وتساوي	w/v%	النسبة المئوية الحجمية
	$\frac{\text{وزن العذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$	وتساوي	w/w%	النسبة المئوية الوزنية
	$\frac{\text{وزن العذاب بالجرام}}{\text{حجم المحلول بالملي لتر}} \times 100$	وتساوي	w/v%	النسبة المئوية الوزنية الحجمية
	$\frac{\text{وزن العذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$	وتساوي	ppm	الجزء بالمليون
	$\frac{\text{وزن العذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 1000000$	وتساوي	ppb	الجزء بالمليون

(٢ - ٥) مسائل:

- ١- احسب عدد الأوزان الميلي شكلية لما يلي:
 - أ - ٢٧,٣ جرام من أكسيد المنجنيز Mn_2O_4 .
 - ب - ١٦٣ ميكروجرام من فلوريد البورون BF_3 .
 - ج - ٦,٩٢ لتر من محلول تركيزه ٠,٠٤٠ شكلي من البوراكس $Na_2B_4O_7$.
 - د - ١٠ مل من محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$ الذي تركيزه ٢×١٠^{-٢} شكلي.
 - هـ - ١٠ مل من محلول مائي يحوي ١٤٣ جزء بالمليون من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 .
- ٢- احسب عدد الأوزان الشكلية لما يلي:
 - أ - ١٠٠ جرام من الثلج الجاف (CO_2).
 - ب - ٧,٥ لتر من حامض الكربونيك الذي تركيزه ١,٠٥٢٥ شكلي.
 - ج - ٠,٥ لتر من حامض الليمون (ascorbic acid) الذي وزنه الشكلي الجرامي ١٧٦ وتركيته ٠,٠٣٠ شكلي.
- ٣- احسب وزن كل مما يلي مقدراً بالجرام:
 - أ - ٢ وزن جزيني من ثاني أكسيد الكربون.
 - ب - ١,٨٤ وزن ميلي شكلي من البنزين الذي وزنه الشكلي يساوي ٧٨,١
 - ج - ٦,٢٤ مل من محلول السكروز الذي وزنه الشكلي يساوي ٣٤٢,٣ وتركيته ٠,١٢١ شكلي.
 - د - ٣,٣٣ لتر من حامض الهيدروكلوريك تركيزه ١٢,٢ شكلي.
 - هـ - ٧,٣٥ وزن ميلي شكلي من كبريتات الصوديوم.
- ٤- ذوب ٢,٤٢ جرام من كلوريد الماغنسيوم في الماء وخفف المحلول إلى ٢ لتر في دورق حجمي. احسب:
 - أ - التركيز الشكلي لكلوريد الماغنسيوم $MgCl_2$.

- ب - التركيز الجزيئي لأيون الكلوريد Cl^- .
ج - النسبة المئوية الوزنية الحجمية لكلوريد الماغنسيوم.
د - عدد الأوزان الميلي جزيئية لأيون الماغنسيوم في ٢٥ مل من هذا المحلول.

- ٥- احسب التركيز الشكلي لحامض الكبريتيك مع العلم أن النسبة المئوية الوزنية الحجمية تساوي ٢٥٪ والوزن النوعي للمحلول يساوي ١,١٩.
٦- إن متوسط تركيز السيلكا (SiO_2) في مياه الأنهار يساوي ١٥ جزء بالمليون. احسب التركيز الشكلي للسيلكا في تلك المياه مفترضاً أن كثافة الماء تساوي ١,٠ جرام/مل.

٧- إشرح طرق تحضير المحاليل التالية:

- ١ - ٢٠٠ مل من محلول الجلوكوز الذي تركيزه ١٠٪ وزن لحجم.
ب - ٥٢٥ مل من محلول كلوريد الباريوم الذي تركيزه ٠,٤٠ شكلي من المادة الصلبة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
ج - ١٠٠ مل من محلول نترات الفضة تركيزه ٠,١ شكلي من المادة الصلبة $AgNO_3$.
د - ٣ لتر من محلول أيون البوتاسيوم تركيزه ٥٠ جزء بالمليون من K^+ من المادة الصلبة K_2SO_4 .

٨- إشرح طرق تحضير المحاليل التالية:

- ١ - ٧٥٠ مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ تركيزه ٠,١٧٢ شكلي من ثاني كرومات البوتاسيوم الصلبة.
ب - ٢ لتر من محلول أيون الصوديوم Na^+ الذي تركيزه ٠,٠١٥ مول/لتر وذلك من كلوريد الصوديوم الصلب.
ج - ٢٠ لتر من محلول أيون الصوديوم Na^+ الذي تركيزه ٠,٢٠٢ مول/لتر وذلك من كبريتات الصوديوم النقية Na_2SO_4 .

- د - ٣ لتر من أيون البوتاسيوم K^+ الذي تركيزه ٠,١٥ مول/لتر وذلك من حديدوسيانيد البوتاسيوم $K_4Fe(CN)_6$ الصلب النقي.
- ٩- ما هي طرق تحضير المحاليل التالية:
- ١ - ٥٠٠ مل من محلول اليود في الكلوروفورم تركيزه ١×١٠^{-٢} شكلي وذلك من اليود النقي.
- ب - ٣٠ لتر من محلول أيون الكلوريد تركيزه ٠,١٥ شكلي من كلوريد الباريوم الصلب $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
- ج - ٢٥٠ مل من محلول نترات الفضة ١٪ وزن لحجم وذلك من محلول نترات الفضة الذي تركيزه ٠,٨ شكلي.
- د - ٥ لتر من محلول أيون البوتاسيوم الذي تركيزه ٠,٠١٥ مول/لتر وذلك من محلول كبريتات البوتاسيوم الذي تركيزه ٠,٧ شكلي.
- ١٠- إذا كان الوزن النوعي لحامض النيتريك المركز ١,٤٢ ونسبته المئوية ٦٩٪ وزن/وزن.
- ١ - كم جرام من حامض النيتريك يوجد في ٥٠٠ مل من الحامض المركز.
- ب - كيف يمكن تحضير ٨٠٠ مل من محلول حامض النيتريك الذي تركيزه ٠,٢ شكلي من الحامض المركز.
- ١١- إذا كان الوزن النوعي لحامض الهيدروكلوريك المركز ١,١٨ وتركيزه المئوي ٣٦,٥٪ وزن/وزن.
- ١ - ما هي عدد الأوزان الشكلية من حامض الهيدروكلوريك الموجودة في لتر من الحامض المركز.
- ب - كيف نحضر ٥٠٠ مل من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه ٠,٣٠ شكلي من الحامض المركز.

الفصل الثالث

الحسابات الكيميائية في التحليل بالمعايرة

يعتبر الحساب الكيميائي ذو أهمية بالغة في الكيمياء التحليلية بصورة عامة وفي المعايير الحجمية بصورة خاصة، وذلك لإعطاء النتيجة النهائية للتحليل المطلوب أو لتحضير المحاليل القياسية أو تخفيفها.

وتعتمد الحسابات في المعايير الحجمية على بعض القوانين البسيطة. ولكن قبل ذكر هذه القوانين والطرق المتبعة في الحسابات لا بد أولاً من دراسة الأوزان المكافئة دراسة تفصيلية حيث أنه في الكثير من المعايير يعبر عن التركيز بالعيارية التي تعتمد على الوزن المكافئ.

كما وأننا سنشير في هذا الفصل بصورة عامة إلى طرق تحضير المحاليل القياسية وإلى المواد القياسية الأولية والمواد القياسية الثانوية المستعملة في تحضير المحاليل القياسية.

(٣ - ١) الأوزان المكافئة Equivalent Weights

سبق وأن تعرضنا في الفصل السابق إلى أنواع التفاعلات الكيميائية في التحليل الحجمي وإلى أن عدد المكافئات يعتبر الأساس في المعايير الحجمية لذا وقبل دراسة أنواع هذه المعايير يجب أن نتطرق أولاً إلى دراسة الأوزان المكافئة وطرق حسابها بشيء من التفصيل.

يعتمد حساب الوزن المكافئ لمادة ما على طبيعة التفاعل (تعادل أو أكسدة واختزال أو ترسيب أو تكوين مترابكات). هذا وأن المادة الواحدة يمكن

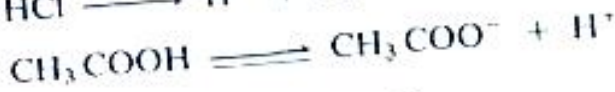
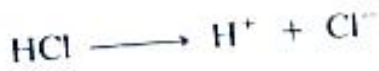
ان يكون لها اكثر من وزن مكافىء وذلك وفقاً للتفاعل الداخلة فيه . وعلى ذلك فإنه من الصعب وضع طريقة موحدة لحساب الوزن المكافىء تغطي كل أنواع التفاعلات حيث تتغير طريقة الحساب طبقاً لنوع التفاعل، وسوف نتعرض فيما يلي لكيفية حساب الوزن المكافىء لكل نوع من أنواع التفاعلات الحجمية كلاً على حدة.

أولاً - الأوزان المكافئة في تفاعلات التعادل:

إن الوزن المكافىء لأي مادة في تفاعلات التعادل يساوي وزن تلك المادة الذي يعطي أو يتفاعل مع واحد جرام شكلي من أيون الهيدروجين، ويمكننا هنا ان نميز بين ثلاثة اصناف:

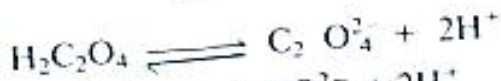
١ - الأوزان المكافئة للأحماض The equivalent weights of Acids :

الوزن المكافىء لحمض ما هو وزن ذلك الحامض الذي يحتوي على واحد جرام شكلي من أيون الهيدروجين القابل للإحلال. وتعرف عدد ايونات الهيدروجين القابلة للإحلال بقاعدية الحامض فمثلاً تتأين الأحماض أحادية القاعدية (Monobasic Acids) وتعطي أيون هيدروجين واحد مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الخليك حسب التالي:



وفي هذه الحالة يكون الوزن المكافىء = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$

أما بالنسبة للأحماض ثنائية القاعدية (Dibasic Acids) فنجد أنها تتأين وتعطي أيونين من الهيدروجين مثل حامض الأوكزاليك وحامض الكبريتيك.



وفي هذه الحالة يكون الوزن المكافىء = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

اما الاحماض ثلاثية القاعدية (Tribasic Acids) فيكون الامر اكثر تعقيداً. فعلى سبيل المثال قد يتفاعل ١ مول من حامض الفوسفوريك مع ١ أو ٢ مول من هيدروكسيد الصوديوم كما في المعادلتين التاليتين:



ويكون الوزن المكافئ لحامض الفوسفوريك في التفاعل الاول مساوياً لوزنه الجزيئي وفي التفاعل الثاني يكون وزنه المكافئ نصف وزنه الجزيئي.

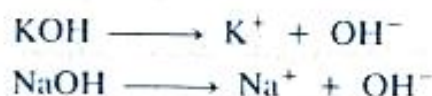
ومما سبق يتبين ضرورة معرفة التفاعل الذي يدخل فيه الحامض الذي يحوي اكثر من ذرة واحدة من الهيدروجين قابلة للاحلال وذلك لحساب وزنه المكافئ، هذا ويمكن ان نتوصل لقانون عام لحساب الوزن المكافئ لأي حامض قوي في تفاعلات التعادل كالاتي:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لهذا الحامض}}{\text{قاعدته}} = \text{الوزن المكافئ للحامض}$$

ب - الأوزان المكافئة للقواعد: The Equivalent Weights of Bases

الوزن المكافئ لقاعدة ما هو وزن تلك القاعدة الذي يحتوي على واحد جرام شكلي من أيون الهيدروكسيل القابل للاحلال. ويعرف عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للاحلال بحامضية القاعدة.

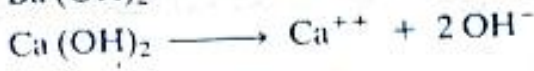
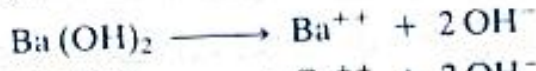
وتتأين القواعد أحادية الحامضية (Monoacidic Bases) لتعطي أيون هيدروكسيل واحد مثل هيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{1} = \text{ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة}$$

أمافي حالة القواعد القوية ثنائية الحامضية (Diacidic Bases) فنجد أنها تتأين

وتعطي أيونين هيدروكسيل مثل هيدروكسيد الباريوم وهيدروكسيد الكالسيوم



ويكون الوزن المكافئ لهذه القواعد = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

كما يمكن تعريف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه الوزن الذي يتفاعل مع وزن شكلي واحد لأيون الهيدروجين. فمثلاً يتفاعل ثلاثي مثيل الأمين مع الأحماض حسب التفاعل التالي:



وبذلك يكون وزنه المكافئ = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$

وعليه فيمكن وضع قانون عام لحساب الوزن المكافئ للقواعد كالتالي:

الوزن المكافئ لقاعدة = $\frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{حامضيتها}}$

أو

الوزن المكافئ للقاعدة = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد المكافئات التي تتفاعل مع وزن شكلي واحد من أيون الهيدروجين}}$

The Equivalent Weights of Salts

ج - الأوزان المكافئة للأملاح:

يطلق اسم الملح على المركب الناتج من تفاعل الحامض مع القاعدة وهو ما يعبر عنه بتفاعل التعادل حسب النظرية الأيونية لأرهينوس (Arrhenius). لكن حسب المفهوم الجديد الذي وضعه برونستد ولوري (Bronsted and Lowry) فإنه يطلق على الملح الحامض أو القاعدة المرافقة.

ويعرف الوزن المكافئ لملاح بأنه الوزن الذي يتفاعل مع وزن مكافئ واحد من حامض أو قاعدة. فمثلاً لإيجاد الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم لا

بد من الإشارة الى التفاعل الذي يدخل فيه . ففي التفاعل التالي :



يكون الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم مساوياً لوزنه الجزيئي . اما في التفاعل التالي :



فيكون الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم مساوياً لوزنه الجزيئي مقسوماً على ٢ .

وكمثال آخر يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الامونيوم حسب المعادلة



ويكون الوزن المكافئ لكلوريد الامونيوم مساوياً لوزنه الجزيئي . ويبين الجدول (٣ - ١) تفاعلات بعض الأملاح والأوزان المكافئة لها .

جدول (٣ - ١) تفاعلات بعض الأملاح والأوزان المكافئة لها

التفاعل	الملح	الوزن المكافئ
$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	NH_4Cl	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$
$\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	NaCN	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$

ثانياً - الأوزان المكافئة في تفاعلات الترسيب:

إن الوزن المكافئ لمادة ما تدخل في تفاعلات الترسيب هو وزن تلك المادة التي تحتوي أو تتفاعل مع واحد جرام ذري (أي الوزن الذري معبراً عنه بالجرام) لأيون موجب إذا كان هذا الأيون أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ وهكذا. والمقصود بالأيون الموجب هو الأيون الداخل في التفاعل وليس بالضرورة أن يكون موجوداً بالملح. فمثلاً يتفاعل أيون الفضة مع أيون الكلوريد حسب المعادلة:



ومن التفاعل نجد أن الأيون الموجب الداخل في التفاعل هو أيون الفضة، وهو أيون أحادي التكافؤ وبالتالي يكون الوزن المكافئ لكلوريد الفضة عبارة عن وزنه الجزيئي والوزن المكافئ لأيون الفضة هو وزنه الذري. هذا ويتفاعل وزنان مكافئان من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد الباريوم حسب التفاعل التالي:



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{وبهذا يكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم}$$

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



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموت}$$

اما اوكسي كلوريد البزموت فيتفاعل وزن جزيني واحد منه مع وزن مكافىء واحد من ايونات الفضة



ويكون الوزن المكافىء لاوكسي كلوريد البزموت = $\frac{\text{الوزن الجزيني}}{1}$

ثالثاً - الأوزان المكافئة في تفاعلات تكوين المتراكبات:

كثيراً ما يتفادى الكيميائيون استعمال الوزن المكافىء في تفاعلات تكوين المتراكبات ويفضلون استعمال الأوزان الشكلية وعلى كل حال يمكن تعيين الوزن المكافىء في مثل هذه التفاعلات من المعادلة الأيونية الدالة على التفاعل. فمثلاً يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة الأيونية التالية:



ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون جرامي من الفضة يكافىء 2 أيون جرامي من السيانيد وبهذا يكون الوزن المكافىء لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيني $\times 2$

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



ويكون الوزن المكافىء في هذه الحالة لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيني.

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

رابعاً - الأوزان المكافئة في تفاعلات الأكسدة والاختزال:

يعرف الوزن المكافىء لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والاختزال بأنه الوزن الذي يعطي أو يأخذ واحد مول من الإلكترونات بصورة مباشرة.

ويمكن حساب الوزن المكافئ في تفاعلات الاكسدة والاختزال بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الاولى:

وتعتمد على التغير في رقم الاكسدة (Oxidation Number) للعنصر الفعال (effective element) ويمكن تلخيص طريقة الحساب بالعلاقة التالية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{التغير في رقم الاكسدة} \times \text{عدد الذرات التي شملها التغير}} = \text{الوزن المكافئ}$$

فمثلاً عند اختزال برمنجنات البوتاسيوم في محلول حامضي يكون التفاعل على النحو التالي:



اي ان

او

ويكون التغير في رقم الاكسدة للمنجنيز من ٧ الى ٢ أي بمقدار خمس وحدات، أما الذرات التي شملها هذا التغير فهي ذرة واحدة وبالتالي يكون الوزن المكافئ لبرمنجنات البوتاسيوم في وسط حامضي مساوياً الوزن الجزيئي مقسوماً على ٥.

كذلك يختزل أيون ثاني الكرومات في وسط حامضي على النحو التالي:



اي ان

ويكون التغير في رقم الأكسدة للكروم من ٦ الى ٣ أي بمقدار ثلاث وحدات والذرات التي شملها هذا التغير ذرتان، وعليه يكون الوزن المكافئ لثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حامضي مساوياً لـ :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2 \times 3}$$

وكمثال آخر، إيجاد الوزن المكافئ لليود في التفاعل التالي:



وواضح أن رقم الأكسدة لليود تغير من صفر الى -١ أي بمقدار واحد، والذرات التي شملها التغير ذرتان، وعليه يكون الوزن المكافئ لليود مساوياً لـ :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2 \times 1}$$

الطريقة الثانية:

ويمكن كذلك حساب الوزن المكافئ على أساس حساب عدد الإلكترونات التي تصاحب معادلة نصف التفاعل (Half reaction equation) وهذه الطريقة تتطلب كتابة معادلة نصف التفاعل ومنها نستطيع حساب الوزن المكافئ من العلاقة التالية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الإلكترونات التي تكتسب أو تفقد في معادلة نصف التفاعل}} = \text{الوزن المكافئ}$$

والمقصود بمعادلة نصف التفاعل هو أن تقسم المعادلة الكلية للتفاعل الى معادلتين تمثل إحداهما عملية الأكسدة والأخرى تمثل عملية الاختزال. فمثلاً عند إجراء تفاعل بين كلوريد الحديد الثلاثي وكلوريد القصدير الثنائي في محلول مائي تكون معادلة الاختزال هي



ومعادلة الأكسدة هي



ويجب وزن المعادلتين السابقتين كهربائياً لتصبح



ويجب أن تكون المعادلات موزونة بحيث أن عدد الإلكترونات الناتجة في التفاعل الأول يساوي عدد الإلكترونات اللازمة في التفاعل الآخر. لذا يجب في المثال السابق أن نضرب المعادلة رقم (١) بـ ٢ فتصبح:



وبجمع (١) و (٢) نحصل على معادلة التفاعل التالية:



ويظهر من معادلات نصف التفاعل أن:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة (الحديد الثلاثي)}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ للمادة المختزلة (القصدير الثنائي)}$$

والجدول (٣ - ٢) يبين بعض المواد المؤكسدة شائعة الاستعمال ورقم الأكسدة لكل مادة قبل التفاعل وبعده ومقدار التغير في رقم الأكسدة.

والجدول (٣ - ٣) يبين بعض المواد المختزلة شائعة الاستعمال ورقم الأكسدة للعنصر الفعال قبل التفاعل وبعده ومقدار التغير في رقم الأكسدة.

جدول (٢ - ٣) بعض المواد المؤكسدة ورقم الأكسدة لكل مادة قبل التفاعل وبعده والتغير في رقم الأكسدة

الوزن المكافئ	عدد الإلكترونات المكتسبة من الجزيئي قبل التفاعل	التغير في رقم الأكسدة للعنصر الفعال	نتج التفاعل		الأيون الداخل في التفاعل		المادة المؤكسدة ووسط التفاعل
			رقم الأكسدة للعنصر الفعال	صيغته	رقم الأكسدة للعنصر الفعال	صيغته	
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{0}$	0	0	٢ +	Mn^{2+}	٧ +	MnO_4^-	برمنجنات البوتاسيوم (في وسط حمضي)
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$	3	3	٤ +	MnO_2	٧ +	MnO_4^-	برمنجنات البوتاسيوم (وسط متعادل)
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	1	٦ +	MnO_4^{2-}	٧ +	MnO_4^-	برمنجنات البوتاسيوم (وسط قلوي قوي)
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$	2×3	3	٣ +	Cr^{3+}	٦ +	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ثاني كرومات البوتاسيوم (في وسط حامضي)
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$	3	3	٢ +	NO	٥ +	NO_3^-	حامض النيتريك
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$	2×1	1	١ -	I^-	صفر	I_2	اليود
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$	6	6	١ -	I^-	٥ +	IO_3^-	بيورات البوتاسيوم
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	1	٢ +	Fe^{2+}	٣ +	Fe^{3+}	كلوريد الحديد الثلاثي
$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	1	٣ +	Ce^{3+}	٤ +	Ce^{4+}	كبريتات السيريوم

جدول (٣-٣) بعض المواد المختزلة ورقم الاكسدة للعنصر الفاعل قبل التفاعل وبعده ومقدار التغير في رقم الاكسدة

الوزن المولي	عدد الاكترونات المفقودة	التغير في رقم الاكسدة للعنصر الفاعل	نتائج التفاعل		الايون الداخلة في التفاعل		المادة المختزلة
			رقم الاكسدة للعنصر الفاعل	صيغته	رقم الاكسدة للعنصر الفاعل	صيغته	
الوزن الجزيئي ٢	٢	٢	٦ +	SO_4^{2-}	٤ +	SO_3^{2-}	كبريتيت الصوديوم
الوزن الجزيئي ٢	٢	٢	٠	S	٢ -	S^{2-}	كبريتيد الهيدروجين
الوزن الجزيئي ١	١	١	٠	I_2	١ -	I^-	يوريد الهيدروجين
الوزن الجزيئي ٢	٢	٢	٤ +	Sn^{4+}	٢ +	Sn^{2+}	كلوريد القصدير الثاني
الوزن الجزيئي ١	١	١	٢ +	Fe^{3+}	٢ +	Fe^{2+}	كبريتات الحديد الثاني
الوزن الجزيئي ٢	٢	٢	٠ +	AsO_4^{3-}	٢ +	AsO_3^{3-}	زرنخات الصوديوم
الوزن الجزيئي ٢	٢×١	١	٤ +	CO_2	٢ +	$C_2O_4^{2-}$	حامض الاكزاليك
الوزن الجزيئي ٢	٢×١	١	٤ +	Ti^{4+}	٢ +	Ti^{3+}	كبريتات التيتانيوم

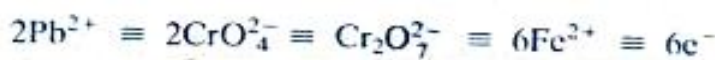
خامساً - الأوزان المكافئة لمركبات لا تدخل مباشرة في المعايرات الحجمية:

نحتاج أحياناً أن نعين الوزن المكافئ لمركب له علاقة كمية غير مباشرة مع المحلول المعيار. ولتوضيح ذلك لنأخذ مثلاً الرصاص الذي يمكن أن يعين بصورة غير مباشرة بالمعايرات الحجمية حيث يرسب أولاً على شكل كرومات الرصاص في وسط من حامض الخليك. ويذاب الراسب بعد ترشيحه وغسله في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك ليعطي محلولاً من أيونات الرصاص وثاني الكرومات وهذا الأخير يمكن تعيينه بواسطة معايرات الأكسدة والاختزال بمحلول قياسي من الحديد الثنائي. والتفاعلات التالية توضح ذلك:



ومن أجل الحسابات لا بد من معرفة الوزن المكافئ للرصاص وحيث أن المعايرة هي معايرة أكسدة واختزال فينبغي أن يركز حساب الوزن المكافئ على التغير في رقم الأكسدة وواضح أن الرصاص لم يغير رقم أكسده لكنه ترافق مع ذرات الكروم بنسبة واحد الى واحد وتغير رقم الأكسدة بالنسبة للكروم من + 6 الى + 3 خلال المعايرة ويمكننا القول بأن رقم الأكسدة تغير بمقدار 3 مع كل ذرة من ذرات الرصاص وبهذا فإن الوزن المكافئ لأيون الرصاص في هذه التفاعلات يساوي وزنه الذري مقسوماً على 3.

ولتسهيل الحسابات يمكن أن نوضح العلاقة الكيميائية بين المواد بشكل مبسط. ففي مثالنا هذا يمكننا كتابة ما يلي:



وبهذا فإن الكمية المترافقة مع انتقال واحد مول من الالكترونات في كل خطوة من الخطوات السابقة هي:

$$\frac{\text{وزن شكلي من } 2 \text{ من أيون الرصاص}}{6} \equiv \frac{\text{وزن شكلي من } 2 \text{ من أيونات الكرومات}}{6} \equiv \frac{\text{وزن شكلي من } 6 \text{ أيونات الحديد الثنائي}}{6}$$

وكمثال آخر يمكن تقدير النيتروجين في المركبات العضوية مثل المركب $C_6H_9N_3$ وذلك بتحويله كميأ الى أمونيا التي يمكن معايرتها بمحلول حامض قياسي حسب التفاعلات التالية:



وهذه المعايرة هي معايرة تعادل لذا فإن الوزن المكافئ يرتكز على عدد أيونات الهيدروجين الناتجة أو المستهلكة لكل جزيء من المركب المراد تحليله. وحيث أنه ينتج عن كل جزيء من المركب في مثالنا هذا ثلاث جزيئات من الأمونيا والتي تستهلك بدورها ثلاثة أيونات من الهيدروجين خلال المعايرة فإن الوزن المكافئ لهذا المركب يساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على ٣.

وبنفس التعليقات يمكن أن نقول كذلك أن الوزن المكافئ للنيتروجين في مثل هذا التفاعل يساوي وزنه الذري حيث أن كل ذرة تتحول الى جزيء من الأمونيا الذي يتفاعل بدوره مع أيون واحد من الهيدروجين.

(٣ - ٢) قوانين الحسابات في التحليل الحجمي:

بالإضافة الى العلاقات التي تم ذكرها في الفصل السابق فإننا سنورد هنا بعض القوانين المبنية على العيارية والتي تستخدم جميعها في حسابات التحليل الحجمي.

(١) العلاقة بين القوة والعيارية:

مر معنا أن قوة المحلول تساوي عدد الجرامات من المذاب في لتر واحد من المحلول وأن عيارية المحلول تساوي عدد المكافئات الجرامية في لتر واحد. وحيث أن:

$$\frac{\text{عدد الجرامات المذابة}}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}} = \text{عدد المكافئات الجرامية}$$

وكذلك فإن:

$$\frac{\text{عدد الجرامات المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}} = \text{عدد المكافئات الجرامية في اللتر}$$

وبما أن عدد المكافئات الجرامية في اللتر هو ما يعبر عنه بالعيارية فمنه تكون

$$\frac{\text{القوة}}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}} = \text{العيارية}$$

أي أن:

$$\text{قوة المحلول (جرام/لتر)} = \text{العيارية} \times \text{الوزن المكافئ للمذاب}$$

(٢) قانون العلاقة بين عيارية المحاليل المتفاعلة وحجومها عند نقطة التكافؤ:

بما أن العيارية تساوي عدد الأوزان المكافئة مقسوماً على حجم المحلول مقدراً باللتر أو عدد الميلي مكافئات مقسوماً على حجم المحلول مقدراً بالمليتر فإن:

$$\text{عدد المكافئات} = \text{العيارية} \times \text{حجم المحلول مقدراً باللتر}$$

$$\text{أو عدد الميلي مكافئات} = \text{العيارية} \times \text{حجم المحلول بالملي لتر}$$

وحيث أنه عند نقطة التكافؤ لأي معايرة مهما كان نوع التفاعل يجب أن يكون عدد الميلي مكافئات من المادة المتفاعلة (A) مساوياً تماماً لعدد الميلي مكافئات من المادة B . أي أن:

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

حيث أن V_A و V_B حجم كل من المحلولين A و B على التوالي و N_A و N_B عياريتهما.

ويستفاد من هذه العلاقة الشائعة الاستعمال في حساب عيازية محلول مجهول وذلك بمعايرة حجم معين منه بمحلول آخر معلوم العيارية، ومعظم الحسابات الحجمية تركز على هذه العلاقة.

(٣) إيجاد كتلة المادة المكافئة لحجم معين من محلول معلوم العيارية:

يمكن حساب كتلة المادة المكافئة لحجم معين من محلول معلوم العيارية بسهولة، وللحسابات من هذا النوع فائدة كبيرة في تحضير المحاليل القياسية وفي المعايرات. ويتم حساب الكتلة كالتالي:

بما أن عدد الميلي مكافئات = العيارية × الحجم بالملي لتر

$$\frac{\text{كتلة المادة مقدره بالجرام} \times 1000}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}} = \text{عدد الميلي مكافئات}$$

$$\frac{\text{كتلة المادة مقدره بالجرام} \times 10000}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}} = \text{العيارية} \times \text{الحجم بالملي لتر}$$

ومنه يمكن كتابة العلاقة التالية لإيجاد وزن المادة المكافئة لمحلول معلوم العيارية.

$$\frac{\text{العيارية} \times \text{الحجم (مل)} \times \text{الوزن المكافئ}}{1000} = \text{وزن المادة بالجرام}$$

(٤) تغير تركيز المحلول بالتخفيف:

إن عدد المكافئات الكلي لمادة ما في محلول لا يتغير بإضافة ماء مقطر إليه، ولكن التركيز هو الذي يتغير والعلاقة التي تربط بين تركيز المحلول وحجمه قبل التخفيف وبعده هي:

$$\text{تركيز المحلول قبل التخفيف} \times \text{حجمه} = \text{تركيز المحلول بعد التخفيف} \times \text{حجمه}$$

ويمكن استخدام العلاقة السابقة في تحضير محاليل ذات تراكيز معينة من محاليل أخرى معلومة التركيز شريطة أن يكون تركيز هذه المحاليل أكبر من تركيز المحاليل المطلوب تحضيرها. ولهذه العلاقة فائدة كبيرة جداً في التحاليل الحجمية وعلى الأخص في تحضير محاليل قياسية بتركيزات مختلفة. هذا وسنورد بعض الأمثلة المحلولة التي توضح استخدام القوانين السابقة في نهاية هذا الفصل.

(٣ - ٣) المواد القياسية الأولية Primary standard substances

تعرف المواد القياسية الأولية بأنها تلك المواد التي يمكن تحضير محاليل قياسية منها مباشرة وذلك بإذابة كمية معينة من هذه المادة في حجم معين من المذيب. وليس بالإمكان دائماً تحضير المحاليل القياسية من المواد القياسية الأولية مباشرة وذلك لأن بعض المواد المستخدمة في تحضير المحاليل القياسية تحتوي على كميات غير محددة تماماً من ماء التبلور أو أنه يصعب التعامل معها وتعرف هذه المواد بالمواد القياسية الثانوية. ويلزم معايرة المحاليل المحضرة من المواد القياسية الثانوية بمحلول قياسي لمعرفة تراكيزها بالضبط. وتتعلق دقة الطرق الحجمية بصورة رئيسية بدقة تحضير المحاليل القياسية الأولية التي تتعلق بدورها بالمواد القياسية الأولية التي ينبغي أن تتوفر بها الشروط التالية:

- (١) يجب ان تكون عالية النقاوة كما ينبغي أن تتوفر طريقة للتأكد من درجة نقاوتها.
 - (٢) يجب أن يكون تفاعلها مع المادة المراد تقديرها واضحاً ومحددأ ولا يوجد تفاعلات جانبية حتى يمكن استخدامه في الحساب الكمي.
 - (٣) يجب أن تكون ثابتة (Stable) وغير متميهة (Hygroscopic) ولا تتأكسد بواسطة الهواء الجوي ولا تتأثر بثاني أكسيد الكربون ولا تتسامى حتى لا ينقص وزنها.
 - (٤) يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً الى درجة معقولة حتى نقلل من الخطأ النسبي الناتج من عملية الوزن.
 - (٥) يجب أن تكون سهلة الذوبان تحت ظروف إجراء التجربة.
 - (٦) يجب أن يكون من السهل الحصول عليها بثمن مناسب ومعقول.
- هذا وأن الحصول على مادة قياسية أولية مثالية تتوفر فيها جميع الشروط المذكورة سابقاً غالباً ما يكون نادراً ويجب أن تكون هناك مفاضلة بين المواد لاختيار المادة التي تحقق أكبر قدر ممكن من الشروط السابقة.
- وسنذكر بعض الأمثلة على المواد القياسية الأولية المستخدمة في التفاعلات الحجمية المختلفة عند دراسة تلك التفاعلات في الفصول القادمة.

