

الشكل ٤ : منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

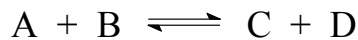
٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة. لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧.١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:



حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الأمامي) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في

التفاعل العكسي).

Remove Watermark Now

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$

$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث أن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي و الأقواس

المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

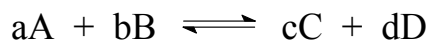
$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فنتحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي

.Chemical equilibrium constant

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:



حيث أن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

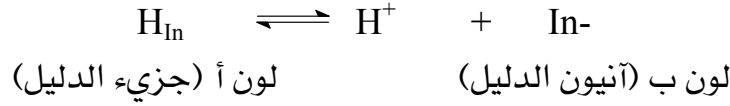
و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيير في اتجاه التفاعل حتى يُسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

٢.٧ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء ، مثال دليل حمضي:



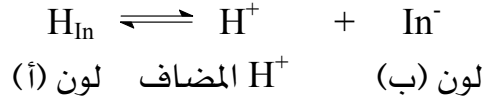
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

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

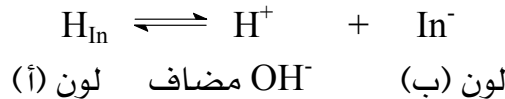
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

مثال:

- عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^+ يرتفع تركيز H^+ . لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^- وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).

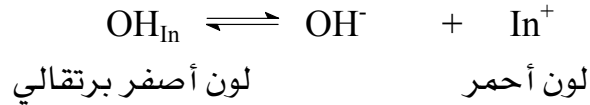


- عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



مثال: وضع كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي وفي وسط حامضي ، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:



- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.

- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ و يندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٣.٧ - أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

اللون في وسط قاعدي	اللون في وسط حمض	مدى الدليل	الدليل
أصفر	أحمر	2.9 – 4.0	الميثيل الأصفر Methyl yellow
أصفر برتقالي	أحمر	3.1 – 4.4	الميثيل البرتقالي Methyl orange
أحمر	أصفر	6.8 – 8.4	الفينول الأحمر Phenol red
أحمر وردي	عديم اللون	8.3 – 10.0	الفينولفتالين Phenolphthalein
أحمر	أصفر	7.2 – 8.8	كريسول أحمر Cresol red

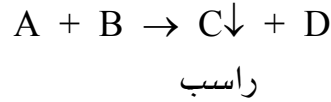
الفصل الثالث: معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

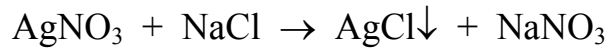
Remove Watermark Now

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ Silver nitrate, يتكون راسب من كلوريد الفضة $AgCl$ Silver chloride:



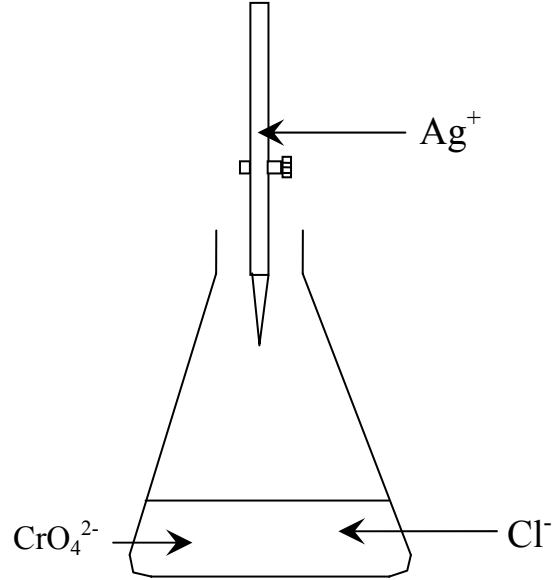
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢ - ١. طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} Chromate ion و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

. قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.

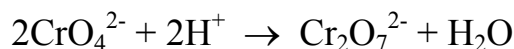


. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

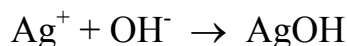


يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير ويعطي نتائج سلبية. ويمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

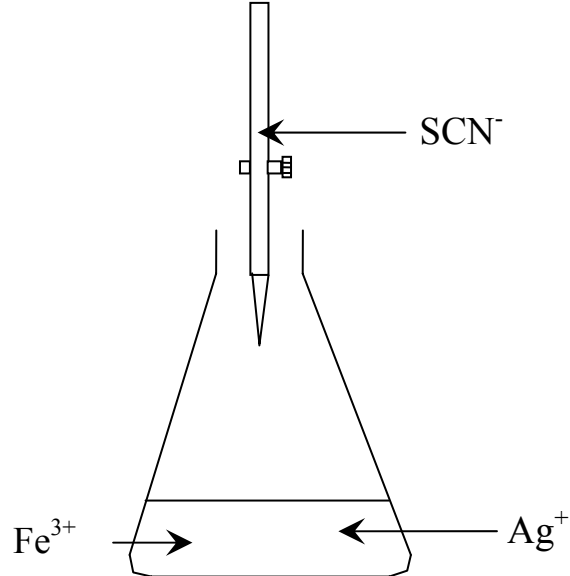


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية والذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) وعند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).

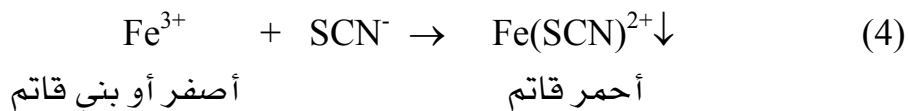


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

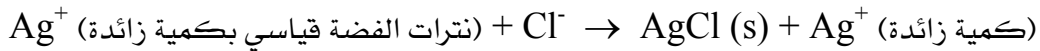


ب. عند نقطة التكافؤ ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- , Chloride، البروميديد Br^- , Bromide، وكذلك الثيوسيانات SCN^- , Thiocyanate. في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلا). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعابير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد

الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:



- ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي: