

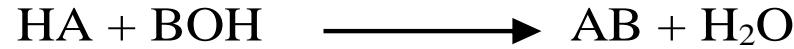
الفصل السابع

معايرات حمض-أساس

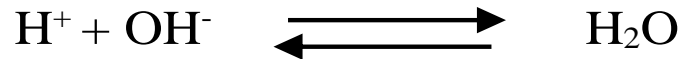
Acid – Base titrations

7-1 المفهوم العام للمعايير الحمضية - الأساسية :

تعتمد المعايير الحمضية - الأساسية على تحديد النقطة التي يتم فيها تفاعل كميات متكافئة من الحمض مع الأساس ، حيث ينتج عن التفاعل الملح الموافق والماء وذلك مهما كانت قوة الحمض والأساس المتفاعلين معاً خلال المعايرة ويكتب بالشكل العام :



أي أن التفاعل الأيوني يمثل اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيلي لتشكيل الماء الضعيف التآين :



لهذا السبب يطلق عليها اسم معايير التعديل .

حيث يبدو للوهلة الأولى أن محاليل كافة الأملاح الناتجة عن تفاعل كميات متكافئة من الحمض والأساس تكون معتدلة ، إلا أن ذلك لا يكون محققاً إلا عندما تتساوى قوة الحمض والأساس المتفاعلين ، حيث إن أي اختلاف في قوة الحمض أو أساس يؤدي إلى تشكيل أملاح لها خواص حمضية أو أساسية .

ومنه يمكن الاستنتاج أن قيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ تتحدد استناداً إلى نواتج التفاعل الحاصلة خلال المعايير الحمضية - الأساسية .

7-2- المواد القياسية الحمضية الأولية :

هناك مواد عديدة تعدّ مواداً قياسية حمضية أولية (ابتدائية) تستخدم من أجل تقييس (ضبط تركيز) المحاليل الأساسية .
لاحظ الجدول رقم (1) : يوضح بعض المواد المستخدمة كمواد قياسية حمضية أولية .

حيث أكثر المواد المستخدمة لهذا الغرض هي فتالات البوتاسيوم الحامضية التي تتوفر فيها متطلبات المادة القياسية الأولية .

الجدول (1) : بعض المواد القياسية الحمضية الأولية .

1- فتالات البوتاسيوم الحمضية . $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4 = \text{KHP}$

2- حمض السلفاميك . $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

3- حمض البنزويك . $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

7-3- المواد القياسية الأساسية الأولية :

هناك العديد من المواد الأساسية التي تستعمل كمادة قياسية أولية لتقييس محاليل المواد الحمضية والجدول (2) يعرض بعضاً من هذه المواد .

وتعد مادة كربونات الصوديوم من المواد الأكثر استعمالاً في تقييس محاليل المواد الحمضية .

الجدول (2): بعض المواد القياسية الأساسية الأولية

1- كربونات الصوديوم Na_2CO_3

2- كربونات الكالسيوم CaCO_3

3- بيكربونات الصوديوم NaHCO_3

4- طرطرات البوتاسيوم الحامضة $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

5- البوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

6- تترابورات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

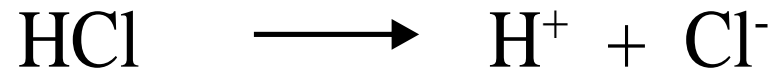
7-4- محاليل الحموض والأسس

7-4-1- تصنيف الحموض والأسس

تصنف الحموض والأسس وفق ما يلي:

1- نظرية أرينوس Arrhenius Theory

تُعدُّ الحموض حسب أرينوس (1884) عبارة عن مركبات كيميائية كهربية قادرة على تقديم البروتون الحر في المحلول المائي:

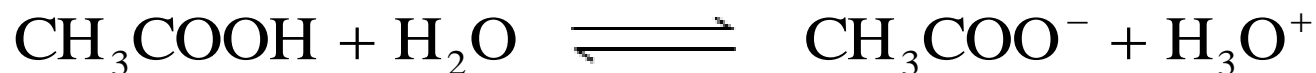


واعتبر أن الأسس عبارة عن مركبات كيميائية كهربية قادرة على تقديم أيونات الهيدروكسيد:

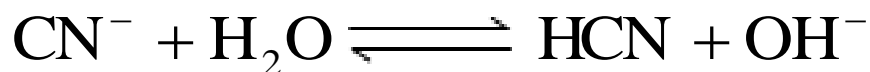


2- نظرية برونستد-لوري (1923): Bronsted-Lowry Theory

وتسمى بالنظرية البروتوليتية Protolytic Theory وهي من أكثر النظريات استخداماً في الوقت الحاضر. فالحمض وفقاً لهذه النظرية عبارة عن مادة كيميائية قادرة على تقديم البروتون المميّهة (أي المحاط بعدد من جزيئات الماء) نتيجة لتفاعل الحمض مع جزيئات المحل، وبالتالي يُعدّ الحمض مادة مولدة للبروتون.

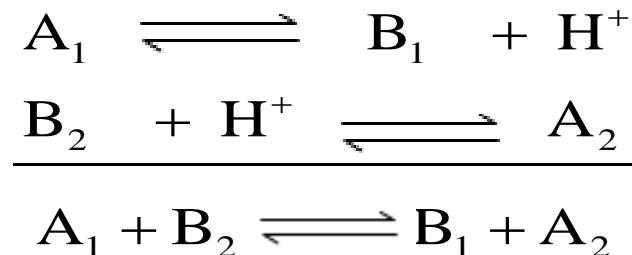


أما الأساس فهو مادة كيميائية قادرة على تثبيت البروتون ولا يشترط أن يحتوي الأساس في جزيئته على زمرة الهيدروكسيد كحامل للخواص القلوية وتخلو جزيئات الكثير من الأسس من زمرة الهيدروكسيد إلا أنها قادرة على تثبيت البروتون.



يقوم الحمض بمنح البروتون مشكلاً الأساس المرافق له، في حين يستقبل الأساس البروتون متحولاً إلى الحمض المرافق له.

وتظهر الخصائص الحمضية أو الأساسية لأي مركب عندما يتبادل التأثير مع مركب آخر. يُظهر الأساس خاصته القلوية عندما يتفاعل مع الحمض المرافق للجملة حمض-أساس، ويُظهر الحمض خاصته الحمضية عندما يتبادل التأثير مع الأساس المرافق للجملة. ويمكن إيضاح ذلك من المعادلات التالية:



حيث إنَّ: A_1 و A_2 - حمضان مترافقان Conjugated Acids.

B_1 و B_2 - الأساسان المترافقان Conjugated Bases.

للحمضين المذكورين. مثال ذلك:



حيث CH_3COOH , CH_3COO^- زوجان مترافقان Conjugated Pair و H_2O , H_3O^+

زوجان مترافقان نلاحظ بهذا الشكل أنَّ لا وجود للبرتون بشكل حر في الماء، حيث يخسر الحمض بروتوناً معطياً إياه إلى أساس ما، ويتحول الحمض إلى الأساس المرافق له، بينما يتحول الأساس بتقبله أو بتهيبته للبروتون إلى الحمض المرافق له.

وتدعى المركبات التي تختلف فيما بينها ببروتون واحد فقط بالأزواج الحمضية الأساسية المترافقة، كما هو الحال في الأزواج المترافقة التي تحدثنا عنها أعلاه.

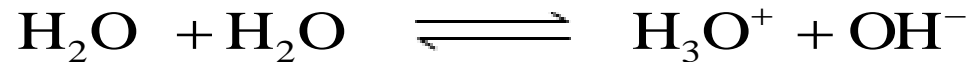
لدى دراسة خواص المركبات أو الجزيئات لوحظ أنّ بعضها قادر على ضم البروتون ومنحه في الوقت نفسه. وتدعى مثل هذه المركبات بالمذبذبة amphoteric. ومن أهم هذه المركبات جزيئة الماء. حيث تؤدي تارة دور الأساس وتارة دور الحمض. فلدى ضم جزيئة الماء للبروتون تؤدي دور الأساس متحولة إلى الهيدرونيوم:



أما عندما تمنح جزيئة الماء البروتون فتتحول إلى أيون الهيدروكسيد:



ولأنّ الماء يُعدُّ مركباً مذبذباً فإنّه يتفاعل مع الحموض والأسس على حد سواء، حيث يؤدي دور الحمض تارة ودور الأساس تارة أخرى. ويكتب التفاعل الكلي للماء والذي يُعدُّ جمعاً للتفاعلين السابقين أعلاه بالشكل التالي:



ويُدعى هذا التفاعل بتفاعل التفكك الذاتي للماء.

7-4-2- تصنيف قوة الحموض والأسس

يعبر عن قوة حموضة الوسط أو أساسيته حسب مجال pH المحاليل المائية، والتي تقع ضمن خمسة مجالات pH وهي:

حمض قوي: $\text{pH} = 0 - 2$

حمض ضعيف: $\text{pH} = 3 - 6$

وسط معتدل: $\text{pH} = 7$

قلوي ضعيف: $\text{pH} = 8 - 11$

قلوي قوي: $\text{pH} = 12 - 14$

وتحسب قيم درجة الحموضة من خلال الاستعانة بالعلاقات التالية:

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

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

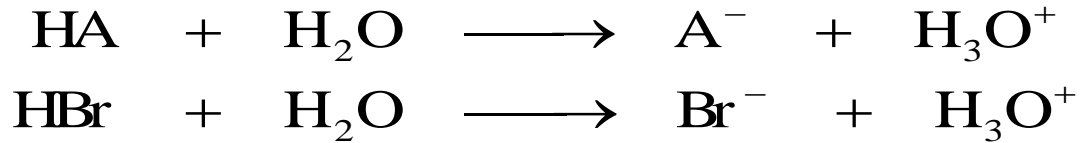
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

7-4-3- حساب قيمة pH المحاليل

1- حمض قوي وحيد الوظيفة:

إذا كان لدينا حمض قوي وحيد الوظيفة، وصيغته العامة هي HA ، مثال ذلك HBr ، فإنَّ التفاعل البروتوليّتي لهذا الحمض يكتب بالشكل التالي:



يكون تركيز الحمض مساوياً لتركيز أيونات الهيدرونيوم:

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HBr}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log C_{\text{HA}} = -\log C_{\text{HBr}}$$

مثال: احسب pH محلول (0,1M) من حمض بروم الماء.

الحل:

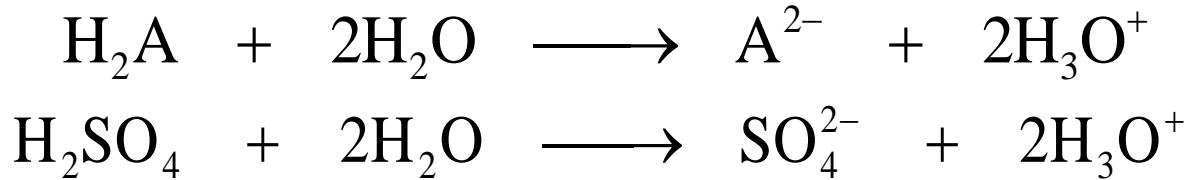
يُعدُّ حمض بروم الماء حمضاً قوياً ولذلك فإنَّه يتأين كلياً ولذلك:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{HBr}} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log 0,1 = 1$$

2- حمض ثنائي الوظيفة وكلتا الوظيفتين قوية بما فيه الكفاية:

تكون صيغة الحمض ثنائي الوظيفة بالشكل H_2A . وبما أنَّ هاتين الوظيفتين قويتان بما فيه الكفاية فإنَّ هذا الحمض يتأين بشكل تام ولا تبقى جزيئة الحمض في المحلول. ويُعبر عن تأينه في الماء بالشكل التالي:



يكون تركيز أيونات الهيدرونيوم مساوياً إلى مثلي تركيز الحمض القوي:

$$C_{H_3O^+} = 2C_{H_2A} = 2C_{H_2SO_4}$$

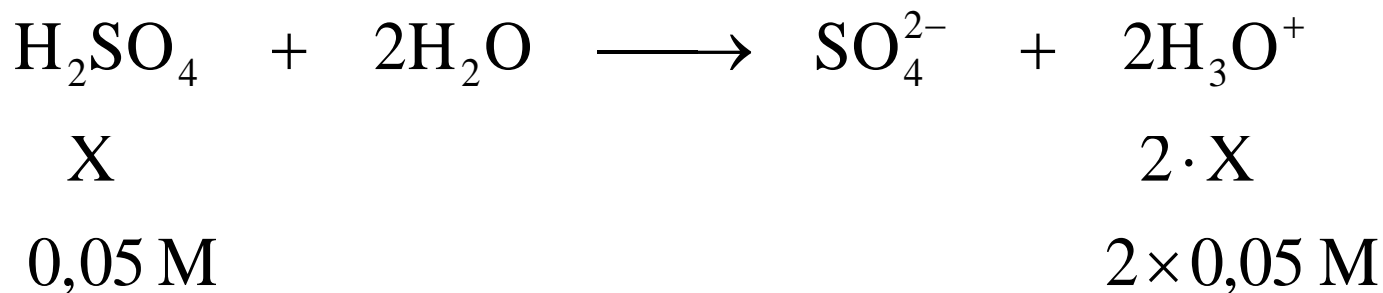
$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log 2C_{H_2A} = -\log 2C_{H_2SO_4}$$

مثال:

احسب pH محلول حمض الكبريت ذي التركيز (0,05 M).

الحل:

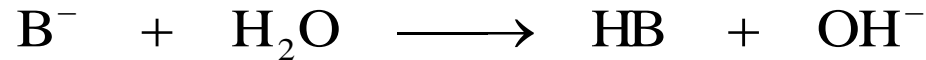
نكتب في البداية معادلة التآين:



$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log(2 \cdot 0,05) = -\log 0,1 = 1$$

3- أساس قوي وحيد الوظيفة:

إذا كان لدينا أساس قوي وحيد الوظيفة، وصيغته العامة هي B^- ، فإنَّ التفاعل البروتوليتي لهذا الأساس يُكتب بالشكل التالي:



يكون تركيز أيونات الهيدروكسيد مساوياً لتركيز الأساس القوي:

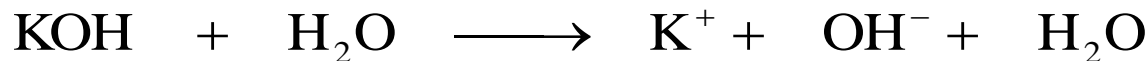
$$C_{OH^-} = C_{B^-}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log C_{B^-}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_{B^-}$$

مثال: احسب pH محلول (0,01 M) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

الحل:



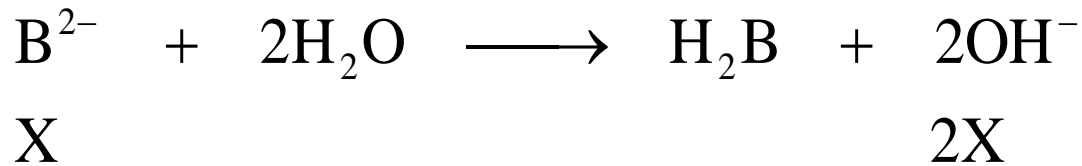
$$C_{KOH} = C_{OH^-} = 0,01 \text{ M}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 0,01 = 2$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$$

4- أساس ثنائي الوظيفة وكلتا الوظيفتين قوية بما فيه الكفاية:

تكون صيغة الأساس ثنائي الوظيفة بالشكل B^{2-} . وبما أنّ هاتين الوظيفتين قويتان بما فيه الكفاية. فإنّ هذا الأساس يتأين بشكل تام، ولا تبقى جزيئة الأساس في المحلول. ويكتب التفاعل البروتوليتي للأساس كما يلي:



يكون التفاعل منزاحاً بقوة نحو اليمين، أما تركيز أيونات الهيدروكسيد فيساوي مثلي تركيز الأساس القوي:

$$C_{OH^-} = 2C_{B^{2-}}$$

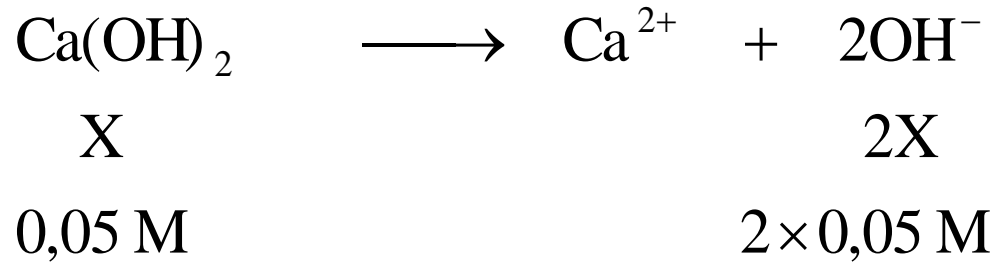
$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 2C_{B^{2-}}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log 2C_{B^{2-}}$$

مثال:

احسب pH محلول (0,05 M) من هيدروكسيد الكالسيوم.

الحل:



$$C_{\text{OH}^-} = 2C_{\text{Ca(OH)}_2} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ M}$$

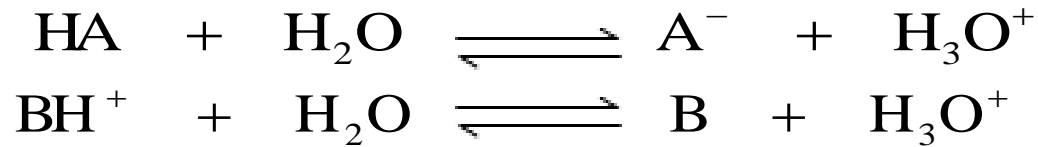
$$\text{pOH} = -\log C_{\text{OH}^-} = -\log 2C_{\text{B}^{2-}} = -\log 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log 2C_{\text{B}^{2-}} = 14 - 1 = 13$$

5- محاليل الحموض الضعيفة

تتأين الحموض الضعيفة كما أشرنا سابقاً تأيناً جزئياً. وبالتالي فإنّ تركيز أيونات الهيدرونيوم يكون أقل من التركيز الأولي للحمض الضعيف ولحساب pH محلول أي حمض ضعيف يجب معرفة ثابت تأينه K_a .

نتعرف فيما يلي على كيفية حساب pH أي حمض ضعيف. حيث يدخل الحمض الضعيف في تفاعل انتقال البروتون مع الماء بصورة عكوسة:



حيث: HA - حمض ضعيف يتفكك مع تشكيل أيون مشحونٍ سلباً كحمض الخل وحمض النمل وحمض سيان الهيدروجين وحمض البنزويك ... إلخ.

BH^+ - حمض ضعيف مرافق لأساس آزوتي معتدل مثل NH_4^+ .

A^- - أساس مرافق للحمض HA .

يُكتب ثابتا التوازن لهذين التفاعلين بالعلاقتين التاليتين:

$$K_a = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HA} - C_{H_3O^+}} = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_{HA} - C_{H_3O^+}}$$

$$K_a = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+} - C_{H_3O^+}} = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_{BH^+} - C_{H_3O^+}}$$

حيث إنَّ كل من $C_{HA} - C_{H_3O^+}$ أو $C_{BH^+} - C_{H_3O^+}$ تمثل تركيز الحمض الضعيف غير المتأين. إذا رمزنا بـ C لكل من C_{HA} و C_{BH^+} لسهولة الكتابة فقط، علماً أنها تمثل التركيز الأولي للحمض الضعيف. نعوض في عبارة ثابت التوازن فتصبح بالشكل التالي:

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C - C_{H_3O^+}}$$

وتكتب عادةً في المراجع العلمية بالشكل: $\frac{C}{K_a} \approx 400$ أي أنّه إذا كان تركيز الأولي

للحمض الضعيف مساوياً إلى 400 مرة أو أكبر من ثابت تأين الحمض الضعيف عندها يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم في مقام كسر ثابت توازن الحمض وتصبح العلاقة المستخدمة في حساب pH محلول الحمض الضعيف بالشكل التالي:

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C - C_{H_3O^+}} \approx \frac{C_{H_3O^+}^2}{C}$$

$$C_{H_3O^+}^2 = K_a \cdot C \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{K_a \cdot C}$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a + pC)$$

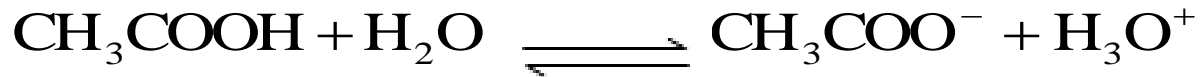
$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \log C)$$

مثال:

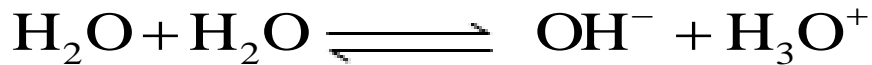
احسب pH محلول حمض الخل ذي التركيز (0,01M).

الحل:

نكتب التفاعل البروتوليتي الخاص بحمض الخل:



كما يمكن كتابة تفاعل التفكك الذاتي للماء:



يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم الآتية من التفكك الذاتي للماء لأن حمض الخل

على الرغم من كونه حمضاً ضعيفاً، إلا أنه أقوى بكثير من الماء. ولبيان إمكانية إهمال

تركيز أيونات الهيدرونيوم في مقام كسر ثابت تأين حمض الخل:

$$K_a = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C - C_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

نستخدم العلاقة التالية:

$$\frac{C}{K_a} = \frac{0,01}{1,82 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-2}}{1,82 \cdot 10^{-5}} = \frac{1000}{1,82} = 549,45$$

وبالتالي يجب استخدام العلاقة التالية لحساب تركيز أيونات الهيدرونيوم:

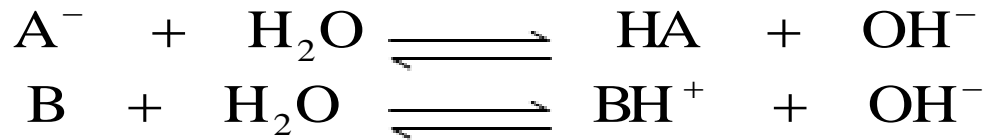
$$C_{H_3O^+} = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}$$

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{18,2 \cdot 10^{-8}} = 4,266 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log(4,266 \cdot 10^{-4}) = 3,37$$

6- محاليل الأسس الضعيفة

تتأين الأسس الضعيفة بشكل جزئي، ونتيجة لذلك فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد يكون أقل من التركيز الأولي للأساس الضعيف تكون تفاعلات الأسس الضعيفة عكوسة كالحموض الضعيفة تماماً ولحساب الـ pH لمحلول أي أساس ضعيف يجب معرفة ثابت تأينه K_b و نكتب التفاعل البروتوليتي للأساس الضعيف بالشكل التالي:



حيث إن: A^- - أساس مرافق للحمض HA .