(٣ - ٤) المحاليل القياسية وطرق تحضيرها:

- ينبغي أن تتوفر في المحاليل القياسية المستعملة في المعايرات الحجمية الشروط التالية:
- (١) ينبغي أن يبقى التركيز ثابتاً بعد تحضيره لمدة طويلة قد تصل الى عدة اشهر أو سنوات حتى لا تتكرر معايرة هذا المحلول كلما لزم استعماله.
 - (٢) أن يكون تفاعله مع المادة المراد تعيينها سريعاً حتى لا يكون وقت الانتظار بعد كل إضافة طويلاً ومملأ.
 - (٣) أن يكون التفاعل بين المحلول المعيار والمادة المراد تعيينها كاملاً الى حد

معقول حيث أن نقطة نهاية المعايرة التي يمكن الاعتماد عليها تتطلب ذلك كما سنبين فيما بعد .

(٤) ينبغي أن يكون بالإمكان وصف التفاعل بين المحلول المعايير والمادة المراد تحليلها بمعادلة كيميائية موزونة، وإلا فلن نتمكن من حساب تركيز المواد المراد تعيينها من النتائج الحجمية. وهذا المتطلب يعني عدم وجود أي تفاعل جانبي بين المحلول المعايير والمواد الأخرى الموجودة في العينة .

(٥) ينبغي أن توجد طريقة مناسبة لتحديد نقطة التكافؤ للتفاعل بين المحلول المعايير والمادة المراد تعيينها .

هذا ومن حسن الحظ أن عدداً كبيراً من المحاليل القياسية المستعملة تتوفر بها كل هذه المتطلبات بصورة كاملة .

ويتم تحضير المحاليل القياسية من المواد القياسية الأولية بسهولة وذلك بإذابة وزن محسوب من المادة القياسية الأولية في الماء المقطر لتكون محلولاً معلوم الحجم تماماً في دورق حجمي ومن ثم حساب التركيز وفقاً للعلاقة التالية:

$$\text{الوزن المطلوب بالجرام} = \text{العيارية} \times \text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم المطلوب باللتر}$$

(٣ - ٥) أمثلة محلولة:

مثال ١ : محلول كربونات الصوديوم يحتوي كل ٢٥ مل منه على ٣,٣٠ جرام من كربونات الصوديوم النقية. احسب عيارية المحلول وقوته مع العلم أن التفاعل هو:



الحل : حيث أن جزيء من كربونات الصوديوم يتفاعل مع ٢ بروتون فيكون وزنه المكافئ الجرامي يساوي وزنه الجزيئي الجرامي مقسوماً على ٢ أي ٥٣,٠

$$N = \frac{W(g) \times 1000}{\text{eq. weight} \times V(\text{ml})}$$

$$= \frac{3.30 \times 1000}{53 \times 25} = 2.49 \text{ N}$$

وتكون قوة المحلول

$$\text{Strength (g/litre)} = N \times \text{eq. weight}$$

$$= 2.49 \times 53.0 = 132 \text{ g/litre}$$

مثال ٢ : احسب الوزن المكافئ لحمض الفوسفوريك بدلالة الوزن الجزيئي بافتراض تفاعله التام مع هيدروكسيد الصوديوم.



الحل : حيث أن ثلاثة اوزان مكافئة من هيدروكسيد الصوديوم تتفاعل مع وزن جزيئي واحد من حامض الفوسفوريك

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{الوزن المكافئ لحمض الفوسفوريك}$$

مثال ٣ : احسب الوزن المكافئ لحمض عضوي إذا كان ٠,٢٣٧ جم منه قد تفاعل تفاعلاً تاماً مع ١٩,٤ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع.

الحل :

$$\text{وزن المادة المذابة بالجرام} = \frac{\text{العيارية} \times \text{الحجم بالمل} \times \text{الوزن المكافئ}}{1000}$$

ومنه :

$$\text{eq. weight} = \frac{0.237 \times 1000}{19.4 \times 0.1} = 122.2$$

مثال ٤ : إذا كان ١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم تتفاعل تفاعلاً تاماً مع ٠,٠٩٣ جرام من حامض الاوكزاليك وأن ١ مل من هيدروكسيد الصوديوم يكافئ ٠,٨٥٠ مل من حامض الهيدروكلوريك، فما هي عيارية حامض الهيدروكلوريك؟

الحل : إن حامض الاوكزاليك ثنائي القاعدية وبهذا فإن وزنه المكافئ يساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على ٢ أي يساوي ٤٥. وعدد المكافئات من حامض الاوكزاليك عند نقطة التكافؤ يساوي نفس عدد المكافئات من هيدروكسيد الصوديوم أي:

$$\frac{\text{Weight (H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{) in (g)}}{\text{Eq. weight (H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{)}} = \frac{V(\text{NaOH) in ml} \times N(\text{NaOH)}}{1000}$$

ومنه تكون عيارية هيدروكسيد الصوديوم تساوي:

$$N = \frac{0.093 \times 1000}{10 \times 45} = 0.206 \text{ N}$$

وبعد معرفة عيارية هيدروكسيد الصوديوم يمكننا حساب عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يتفاعل معه من العلاقة:

$$N.V = N'.V'$$

ومنه يكون:

$$N(\text{HCl}) = \frac{0.206 \times 1}{0.850} = 0.242 \text{ N}$$

مثال ٥ : ما وزن ثاني كرومات البوتاسيوم اللازم لتحضير ٢ لتر من محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم تركيزه ٠,١ عياري إذا علم أن معادلة نصف التفاعل لثاني الكرومات هي :



الحل : إن الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم يساوي وزنه الجزيئي مقسوماً على ٦ حيث أن ستة الكروونات تدخل في نصف التفاعل أي يساوي:

$$\frac{294}{6} = 49$$

ويمكننا أن نحسب وزن ثاني كرومات البوتاسيوم اللازمة لتحضير المحلول من العلاقة:

$$\begin{aligned} \text{Weight (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= V(\text{litre}) \times N \times \text{eq. weight} \\ &= 2 \times 0.1 \times 49 = 9.81 \text{ g} \end{aligned}$$

مثال ٦ : ما هي عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم إذا لزم ٢٦,٤٥ مل منه لتتعاقد تماماً مع ٠,٥٦٤٤ جرام من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية (KHP).

الحل : ان تفاعل التعادل ما بين هيدروكسيد الصوديوم وفثالات البوتاسيوم الهيدروجينية هو:



ومن التفاعل يتضح أن الوزن المكافئ لفثالات البوتاسيوم الهيدروجينية يساوي وزنه الجزيئي أي ٢٠٤,٢.

إن عدد الميلي مكافئات من هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة التكافؤ يساوي نفس العدد من الميلي مكافئات من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية والتي يمكن حسابها من العلاقة:

$$\begin{aligned} \text{No. of meq (KHP)} &= \frac{\text{Weight (g)} \times 1000}{\text{eq. weight}} \\ &= \frac{0.5644 \times 1000}{204.2} = 2.764 \text{ meq} \end{aligned}$$

وهذا يساوي عدد الميلي مكافئات من هيدروكسيد الصوديوم والتي تعطي بالعلاقة:

$$\text{No. of meq (NaOH)} = V(\text{ml}) \times N (\text{NaOH})$$

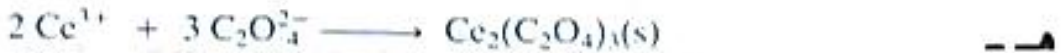
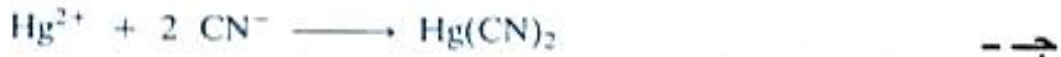
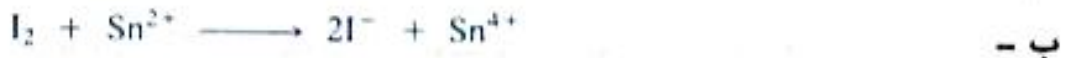
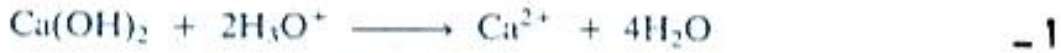
$$2.764 = 26.45 \times N$$

ومنه فإن عيارية هيدروكسيد الصوديوم

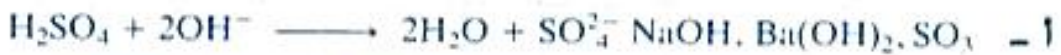
$$N = \frac{2.764}{26.45} = 0.1045 \text{ N}$$

(٣ - ٦) مسائل:

١ - حدد نوع كل من التفاعلات التالية وما هي الأوزان المكافئة للمواد المتفاعلة بدلالة الوزن الجزيئي:



٢ ما هو الوزن المكافئ بدلالة الوزن الجزيئي لكل من المواد المكتوبة على يمين التفاعلات التالية:



مع العلم أن Y^{4-} هي الشق السالب للـ EDTA

٣ كيف تحضر المحاليل التالية:

١ - ٢ لتر من محلول حامض الكبريتيك ٠.٠٨ ع من الحامض المركز

الذي نسبته المئوية الوزنية ٩٥٪ وكثافته النوعية ١.٨٤ .

ب - ١٠٠ مل من محلول اليود ٠,١ ع من اليود الصلب.

٤- احسب عيارية محلول حامض الكبريتيك الذي نسبته المئوية الوزنية ٢٠٪ وكثافته النوعية ١,١٤

٥- ما هي عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم إذا لزم ٤٠ مل منه للتفاعل مع ٠,٢ جرام من أوكزالات الصوديوم النقية (Na₂C₂O₄).

٦- عينة نقية من حامض عضوي أحادي القاعدية وزنها ٤٢٥,٢ هيلي جرام لزم لمعايرتها ٢٨,٧٨ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١٠٢٧ ع. احسب الوزن المكافئ للحامض العضوي.

٧- ما هي عيارية محلول نترات الفضة إذا كان معامل المحلول المعايير (titer) له يساوي ٥,٦٣ ميلي جرام من BaCl₂ · 2H₂O / مل .

٨- اضيف ٤٠ مل من محلول حامض فوق الكلوريك (HClO₄) الى محلول يحتوي ٠,٤٧٩ جرام كربونات الصوديوم النقية ثم سخن المحلول لطرده ثاني أوكسيد الكربون وعوير الفائض من حامض فوق الكلوريك بهيدروكسيد الصوديوم فلزم ٨,٧ مل من القاعدة. وفي تجربة اخرى منفصلة عوير ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم بمحلول حامض فوق الكلوريك فلزم لإتمام المعايرة ٢٧,٤ مل من الحامض. احسب عيارية كل من حامض فوق الكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم.

٩- ما هي نسبة نقاوة حامض الأوكزاليك في عينة ما إذا تعادل ٠,١٦٨٣ جرام من العينة مع ٣٤,٦٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١٠٤٥ ع مع العلم أن البروتوتين في الحامض اشتركا في التفاعل.

١٠- تم تعيين تركيز خلاص الأثيل في محلول كحولي وذلك بتخفيف ١٠ مل من هذا المحلول الى ١٠٠ مل. وقد أخذ ٢٠ مل من المحلول بعد التخفيف وقُطِر مع ٤٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠,٠٤٦٧ ع والتفاعل الحاصل هو:



التحليل الكيمياء الكمي التقليدي

وبعد التبريد، عویرت الكمية الفائضة من الهيدروكسيل بواسطة حامض الهيدروكلوريك ٠,٥٠٤ ع ولزم لاتمام التعادل ٣,٤١ مل من الحامض. احسب وزن خلات الاثيل الموجودة في ١٠٠ مل من العينة الاصلية قبل التخفيف.

الفصل الرابع

معايير القواعد والحموض

تعتبر المعايير الحامضية والقاعدية من الطرق السريعة والدقيقة للتقدير الكمي للأحماض أو القواعد في العينات المختلفة. ورغم أن عدد الأحماض والقواعد غير العضوية قليل نسبياً فإنه يوجد العديد من الأملاح غير العضوية التي يكون شقها الحامضي ضعيف يمكن معايرتها بحامض قوي وكذلك الأملاح التي يكون شقها القاعدي ضعيف يمكن معايرتها بقاعدة قوية. وإلى جانب ذلك فإنه يوجد مئات من المركبات العضوية التي لها صفات حامضية أو قاعدية بدرجة كافية تمكننا من معايرتها بالأحماض أو القواعد القوية. وفي كثير من الأحيان تتم معايرة المركبات العضوية في محاليل غير مائية (nonaqueous solvents).

هذا وتوجد عدة طرق تحليلية مفيدة تعتمد بصورة غير مباشرة على المعايير الحامضية والقاعدية. فمثلاً يمكن تعيين ملح كلوريد البوتاسيوم وذلك بتحويله إلى حامض الهيدروكلوريك بواسطة مبادل أيوني موجب ومن ثم معايرة الحامض الناتج المكافئ له بمحلول قاعدة قياسي.

ويستعمل عادة محلول قياسي لقاعدة قوية لمعايرة الأحماض، كما يستعمل محلول قياسي لحامض قوي لمعايرة المواد القاعدية. ويستخدم عادة دليل مناسب يتغير لونه عند نقطة نهاية المعايرة. هذا ويمكن استعمال مقياس الرقم الهيدروجيني (pH meter) مع قطب زجاجي مختار لأيون الهيدروجين وذلك

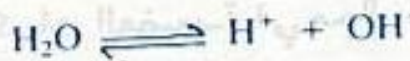
لمتابعة التغيرات في الرقم الهيدروجيني اثناء المعايرة ومن ثم تعيين نقطة النهاية.

ولا بد لفهم معايرات الأحماض والقواعد من دراسة الاتزان الأيوني والتي تشمل تفكك الماء وتأيين الأحماض والقواعد الضعيفة وتمييزه ألاحها بالإضافة الى دراسة المحاليل المنظمة.

وسندرس في هذا الفصل منحنيات المعايرة المختلفة للأحماض أحادية القاعدية والقواعد أحادية الحامضية وهذه الدراسة تعتمد على فهم الاتزان الأيوني لهذه التفاعلات، كما سندرس بعض النظريات التي تفسر عمل الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

(٤ - ١) تفكك الماء Dissociation of Water

تعتمد جميع تفاعلات التعادل في المحاليل المائية على اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء الذي يتأين بدوره الى أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل على النحو التالي:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت التأيين والذي يرمز له بـ K يعطى بالعلاقة:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

ويساوي K عند الدرجة ٢٥ م° ١,٨ × ١٠^{-١٦} وحيث أن تركيز الماء في المحاليل المخففة كبير جداً بالنسبة لتراكيز المذابات الأخرى، لذا يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتاً ومساوياً لتركيزه في الماء المقطر أي $\frac{1000}{18}$ ويساوي ٥٥,٥ مول/لتر ولا يتغير هذا التركيز بصورة ملحوظة إلا في التراكيز المرتفعة. ويمكن دمج تركيز الماء الثابت في ثابت التأيين فتصبح العلاقة

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$$

ويسمى الثابت K_w ثابت الحاصل الأيوني للماء، وتساوي قيمته عند الدرجة ٢٥ مئوية:

$$K_w = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.5 = 1 \times 10^{-14}$$

وحيث أن تفكك الماء هو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic) فإن ثابت الحاصل الأيوني للماء يزداد بارتفاع درجة الحرارة، فعند الدرجة ٦٠°م تكون قيمة ثابت الحاصل الأيوني للماء مساوية 1×10^{-13} وفي درجة ١٠٠°م تكون قيمته مساوية 4.9×10^{-13}

وفي الماء النقي وعند درجة ٢٥°م يكون تركيز أيون الهيدروجين مساوياً لتركيز أيون الهيدروكسيد أي

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

وإذا زاد تركيز أيونات الهيدروجين عن تركيز أيونات الهيدروكسيل فإن المحلول يكون حامضياً أما إذا زاد تركيز أيونات الهيدروكسيل عن تركيز أيونات الهيدروجين فيكون المحلول قاعدياً. ويمكن التعبير عن ذلك على النحو التالي:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$	المحلول متعادل ويكون:
$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$	المحلول حامضي ويكون:
$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$	المحلول قاعدي ويكون:

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي معادلة ثابت الحاصل الأيوني للماء نحصل على علاقة مفيدة في الحسابات هي:

$$\begin{aligned} -\log K_w &= -\log [H^+] [OH^-] \\ -\log K_w &= -\log [H^+] - \log [OH^-] \end{aligned}$$

أي أن:

$$pK_w = pH + pOH$$

وحيث أن K_w يساوي عند الدرجة ٢٥°م 1×10^{-14} فإن

$$pH + pOH = 14$$

وتجب الملاحظة أن القيمة العددية لثابت الحاصل الأيوني للماء لا تتغير بإضافة حامض أو قاعدة، ولكن تتغير فقط التراكيز الجزئية لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيل بحيث يبقى حاصل ضربها ثابتاً ويساوي K_w .

مثال ١ : احسب تركيز أيون الهيدروجين والرقم الهيدروجيني للماء النقي عند الدرجة 25°C وعند الدرجة 100°C .

الحل : إن كل أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل الموجودة في الماء النقي ناتجة عن تفكك الماء ولهذا فإن تراكيزها تكون متساوية ويمكن حسابها من ثابت الحاصل الأيوني للماء الذي يساوي 1×10^{-14} عند الدرجة 25°C ويساوي 4.9×10^{-13} عند الدرجة 100°C .

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-7} = 7$$

ب - عند الدرجة 100°C .

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{4.9 \times 10^{-13}} = 7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 7 \times 10^{-7} = 6.15$$

مثال ٢ : احسب تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل والرقم الهيدروجيني لمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.20 شكلي.

الحل : إن هيدروكسيد الصوديوم مادة متأينة قوية (Strong Electrolyte) لذا فإنه سينتج عن تأينها 0.20 شكلي من أيونات الهيدروكسيل. كما سينتج كميات متساوية من أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل من تأين الماء ولذا فيمكننا أن نكتب:

$$[\text{OH}^-] = 0.20 + [\text{H}^+]$$

وحيث أن تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجة عن تفكك الماء متساوية ومقدارها صغير جداً بالنسبة لتركيز أيونات

الهيدروكسيل الناتجة من تأين هيدروكسيد الصوديوم فيمكننا إهمال تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن تفكك الماء ويكون:

$$[\text{OH}^-] \cong 0.20 \text{ F}$$

وبالتعويض عن تركيز أيونات الهيدروكسيل في علاقة ثابت الحاصل الأيوني للماء يكون:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.20} = 5 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

ومنه:

$$\text{pH} = -\log 5 \times 10^{-14} = 13.3$$

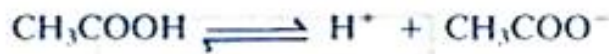
وتنبغي الملاحظة أن التقريب الذي أجريناه يعني أن:

$$[\text{OH}^-] = 0.20 + 5 \times 10^{-14} \cong 0.20 \text{ F}$$

ولا ينتج عن هذا التقريب أي خطأ ملحوظ.

(٤ - ٢) تأين الأحماض والقواعد الضعيفة:

تتأين الأحماض والقواعد الضعيفة جزئياً عند إذابتها في الماء. ويتعلق مدى التأين بثابت التأين لكل من الحامض أو القاعدة. فمثلاً يتأين حامض الخليك حسب التفاعل:



ويعطي ثابت التأين لحامض الخليك K_a بالعلاقة:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

كما تتأين الأمونيا المذابة في الماء حسب التالي:



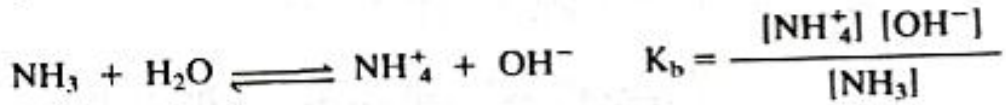
ويعطي ثابت التأين K_b لهذه القاعدة الضعيفة بالعلاقة:

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

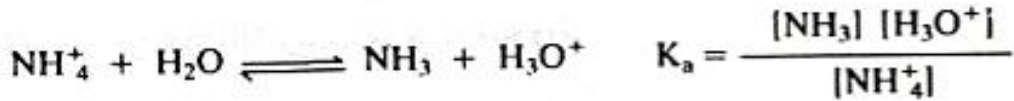
وتنبغي الملاحظة أن تركيز الماء لا يظهر في معادلة ثابت التآين حيث أن تركيزه كبير جداً ويمكن اعتباره ثابتاً في المحلول ويدخل في ثابت التآين للحامض أو القاعدة الضعيفين.

ومن المفيد معرفة العلاقة بين ثابت التآين لحامض ضعيف وثابت التآين للقاعدة المرافقة أو العلاقة بين ثابت التآين لقاعدة ضعيفة وثابت التآين للحامض المرافق.

ولتوضيح ذلك نأخذ تآين الأمونيا في الماء الذي يتم على الشكل التالي:



ويتميه الحامض المرافق (NH_4^+) حسب التالي:



وبضرب علاقتي ثابت التآين للقاعدة والحامض المرافق لها ينتج:

$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

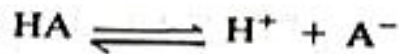
أي أن:

$$K_a K_b = K_w$$

وهذه العلاقة عامة بالنسبة لكل الأحماض الضعيفة والقواعد المرافقة لها أو القواعد الضعيفة والأحماض المرافقة لها ويكتفى في الجداول عادة بإعطاء قيمة ثابت التآين للحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ويمكن بسهولة حساب ثابت تآين القاعدة المرافقة أو الحامض المرافق.

هذا وإن من أهم التطبيقات لعلاقة ثابت التآين لحامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة هو حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يحوي ذلك الحامض أو

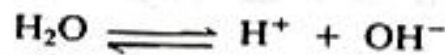
القاعدة فلو افترضنا وجود حامض ضعيف HA في الماء فإن الحامض يتأين كالتالي:



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

و ثابت التأين هو:

كما ان أيونات هيدروجين تنتج عن تأين الماء.



وحيث أن أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين الحامض تجعل اتزان تأين الماء ينزاح إلى اليسار وبالتالي يمكننا اعتبار أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين الماء مهملة بالنسبة لأيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين الحامض. وعليه يمكننا أن نكتب

$$[H^+] \cong [A^-]$$

بالإضافة إلى ذلك فإن التركيز الشكلي للحامض يساوي مجموع تركيزه الجزيئي في المحلول وتركيز القاعدة المرافقة الناتجة A^- وإذا لم يكن هناك أي كمية A^- من أي مصدر آخر فإن

$$[HA] = F_{HA} - [H^+]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{F_{HA} - [H^+]}$$

ومن العلاقتين السابقتين ينتج

وبإعادة ترتيب هذه العلاقة نحصل

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a F_{HA} = 0$$

وبحل هذه المعادلة ينتج:

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_a F_{HA}}}{2}$$

وفي كثير من الأحيان يمكن اعتبار $[H^+]$ أصغر بكثير من F_{HA} أي أن:

$$F_{HA} = [HA]$$

وتبسط العلاقة السابقة لتصبح على الشكل التالي:

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

ومنه:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [HA]$$

وتزيد الأخطاء الناتجة عن هذا الافتراض كلما نقص تركيز الحامض وزادت قيمة ثابت تأين الحامض. فهي بحدود ٠,٥٪ عندما تكون النسبة F_{HA}/K_a تساوي ١٠^٤ وتزيد إلى ١,٦٪ عندما تكون نفس النسبة مساوية ١٠^٢ وتبلغ ٥٪ عندما تبلغ النسبة ١٠^٢ و ١٧٪ عندما تكون النسبة مساوية ١٠. والشكل (٤ - ١) يبين الأخطاء النسبية المثوية بدلالة لوغاريتم F_{HA}/K_a .

أما في حالة القواعد الضعيفة فيحسب أولاً تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول ومن ثم الرقم الهيدروجيني لذلك المحلول. ولحساب تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول الذي يحتوي على قاعدة ضعيفة (BOH) فقط يمكن سلوك نفس الطريقة السابقة التي استعملت لحساب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول حامض ضعيف وبالتالي سيكون:

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{(K_b)^2 + 4K_b F_{BOH}}}{2}$$

وإذا افترضنا أن $[OH^-]$ أصغر بكثير من F_{BOH} أي أن:

$$F_{BOH} = [BOH]$$

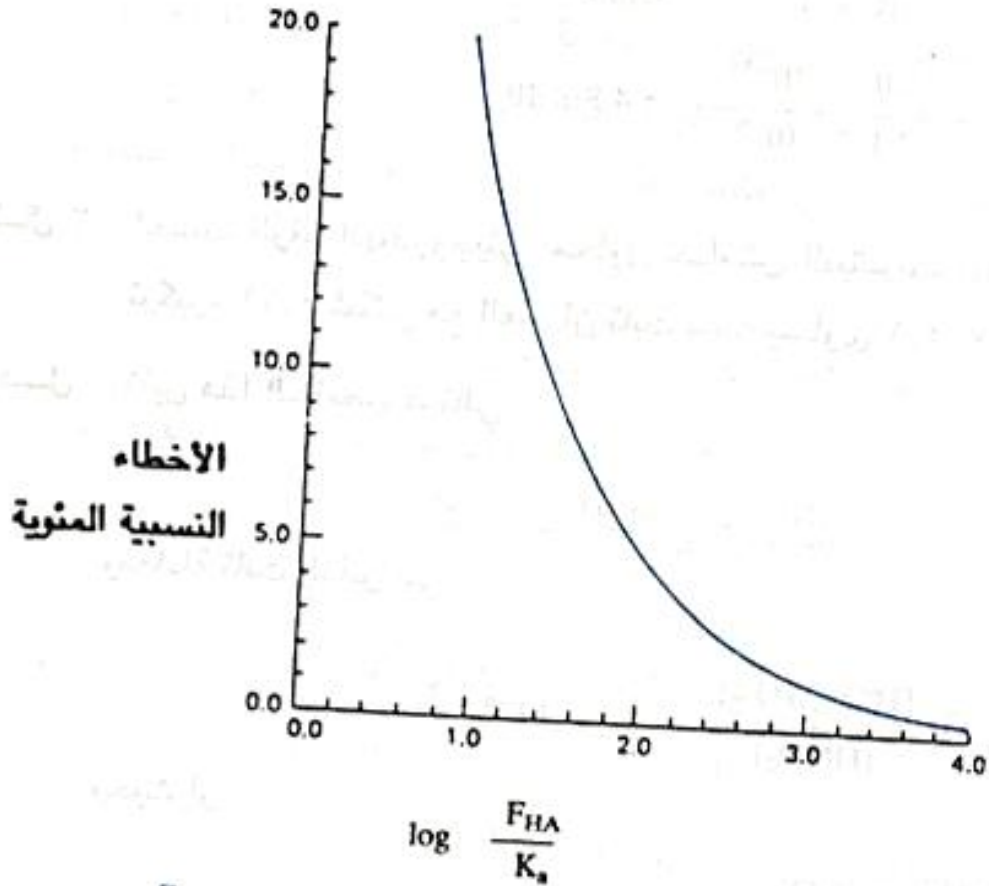
فبالتالي نحصل على العلاقة المبسطة التالية:

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

ومنه:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log [BOH]$$

ويوجد في ملحقات الكتاب جداول تحوي ثوابت التآين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة.



شكل (٤ - ١) الخطأ النسبية المئوية بدلالة لوغاريتم $\frac{F_{HA}}{K_a}$

مثال ١ : ما هو ثابت تآين القاعدة CN^- في التفاعل التالي :



بالنظر الى الجدول في الملحقات فإننا لا نجد ثابت التآين لأيون السيانيد بينما نجد ثابت التآين للحامض المرافق له HCN ويساوي 2.1×10^{-9} . وباستخدام العلاقة

$$K_w = K_a K_b$$

يمكننا حساب ثابت التآين لأيون السيانيد:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} = 4.8 \times 10^{-6}$$

مثال ٢ : احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حامض النيتريت (HNO_2) الذي تركيزه ٠,١٢ م، شكلي مع العلم أن ثابت تآينه يساوي 5.1×10^{-4}

الحل : يتآين هذا الحامض كالتالي:



ومعادلة ثابت التآين هي:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 5.1 \times 10^{-4}$$

وحيث أن:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-]$$

و

$$[\text{HNO}_2] = 0.12 - [\text{H}^+]$$

فإن:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0.12 - [\text{H}^+]} = 5.1 \times 10^{-4}$$

فإذا فرضنا أن $[\text{H}^+]$ أصغر بكثير من ٠,١٢ ويمكن إهمالها بالنسبة لهذا التركيز فإن:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.12 \times 5.1 \times 10^{-4}} = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومنه .

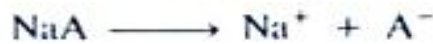
$$\text{pH} = -\log 7.8 \times 10^{-3} = 2.11$$

(٤ - ٣) تميه أملاح الأحماض الضعيفة وأملاح القواعد الضعيفة:

تتميه أملاح الأحماض الضعيفة وأملاح القواعد الضعيفة جزئياً في الماء لتعطي محاليل قاعدية وحامضية على التوالي ويتعلق الرقم الهيدروجيني للمحلول بثابت التآين للحامض أو القاعدة الضعيفة الناتجة عن تميه الملح.

١ - تميه أملاح الأحماض الضعيفة:

لو فرضنا أن NaA ملح لحامض ضعيف أحادي القاعدية HA فإن الملح يتأين كلياً في الماء حسب التالي:



ويتميه الشق الحامضي الضعيف A^- في الماء حسب الاتزان التالي:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان نحصل على:

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

وكما هو معلوم فإن ثابت تآين الماء هو:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

وثابت تآين الحامض HA هو:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ومن قسمة علاقة K_w على علاقة K_a نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

وحيث يمكن اعتبار تركيز الأيونات A^- مساوياً لتركيز الملح NaA لأن الكمية المتميهة من A^- صغيرة بالنسبة لتركيز الملح C أي أن:

$$[A^-] \cong C$$

كما يمكن اعتبار تركيز الحامض الضعيف HA المتكون نتيجة التمييه مساوياً لتركيز أيونات الهيدروكسيل المتكونة للصغر النسبي لتركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن تأين الماء أي أن:

$$[HA] = [OH^-]$$

وبالتعويض عن $[A^-]$ و $[HA]$ بما يعادلها في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C}$$

ومنها يكون

$$[OH^-]^2 = C \frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{C \frac{K_w}{K_a}}$$

لكن

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

أي أن:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \sqrt{C \frac{K_w}{K_a}}$$

وبإعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على:

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C \frac{K_w}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

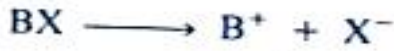
أي أن:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

وهذه العلاقة مهمة جداً حيث يمكن تطبيقها لحساب الرقم الهيدروجيني في كل المحاليل من هذا النوع أي محاليل أملاح الأحماض الضعيفة أحادية القاعدية.

ب - تميه أملاح القواعد الضعيفة:

لنفرض أن BX ملح للقاعدة الضعيفة أحادية الحامضية BOH فإن هذا الملح يتأين تماماً كاملاً في الماء حسب التالي:



ويتميه الشق القاعدي الضعيف B^+ جزئياً في الماء حسب الاتزان التالي:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان السابق نحصل على:

$$K = \frac{[H^+] [BOH]}{[B^+]}$$

وحيث أن ثابت التأين K_b للقاعدة الضعيفة BOH هو:

$$K_b = \frac{[B^+] [OH^-]}{[BOH]}$$

وثابت تأين الماء هو:

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

ويقسمة علاقة K_w على علاقة K_b نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]}$$

ويمكن اعتبار تركيز الأيونات B^+ مساوياً لتركيز الملح C وذلك لصغر الكمية المتميهة من B^+ أي:

$$[B^+] \cong C$$

كما يمكن اعتبار تركيز أيونات الهيدروجين مساوياً لتركيز القاعدة الضعيفة الناتجة عن التمييه وذلك لصغر كمية أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين الماء مقارنة بالكمية الناتجة عن تمييه الملح. أي:

$$[BOH] = [H^+]$$

وبالتعويض عن $[B^+]$ و $[BOH]$ بما يعادلها في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة نحصل على:

$$[H^+] = \sqrt{C \frac{K_w}{K_b}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log C - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_b$$

أي أن:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C}$$

وهذه العلاقة من العلاقات الهامة التي تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل أملاح القواعد الضعيفة أحادية الحامضية.

ويقسمة علاقة K_w على علاقة K_b نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]}$$

ويمكن اعتبار تركيز الأيونات B^+ مساوياً لتركيز الملح C وذلك لصغر الكمية المتميهة من B^+ أي:

$$[B^+] \cong C$$

كما يمكن اعتبار تركيز أيونات الهيدروجين مساوياً لتركيز القاعدة الضعيفة الناتجة عن التمهيه وذلك لصغر كمية أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين الماء مقارنة بالكمية الناتجة عن تمهيه الملح. أي:

$$[BOH] = [H^+]$$

وبالتعويض عن $[B^+]$ و $[BOH]$ بما يعادلها في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة نحصل على:

$$[H^+] = \sqrt{C \frac{K_w}{K_b}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log C - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_b$$

أي أن:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C$$

وهذه العلاقة من العلاقات الهامة التي تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل أملاح القواعد الضعيفة أحادية الحامضية.

ج - تميه ملح شقيه ضعيفين:

في هذه الحالة سيتميه شقي الملح عند إذابته في الماء فلو اذبنا مثلاً ملح خلات الامونيوم في الماء فإنه سيتأين حسب التالي:



وسيتيمه أيون الامونيوم الذي يعتبر الحامض المرافق لهيدروكسيد الامونيوم الذي ثابت تأينه K_b على النحو التالي:



وثابت التيمه لأيون الامونيوم هو:

$$K = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

كما يتميه أيون الخلات الذي يعتبر القاعدة المرافقة لحامض الخليك الذي ثابت تأينه K_a على النحو التالي:



وثابت التيمه لأيون الخلات هو:

$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

وبالتعويض عن $[\text{OH}^-]$ بـ $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}$$

وبقسمة علاقة ثابت تميه أيون الامونيوم على علاقة ثابت تميه أيون الخلات نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_b} / \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} / \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}$$

وباعتبار تركيز أيونات الامونيوم مساوياً تركيز أيونات الخلات واعتبار تركيز حامض الخليك مساوياً تركيز هيدروكسيد الامونيوم وبعد الاختصار نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{K_w}$$

ومنها يكون

$$[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي العلاقة يكون:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$$

(٤ - ٤) المحاليل المنظمة Buffer solutions :

تعرف المحاليل المنظمة بأنها المحاليل التي تقاوم التغيير في الرقم الهيدروجيني للمحلول عند إضافة حامض أو قاعدة للمحلول أو عند تخفيفه. ويتكون المحلول المنظم من حامض ضعيف وملح هذا الحامض أي القاعدة المرافقة للحامض أو يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها أي الحامض المرافق لها. وعندما يضاف حامض إلى المحلول المنظم فإن أيونات الهيدروجين تتفاعل مع القاعدة المرافقة وعندما تضاف قاعدة للمحلول فإن أيونات الهيدروكسيل تتفاعل مع الحامض المرافق. ولحساب الرقم الهيدروجيني للمحلول المنظم سندرس الحالتين التاليتين:

١ - محلول منظم من حامض ضعيف وأحد أملاحه:

لنأخذ مثلاً على ذلك المحلول المنظم الذي يحوي حامض الخليك وخلات الصوديوم. فكما هو معلوم تتأين خلالات الصوديوم تماماً عند إذابتها في الماء حسب التالي:



بينما يتأين حامض الخليك جزئياً في الماء كما هو موضح فيما يلي:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإننا نحصل على:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ومنه

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

وحيث انه يمكن اعتبار تركيز أيونات الخلات مساوياً لتركيز ملح خلات الصوديوم المذابة في المحلول وذلك لصغر الكمية الناتجة عن تأين الحامض الضعيف نسبياً أي أن:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{salt}]$$

كما يمكن اعتبار تركيز حامض الخليك في المحلول مساوياً تركيزه الشكلي وذلك لصغر الكمية المتأينة منه نسبياً أي أن:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{acid}]$$

ويمكن كتابة المعادلة بصورة عامة كما يلي:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

ومنه

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

أي أن:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

وهذه العلاقة ذات أهمية بالغة في حساب الرقم الهيدروجيني للمحاليل المنظمة المكونة من حامض ضعيف وأحد أملاحه.

ب - محلول منظم من قاعدة ضعيفة وملحها:

لنأخذ مثلاً على ذلك المحلول المنظم المكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم. وكما هو معلوم يتأين ملح كلوريد الأمونيوم تأيناً كاملاً عند إذابته في الماء حسب التالي:



أما هيدروكسيد الأمونيوم فيتأين تأيناً جزئياً حسب التالي:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان السابق نحصل على:

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

ومنه

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

وحيث أنه يمكن اعتبار تركيز أيونات الأمونيوم في المحلول يساوي تركيز كلوريد الأمونيوم وذلك للصغر النسبي لتركيز أيونات الأمونيوم الناتجة عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم أي أن:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{salt}]$$

كما يمكن اعتبار تركيز هيدروكسيد الأمونيوم في المحلول مساوياً للتركيز الشكلي له وذلك لصغر الكمية المتأينة منه نسبياً أي أن:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{base}]$$

ويمكن كتابة المعادلة بصورة عامة على النحو التالي:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$$

ومنه

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

وحيث أن:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$$

فيكون

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

وهذه العلاقة ذات أهمية كبيرة لحساب الرقم الهيدروجيني للمحاليل المنظمة المكونة من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها.

(٤ - ٥) أدلة التعادل Neutralization Indicators :

تعرف أدلة التعادل أيضاً بأدلة الأحماض والقواعد (Acid Base Indicators) وهي عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التآين تسلك في المحاليل سلوك الأحماض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول. أي على تركيز أيون الهيدروجين الذي يحدث له تغير كبير ومفاجيء عند نقطة التكافؤ، ويتبع ذلك تغير في لون الدليل. ويتغير لون كل دليل في منطقة معينة من الرقم الهيدروجيني. ويتوقف ذلك على ثابت التآين للدليل ولا يعتمد إطلاقاً على نوع القاعدة أو الحامض الداخلين في التفاعل.

وتنقسم أدلة التعادل إلى:

١ - الدليل البسيط Simple Indicator : ويتكون من مادة واحدة يتغير لونها في مجال محدد للرقم الهيدروجيني ومن الأمثلة على الأدلة البسيطة دليل

المثيل البرتقالي والفينول فتالين وعباد الشمس وسنورد فيما بعد جدولاً يبين الأدلة البسيطة وألوانها ومجال الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل.

ب - الدليل المستور Screened Indicator :

هناك بعض التفاعلات التي لا يمكننا فيها أن نلمس التغير في لون الدليل بالعين المجردة عند الانتقال من الصورة الحامضية الى الصورة القاعدية او بالعكس حيث أن أطوال الموجات التي يمتصها الدليل تتداخل مع أطوال الموجات التي يمتصها المحلول. ويمكن تحسين ظهور لون الدليل بإضافة صبغة حساسة لتغيرات الرقم الهيدروجيني ولونها يتم أحد ألوان الدليل غير المتداخل مع لون المحلول. وعلى ذلك فإن الدليل المستور هو عبارة عن دليل بسيط مضافاً إليه صبغة ماتجعل التغير في اللون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ أو عند نقطة التعادل ، وبالرغم من أن تغير اللون عند نقطة التعادل قد يختلف كلية عنه عند استخدام الدليل البسيط نفسه فقط، إلا أن مجال الرقم الهيدروجيني الذي يحدث خلاله التغير لا يتأثر إطلاقاً.

وكمثال على ذلك إضافة سيانول الزايلين (Xylenecyanol F.F) الى المثيل البرتقالي بنسبة ١,٤ جرام من الصبغة الى ١,٠ جرام من الدليل في ٥٠٠ مل من محلول ٥٠٪ كحول. حيث يتحول اللون من الأخضر في الطرف القاعدي الى الرمادي في الطرف الحامضي عند الرقم الهيدروجيني ٢,٨. ويدعى هذا المزيج أحياناً باسم المثيل البرتقالي المستور (Screened methyl orange).

ج - الدليل المختلط Mixed Indicator :

نحتاج في بعض المعايير الى دليل يتغير لونه في مدى ضيق من الرقم الهيدروجيني للمحلول، وفي هذه الحالة لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة حيث أن التغير في اللون يحتاج الى مدى من الرقم الهيدروجيني يبلغ وحدتين من وحدات الرقم الهيدروجيني. وفي هذه الحالة يجب استعمال مزيج من الأدلة تكون ثوابت تفككها متقاربة جداً من بعضها، وبذا يحدث تداخل في اللون عند القيمة المطلوبة من الرقم الهيدروجيني. ومثال ذلك خليط من الثيمول الأزرق

(Thymol blue) والكريزول الأحمر (Cresol red) حيث يحدث تغير في اللون من الأصفر إلى البنفسجي عند الرقم الهيدروجيني ٣,٨.

وكمثال آخر مزيج من دليل المثيل الأخضر والفينول فتالين في الكحول بنسبة ٢٪ و ١,٠٪ على التوالي. حيث يكمل المثيل الأخضر اللون الأحمر البنفسجي للصورة القاعدية للفينول فتالين ويتغير لون الدليل من الرمادي إلى الأزرق في مجال الرقم الهيدروجيني من ٨,٤ - ٨,٨ والجدول (٤ - ١) يبين بعض الأدلة المختلطة والرقم الهيدروجيني الذي يتغير عنده لون هذه الأدلة.

جدول (٤ - ١)

بعض الأدلة المختلطة والوانها عند أرقام هيدروجينية مختلفة

لون الشكل القاعدي للدليل	لون الشكل الحامضي للدليل	الرقم الهيدروجيني	الدليل المختلط
أزرق مخضر	برتقالي	٤,٣	البروموكريزول الأخضر + المثيل البرتقالي
بنفسجي مزرقي	أخضر فاتح	٦,١	البروموكريزول الأخضر + الكلوروفينول الأحمر
بنفسجي	أصفر	٧,٥	البرموثيمول الأزرق + الفينول الأحمر
بنفسجي	أصفر	٨,٣	الثيمول الأزرق + الكريزول الأحمر
بنفسجي	أصفر	٩,٠	الثيمول الأزرق + الفينول فتالين
بنفسجي	عديم اللون	٩,٩	الثيمول فتالين + الفينول فتالين

د - الدليل العام Universal Indicator :

ونحصل عليه بواسطة مزج عدة أدلة بنسبة معينة لاستخدامه في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني وتسمى هذه الأدلة في بعض الأحيان بالأدلة متعددة المراحل (Multiple range indicators)، وهذه الأدلة تغير لونها عدة مرات حيث يظهر كل لون عند رقم هيدروجيني معين ولا يستحسن استخدامه في

المعايير الكمية ولكنه يستخدم في تعيين الرقم الهيدروجيني التقريبي للمحلول بطريقة مقارنة الألوان. وكمثال على الدليل العام الدليل المحضر بإذابة ٠,١ جرام من الفينول فتالين و ٠,٢ جرام من المثيل الأحمر و ٠,٣ جرام من المثيل الأصفر و ٠,٤ جرام من البروموثيمول الأزرق و ٠,٥ جرام من الثيمول الأزرق في ٥٠٠ مل من الكحول الذي يحوي كمية كافية من هيدروكسيد الصوديوم حتى يصبح اللون اصفرأ. ويبين الجدول (٤ - ٢) لون هذا الدليل العام عند أرقام هيدروجينية مختلفة.

جدول (٤ - ٢)

لون الدليل العام عند أرقام هيدروجينية مختلفة

لون الدليل	الرقم الهيدروجيني للمحلول
أحمر	٢
برتقالي	٤
أصفر	٦
أخضر	٨
أزرق	١٠

(٤ - ٦) نظريات عمل الدليل Theories of Indicator Behaviour :

توجد عدة نظريات تفسر عمل الدليل سنتناولها بشيء من التفصيل منها:

١- النظرية الأيونية Ionic Theory :

بدأت أول المحاولات لتفسير عمل الدليل من قبل العالم أوستوالد (Ostwald) في عام ١٨٩١م الذي عرف الدليل بأنه عبارة عن حامض أو قاعدة عضوية ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفاً عن لونها في حالتها غير المتأينة. وقد رمز إلى الدليل الحامضي غير المتأين بالرمز (HIn) والدليل

القاعدي غير المتأين بالرمز (InOH). ويكون الاتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كالتالي:



فمثلاً يتأين دليل الفينول فتالين الذي يعتبر حامض عضوي ضعيف على الصورة التالية:



(أحمر) (عديم اللون)

فلو أضيف إلى محلوله حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار نتيجة لزيادة تركيز أيون الهيدروجين أي أن الدليل سيكون في شكله الجزيئي عديم اللون في الوسط الحامضي. أما إذا أضيفت إليه قاعدة فإن التفاعل يسير نحو اليمين وبذلك يكون الدليل في شكله القاعدي المتأين الأحمر اللون.

وكمثال آخر يعتبر دليل عباد الشمس (Litmus) حامض عضوي ضعيف ويكون لون صورته الحامضية أحمرًا ولون صورته القاعدية أزرقًا ويتأين كالتالي:



(أحمر) (أزرق)

ويكون لون محلول الدليل في الماء وسطاً بين اللونين أي بنفسجياً وعند إضافة حامض إليه ينزاح الاتزان إلى اليسار ويظهر الدليل بلونه الأحمر أما عند إضافة قاعدة إلى محلوله فإن الاتزان ينزاح إلى اليمين ويظهر الدليل بلونه الأزرق. ويعتبر عباد الشمس من الأدلة ذات اللونين (two colour indicators) لأن صورتيه ملونتان أما دليل الفينول فتالين فهو من الأدلة ذات اللون الواحد لأن صورته القاعدية فقط هي الملونة.

وطبقاً للنظرية الأيونية فإن الأدلة القاعدية مثل الميثيل البرتقالي تتأين

حسب المعادلة:



أصفر أحمر

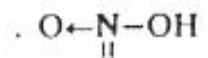
وبإضافة حامض الى المحلول فإن التفاعل يسير نحو اليمين، ويكون لون الدليل أحمرأ في الوسط الحامضي وأصفرأ في الوسط القاعدي.

ويتضح مما سبق أن النظرية الأيونية للأدلة قد تمكنت من تقديم تفسير لتغير لون الدليل عند إضافة أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيل الى محلول الدليل.

ب - النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory :

لا تستطيع النظرية الأيونية أن تفسر سلوك كل الأدلة، فقد وجد أن لون الأدلة يعتمد على تركيب جزيئاتها وأن التغير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزيء الدليل، وطبقاً لهذه النظرية فلا بد من وجود مجموعات كروموفورية (Chromophoric groups) يعزى لها لون الدليل نتيجة إعادة الترتيب في تركيب جزيئاتها. ومن أمثلة المجموعات الكروموفورية ما يلي:

* مجموعة النيترو ($\text{O} \leftarrow \text{N} = \text{O}$) التي يمكن تحويلها تحت ظروف معينة الى



* مجموعة الأزو ($-\text{N} = \text{N}-$) التي يمكن تحويلها الى $-\text{N} = \text{NH}-$

* مجموعة الكوينويد وهي من أهم المجموعات الكروموفورية والتي تنتج من

تحول مجموعة بنزينويد كما هو موضح فيما يلي:



مجموعة بنزينويد

مجموعة الكوينويد

* مجموعة الكربونيل ($>C=O$) والتي تتحول تحت ظروف معينة الى مجموعة
اينول كما هو موضح



مجموعة كيتو مجموعة اينول

* وقد تكون المجموعة الكروموفورية عبارة عن عدد من الروابط المضاعفة (double bonds) المتناوبة.

ويتأثر لون المركب العضوي الذي يحتوي على المجموعة الكروموفورية بوجود مجموعات أخرى تسمى بالمجموعات المزودة للون (auxochromes) لأن وجودها يزيد من شدة اللون الناتج من المجموعات الكروموفورية ومن الأمثلة عليها مجموعات الهيدروكسيل والأمين والميثوكسي ($-OCH_3$) وثاني ميثيل الأمين.

وتبعاً للنظرية الكروموفورية فإن التغير في لون الدليل يعزى الى التغير في الصور الأيزوميرية لجزيء الدليل. أي بتغير ترتيب الروابط وبالتالي المجموعات في جزيء الدليل. فمثلاً يمكن تمثيل التغير الذي يحدث في تركيب جزيء دليل البارانيتروفينول بالكيفية التالية:



(مجموعة بنزينيه)

(مجموعة كوينويد)

عديم اللون

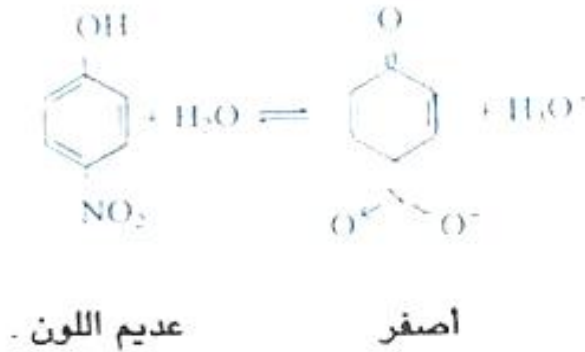
اصفر

ويعزى ظهور اللون الاصفر الى تغير المجموعة البنزينيه عديمة اللون الى مجموعة الكوينويد ذات اللون الاصفر.

ج - النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic-Chromophoric Theory :

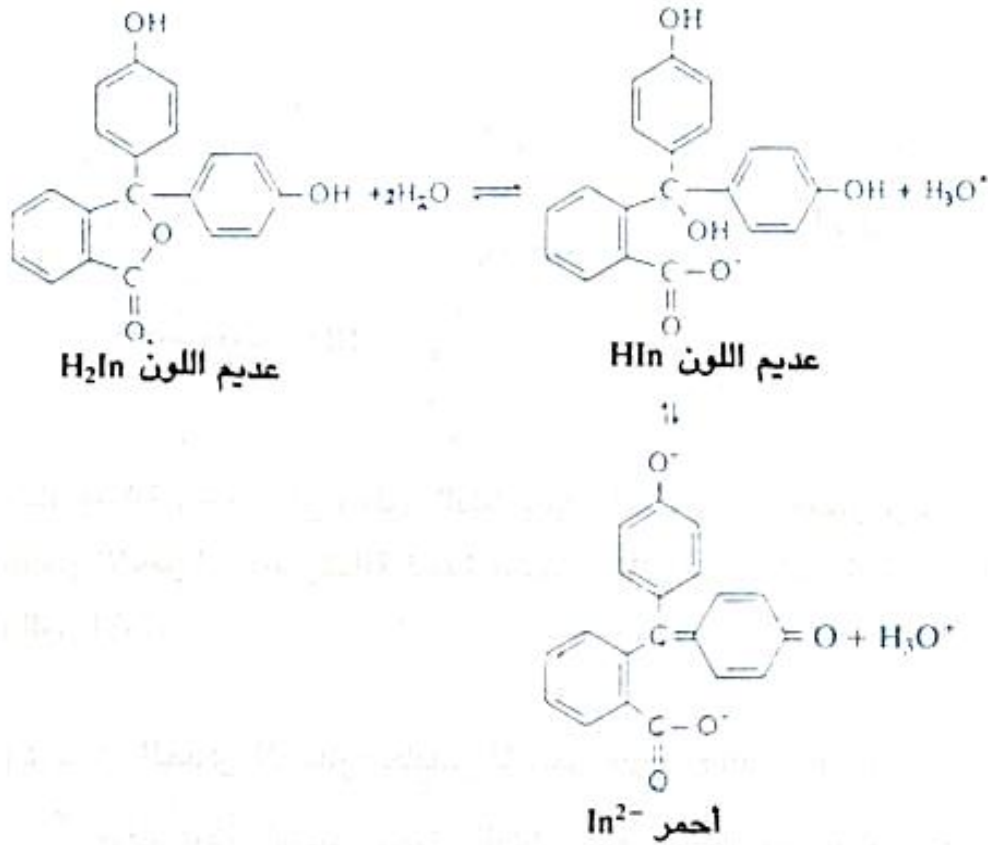
لقد لوحظ أن تغير لون الدليل يرتبط بتغير تركيب جزيئاته، وأن تركيب جزيئات الدليل يتغير بإضافة حامض أو قاعدة إلى محلول الدليل. وقد يبدو لأول وهلة أن النظرية الأيونية والنظرية الكروموفورية تعطي كل منهما تفسيراً مختلفاً لعمل الأدلة ولكنهما في الحقيقة مكملتان لبعضهما البعض. ودمج النظرية الأيونية مع النظرية الكروموفورية يمكن تقديم شرح واف لعمل الأدلة.

وطبقاً لذلك فإنه يوجد اتزان بين جزيئات الدليل المتعادلة وجزيئاته بشكلها الحامضي كما يوجد اتزان بين جزيئات الدليل بشكلها الحامضي وإيوناته بشكلها القاعدي كما هو موضح بالنسبة لدليل البارانيتروفينول.



وعند إضافة قاعدة إلى محلول هذا الدليل ينزاح الاتزان إلى اليمين ويظهر الدليل بشكله القاعدي المتأين الأصفر اللون، أما عند إضافة حامض فينزاح الاتزان باتجاه اليسار ويظهر الدليل بشكله الحامضي العديم اللون.

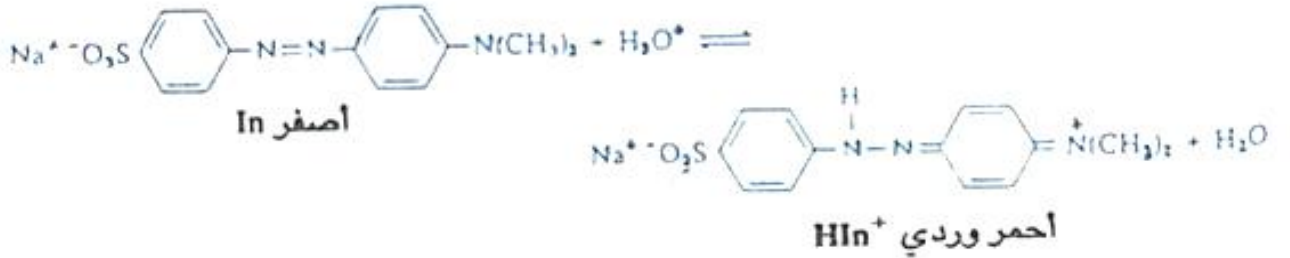
وكمثال آخر يعتبر دليل الفينول فتالين من الأحماض العضوية الضعيفة ويتأين على النحو التالي:



ويظهر من الاتزان السابق أن نواة بنزين واحدة فقط قد تحولت الى مجموعة كوينويد في جزيء الفينول فتالين. وعند إضافة قاعدة فإن الاتزان ينزاح الى اليمين ويظهر الدليل باللون الأحمر أما عند إضافة حامض فإن الاتزان ينزاح الى اليسار ويظهر الدليل عديم اللون.

أما دليل الميثيل البرتقالي الذي يعتبر قاعدة ضعيفة، فهو جزيء متزدد (Amphoteric) لأنه يحتوي على مجموعة السلفونيك ($-\text{SO}_3\text{H}$) الحامضية ومجموعة ثنائي الأمين ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) القاعدية ويتأين جزيء الميثيل البرتقالي مكوناً أيونات مترددة تحمل شحنة موجبة وشحنة سالبة تبعاً لحموضة الوسط.

فهو في الوسط القاعدي ذو لون أصفر، وفي الوسط الحامضي ذو لون أحمر، ويتأين هذا الدليل على النحو التالي:



وعند إضافة حامض الى محلول الدليل ينزاح الاتزان الى اليمين ويظهر الدليل باللون الأحمر أما عند إضافة قاعدة فينزاح الاتزان الى اليسار ويظهر الدليل باللون الأصفر.

المدى الهيدروجيني للدليل pH indicator range (٤ - ٧)

يعرف المدى المهدروجيني للدليل بأنه المجال من الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل. فإذا كان لدينا دليل ما (HIn) فإنه يتأين تبعاً للتالي:



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان (K_{In}) لتأين الدليل بما يلي:

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

أو

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

ويأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

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

أي أن:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

ويتبين من المعادلة السابقة أن النسبة بين تركيزي الشكل المتأين والشكل غير المتأين للدليل تتغير باستمرار بتغير تركيز أيون الهيدروجين وبذلك يتغير لون الدليل باستمرار مع تغير تركيز أيون الهيدروجين أو تغير الرقم الهيدروجيني للمحلول.

ويظهر التغير في لون المحلول واضحاً بالعين المجردة فقط في مجال تتغير فيه نسبة تركيز الشكل الحامضي إلى الشكل القاعدي من عشرة أضعاف إلى 1/10 ضعف (أي تصبح نسبة تركيز الشكل القاعدي عشرة أضعاف تركيز الشكل الحامضي أو العكس). وعلى ذلك فإن التغير اللوني يترافق مع تحول رئيسي في وضع اتزان الدليل ويمكن القول بأن لون الدليل هو لون شكله الحامضي عندما يكون تركيز شكله الحامضي عشرة أضعاف تركيز شكله القاعدي أي:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{10}{1}$$

ولونه هو لون شكله القاعدي عندما يكون تركيز شكله القاعدي عشرة أضعاف تركيز شكله الحامضي أي أن:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{1}{10}$$

وبين هاتين النسبتين يكون لون الدليل هو اللون الناتج عن مزج الشكلين بنسب مختلفة. وبالطبع تمثل هذه الأرقام السلوك العام للادلة حيث أن هناك أدلة تتطلب نسبة تغير للشكلين الحامضي والقاعدي أكبر مما سبق لظهور التغير اللوني كما أن هناك أدلة أخرى تتطلب نسبة تغير أقل.

ويمكننا الآن التعويض بهذه القيم في معادلة ثابت التآين للدليل. فيظهر الدليل بلون الشكل الحامضي عندما يكون:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} = \frac{[1] [\text{H}^+]}{10}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{In}} \cdot 10$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة يكون:

$$-\log [H^+] = -\log K_{In} - \log 10$$

$$pH = pK_{In} - 1 \quad \text{أي أن:}$$

للون الحامضي

ويظهر لون الشكل القاعدي للدليل عندما يكون:

$$K_{In} = \frac{10[H^+]}{1}$$

$$[H^+] = K_{In} \cdot \frac{1}{10} = K_{In} \cdot 10^{-1}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين يكون:

$$-\log [H^+] = -\log K_{In} - \log 10^{-1}$$

$$pH = pK_{In} - (-1) \quad \text{ومنه}$$

$$pH = pK_{In} + 1$$

للون القاعدي

ومما سبق يتبين أن التغيير في الرقم الهيدروجيني عند طرفي المجال الذي

يحدث فيه التغيير في لون الدليل يساوي وحدتين من الرقم الهيدروجيني.

أي أن:

$$pH (\text{indicator range}) = pK_{In} \pm 1$$

فمثلاً ثابت تأين دليل الفينول فتالين يساوي 10^{-10} وبهذا يكون مدى الرقم الهيدروجيني لتغيير لونه هو من ٨ إلى ١٠. فعندما يكون الرقم الهيدروجيني أقل من ٨ فيظهر لون الشكل الحامضي للدليل وهو عديم اللون، أما عندما يكون الرقم الهيدروجيني أكبر من ١٠ فيظهر لون الشكل القاعدي للدليل أي اللون الأحمر. أما في المجال ٨ - ١٠ فيكون اللون وسطاً أي وردياً باهتاً.

هذا ويوجد العديد من الأدلة التي لها ثوابت تأين متفاوتة تغطي مدى واسعاً من الرقم الهيدروجيني. والجدول (٤ - ٣) يبين بعض أدلة التعادل ومدى الرقم الهيدروجيني لكل منها وألوان أشكالها الحامضية والقاعدية.

جدول (٤ - ٣)
بعض أدلة التعادل والمدى الهيدروجيني لكل منها واللوان
أشكالها الحامضية والقاعدية

نوع الدليل	لون الشكل القاعدي للدليل	لون الشكل الحامضي للدليل	مجال الرقم الهيدروجيني للدليل	الاسم الشائع
حامض ضعيف	أصفر	أحمر	١,٢ - ٢,٨	الثيمول الأزرق
حامض ضعيف	أزرق	أصفر	٨,٠ - ٩,٦	الثيمول الأزرق
قاعدة ضعيفة	أصفر	أحمر	٢,٩ - ٤	المثيل الأصفر
قاعدة ضعيفة	أصفر	أحمر	٣,١ - ٤,٤	المثيل البرتقالي
حامض ضعيف	أزرق	أصفر	٣,٨ - ٥,٤	البروموكريزول الأخضر
قاعدة ضعيفة	أصفر	أحمر	٤,٢ - ٦,٣	المثيل الأحمر
حامض ضعيف	أحمر	أصفر	٤,٨ - ٦,٤	الكلوروفينول الأحمر
حامض ضعيف	أزرق	أصفر	٦,٠ - ٧,٦	البروموثيمول الأزرق
حامض ضعيف	أحمر	أصفر	٦,٤ - ٨	أحمر الفينول
حامض ضعيف	أرجواني	أصفر	٧,٤ - ٩	الكريزول الأرجواني
حامض ضعيف	أصفر	أحمر	١,٢ - ٢,٨	الكريزول الأرجواني
حامض ضعيف	أحمر	عديم اللون	٨ - ٩,٦	فينول فتالين
حامض ضعيف	أزرق	عديم اللون	٩,٣ - ١٠,٥	الثيمول فتالين
قاعدة ضعيفة	بنفسجي	أصفر	١٠,٣ - ١٢,٥	الألزارين الأصفر

ولاختيار الدليل المناسب في تفاعلات التعادل فإن من الضروري تحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ. وبتحديد ذلك يمكن اختيار الدليل المناسب ذو المجال الهيدروجيني الذي يقع فيه الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ. ولمعرفة ذلك يلزم رسم منحنى المعايرة لتفاعل حامض مع قاعدة ويتم ذلك عملياً بقياس الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة حجوم متتالية ومعلومة من القاعدة أو الحامض أثناء المعايرة.

(٤ - ٨) منحنيات معايرات الأحماض والقواعد**Acid-Base Titration Curves**

سوف نتطرق بالتفصيل لدراسة وكيفية رسم منحنيات المعايرة لمختلف أنواع تفاعلات الأحماض مع القواعد وذلك عن طريق الحسابات النظرية للرقم الهيدروجيني.

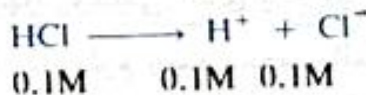
١ - منحنى المعايرة لتفاعل حامض قوي مع قاعدة قوية:

إن الأحماض والقواعد القوية تتأين تماماً عند إذابتها في الماء وكأمثلة عليها حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم.

وخلال معايرة حامض قوي بقاعدة قوية يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول تغيراً كبيراً عند نقطة التكافؤ أما قبل نقطة التكافؤ وبعدها فإن تغيرات الرقم الهيدروجيني تكون صغيرة وتدرجية بعد كل إضافة من المحلول المعايير. ولتوضيح ذلك سندرس معايرة ٥٠ مل من حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ٠.١ ع بواسطة ٠.١ ع من محلول هيدروكسيد الصوديوم. وسنتابع عملية تغير تركيز أيون الهيدروجين أو الرقم الهيدروجيني خلال عملية المعايرة بعد كل إضافة من محلول القاعدة. ولا بد لرسم منحنى المعايرة من حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول في الحالات التالية:

أ - قبل بدء التفاعل:

بما أن حامض الهيدروكلوريك حامض قوي أحادي القاعدية يتأين تماماً فإن التركيز الشكلي أو العياري أو الجزيئي للحامض ولأيون الهيدروجين يكون له نفس القيمة.



وبالتالي يحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول من العلاقة:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1 = 1$$

ب - قبل نقطة التكافؤ :

يتغير الرقم الهيدروجيني قبل نقطة التكافؤ تغيراً تدريجياً بسيطاً، فمثلاً عند إضافة ١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول كالتالي:

نحسب أولاً تركيز الحامض المتبقي مع الأخذ بعين الاعتبار عامل التخفيف فيكون تركيز الحامض المتبقي:

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{50 + 10} = 0.0666 \text{ N}$$

ومنه

$$\text{pH} = -\log 0.0666 = 1.18$$

وفي هذه الحسابات أهملنا تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تفكك الماء لصغره مقارنة بالتركيز العالي لأيونات الهيدروجين الناتجة من التأين التام للحامض القوي.

وينفس الطريقة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد كل إضافة جديدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم. فمثلاً بعد إضافة ٤٩,٩ مل يمكن حساب الرقم الهيدروجيني كالتالي:

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 49.9 \times 0.1}{50 + 49.9} = 1 \times 10^{-4} \text{ N}$$

ومنه

$$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-4} = 4$$

ج - عند نقطة التكافؤ :

أي عند إضافة ٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع. وسوف يحتوي المحلول على كلوريد الصوديوم والماء فقط. والتفاعل الحاصل هو:



وفي هذه الحالة سوف يكون مصدر أيونات الهيدروجين هو الماء فقط وبما أنها

ناتجة عن تأينه فإن تركيزها سيكون مساوياً تماماً لتركيز أيونات الهيدروكسيل وبالتالي سوف يكون الرقم الهيدروجيني مساوياً ٧ عند نقطة التكافؤ.

د - بعد نقطة التكافؤ:

إن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد نقطة التكافؤ يتطلب معرفة تركيز أيونات الهيدروكسيل الفائضة. فمثلاً بعد إضافة ٥٠.٠١ مل من هيدروكسيد الصوديوم المتأين بصورة تامة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول كما يلي:

نحسب أولاً تركيز أيون الهيدروكسيل الفائض من العلاقة:

$$[\text{OH}^-] = \frac{50.01 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{50 + 50.01} = 1 \times 10^{-5} \text{ N}$$

ومنه

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ N}$$

أي أن:

$$\text{pH} = -\log 10^{-9} = 9$$

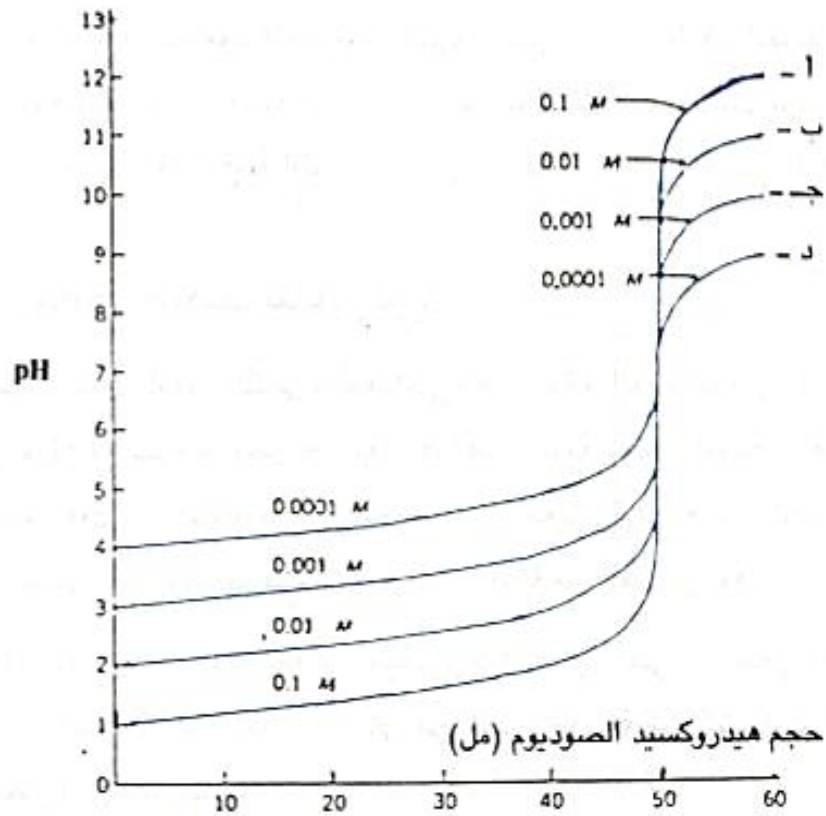
ويمكن حساب الرقم الهيدروجيني بنفس الطريقة بعد كل إضافة من الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم. ويلاحظ أن التغير في الرقم الهيدروجيني صغير وتدرجي بعد نقطة التكافؤ. والجدول (٤ - ٤) يبين التغير في الرقم الهيدروجيني خلال معايرة ٥٠ مل من حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ٠.١ ع بمحلول ٠.١ ع من هيدروكسيد الصوديوم.

كما أن الشكل (٤ - ٢) يبين منحنى معايرة حامض قوي بقاعدة قوية.

جدول (٤ - ٤)

معايرة ٥٠ مل من HCl ٠,١ ع بمحلول NaOH ٠,١ ع

الرقم الهيدروجيني	حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف (مل)
1	0.00
1.18	10.00
1.48	25.00
1.95	40.00
3.00	49.00
4.00	49.90
5.00	49.99
7.00	50.00
9.00	50.01
10.00	50.10
11.00	51.00
11.96	60.00
12.30	75.00
12.52	100.00



شكل (٤ - ٢) منحنى معايرة ٥٠ مل من HCl بواسطة NaOH

وواضح من منحنى المعايرة أن نقطة التكافؤ يمكن الاستدلال عليها بالتغير الكبير في الرقم الهيدروجيني للمحلول. فإضافة ٠.٠٢ مل من هيدروكسيد الصوديوم في مجال نقطة التكافؤ تسبب ارتفاع الرقم الهيدروجيني من ٥ إلى ٩ وهو ما يقابل تغير في تركيز أيونات الهيدروجين مقداره عشرة آلاف مرة. وتستعمل عادة في المعايرات محاليل قياسية تراكيزها بحدود ٠.١ - ٠.٠٥ ع لذا فإن نقطة واحدة من المحلول المعايير تسبب تغيراً كبيراً في الرقم الهيدروجيني قرب نقطة التكافؤ. أما في حالة استخدام محاليل تراكيزها أقل مثل ٠.٠١ ع أو ٠.٠٠١ ع فإن شكل منحنى المعايرة يتغير بحيث يصبح المدى الذي يتغير فيه الرقم الهيدروجيني تغيراً سريعاً أقل من المدى في التركيزات الأعلى كما هو موضح بالمنحنيات ب، ج، د في الشكل (٤ - ٢).

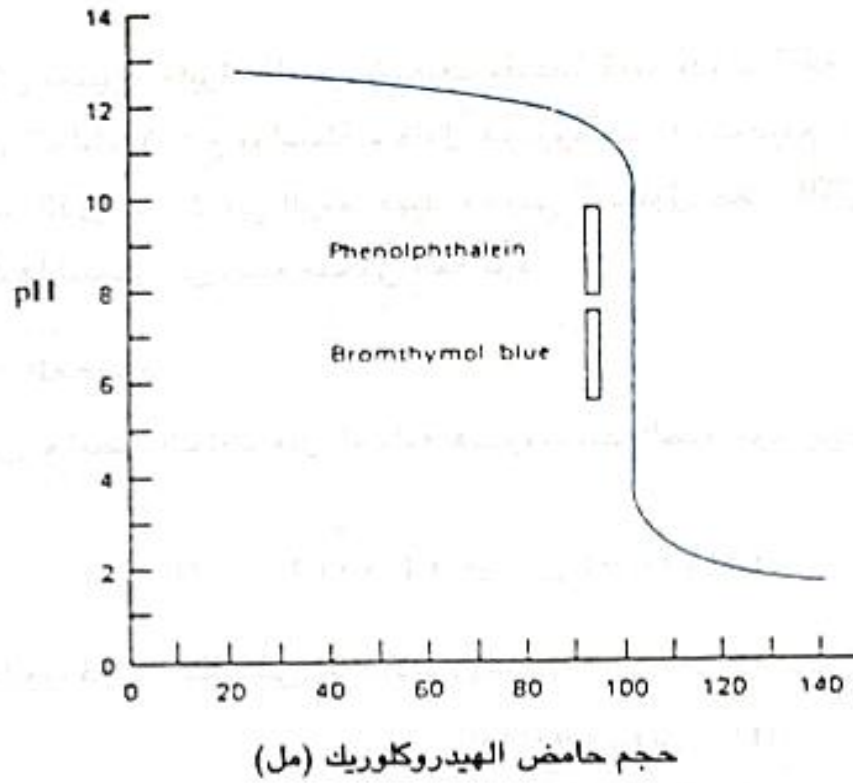
وواضح من منحنى المعايرة أن المدى الواسع للرقم الهيدروجيني في منطقة التكافؤ يمكننا من استخدام العديد من الأدلة لتحديد نقطة التكافؤ مثل دليل المثيل البرتقالي أو البروموثيمول الأزرق أو الفينول فتالين.

وعند معايرة قاعدة قوية بحامض قوي يمكن حساب الرقم الهيدروجيني في مراحل المعايرة المختلفة بنفس الطريقة السابقة إلا أنه يحسب تركيز أيون الهيدروكسيل المتبقي قبل نقطة التكافؤ، ويبين الشكل (٤ - ٣) منحنى المعايرة.

٢ - معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية:

لا يكون مدى التغير الكبير والمفاجيء في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية بنفس قيمة التغير عند معايرة حامض قوي بقاعدة قوية. ولرسم منحنى المعايرة في هذه الحالة لا بد من حساب الرقم الهيدروجيني في أربع مناطق مميزة من المنحنى وهي:

١ - في البداية أي قبل بدء المعايرة ويحتوي المحلول على الحامض الضعيف فقط. ويحسب الرقم الهيدروجيني في هذه الحالة من التركيز الشكلي للحامض ومن ثابت تأينه.



شكل (٤ - ٣)

منحنى معايرة ١٠٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠.١ ع بواسطة
حامض الهيدروكلوريك ٠.١ ع

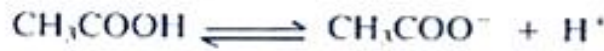
- ب - بعد الإضافات المتتالية من القاعدة وقبل نقطة التكافؤ. وفي هذه الحالة يتكون المحلول من سلسلة من المحليل المنظمة (buffers). ويحسب الرقم الهيدروجيني من تركيز الملح الناتج وكمية الحامض المتبقية.
- ج - عند نقطة التكافؤ: يحتوي المحلول على القاعدة المرافقة للحامض (conju- gate base) أو الملح ويحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول من التركيز الشكلي للملح ومدى تميئه الذي يدل عليه ثابت تأين الحامض الضعيف.
- د - بعد نقطة التكافؤ: في هذه الحالة تحد الكمية الفائضة من القاعدة القوية المستعملة كمحلول معاير من تميئه الملح الناتج ويكون المسئول الرئيسي عن التغيير في الرقم الهيدروجيني هو تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن تأين القاعدة القوية الفائضة عن التفاعل.

ويمكن تمثيل معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية بدراسة معايرة ٢٥ مل من حامض الخليك ٠.١ ع بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.١ ع. وسوف نتتبع التغير الذي يحدث في الرقم الهيدروجيني للمحلول خلال المراحل الأربعة السابق ذكرها لنتمكن من رسم منحنى المعايرة.

١ - قبل بدء المعايرة:

يتأين حامض الخليك قبل إضافة هيدروكسيد الصوديوم إليه جزئياً حسب

المعادلة:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان فإن:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

حيث K_a ثابت تأين حامض الخليك الضعيف ويساوي 1.86×10^{-5} وحيث أن تركيز أيون الهيدروجين الناتج عن تأين الماء صغير مقارنة بتركيز أيون الهيدروجين الناتج عن الحامض فإنه يمكن اعتبار

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

كما يمكن اعتبار تركيز حامض الخليك مساوياً ٠.١ ع لأن الكمية المتأينة من الحامض صغيرة جداً. وعلى ذلك يكون:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.37 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومنه

$$\text{pH} = 2.87$$

ب - قبل نقطة التكافؤ :

يتكون في هذه الحالة محلول منظم من حامض الخليك المتبقي ومن خلات الصوديوم الناتجة. فمثلاً بعد إضافة ١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم. يحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول من العلاقة:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ومنه

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وحيث يمكن اعتبار تركيز أيون الخلات مساوياً لتركيز خلات الصوديوم المتكونة والتي تكافئ كمية هيدروكسيد الصوديوم المضافة أي أن:

$$[salt] = [CH_3COO^-] = \frac{10 \times 0.1}{25 + 10} = \frac{1}{35} \text{ mol/L}$$

ويكون تركيز حامض الخليك المتبقي هو:

$$[acid] = [CH_3COOH] = \frac{25 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{25 + 10} = \frac{1.5}{35} \text{ mol/L}$$

وبتعويض هذه القيم في العلاقة السابقة نجد أن:

$$pH = 4.74 + \log \left(\frac{1}{35} \times \frac{35}{1.5} \right) \\ = 4.55$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد كل إضافة من المحلول المعيار إلى ما قبل نقطة التكافؤ.

ج - عند نقطة التكافؤ:

أي عند إضافة ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم. في هذه الحالة يكون في المحلول الملح الناتج عن التفاعل والذي يعتبر القاعدة المرافقة للحامض والذي يتميه جزئياً حسب التالي:



ويحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول من علاقة تمييه الاملاح التي شقها الحامضي ضعيف والمشتقة سابقاً عند دراسة الاتزان الايوني لتمييه الاملاح وهي:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

حيث C تركيز الملح والذي يمكن اعتباره في هذه الحالة مساوياً لتركيز ايون الخلات الناتجة عند نقطة التكافؤ

$$[CH_3COO^-] = \frac{25 \times 0.1}{25 + 25} = 0.05 \text{ mol/L}$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول:

$$pH = \frac{1}{2} \times 14 + \frac{1}{2} \times 4.74 + \frac{1}{2} \log 0.05$$

$$= 8.72$$

د - بعد نقطة التكافؤ:

إن إضافة زيادة من القاعدة يحد من تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تمييه الملح. وبذلك يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول من تركيز أيونات الهيدروكسيل الفائضة عن التفاعل فمثلاً عند إضافة 25.05 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل الفائضة عن التفاعل يكون:

$$[OH^-] = \frac{25.05 \times 0.1 - 25 \times 0.1}{25 + 25.05} = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ومنه

$$pOH = -\log 10^{-4} = 4$$

أي أن:

$$pH = 14 - 4 = 10$$

والجدول (٤ - ٥) يبين التغير في الرقم الهيدروجيني خلال معايرة 25 مل من حامض الخليك 0.1 ع بواسطة هيدروكسيد الصوديوم 0.1 ع.

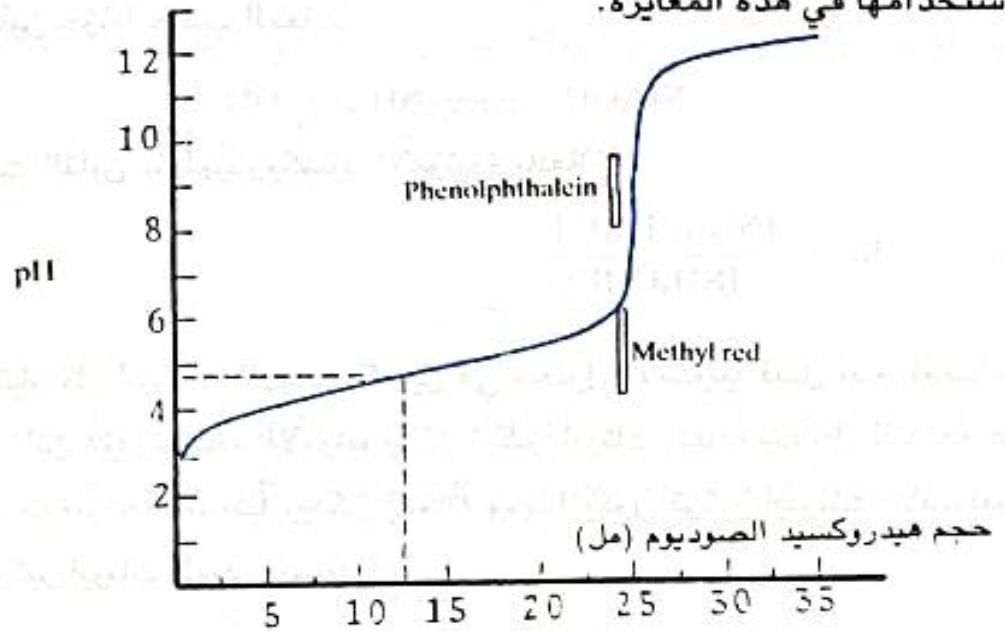
جدول (٤ - ٥)

معايرة ٢٥ مل من حامض الخليك ٠,١ ع بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع

حجم هيدروكسيد الصوديوم (مل)	الرقم الهيدروجيني
0.00	2.87
10.00	4.57
20.00	5.35
24.00	6.13
24.90	7.14
24.95	7.40
24.98	7.70
25.00	8.72
25.05	10.00
25.10	10.30
26.00	11.29
30.00	11.96
40.00	12.36
50.00	12.48

والشكل (٤ - ٤) يبين منحنى المعايرة السابقة والأدلة التي يمكن

استخدامها في هذه المعايرة.



شكل (٤ - ٤) منحنى معايرة ٢٥ مل من حامض الخليك ٠,١ ع بواسطة

هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع

وكما يتضح من شكل المنحنى فإن نقطة التكافؤ تقع تقريباً عند الرقم الهيدروجيني ٨,٧ ولذلك لا يمكن استخدام دليل الميثيل البرتقالي أو الميثيل الأحمر، ولكن يمكن استخدام دليل الفينولفثالين أو الثيمول الأزرق.

٣ - معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي:

عند معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي لا يكون مدى التغير في الرقم الهيدروجيني كبيراً حول نقطة التكافؤ كما هو الحال في معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية. ولرسم منحنى المعايرة لا بد من حساب الرقم الهيدروجيني عند أربع مناطق من المنحنى وهي قبل بدء المعايرة وقبل الوصول الى نقطة التكافؤ وعند نقطة التكافؤ وبعدها.

ولتوضيح ذلك سندرس معايرة ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم الذي تركيزه ٠,١ ع مع حامض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ٠,١ ع وذلك بتتبع التغير في الرقم الهيدروجيني خلال المراحل المختلفة.

أ - قبل بدء المعايرة:

يوجد في المحلول قبل بدء المعايرة هيدروكسيد الأمونيوم فقط وهو قاعدة ضعيفة تتأين جزئياً حسب المعادلة:



ويعطى ثابت التآين K_b لهيدروكسيد الأمونيوم بالعلاقة:

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

ويمكن اعتبار كل أيونات الهيدروكسيل في محلول الأمونيا قبل بدء المعايرة ناتجة عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم لأن تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن تأين الماء صغير جداً نسبياً ويمكن إهماله وبهذا يكون تركيز أيونات الأمونيوم مساوياً لتركيز أيونات الهيدروكسيد أي:

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

وحيث أن الكمية المتأينة من NH_4OH صغيرة جداً فيمكن اعتبار تركيز هيدروكسيد الأمونيوم يساوي ٠,١ ع وبهذا يكون:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \times 0.1$$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \times 0.1 = 1.75 \times 10^{-6}$$

حيث أن K_b لهيدروكسيد الأمونيوم يساوي 1.75×10^{-5} فيكون:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.75 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومنه

$$\text{pOH} = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$$

ويكون

$$\text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

ب - قبل نقطة التكافؤ:

حيث أنه يتكون في هذه الحالة ملح للقاعدة الضعيفة مع وجود القاعدة فإن المحلول هو محلول منظم. فمثلاً بعد إضافة ١٠ مل من حامض الهيدروكلوريك سيكون عندنا في المحلول كمية متبقية من هيدروكسيد الأمونيوم والذي يتأين جزئياً كما وينتج عن التفاعل كلوريد الأمونيوم الذي يتأين كلياً. ويمكننا بسهولة حساب تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول من العلاقة:

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

ومنه

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

وحيث يمكن اعتبار تركيز أيونات الأمونيوم مساوياً لتركيز كلوريد الأمونيوم المتكون لصغر كمية أيونات الأمونيوم الناتجة عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم أي:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{10 \times 0.1}{25 + 10} = 0.029 \text{ mol/L}$$

واعتبار تركيز هيدروكسيد الأمونيوم هو تركيز الكمية المتبقية لصغر الكمية المتأينة اي:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{25 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{25 + 10} = 0.043 \text{ mol/L}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\text{pOH} = 4.76 + \log \frac{0.029}{0.043} = 4.58$$

ومنه

$$\text{pH} = 14 - 4.58 = 9.42$$

ج - عند نقطة التكافؤ:

اي عند إضافة ٢٥ مل من محلول حامض الهيدروكلوريك. وسيكون في المحلول في هذه الحالة ملح كلوريد الأمونيوم الذي يتأين كلياً ليعطي أيونات الأمونيوم التي تتميه جزئياً حسب المعادلة:



ويمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول من علاقة تميه ملح قاعدة ضعيفة المشتقة سابقاً وهي:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log C$$

حيث C تركيز ملح كلوريد الأمونيوم عند نقطة التكافؤ والتي تساوي

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] \cong [\text{NH}_4^+] = \frac{25 \times 0.1}{25 + 25} = 0.05 \text{ mol/L}$$

وبهذا فإن:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \times 14 - \frac{1}{2} \times 4.79 - \frac{1}{2} \log 0.05 \\ &= 7 - 2.38 + 0.65 = 5.25 \end{aligned}$$

د - بعد نقطة التكافؤ:

عند إضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك فإنه يحد من تميه ملح كلوريد الأمونيوم الناتج. وسيكون تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول هو

تركيز الحامض الفائض عن التفاعل. فمثلاً عند إضافة ٢٦ مل من حامض الهيدروكلوريك يكون:

$$[H^+] = \frac{26 \times 0.1 - 25 \times 0.1}{25 + 26} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ومنه

$$\text{pH} = -\log 2 \times 10^{-3} = 2.71$$

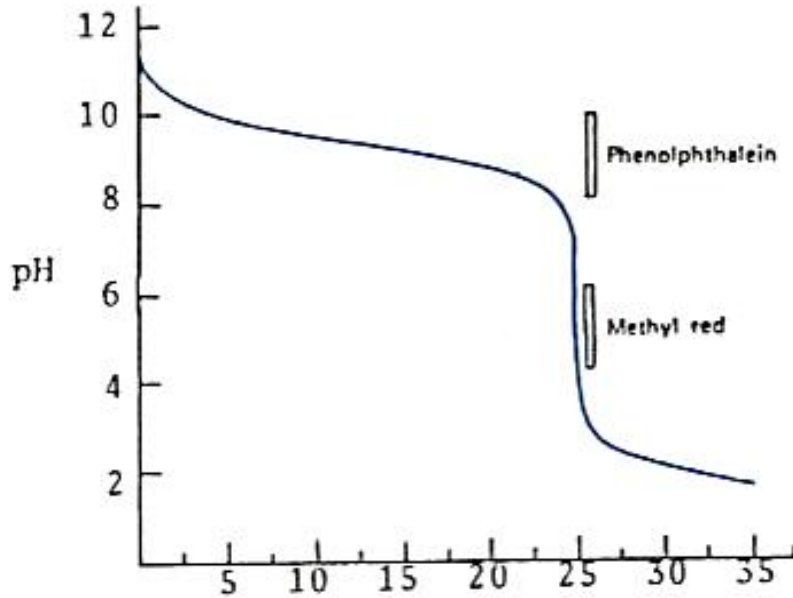
والجدول (٤ - ٦) يبين التغير في الرقم الهيدروجيني لمعايرة ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠,١ ع بواسطة حامض الهيدروكلوريك ٠,١ ع.

جدول (٤ - ٦)

معايرة ٢٥ مل NH_4OH ٠,١ ع بواسطة HCl ٠,١ ع

الرقم الهيدروجيني	حجم محلول HCl المضاف (مل)
11.12	0.00
9.42	10.00
8.65	20.00
7.87	24.00
6.86	24.90
5.27	25.00
2.71	26.00
2.04	30.00
1.64	40.00
1.52	50.00

والشكل (٤ - ٥) يمثل منحنى معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بحامض الهيدروكلوريك.



حجم حامض الهيدروكلوريك (مل)
شكل (٤ - ٥)

منحنى معايرة ٢٥ مل من الامونيا ٠.١ ع بواسطة
حامض الهيدروكلوريك ٠.١ ع

ومن المنحنى يتضح أن نقطة التكافؤ تقع عند رقم هيدروجيني يساوي ٥,٢، ولذلك يمكن استخدام دليل الميثيل البرتقالي لتجديد نقطة التكافؤ.

٤ - معايرة حامض ضعيف بواسطة قاعدة ضعيفة:

إن هذا النوع من المعايرات قليل الاستخدام لأن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني في منطقة التكافؤ يكون بطيئاً وصغيراً للغاية بحيث لا يمكن معه استخدام أي من الأدلة البسيطة لتحديد نقطة التكافؤ. وكمثال على هذا النوع من المعايرات سندرس معايرة ٥٠ مل من محلول حامض الخليك ٠.١ ع بواسطة محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠.١ ع. ولرسم منحنى المعايرة لا بد من حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول في الحالات التالية:

أ - قبل بدء المعايرة:

ويحسب الرقم الهيدروجيني في هذه الحالة من تركيز حامض الخليك وثابت تأينه حسب العلاقة:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log [\text{acid}] \\ &= \frac{1}{2} \times 4.74 - \frac{1}{2} \log [10^{-1}] \\ &= 2.37 + 0.5 = 2.87 \end{aligned}$$

ب - قبل نقطة التكافؤ:

في هذه الحالة سيكون في المحلول حامض الخليك وايونات الخلات وايونات الأمونيوم التي تتميه في المحلول حسب التالي:



وحيث أن المحلول حامضي فإن الاتزان الثاني ينزاح إلى اليسار وهذا يحد من تعيمه الأمونيوم. وبهذا يمكننا اعتبار المحلول كمحلول منظم من حامض الخليك وخلات الصوديوم الذي يمكن حساب رقمه الهيدروجيني من العلاقة:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

فمثلاً بعد إضافة ١٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠,١ ع يكون تركيز الملح الناتج:

$$[\text{salt}] = \frac{10 \times 0.1}{50 + 10} = 0.017 \text{ mol/L}$$

ويكون تركيز الحامض المتبقي:

$$[\text{acid}] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{50 + 10} = 0.067 \text{ mol/L}$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة:

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.017}{0.067} = 4.14$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني بعد الإضافات المتتالية الى ما قبل نقطة التكافؤ.

ج - عند نقطة التكافؤ:

أي بعد إضافة ٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ويكون في المحلول في هذه الحالة ملح خلات الأمونيوم الذي يتأين ويتميه شقيه الناتجين كما هو موضح سابقاً. ويحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول من علاقة تميه ملح شقيه ضعيفين حسب التالي:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b \\ = 7.0$$

حيث أن قيمتي pK_a و pK_b لحمض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم متساويتان تقريباً.

د - بعد نقطة التكافؤ:

في هذه الحالة ستحد أيونات الهيدروكسيل الناتجة من هيدروكسيد الأمونيوم من تميه أيون الخلات ويمكن اعتبار المحلول كمحلول منظم مكون من هيدروكسيد الأمونيوم وخلات الأمونيوم. ويمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول من علاقة حساب الرقم الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها وهي:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

فمثلاً بعد إضافة ٦٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم يكون تركيز الملح:

$$[\text{salt}] = \frac{50 \times 0.1}{50 + 60} = 0.045 \text{ mol/L}$$

ويكون تركيز القاعدة المتبقية هو:

$$[\text{base}] = \frac{60 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{50 + 60} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وبتعويض هذه القيم في العلاقة السابقة يكون:

$$\text{pH} = 14 - 4.75 - \log \frac{0.045}{9.1 \times 10^{-3}} = 7.56$$

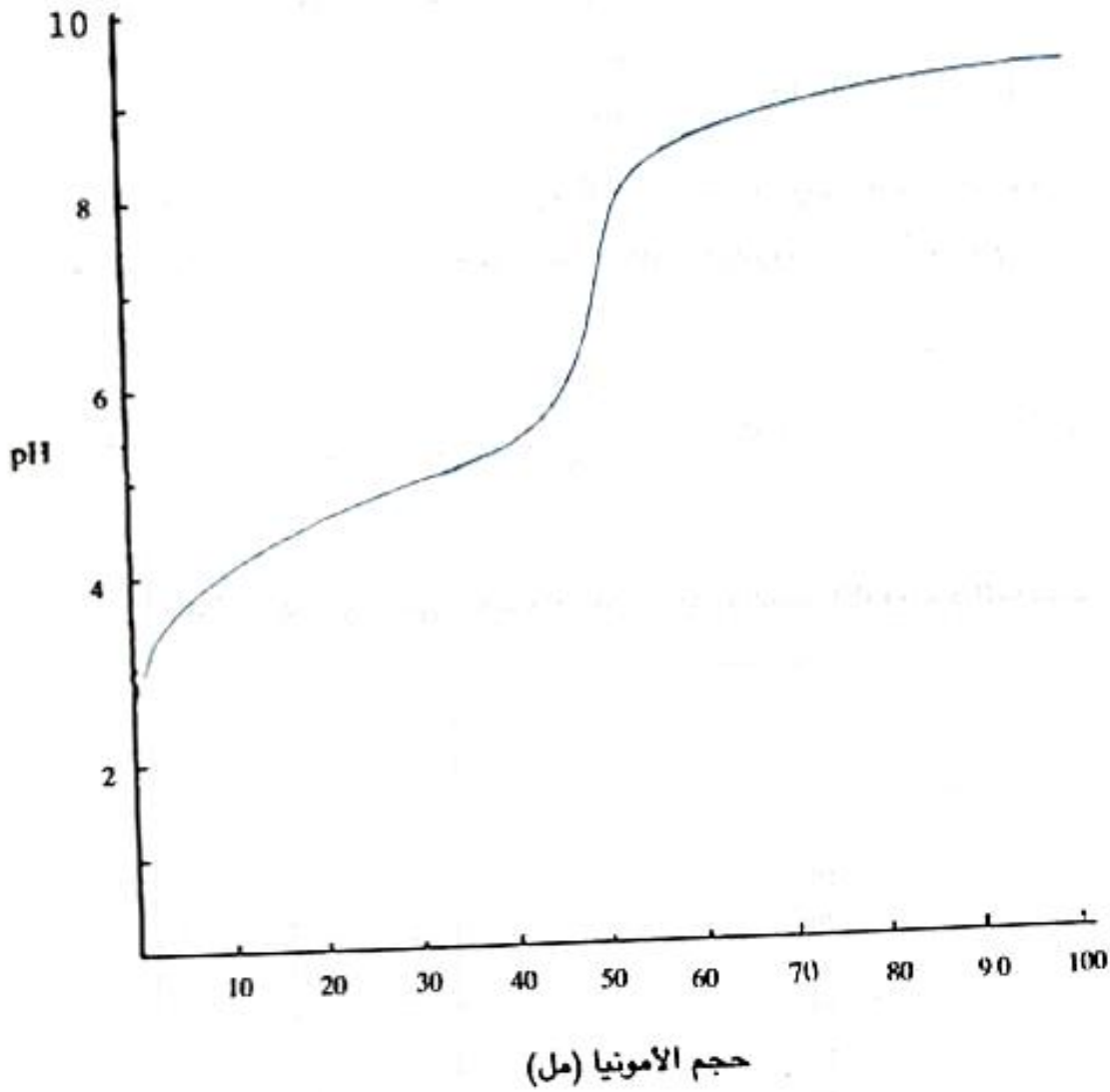
والجدول (٤ - ٧) يبين قيم الرقم الهيدروجيني عند معايرة ٥٠ مل من محلول حامض الخليك ٠,١ ع بواسطة محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠,١ ع .

جدول (٤ - ٧)

معايرة ٥٠ مل من حامض الخليك ٠,١ ع بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم ٠,١ ع

الرقم الهيدروجيني	حجم محلول هيدروكسيد الأمونيوم المضاف (مل)
2.87	0
3.06	1
3.80	5
4.14	10
4.57	20
4.92	30
5.34	40
5.70	45
6.43	49
7.00	50
7.55	51
7.56	60
8.84	70
9.25	100

والشكل (٤ - ٦) يبين منحنى معايرة حامض الخليك بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم.



شكل (٤ - ٦)

منحنى معايرة ٥٠ مل من حامض الخليك ٠.١ ع بواسطة الأمونيا ٠.١ ع

ونتبين من الشكل أن التغير في الرقم الهيدروجيني بطيء وتدرجي خلال المعايرة ولا سيما قرب منطقة التكافؤ، ولذلك يصعب تحديد نقطة التكافؤ بوضوح في مثل هذا النوع من المعايرات باستخدام أدلة بسيطة. غير أنه يمكن استخدام دليل مختلط يتغير لونه في مجال ضيق من الرقم الهيدروجيني مطابقاً للتغير عند نقطة التكافؤ. ومن الأدلة المستخدمة الدليل المختلط المكون من المثلين الأزرق والمثلين الأحمر المحضر في وسط متعادل.

(٤ - ٩) مسائل:

- ١ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحاليل التالية:
- ١ - حامض الكبريتيك الذي تركيزه الشكلي 0.003 مول/لتر.
 - ب - هيدروكسيد الصوديوم الذي تركيزه الشكلي 0.025 مول/لتر.
 - ج - حامض الخليك الذي تركيزه الشكلي 1×10^{-3} مول/لتر.
 - د - الأنيلين الذي تركيزه الشكلي 0.1 مول/لتر.
 - هـ - الفينول الذي تركيزه الشكلي 0.1 مول/لتر (ثابت التأيّن للفينول يساوي 1.4×10^{-10}).
- ٢ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحاليل التالية:
- ١ - خلاص الصوديوم الذي تركيزه الشكلي 0.1 مول/لتر.
 - ب - كلوريد الأمونيوم الذي تركيزه الشكلي 0.025 مول/لتر.
 - ج - بنزوات الصوديوم الذي تركيزه الشكلي 0.05 مول/لتر.
- ٣ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحاليل التالية:
- ١ - عند مزج 10 مل من حامض الخليك 0.1 ع مع 20 مل من خلاص الصوديوم 0.1 ع.
 - ب - عند إضافة 20 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 ع إلى 50 مل من حامض الخليك 0.1 ع.
 - ج - عند إضافة 5 مل من الأمونيا 0.1 ع إلى 10 مل من حامض الهيدروكلوريك 0.02 ع.
 - د - محلول يحوي الأمونيا بتركيز 0.2 ع وكلوريد الأمونيوم بتركيز 0.1 ع.
- ٤ - ما هي عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم إذا لزم 45.18 مل منه للتعاقد مع 0.3 جرام من حامض الأوكزاليك ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).
- ٥ - احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في عينة تزن 3 جرام والتي يلزم لتعاقد الحامض بها 20.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم 0.115 ع.

٦ - وجد لتعيين عيارية محلول حامض الهيدروكلوريك أنه يلزم ٤٧,٢٦ مل من هذا الحامض لتتعاقد تماماً مع ١,٢١٦ جرام من كربونات الصوديوم النقية باستخدام الميثيل البرتقالي كدليل. ما هي عيارية هذا الحامض؟

٧ - ما هو الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ وذلك عند معايرة ٢٠٠ مل من محلول يحوي ١٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠,٣ ع بحامض الهيدروكلوريك ٠,١ ع.

٨ - خفف ٢٥ مل من حامض الفورميك (HCOOH) الذي تركيزه ٠,٢٥ ع بالماء ليصبح الحجم الكلي ٢٠٠ مل. ثم عویر بهيدروكسيد الصوديوم الذي تركيزه ٠,٣٣ ع. فما هو الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول عند نقطة التكافؤ؟

٩ - دليل عبارة عن حامض عضوي أحادي القاعدية يظهر التغير في لونه عندما يتحول $\frac{2}{5}$ منه الى الشكل القاعدي ويحصل ذلك عندما يكون pOH يساوي ٣,٦ فما هو ثابت التآين لهذا الدليل؟

١٠ - خفف ٣٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠,١ ع الى ١٠٠ مل بالماء وعویرت بحامض الهيدروكلوريك ٠,١ ع. احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول في الحالات التالية:

أ - قبل بدء المعايرة. ب - عند نقطة نصف التعادل. ج - عند نقطة التكافؤ. د - بعد إضافة ٤٠ مل من حامض الهيدروكلوريك.

١١ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول عند معايرة ٥٠ مل من حامض الخليك ٠,١ ع بهيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع بعد الإضافات التالية من القاعدة: ١٠ مل، ٢٥ مل، ٥٠ مل، ٦٠ مل.

١٢ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول عند معايرة ٥٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع بحامض الهيدروكلوريك ٠,٢ ع بعد الإضافات التالية من الحامض:

١٠ مل، ٢٥ مل، ٣٠ مل.

١٣ - احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول عند معايرة ٥٠ مل من الأمونيا ٠,١ ع
بحامض الهيدروكلوريك ٠,١ ع قبل بدء المعايرة وبعد الإضافات التالية من
الحامض:
١٠ مل، ٢٥ مل، ٥٠ مل، ٦٠ مل.