



Chem. Bilal A. Al-Rifaii

الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي

مدرب التقنيات الصباغية في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية وغرفتي صناعة دمشق وحلب

دمشق: هاتف: 011 3440538 ، حلب: 021 2262139 ، جوال: 0944 584316 ، b.rifatex@hotmail.com

المشعرات

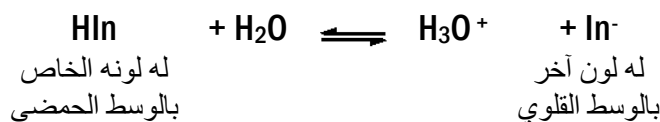
Indicator Indicators

المشعرات Indicators مركبات كيميائية تدل غالباً عبر تفاعل لوني على تركيز محدد لأيونات (لشوارد) مختلفة. تضاف المشعرات إلى الوسط المراد فحصه على شكل محلول أو بوساطة شريط ورقي مشبع بمحلول لهذا المشعر. مشعرات الـ pH (مشعرات حمض - أساس أو مشعرات التعديل): وهي مركبات عضوية ملونة يتغير لونها أو درجتها اللونية حسب الـ pH [ر: الباهاء] الوسط، وتدعى بمشعرات التعديل وتستخدم لتحديد نقطة نهاية معايرت التعديل. يميز نوعان من هذه المشعرات: - ثنائية اللون: التي لها في الوسط القلوي لون وفي الوسط الحمضي لون مختلف، ويكشف عن نقطة التعديل من خلال الانقلاب اللوني لهذا المشعر. - أحادية اللون: التي لها في الوسط القلوي لون وتكون في الوسط الحمضي لا لون لها، ولعلّ الفينول فتالين واحد من أكثر هذه المشعرات شيوعاً بلونه الزهر في الوسط القلوي، في حين يزول لونه في الوسط الحمضي. تشكل هذه المشعرات بحد ذاتها أزواجاً من الحموض والأسس الضعيفة، لذلك تُضاف إلى وسط المعايرة بكميات صغيرة جداً لكي لا تؤثر في وسط المعايرة، ولكي يُستدل على نهاية المعايرة ينبغي أن يكون لهذه المشعرات شدة لونية معتبرة. يستخدم لكل معايرة مشعر خاص بها ويُعتمد في اختيار المشعر المناسب على المجال من الـ pH الذي يحدث عنده التغيير اللوني والذي يختلف حسب وسط المعايرة، ويوضح الشكل تغيرات الـ pH من أجل تفاعل الحمض مع الأساس وفق الجدول الآتي:

مشعرات الـ pH (مشعرات حمض - أساس أو مشعرات التعديل)		
الحمض	الأساس	pH عند نقطة النهاية
قوي	قوي	7
قوي	ضعيف	أقل من 7
ضعيف	قوي	أكبر من 7
ضعيف	ضعيف	$7 \leq$

	تغيرات pH في شكلها الأمثل، في المعايرات بين الحموض والأسس قويتها وضعيفها
--	--

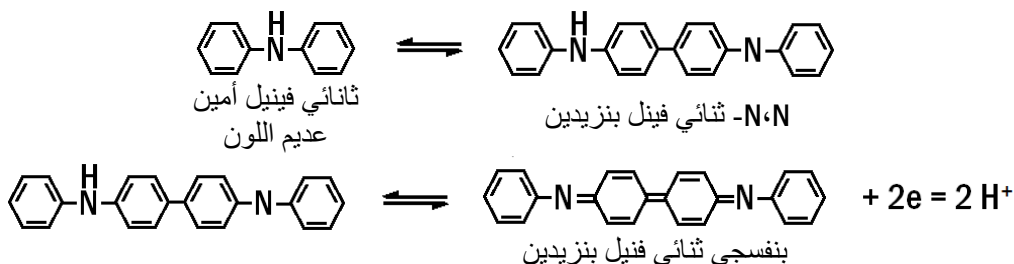
اختيار المشعر المناسب لمعايرة تعديل: يمكننا عموماً، تمثيل تأين أي مشعر HIn في الماء بالتوازن الآتي:



ففي حالة الفينول فتالين على سبيل المثال:

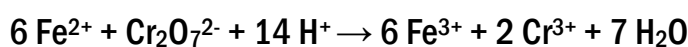
الشروط وأن يتوقع أفضل مشعر ملائم لمعايرة أكسدة - إرجاع معينة، والأفضل هو أن يحصل على المعلومات اللازمة تجريبياً.

وكمثال على مشعرات أكسدة - إرجاع مركب ثنائي فنييل أمين - ثنائي فنييل بنزيدين:



يتأكسد ثنائي فنييل أمين عديم اللون ويتشكل مركب N,N'-ثنائي فنييل بنزيدين كمركب متوسط المتماكب مع الصيغة الطنينية متمثلة بمركب بنفسجي ثنائي فنييل بنزيدين.

يستخدم هذا المشعر في معايرة أيونات الحديد الثنائي Fe^{2+} بثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$.



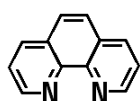
تتأكسد أيونات الحديد الثنائي متحولة إلى الحديد الثلاثي، وعندما تتحول أيونات الحديد الثنائي جميعها إلى الثلاثي يتأكسد مركب ثنائي فنييل أمين العديم اللون إلى مركب بنفسجي ثنائي فنييل بنزيدين والموافق لانتهاج المعايرة.

د. فرانسوا قره بيت
جامعة دمشق - كلية العلوم
من مقالة له وضعها للموسوعة العربية

مشعرات الأكسدة والإرجاع

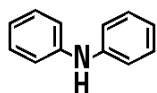
هي عبارة عن مواد عضوية مؤكسدة و مرجعة لها شكلين شكل مؤكسد وشكل مرجع ولها لونين لون بالشكل المؤكسد ولون بالشكل المرجع. ولكل مشعر أكسدة - إرجاع مجال معين للأكسدة يغير لونه عنده. ومن أمثلة مشعرات الأكسدة والإرجاع:

مشعر الفينانترالين $C_{12}H_8N_2$:



من خواص هذا المشعر أنه يشكل معقداً مع الحديد الثنائي ليعطي الشكل المرجع المتوازن، وينقلب لونه من الأحمر إلى الأزرق عند رقم أكسدة $v = 1.11$ ، ويستخدم لحساسيته العالية لمعايرة أيونات الحديد الثنائي بعامل مؤكسد مثل كبريتات السيريوم.

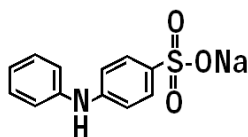
ثنائي فنييل أمين:



مركب ضعيف الانحلال بالماء، لذا يحل عند تحضيره بكمية معينة من حمض الكبريت. وينقلب من عديم اللون إلى البنفسجي عند رقم أكسدة $v = 0.82$.

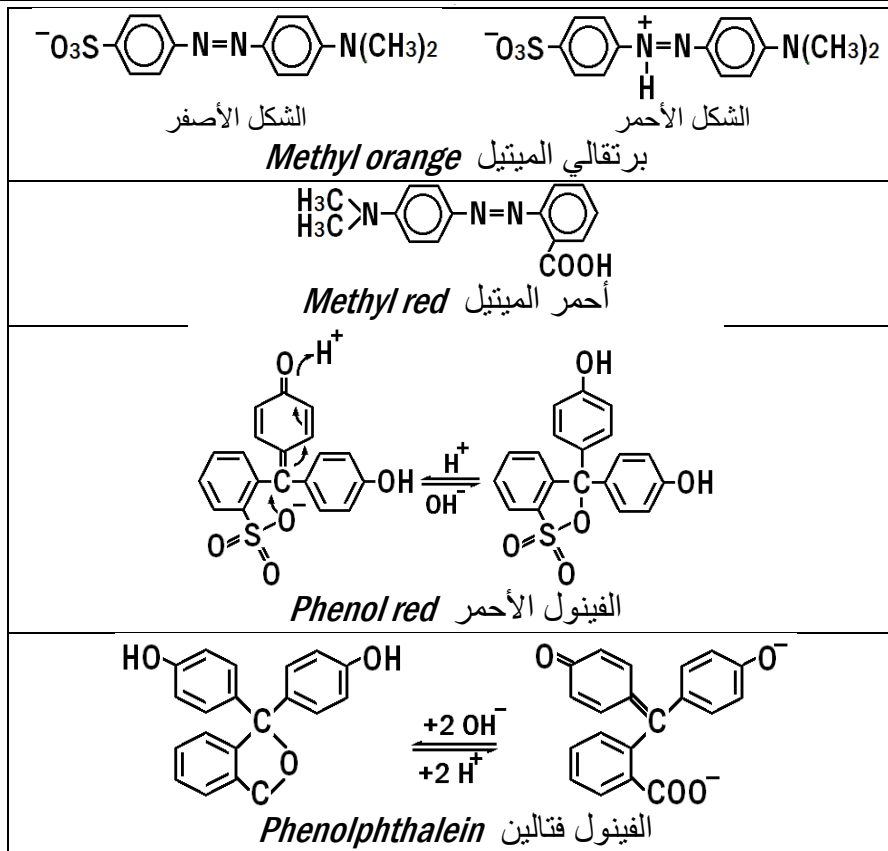
يستخدم في الكثير من المعايير وخاصةً معايرة كرومات البوتاسيوم وأيونات الحديد الثلاثي والسيريوم الرباعي

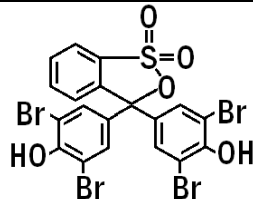
4،4- حمض سلفونيك ثنائي فنييل أمين:



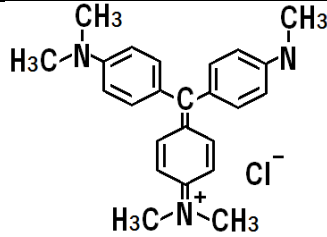
مركب ضعيف الانحلال بالماء، يوجد على شكل مركبات صوديومية (ملح صوديومي)، يمكننا حله مباشرةً في الماء لنحصل على تركيز (0.2-0.5 N)، وينقلب من لونه المؤكسد البنفسجي لعديم اللون بشكله المرجع عند كموث أكسدة $v = 0.83$.

اللون عند pH منخفضة	pH	اللون عند pH عالية	المشعر
أصفر	0.0-2.0	بنفسجي مزرق	<i>Gentian violet (Methyl violet 10B)</i>
أصفر	0.0-2.0	أخضر	<i>Leucomalachite green (first transition)</i>
أخضر	11.6-14	عديم اللون	<i>Leucomalachite green (second transition)</i>
أحمر	1.2-2.8	أصفر	<i>Thymol blue (first transition)</i>
أصفر	8.0-9.6	أزرق	<i>Thymol blue (second transition)</i>
أحمر	2.9-4.0	أصفر	<i>Methyl yellow</i>
أصفر	3.0-4.6	بنفسجي	<i>Bromophenol blue</i>
بنفسجي مزرق	3.0-5.0	أحمر	<i>Congo red</i>
أحمر	3.1-4.4	أصفر	<i>Methyl orange</i>
أحمر	0.0-3.2	رمادي	<i>Screened methyl orange (first transition)</i>
رمادي	3.2-4.2	أخضر	<i>Screened methyl orange (second transition)</i>
أصفر	3.8-5.4	أزرق	<i>Bromocresol green</i>
أحمر	4.4-6.2	أصفر	<i>Methyl red</i>
أحمر	4.5-8.3	أزرق	<i>Azolitmin</i>
أصفر	5.2-6.8	بنفسجي	<i>Bromocresol purple</i>
أصفر	6.0-7.6	أزرق	<i>Bromothymol blue</i>
أصفر	6.4-8.0	أحمر	<i>Phenol red</i>
أحمر	6.8-8.0	أصفر	<i>Neutral red</i>
أحمر لعديم اللون	7.3-8.7	أخضر مزرق	<i>Naphtholphthalein</i>
أصفر	7.2-8.8	بنفسجي محمر	<i>Cresol red</i>
عديم اللون	8.3-10.5	فوشي	<i>Phenolphthalein</i>
عديم اللون	9.3-10.5	أزرق	<i>Thymolphthalein</i>
أصفر	10.2-12.0	أحمر	<i>Alizarine yellow R</i>

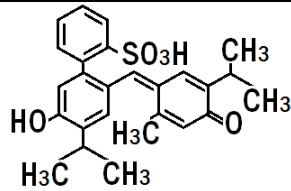




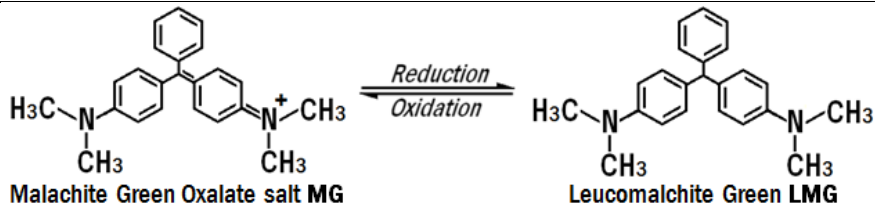
Bromophenol blue بروموفينول الأزرق



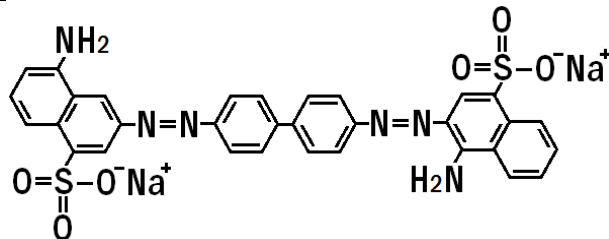
Methyl violet بنفسجي الميتيل



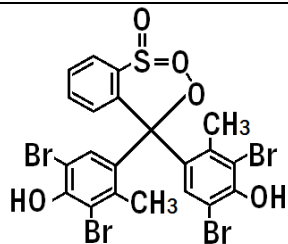
Thymol blue أزرق التيمول



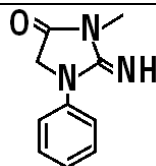
Leucomalchite green المالاكيت الأخضر



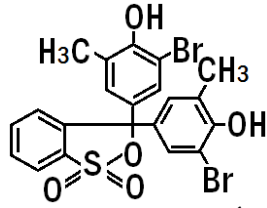
Congo red أحمر الكونغو



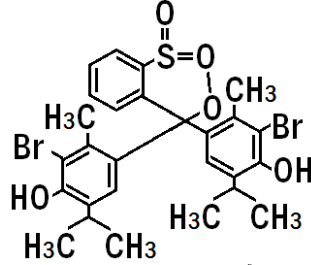
Bromocresol green ACS بروموكريزول الأخضر



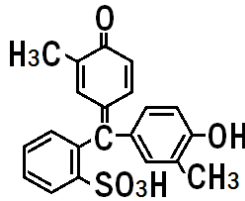
Azolitmin أزوليتمين



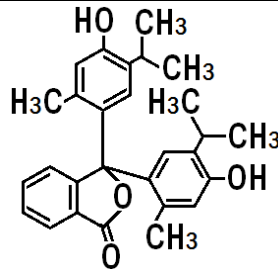
Bromocresol purple بروموكريزول أرجواني



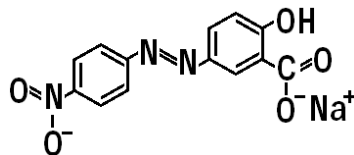
Bromothymol blue بروموتيمول أزرق



Cresol red أحمر الكريزول



Thymolphthalein تيموفثالين



Alizarine yellow R أليزارين أصفر

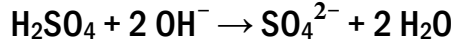
مقتطفات وتذكرة في معايير الكيمياء التحليلية

تعريف

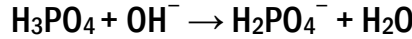
المعايرة: تعيين تركيز مادة ما في مزيج ما.
النظامية: تعرف نظامية المحلول بأنها عدد المكافئات الغرامية من المادة الموجودة في لتر من المحلول
المكافئ الغرامي: يختلف معنى المكافئ الغرامي حسب نوع المعايرة. ومن الضروري معرفة التفاعل الذي يدخل فيه المركب قبل أن نقرر الوزن المكافئ لذلك المركب، وفي الواقع فإن نفس المركب قد يكون له وزنان مكافئان مختلفان أو أكثر في بعض الأحيان. ولهذا فإنه لا يمكننا بصورة عامة معرفة الوزن المكافئ للمركب بدون معرفة طبيعة ومعادلة التفاعل الذي يدخل فيه.

ففي معايير التعديل يُعرف الوزن المكافئ للمادة التي تدخل في تفاعل التعديل بأنه وزن تلك المادة الذي يساهم بوزن مكافئ من أيون الهيدروجين أو يتفاعل معه. فالوزن المكافئ لحمض كلور الهيدروجين أو هيدروكسيد الصوديوم

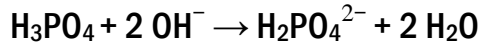
هو الوزن الجزيئي لكل من هذه المواد. أما الوزن المكافئ لحمض الكبريت H_2SO_4 فنصف وزنه الجزيئي لأن الهيدروجين الحمضي الثاني في حمض الكبريت قوي نسبياً ولا يمكن تمييزه عن الهيدروجين الأول. أي أن حمض الكبريت لا يتعادل إلا على شكل واحد هو التالي:



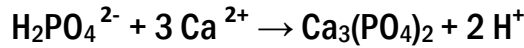
أما في حالة حمض الفوسفور فالأمر ليس بتلك البساطة. ذلك أنه يمكن باستعمال بعض الدلائل (برتقالي الميثيل) أن يتعدل الهيدروجين الأول فقط:



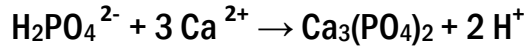
كما أنه يمكن باستعمال مشعر آخر (فينول فتالين) أن يتعدل هيدروجينان معاً:



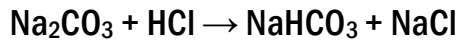
ففي الحالة الأولى يعادل الوزن المكافئ لحمض الفوسفور وزنه الجزيئي، أما في الحالة الثانية فيعادل الوزن المكافئ نصف الوزن الجزيئي، ولا يمكننا في الأحوال العادية معايرة الهيدروجين الثالث في حمض الفوسفور لأنه في غاية في الضعف $K=5.10^{-13}$ ، ولمعايرة الهيدروجين الثالث يضاف كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ بعد معايرة الهيدروجين الثاني وهذا حتى يحرر الهيدروجين الثالث:



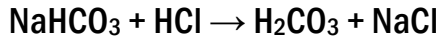
وهذا حتى يحرر الهيدروجين الثالث:



وكذلك عند معايرة Na_2CO_3 بحمض كلور الهيدروجين إذ يمكن تمييز التعديل الأول بمشعر الفينول فتالين:

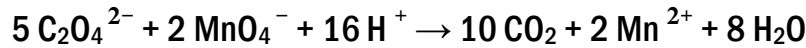


وعند التعديل الثاني بمشعر برتقالي الميثيل:



لذلك فإن الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم هو الوزن الجزيئي لتلك المادة في حال استعمال الفينول فتالين كمشعر، ونصف وزنها الجزيئي في حال استعمال برتقالي الميثيل.

أما في معايرات الأكسدة والإرجاع فيتعلق الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة أو المختزلة بالتفاعل الذي تدخله المادة. ويتعين بتغيير عدد الأكسدة، ويمكننا تعريفه بأنه وزن تلك المادة الذي يأخذ أو يعطي، مباشرة أو بصورة غير مباشرة مولاً واحداً من الإلكترونات. مثل:



فالوزن المكافئ لأيون فوق البرمنغنات في هذا التفاعل هو 5/1 الوزن الجزيئي، والوزن المكافئ لأيون الأوكزالات في هذا التفاعل هو نصف الوزن الجزيئي، وأخيراً فإن مفهوم الوزن المكافئ في معايرات التعقيد والترسيب ليس واضحاً تماماً، لذلك يفضل استعمال الوزن الجزيئي المعبر عنه بالصيغة الكيميائية.

نقطة التكافؤ: هي النقطة التي تقابل كميات متكافئة من الحمض والأساس، والمسماة نقطة التكافؤ عند منحنى التعديل **التحليل الحجمي:** التحليل الحجمي هو أن يضاف حجم يعين تجريبياً من محلول ثان يحوي المادة المراد تعيين تركيزها، بحيث تتفاعل مع فئات غرامية متساوية من المادتين دون زيادة أو نقصان. ويدعى المحلول ذو التركيز المعروف بالمحلول المعياري

الحجم المكافئ: هو حجم محلول مادة معينة (1) يمكن أن تعادل حجم معين من محلول مادة أخرى (2)، فعندما تكون عدد مكافئات محلول ما تساوي عدد مكافئات محلول آخر يكون:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

من العلاقة السابقة يكون: V_2 الحجم المكافئ نسبة للمادة التي حجمها V_2 ، وبالمقابل V_1 الحجم المكافئ للمادة التي حجمها V_1 .

التحليل الكيميائي

المقدمة: يستعمل الكيميائي طرقاً متعددة لتمييز المواد عن بعضها، والتحليل الكيفي هو ذلك الفرع من الكيمياء الذي يبحث في تعيين ماهية العناصر أو الأيونات أو المركبات الصرفة الموجودة في المادة المنحلة. وبالمقابل فإن التحليل الكمي يبحث في كمية العناصر أو المركبات التي تتألف منها المادة المحللة، وما تزال طرق التحليل التقليدية تحتل مكاناً مرموقاً في الكيمياء. ويقصد بطرق التحليل التقليدية تلك الطرق التي تحتاج إلى أجهزة خاصة ومعقدة للقيام بالتحليل. وتعتمد هذه الطرق، بصورة رئيسية على الميزان في طرق التحليل الوزني، وعلى السحاحة في طرق التحليل الحجمي، وعلى ظهور لون مميز أو زواله أو تشكل راسب أو انحلاله في طرق التحليل الكيفي. وكثير من هذه الطرق لا تزال معتمدة في المخابر الصناعية التطبيقية بسبب سهولة العملية وانخفاض أكلاتها ودقة نتائجها عملياً.

أما في المجال الأكاديمي فلا تزال هذه الطرق تعلم لطلاب في مادة الكيمياء لأنها تكسب الطالب معرفة أساسية في الكيمياء، كما تنمي فيه طريقة التفكير العلمي كما تنمي في الطالب القدرات على القيام بعمل تجريبي في المخبر والتحلي بروح المسؤولية تجاه الآخرين. وسنحاول إلقاء نظرة سريعة حول طرق التحليل الآلي المتعلقة بتعيين نقطة التكافؤ.

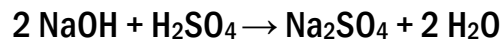
كما يعتبر التحليل الوزني من أبسط وأقدم طرق التحليل الكمي المعروفة. وقد ساهم مساهمة فعالة في وضع أسس علم الكيمياء في نهاية القرن الثامن عشر، حيث كان الميزان الأداة الرئيسية التي اعتمد عليها في استنتاج قوانين حفظ الطاقة والنسبة المضاعفة، وكذلك في استنتاج الأوزان الذرية الأولى للعناصر.

تؤخذ في هذا النوع من التحليل عينة معروفة الوزن وتحل بالماء ثم يرسب أحد مكوناتها على شكل مادة عديمة الانحلال. ومن ثم يفصل هذا الراسب وينقى قدر الإمكان ثم يجفف ويوزن. ومن معرفة هذا الوزن يمكن تحديد المادة المراد تعيينها كميّاً.

أما المبدأ العام للتحليل الحجمي فيتلخص بإضافة حجم معين تجريبياً من محلول ثان يحوي المادة المراد تعيين تركيزها.

أما عملية إضافة هذا المحلول إلى المحلول الثاني فتدعى عملية المعايرة. ويجري قياس حجم المادة المضافة بواسطة السحاحة، وهي أنبوب أسطواني مدرج حجمياً يحوي صنوبراً دقيقاً في أسفله.

تهدف المعايرة إلى إضافة كمية معينة من المحلول المعياري لكمية من المحلول المجهول المراد معايرته. وهذا يعني أن النسبة المولية للمحلول المعياري المضاف مطابقة للنسبة المولية في معادلة التفاعل الحاصل. ففي معايرة محلول مائي H_2SO_4 بواسطة محلول مائي $NaOH$ نحصل على محلول مائي من كبريتات الصوديوم والماء وفق المعادلة الكيميائية:



من المعادلة نجد أن إضافة مولين من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ لمول واحد من حمض الكبريت H_2SO_4 . ويمكن أن يكون تفاعل المعايرة أحد الأنواع التالية:

- تفاعل تعديل: حمض - أساس
- تفاعل أكسدة - إرجاع.
- تفاعل ترسيب مادة بأخرى.
- تفاعل تشكل معقد.

هناك حاجة ماسة لمواد معيارية لاستخدامها في تحضير المحاليل الضرورية لهذه المعايير. فعند معايرة كربونات الصوديوم يستلزم وجود حمض موثوق النظامية بحيث يكون تركيز المادة معلوم بدقة، كما يجب أن تعرف العوامل التي تتأثر بها هذه المادة لتجنبها، وإلا يفقد التحليل الحجمي مصداقيته.

1- حسابات التحليل الحجمي:

ليس من السهل تحضير محلول معياري بتركيز موثوق بدءاً من مادة صلبة أو محلول مركز معين. وغالباً ما يعود السبب في ذلك لكون المادة التي نبدأ بها ذات نقاوة غير مؤكدة، أو أنها تحوي كميات مختلفة من الماء أو أنها تمتص الرطوبة أو غاز ثاني أكسيد الكربون من الجو عند تناولها. فإذا نظرنا للبطاقة الموجودة على قارورات المواد الكيميائية نجد أن المادة ما هي إلا خليط من مواد أخرى بنسب صغيرة ومعلومة، وتدعى المادة المرجعية المستعملة في عملية التعبير هذه بالمادة المعيارية الأولية والتي يجب أن تتوفر عدة شروط:

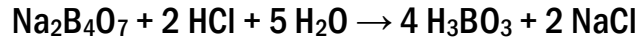
- أن تكون المادة ذات نقاوة معلومة.
- أن يكون تفاعلها مع المادة المراد تعييرها تفاعلاً محددًا .
- أن لا يتضمن تناولها أية صعوبة.
- يستحسن أن يكون وزنها الجزيئي مرتفعاً.

2- المحاليل الحمضية المعيارية:

يعتبر حمض كلور الهيدروجين أكثر الحموض استعمالاً في معايرات التعديل، ويليه H_2SO_4 . ويحضر عملياً محلول من HCl بتركيز دقيق بدءاً من محلول HCl المركز الذي تعرف كثافته وتركيبه الوزني المئوي، ثم يعين بدقة بعملية معايرة يستخدم فيها أساس معياري أولي.

أهم المواد المعيارية الأولية المستعملة لتعيير المحاليل الحمضية السابقة كربونات الصوديوم والبوراكس. وتستعمل لهذا الغرض مسحوق كربونات الصوديوم اللامائية شديدة النقاوة. فتسخن في فرن حتى الدرجة 285 م لمدة نصف ساعة لإزالة رطوبتها الطارئة، ثم توزن الكمية المطلوبة مباشرة بعد التبريد في مجفف، وتحل في الحجم المطلوب من الماء. ومن ثم يعاير حمض كلور الهيدروجين بواسطة محلول الكربونات حتى نقطة نهاية برتقالي الميثيل.

أما البوراكس الذي يستعمل أيضاً كمادة معيارية أولية فهو رباعي بورات الصوديوم الذي يحتوي على عشرة جزيئات من ماء التمييه $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ، وهو ملح لحمض ضعيف جداً يتفاعل في المحاليل مع الحموض القوية وفق المعادلة.



ولهذا يعادل وزنه المكافئ نصف وزنه الجزيئي. أما pH عند نقطة التكافؤ فتقارب 5.1 الأمر الذي يعني أن الكاشف المناسب للتفاعل السابق هو أحمر الميثيل. يحضر هذا الملح في حالة نقية بإعادة تبلوره من محلول مائي في درجات حرارة أقل من 55 م ويحفظ بجوار NaBr الماص للرطوبة. تحفظ الحموض العيارية، بعد تعيين تركيزها الدقيق، في أوعية زجاجية محكمة الإغلاق لمنع تبخر الماء، أو امتصاص مادة أخرى.

3- المحاليل الأساسية المعيارية:

يعتبر هيدروكسيد الصوديوم الأساس الأكثر استعمالاً في هذا المجال. ويشارك الأساس المعيارية الأخرى في ضرورة حفظه بصورة محكمة تمنع امتصاصه لثنائي أكسيد الكربون من الجو وتشكل Na_2CO_3 . والطريقة المستعملة لتحضير هذا المحلول هي حل 50 جزءاً وزناً من NaOH الصلب، في 50 جزءاً وزنياً من الماء. ففي مثل هذا المحلول المركز تترسب كربونات الصوديوم. تتبعها بأخذ جزء من المحلول الرائق لتحضير محلول NaOH بالتركيز المطلوب بالتقريب.

ومن أهم المواد المعيارية الأولية المستعملة لتعيير المحاليل الأساسية السابقة فتالات البوتاسيوم الحمضية $KHC_8H_4O_4$. وهو الملح الحمضي المشتق من حمض الفثاليك (ثابت تشارده: $K=3.1 \times 10^{-6}$). ولذلك فإن هذا الملح يتصرف في المحلول كحمض ضعيف وحيد الوظيفة، كما أن pH نقطة التكافؤ مع هيدروكسيد الصوديوم تقع في مجال تغير لون الكاشف الفينول فتالين. وكذلك فإن هذا الملح الحمضي مادة ثابتة يمكن أن تسخن حتى الدرجة 130 م دون أن تتفكك، كما أنه غير ماص للرطوبة، ويتوفر بدرجة نقاوة عالية.

أما حمض السلفاميك $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ فهو حمض قوي أحادي الوظيفة. وله قفزة عريضة في pH: 4-9 عند معايرته بهيدروكسيد الصوديوم، ولذلك يمكن استعمال العديد من الكواشف لكشف نقطة التكافؤ. وهو مادة ثابتة في الهواء ولكنه يتحول ببطء في المحلول المائي إلى NH_4HSO_4 . ما يستوجب المعايرة به فور تحضير محلوله العياري. وأخيراً يتوجب التنبيه إلى أن المحاليل الأساسية تؤثر في الأوعية الزجاجية، لذا يفضل حفظها في أواني من البولي إيثيلين، ويمكن أن تحفظ في قارورات من زجاج البوروسيليكات لفترة محددة.

4- مكانة طرق المعايرات الحجمية في الكيمياء التحليلية:

أ- بالمقارنة مع طرق التحليل الوزني تتمتع طرق التحليل الحجمي بمميزات كثيرة تجعلها الوسيلة المفضلة في أي تحليل كمي عادي يكون الخطأ النسبي فيه من رتبة 0.1 %، وتتميز هذه الطرق ببساطتها وسهولة تطبيقها وسرعتها، إذ لا يوجد هنا عزل ولا تجفيف ولا وزن... وبالطبع كلما قلت الخطوات في عملية ما نقصت إمكانية ارتكاب الأخطاء.

ب- في كثير من الأحيان تكون طرق التحليل الوزني عرضة لتداخلات من مواد ملوثة موجودة في العينة. فالسيليكات تسبب خطأ في التعيين الوزني للكالسيوم على شكل حمضات CaC_2O_4

ج- يمكننا باستعمال محاليل معيارية ذات تراكيز مختلفة القيام بتحليل عينات ذات حجوم وكميات متباينة. فإذا كانت كمية العينة المفحوصة صغيرة يمكن استعمال محلول معياري ممدد، والعكس. وقد وجد عملياً أنه يمكن معايرة عينات يصل فيها تركيز المادة المعايرة حتى 0.001 مول/لتر بدقة جيدة. وكذلك الأمر إذا كان حجم العينة صغيراً. كأن تكون العينة حاوية على 6 مليغرامات من NaCl ما يستلزم حوالي 10 مل من $\text{AgNO}_3: 0.01 \text{ mol/lit}$ في معايرة ترسيبية وبخطأ لا يتجاوز 1%.

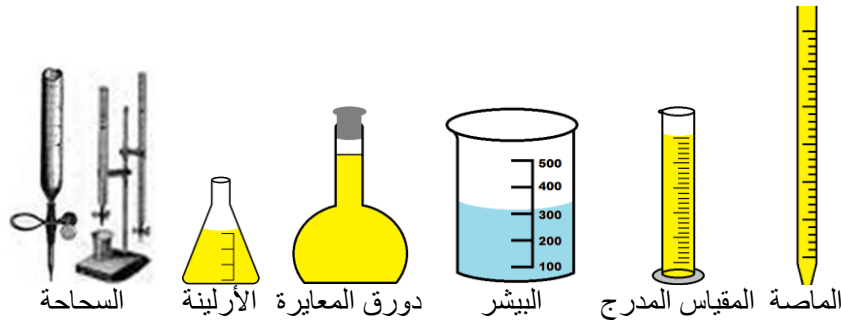
لكن التحليل الوزني هو الطريقة الأدق قليلاً من المعايرة الحجمية إذا كانت الكميات المحللة من رتبة متوسطة إذا حذفنا عامل الزمن

أما بالمقارنة مع طرق التحليل الآلية فتتميز طريقة التحليل الحجمي والوزني بعدم الحاجة إلى أجهزة معقدة قد تكون غالية الثمن، والواقع أنه يفضل أن ينظر إلى طرق التحليل الآلي كطرق متممة لطرق التحليل الحجمي وليس كمنافس بديل لها. حيث تتعثر طرق المعايرة باستعمال الكواشف يلجأ المرء إلى الآلية الآلية لتحديد نقطة التكافؤ، وحيث نجد طريقة تحليل آلية بسيطة تسمح بإجراء عشرات التحاليل يومياً دون أية صعوبات. وأفضل مثال على ذلك مقياس الـ pH الذي يعين حموضة التحاليل، وكذلك مقياس الطيف الضوئي الذي يعين تراكيز المواد بسرعة ودقة كبيرتين اعتماداً على امتصاصها للضوء.

5- الأدوات المستعملة في قياس الحجوم:

لقياس حجوم من المحاليل نستخدم أدوات معينة مثل الماصات المدرجة Jaugees والسحاحات المدرجة والبيشر والزجاجات المعيارية وأنابيب الاختبار المدرجة للحصول على الحجوم الصغيرة والتي تقارب 100 مل مثل الماصات والسحاحات والأنابيب المدرجة.

أما عند قياس الحجوم الكبيرة (حوالي 2 لتر) فنستخدم مخبر المدرجة والبيشر والزجاجات المعيارية:



وعند قراءة قيمة الحجم المراد قياسه من الأدوات السابقة، نراعي أن تكون عين القارئ على نفس المستوي الذي يوجد فيه خط القراءة في الأدوات مع مراعاة التقعر الذي يحدث للمحلول في عنق الأدوات عند الخط، حيث القراءة الصحيحة تكون عند ملاسة خط الأدوات التقعر السفلي للمحلول داخل الجهاز وهذا للمحاليل المائية.

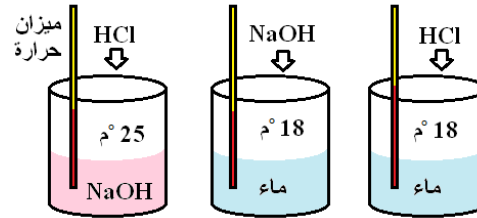


قراءة حجم في السحاحة

ولكل من الأدوات السابقة ارتيابها عند قياس حجم معين بدرجة حرارة معينة، إذ يتم تدرج الأدوات الزجاجية عند درجة حرارة 20 °م ما يعني ارتياباً ما عند درجة حرارة أعلى.

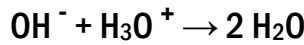
6- تفاعل حمض قوي مع أساس قوي:

إذا مزجنا 20 مل من محلول حمض كلور الماء أو 20 مل من هيدروكسيد الصوديوم مع 20 مل ماء فإن ارتفاع درجة حرارة المزيج يكون ضعيفاً. أما إذا مزجنا حجم 20 مل من محلول حمض كلور الماء مع 20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم فإننا سنلاحظ ارتفاعاً ملحوظاً لدرجة الحرارة.



تفاعل الحمض مع الأساس تفاعل ناشر للحرارة

فقد سُجل ارتفاع طفيف لدرجة حرارة التجريبتين الأولى والثانية، أي بين محلول حمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم مع الماء، في حين لوحظ ارتفاع الحرارة بوضوح نسبي عند إضافة الحمض للأساس في التجربة الثالثة، ويعود السبب في ذلك لحدوث تفاعل تعديل ناشر للحرارة بين الحمض والأساس، فتفاعل مول واحد من حمض كلور الماء مع مول واحد من هيدروكسيد الصوديوم ينشر حرارة قدرها 57.5 كيلوجول .مول⁻¹:



ومنه يكون التفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم تفاعل تام وفقاً لمعادلة:



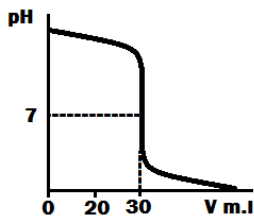
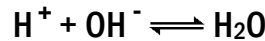
7 - معايرة حمض قوي بأساس قوي:

يحصل التعادل عندما إضافة عدد ما من المكافئات الغرامية من الحمض لعدد مماثل من المكافئات الغرامية من الأساس، ويعبر عن التساوي بالعلاقة:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث N_1 , V_1 حجم الحمض ونظاميته، و N_2 , V_2 حجم الأساس ونظاميته.

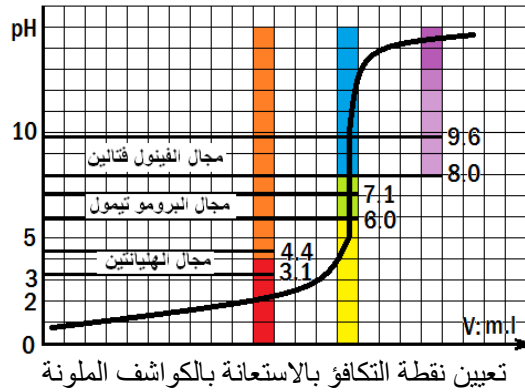
ونستطيع فهم عملية المعايرة بصورة كمية بعد دراسة التوازن في المحاليل المائية، وكذلك مفهوم الـ pH. فهذه العملية هي التفاعل المعاكس لتفكك الماء. أي أنها:



تغير قيم pH عند معايرة حمض قوي بأساس قوي

ويعتمد مبدأ معايرة حمض قوي بأساس قوي على تعيين تركيز الحمض أو الأساس، ومن أجل هذا عند تحقيق تفاعل بين حمض وأساس قويين والذي يتميز بسرعه وتمامه، لا بد لنا من تعيين نهاية التعديل أي نقطة التكافؤ.

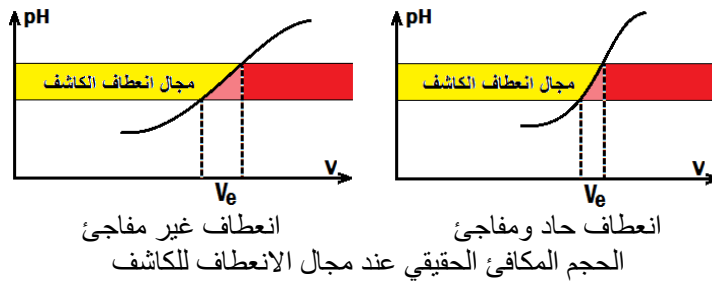
7-1- استخدام الكواشف الملونة: تكشف المشعرات الملونة القفزة المرافقة لحصول التعادل، بحيث يتوقف نجاح عمليات التحليل الحجمي على إضافة كمية مكافئة من المادة المعيارية إلى المادة المعيارية دون أية زيادة أو نقصان. وعلى هذا الأساس نحتاج إلى ما يشعر بنهاية التفاعل أي تحديد نقطة النهاية، ففي عملية المعايرة الحجمية يستلزم وجود مشعر (دليل) بهوية مناسبة لاستخدامه في تفاعل تعديل معين، ومنه أن الكاشف المختار والمناسب لكشف نقطة التكافؤ في تفاعل تعديل معين هو المشعر الذي يقع المجال الذي يغير فيه لونه ضمن هذه القفزة. وبما أن نقطة التكافؤ تقع في منتصف هذه القفزة تقريباً لذلك يمكن القول أيضاً أن pH المحلول عند نقطة التكافؤ هي التي تعين المشعر المناسب، وعلى هذا الأساس يمكن القول أنه في معايرة حمض قوي بأساس قوي هناك العديد من المشعرات التي يمكن استعمالها لكشف نقطة النهاية: برتقالي الميثيل، أحمر الميثيل، عباد الشمس، فينول فتالين و بالأحرى يمكن استعمال أي كاشف مشعر يغير لونه بين 3-11 pH. يمكننا استعمال الكواشف الملونة في تعيين نهاية المعايرة عندما تكون نقطة التكافؤ واقعة في مجال انعطاف الكاشف.



حيث تضاف بضع قطرات من الكاشف الملون إلى المحلول المراد عيارته فيأخذ لوناً معيناً بحسب الكاشف المضاف. ويتعين الحجم المكافئ بتغير اللون عند نقطة التكافؤ.

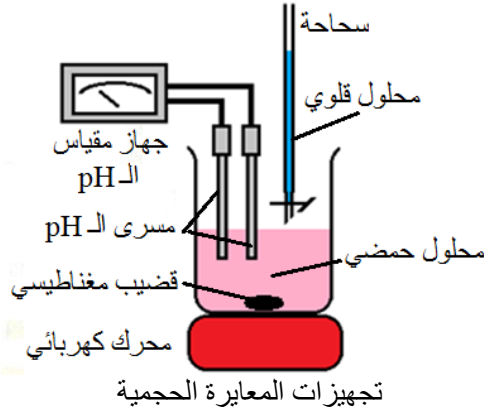
ويجب أن يكون مجال انعطاف الكاشف الملون اللازم استعماله في معايرة حمض - أساس حاوياً على نقطة التكافؤ. كما يمكن أن نختار الكاشف الملون حسب مكان وقوع نقطة التكافؤ ضمن المجال لتغير لون الكاشف، ففي تعديل حمض قوي بأساس قوي هي $pH = 7$ ، ما يجعل من كاشف أزرق بروموتيمول الكاشف الأكثر ملائمة، ومع ذلك يعطي كاشفاً فينولفتالين وأحمر الميثيل نتائج حسنة عند المحاليل المركزة نوعاً ما.

يكون الحجم المكافئ دقيقاً كلما كان مجال الانعطاف لتغير لون الكاشف له قفزة مفاجئة، كما يوضح الشكل التالي:



نرى في الخط البياني على يمين الشكل أن الحجم المكافئ V_e أدق تحديداً من الحجم المكافئ V_e في الخط البياني على يمين الشكل.

7-2- استعمال المنحنى $pH = f(V)$: تتم معايرة الحمض بأساس بإضافة الأساس تدريجياً بواسطة السحاحة للحمض الموجود في إرلينة تحت السحاحة:



ونراقب التغير التدريجي للحموضة عن طريق pH الذي يحصل أثناء إضافة الأساس إلى الحمض، ولنفرض أننا نعاير 50 مل من حمض كلور الهيدروجين 0.1 نظامي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم 0.1 نظامي تضاف بالتدريج إلى الحمض. ويبين الشكل كيفية تغير قيمة pH المحلول الناتج. أما الطريقة المتبعة في حساب pH فنقوم على حساب المكافئات الحمضية المتبقية بعد إضافة مقدار معين من الأساس، ثم حساب $[H^+]$ من معرفة الحجم الكلي من المحلول. فقبل إضافة الأساس تكون قيمة pH المحلول الموجود في الأريلينة. أما عندما يكون قد أضيف 30 مل من الأساس فيبقى $0.1 \times 20 / 1000$ مكافئ غرامي من الحمض موجود في $80 = 50 + 30$ مل من المحلول أي أن:

$$\frac{[H^+]}{80} = 0.002 \times 1000 = 0.025 \text{ mol/lit} \Rightarrow \text{pH} = 1.6$$

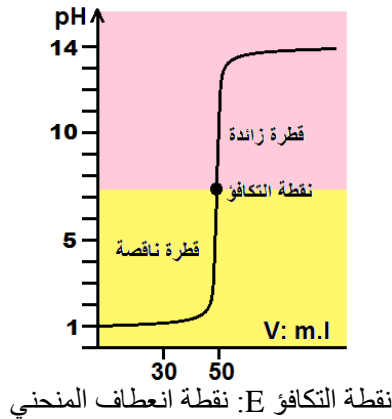
نلاحظ أن قيمة صارت $\text{pH} = 1.6$ بعدما كانت 1 قبل إضافة الأساس، أي أنها تغيرت بمقدار 0.6 بعد أن إضافة 30 مل أساس. والواقع أنها تتغير ببطء حتى عند إضافة 49 مل أساس. فعند هذه النقطة يتبقى من الحمض $1 = 49 - 50$ مل لم تتفاعل. فعدد المكافئات الغرامية الباقية من الحمض هي:

$$10^{-4} = \frac{0.1 \times 1}{1000} \text{ mol/lit}$$

موجودة في (99 = 50 + 49) مل من المحلول. ويكون بالتالي:

$$[H^+] = 10^{-4} \times \frac{1000}{99} \text{ mol/lit} \Rightarrow \text{pH} \sim 3$$

أما عند إضافة 50 مل من الأساس أي عند تمام التعديل تكون $\text{pH} = 7$ للمحلول وهي نقطة التكافؤ، و التي يتساوى عندها عدد شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد الموجودة في البشير. كما تمثل نقطة التكافؤ نقطة انعطاف المنحني $\text{pH} = f(V)$ ويكون مماساً للمنحني عندها كما في الشكل التالي:

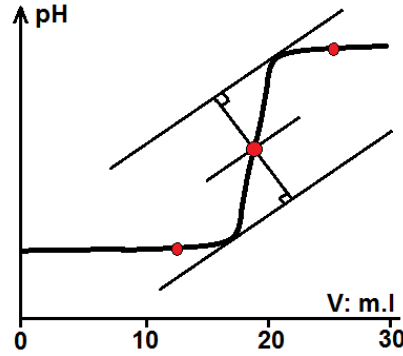


ويمر $\text{pH} = f(V)$ كمماس للمنحني في هذه النقطة، ونجد من المنحني السابق أن هناك ثلاث أجزاء متباينة:

أ- من أجل الحجم المضافة من محلول هيدروكسيد الصوديوم ($V = 49 \text{ m.l}$) يكون تغير قيم الـ pH بطيئاً من $\text{pH} = 1$ إلى $\text{pH} = 3$ ، أي أن شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أكبر من شوارد الهيدروكسيد OH^- العائدة للأساس.
 ب- من أجل ($V > 49 \text{ m.l}$) يتغير الـ pH فجأة من $\text{pH} = 3$ إلى $\text{pH} = 11$ ونلاحظ هنا أن قيمة الـ $\text{pH} = 7$ محصورة بين القفزة والتي يكون فيها عدد شوارد الهيدرونيوم مساوياً لعدد شوارد الهيدروكسيد، ومنه تزداد شوارد الهيدروكسيد بزيادة المحلول هيدروكسيد الصوديوم.
 ج- من أجل ($V > 51 \text{ m.l}$) تزداد قيمة الـ pH من جديد ببطء بسبب زيادة شوارد الهيدروكسيد نلاحظ أن إضافة آخر مل من الأساس غيرت pH بمقدار كبير، فلنفرض أننا أضفنا من الأساس 1 مل بعد أن تم التعديل، فيكون عدد المكافئات الغرامية الزائدة من الأساس:

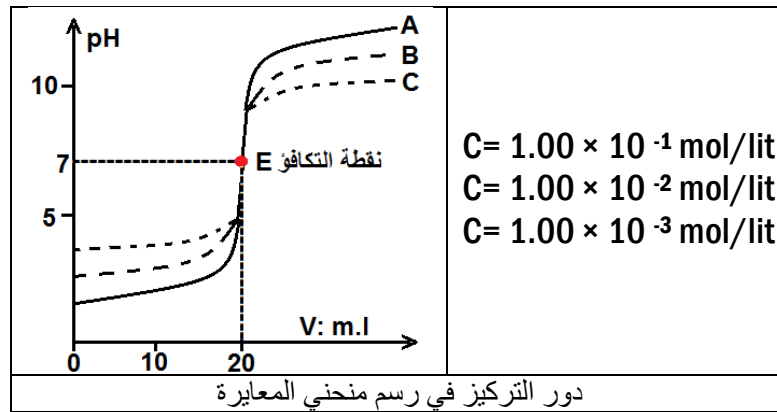
$$10^{-4} = \frac{0.1 \times 1}{1000} \text{ mol/lit}$$

موجودة في ($101 = 50 + 51$) مل من المحلول. ونستنتج بالتالي: تساوي قيمة الـ pH لمزيج من حمض وأساس قويين القيمة (7) عند نقطة التعديل، ويكون المحلول الناتج متعادلاً.
 كما يمكننا تعيين نقطة التكافؤ بطريقة رياضية في الخط البياني ($\text{pH} = f(V)$ ، حيث يرسم مماسين متوازيين في نقطتين مختلفتين من المنحني تحوي القفزة للـ pH، ونسقط منه خط عمودي عليهما (المماسين)، ثم نرسم خط مستقيم يوازي الخطين السابقين من منتصف العمود على الخطين ونقطة التقاطع هذا الخط (المنصف) مع المنحني تمثل نقطة التكافؤ كما في الشكل التالي:

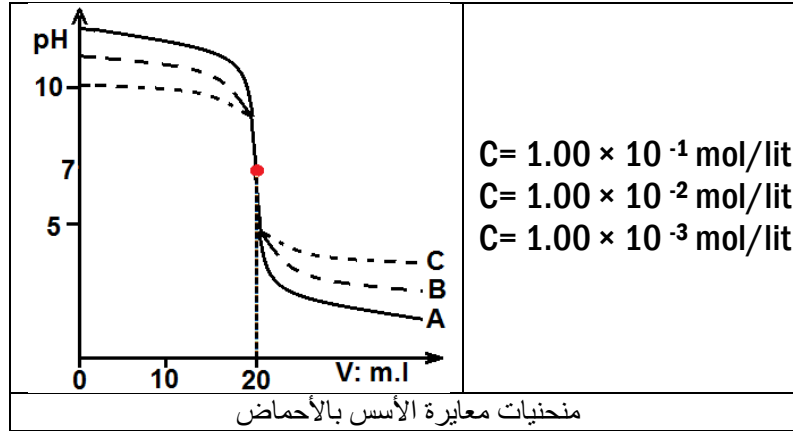


تعيين نقطة التكافؤ هندسياً في منحني معايرة حمض قوي مع أساس قوي

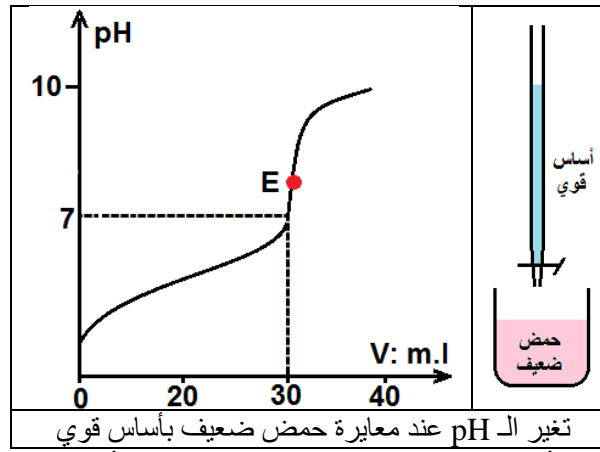
7-3- دور التركيز في تعيين نقطة التكافؤ: لنكرر التجربة السابقة بأخذ تراكيز مختلفة للحمض والأساس مثل 0.001، 0.01، 0.1 مول/لتر للحمض والأساس، ولنرسم المنحنيات البيانية في معلم واحد فنحصل على المنحنيات A, B, C والتي نلاحظ أن نقطة التكافؤ نفسها في المنحنيات الثلاث كما يوضحه الشكل التالي:



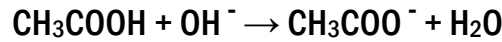
كما أن يمكن أن تجري معايرة بين الأساس والحمض فتصبح المنحنيات على الشكل:



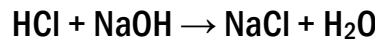
8- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:



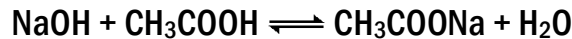
يشابه التفاعل بين حمض ضعيف وأساس قوي التفاعل بين حمض قوي وأساس قوي، ويتلخص الفارق بينهما في أن التفاعل الثاني (حمض ضعيف مع أساس قوي) يعطينا محلولاً يمتلك ميزات المحلول الموقفي (النظامي). فالتفاعل بين حمض الخل وهيدروكسيد الصوديوم تفاعل ناشر للحرارة كالتفاعل بين الحمض القوي والأساس القوي. لكن كمية الحرارة المنتشرة من تفاعل حمض قوي وأساس قوي أكبر من كمية الحرارة المنتشرة من تفاعل حمض ضعيف وأساس قوي إذا كانت عدد المولات للحمض القوي يماثل عدد مولات الحمض الضعيف وبالمثل للأساس. كما تتفاعل جميع شوارد الهيدروكسيد مع حمض الخل، فالتفاعل بين حمض ضعيف وأساس قوي هو تفاعل تام كما يبين التفاعل التالي:



ملاحظة: يعتبر التفاعل بين أساس قوي مع حمض ضعيف جداً أي $K_A < 10^{-10}$ غير تام: نحتاج للوصول إلى نقطة التكافؤ لكميات متكافئة من الحمض والأساس، ولهذا فإنه عند معايرة حمض قوي مع أساس قوي أو معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي تكون نفسها، إنما يكون الاختلاف في منتجات التعديل. ففي الحالة الأولى عند معايرة حمض قوي مع أساس قوي نحصل على NaCl وماء:



بينما نحصل في حال معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي مثل حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم على خلاص الصوديوم وماء:



وعلى هذا فإن pH في نقطة التكافؤ في الحالة الأولى هي $pH=7$ ، أما في الحالة الثانية فإن pH تكون قيمته أعلى من 7 بسبب تشتت خلايا الصوديوم CH_3COONa في الماء ، واكتساب المحلول صفة قلوية نتيجة ذلك، ومنه تكون نقطة التكافؤ تخالف القيمة 7، وعلينا عند حساب قيم الـ pH لمراحل المعايرة المختلفة اعتبار المحلول يحتوي على الحمض الضعيف وملحه .

وللمقارنة بين حالة معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي بحالة معايرة حمض قوي بأساس قوي، نرسم على نفس البيان تغيرات الـ pH بدلالة حجم المضاف من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 10^{-1} مول / لتر مع :

- 30 سم³ حمض كلور الماء ذو تركيز 10^{-1} مول / لتر
- 30 سم³ حمض الخل ذو التركيز 10^{-1} مول / لتر