B - أساس مرافق للحمض BH^+ .

يكتب ثابتا التوازن لهذين التفاعلين بالعلاقتين التاليتين:

$$K_b = \frac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^-} - C_{OH^-}} = \frac{C_{OH^-}^2}{C_{A^-} - C_{OH^-}}$$

$$K_b = \frac{C_{BH^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B - C_{OH^-}} = \frac{C_{OH^-}^2}{C_B - C_{OH^-}}$$

نرمز بـ C لكل من C_B و C_{A^-} فتؤول العلاقتين إلى الشكل التالي:

$$K_b = \frac{C_{OH^-}^2}{C - C_{OH^-}}$$

وتبسط علاقة C_{OH^-} عندما تكون درجة تأين الأساس أقل أو تساوي 5% أي عندما $\frac{C}{K_b} \geq 400$ عند ذلك يحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد من العلاقة:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_b \cdot C}$$

ويصبح تركيز أيونات الهيدرونيوم مساوياً لـ:

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot C}}$$

وتحسب pH الوسط من العلاقة:

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot C}}\right)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}(pK_b + pC)$$

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

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C)$$

مثال: احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم ذات التركيز (0,1M) علماً أنّ ثابت التآين يساوي $1,79 \cdot 10^{-5}$.

الحل:

$$\frac{C}{K_b} = \frac{0,1}{1,79 \cdot 10^{-5}} = \frac{10000}{1,79} = 5586,6$$

بما أنّ قيمة $\frac{C}{K_b}$ أكبر من 400 يمكن حساب تركيز أيونات الهيدروكسيد من

العلاقة التالية:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_b \cdot C}$$

أو مباشرة من علاقة الـ pH التالية:

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

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(4,747 + 1) = 11,127$$

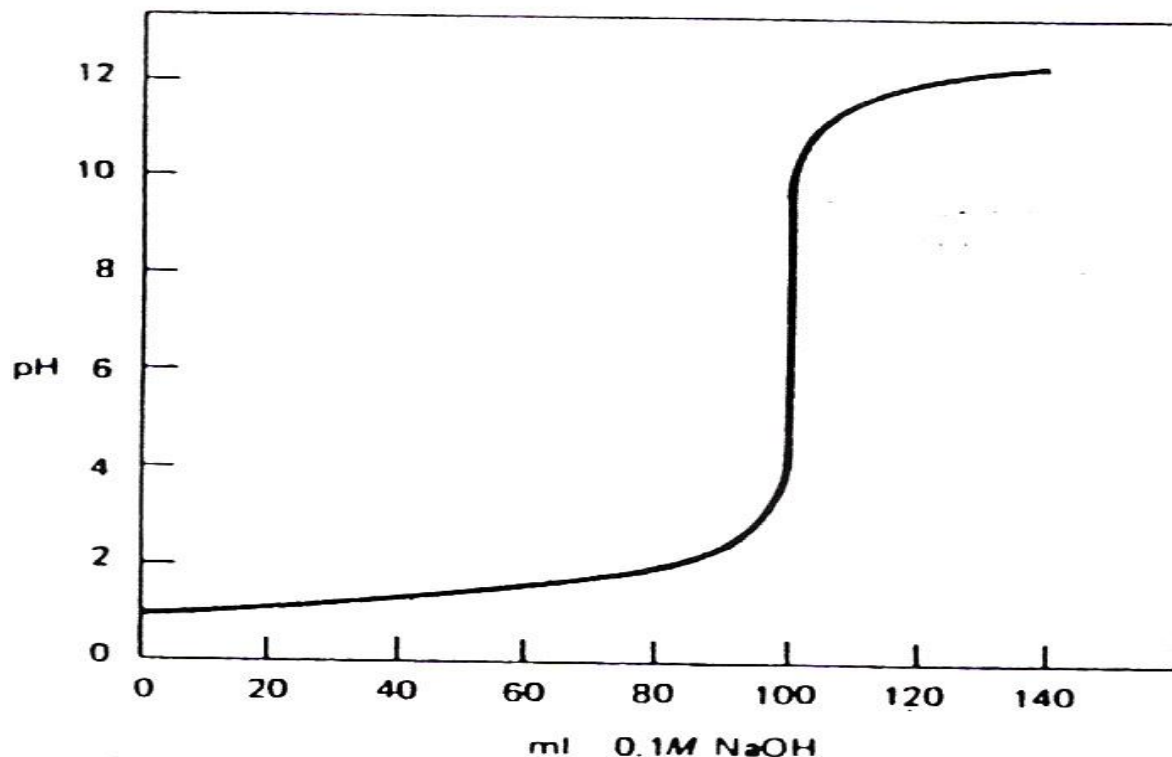
7-5- الكشف عن نقطة نهاية المعايرة الحمضية الأساسية :

يعتمد الكشف عن نقطة نهاية المعايرة الحمضية الأساسية على التغير في قيمة الـ pH المحلول قبل وبعد نقطة نهاية المعايرة . وعادة يتم الكشف عن نقطة نهاية المعايرة باستخدام إحدى الطريقتين :

1- استخدام مقياس الـ pH :

حيث يحتوي هذا المقياس على الكترود مقارن والكترود كاشف يتحسس تركيز أيونات الهيدروجين . حيث يعطي بالنتيجة تغيرات الـ pH التي يمكن قراءتها من الجهاز مباشرة، ويتم ذلك برسم العلاقة ما بين قيمة pH المحلول وحجم الكاشف من المادة المعيار بها أي العلاقة $pH = f(V)$.

ومن نقطة الانعطاف يتم تحديد الحجم اللازم من المادة الكاشفة لمعايرة المادة المجهولة (نقطة نهاية المعايرة) . لاحظ الشكل (1) الذي يوضح ذلك .



الشكل (1) : العلاقة ما بين pH المحلول وحجم الكاشف المضاف

2- استخدام المشعرات الحمضية الأساسية :

هي مشعرات تغير لونها عند نقطة نهاية المعايرة أي عند تغير pH المحلول قبل وبعد نقطة نهاية المعايرة وهنا يجب اختيار المشعر المناسب للمعايرة ، أي يجب اختيار المشعر الذي يغير لونه عند نقطة نهاية التفاعل الجاري ، أي عند نقطة التكافؤ وهي تمثل نقطة مساواة كمية المادة الكاشفة مع الكمية المكافئة لها من المادة المجهولة .

7-6- المشعرات الحمضية - الأساسية :

المشعرات (indicators) هي مواد يتغير لونها تبعاً لتركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل الموجودة في المحلول .

وهي من حيث تركيبها الكيميائي مركبات عضوية ذات أوزان جزيئية مرتفعة لها خواص الحموض الضعيفة (المشعرات الحمضية) أو الأسس الضعيفة (المشعرات الأساسية) .

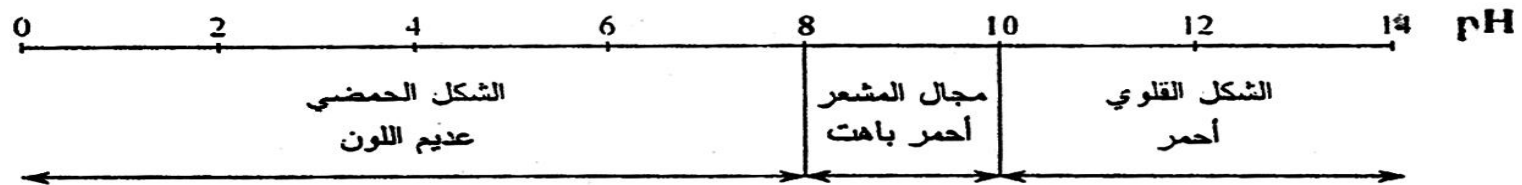
والخاصة المميزة لهذه المشعرات هي أن جزيئاتها اللامتفككة تملك لوناً ما ، بينما يكون لأيوناتها لوناً آخر . والجدول رقم (3) يوضح أهم المشعرات الحمضية-الأساسية المستخدمة وبشكل عام تكون محاليل المشعرات في حالة توازن مع أيونات ها وغالباً ما يرمز إلى المشعر الحمضي بالرمز HIn وللمشعر القلوي بالرمز IOH ، وتسمى المشعرات من هذا النوع مشعرات الـ pH .

الجدول (3) أهم المشعرات الحمضية – الأساسية

المشعر	مجال التحول pH	لون الشكل الحمضي	لون الشكل الأساسي
برتقالي الميثل	3.1-4.4	أحمر	برتقالي – أصفر
أحمر الميثل	4.4- 6.2	أحمر	أصفر
عباد الشمس	4.5-8.3	أحمر	أزرق
فينول فتالئين	8.2-10	بدون لون	أحمر وردي

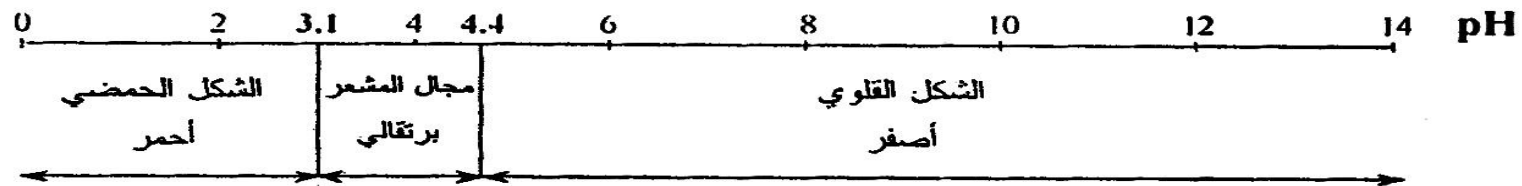
ومن أهم مشعرات الـ PH المستخدمة هو مشعر الفينول فتالئين (phenolphthalein indicartor) وهو حمض ضعيف يغير لونه في المجال [8-10] من قيم pH المحلول ، حيث يكون الشكل الحمضي HInd عديم اللون عندما تكون قيمة الحموضة $pH < 8$ وبينما يأخذ الشكل القلوي اللون الأحمر الوردي عند $pH > 8$.

ويكون لون المحلول في المجال [8-10] من قيم الـ pH أحمر باهتاً نتيجة انتقاله من الشكل الحمضي إلى الشكل القلوي أو بالعكس. لاحظ الشكل رقم (2) الذي يوضح مجال تغير لون هذا المشعر .



الشكل (2) : مجال تغير لون مشعر الفينول فتاليين

ومن المشعرات الهامة أيضاً مشعر برتقالي الميثيل (methyl orange) والذي يعرف أحياناً باسم الهلينتين وهو حمض ضعيف HInd يغير لونه في المجال 4.4 - 3.1 pH = 3.1 فعند قيمة الـ pH < 3.1 يأخذ الشكل الحمضي اللون الأحمر أما إذا كانت قيمة pH > 4.4 فيأخذ الشكل القلوي اللون الأصفر أما ضمن المجال [3.1 - 4.4] فيكون لونه برتقالياً نتيجة انتقاله من الشكل الحمضي إلى القلوي أو بالعكس . والشكل رقم (3) يوضح مجال تغير لون مشعر برتقالي الميثيل .



الشكل (3) مجال تغير لون مشعر برتقالي الميثيل (الهلينتين)

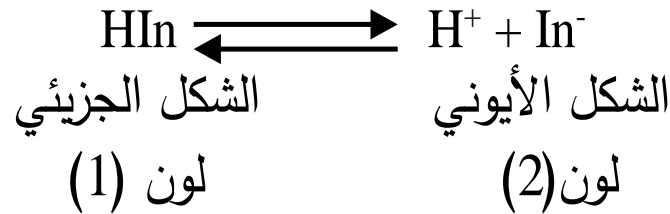
حتى تكون نتيجة المعايرة الحمضية - الأساسية صحيحة
لابد من اختيار المشعر المناسب والذي يغير لونه عند نقطة
التكافؤ أو بقربها .

ولهذا السبب يتم اختيار المشعر بحيث تكون قيمة pH
نقطة التكافؤ للمعايرة واقعة ضمن مجال عمل المشعر أو
بقربه .

7-6-1- مجال المشعرات الحمضية - الأساسية :

لاحظنا سابقاً أن تغير لون المشعر يعتمد على قيمة pH المحلول ولندرس المجال الذي يغير فيه المشعر الحمضي أو المشعر الأساسي لونه .

لقد رمزنا سابقاً إلى هذا النوع من المشعرات بالرمز HIn ويتم تأينها وفق المعادلة التالية :



ولقد لوحظ عملياً بنتيجة التجارب العملية أن العين لديها قدرة على تمييز الألوان إلى حد ما لرؤية لون المشعر بالشكل الجزيئي HIn أو بالشكل الأيوني In^- . ولرؤية لون إحدى الصيغتين بشكل واضح دون الأخرى في لحظة انقلاب اللون يجب أن يكون تركيز إحداهما أكبر بعشر مرات من الصيغة الأخرى .

وهكذا لرؤية الصيغة الحمضية بوضوح يجب أن يكون :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{10}{1} \quad (1)$$

ولرؤية الصيغة القلوية للمشرع بشكل واضح يجب أن تكون النسبة السابقة هي كما يلي :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{10} \quad (2)$$

وبكتابة ثابت التوازن لمعادلة تأين المشرع نجد :

$$K_a = \frac{[H^+].[In^-]}{[HIn]} \quad (3)$$

ويمكن حساب قيمة pH المحلول :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

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

$$pH = pK_a - \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

وهكذا إذا تم تعويض التراكيز السابقة في علاقة التوازن نجد :

- فمن أجل لون المشعر في الوسط الحمضي يتم تعويض النسبة من العلاقة رقم (1) في العلاقة رقم (3) نجد :

$$K_a = \frac{[H^+] \times 1}{10}$$

$$[H^+] = 10 \times K_a$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري مع الإشارة السالبة (- لغ) الطرفين نجد :

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log 10$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1 \quad (4)$$

- ومن أجل لون المشعر في الوسط القلوي : يتم تعويض النسبة من العلاقة (2) في العلاقة رقم (3) نجد :

$$K_a = \frac{[H^+] \times 10}{1}$$

$$K_a = 10 [H^+]$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{10}$$

وبأخذ - لغ الطرفين نجد :

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a + \log 10$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1 \quad (5)$$

وبدمج العلاقتين (4) و (5) مع بعضهما بعضاً نحصل على العلاقة الهامة التالية :

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1 \quad (6)$$

من هذه العلاقة يمكن ملاحظة أن المشعر يُغير لونه في مجال وحدتين من وحدات الـ pH ويتعين مجال هاتين الوحدتين بالاستعانة بقيمة pK_a .

ولندرس مجال تغيير مشعر الفينول فتالئين الذي يمتلك ثابت تأين بحدود $K_a = 10^{-9}$ بالتالي يمكن حساب مجال تغير لون المشعر كما يلي :

$$pH = pK_a \pm 1$$

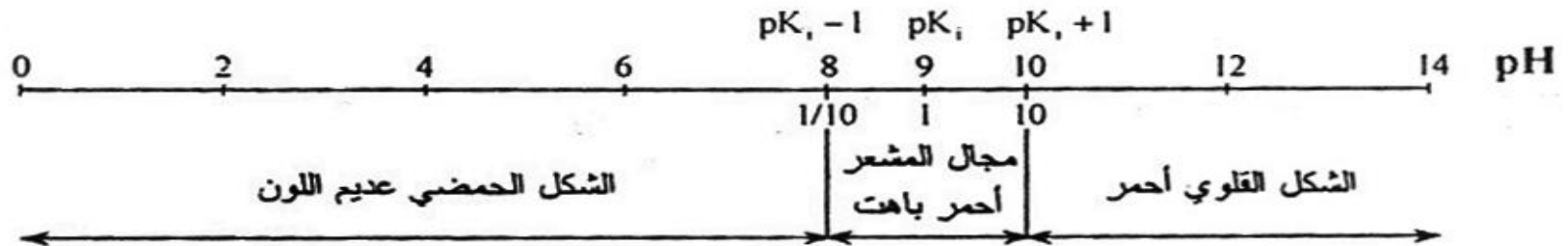
$$pH = -\log 10^{-9} \pm 1$$

$$pH = 9 \pm 1$$

أي أن مشعر الفينول فتالئين يُغير لونه ضمن المجال التالي :

$$pH = [8 - 10]$$

ويوضح الشكل رقم (4) مجال تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة قيم الـ pH والألوان التي تظهر أثناء ذلك



الشكل (4) : تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة pH المحلول .

إن النقطة التي يحصل فيها تغيّر لون المشعر أي نقطة منتصف مجاله تقريباً تعرف باسم قرينة مشعر المعايرة ويرمز لها بالرمز pT وهذه النقطة تقع عند تداخل لوني المشعر تقريباً .

وبالتالي قيمة قرينة مشعر المعايرة للفينول فتالئين هي $pT = 9$ وقرينة مشعر المعايرة لبرتقالي الميتيل هي $pT = 4$ عندما لا تتوافر قيمة لقرينة المشعر، نفرض بأنها واقعة في منتصف مجال تغيّر لونه أي مساوية لقيمة ثابت التأين pK . وفي هذه الحالة يكون $pT = pK$.

7-6-2- العوامل المؤثرة في المعايير باستخدام المشعرات الحمضية - الأساسية :

هناك عوامل عديدة تؤثر في معايير الـ pH . مترية ، منها: الاختيار المناسب للمشعر، انقلاب لون المشعر، كمية المشعر ودرجة حرارة المحلول ولندرس كلاً منها على حدة .

1- الاختيار المناسب للمشعر :

إن طريقة اختيار المشعر المناسب للمعايير الـ pH . مترية هي من الأمور الهامة الواجب النظر بها أثناء المعاير . حيث إن كل معايرة لها نقطة تكافؤ تختلف باختلاف نوعية المواد المتفاعلة . لذلك يتم اختيار المشعر المناسب للمعايرة بحيث تقع قيمة الـ pH نقطة التكافؤ ضمن مجال عمل المشعر أو بقربه .

وكلما كانت قيمة قرينة مشعر المعايرة pT أقرب لقيمة pH نقطة التكافؤ كانت نتائج المعايرة أصح .

وهكذا إذا انقلب لون المشعر قبل قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول تحت معاير (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة قبل نقطة التكافؤ) .

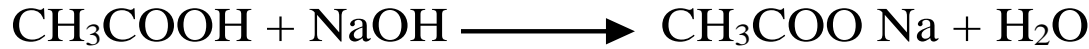
أما إذا انقلب لون المشعر بعد قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول فوق معاير . (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة هي بعد نقطة التكافؤ) .

ولتوضيح هذه الفقرة بشكل صحيح نأخذ الأمثلة التالية :
مثال (1) :

محلول من حمض الخل تركيزه 0.1 M وثابت تأينه يساوي 1.85×10^{-5} يراد معايرته بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 M حدد المشعر المستخدم لهذه المعايرة .

الحل :

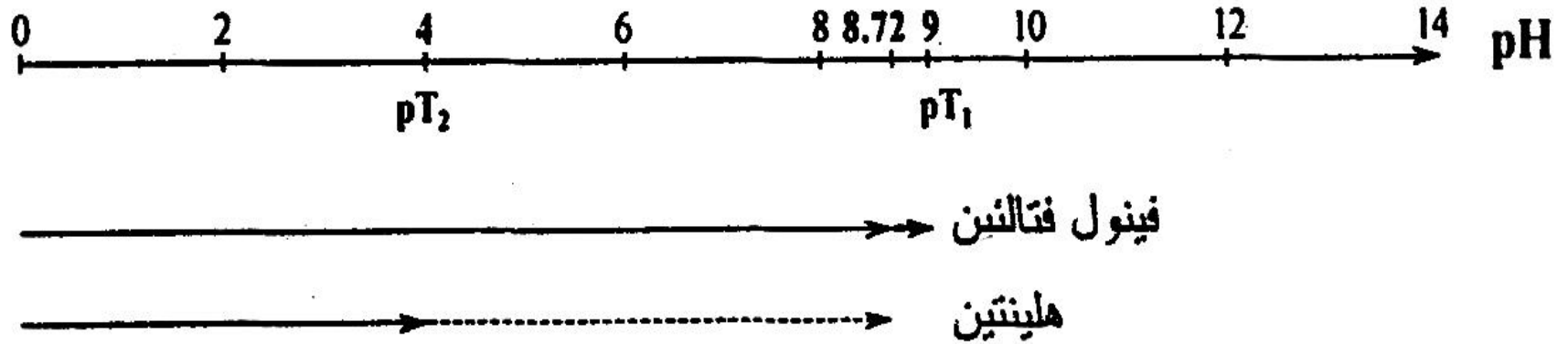
لنكتب معادلة التفاعل :



بما أن ملح خلات الصوديوم هو ملح قاعدي وبالتالي قيمة pH محلولها تقع في المجال القاعدي.

لذلك المشعر المفضل في هذه الحالة هو مشعر الفينول فتالئين لأن مجال التغير اللوني له يقع $\text{pH} = [8-10]$ ، أي قيمة $\text{pT}_1 = 9$ له وبالتالي نقطة نهاية المعايرة (نقطة انقلاب المشعر) هي أعلى بقليل من نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل والتي يكون عدد مكافئات هيدروكسيد الصوديوم مساوية لعدد مكافئات حمض الخل) لذلك يكون المحلول عندئذ فوق معاير.

أما عند استخدام مشعر برتقالي الميثيل (الهلينتين) والذي يغير مجاله عند قيمة $pH = [3.1-4.4]$ وقيمة $pT_2 = 4$ بالتالي عند معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم سوف تنتهي المعايرة (انقلاب لون المشعر) عند $pH=4$ وهي أقل بكثير من نقطة التكافؤ التي تقع عند $pH = 8.72$ وبالتالي تبقى كمية كبيرة من الحمض دون تفاعل وبذلك يكون المحلول تحت معايير لاحظ التخطيط اللاحق الذي يوضح تغيرات نقطة نهاية المعايرة لكل مشعر .



لذلك لا يمكن استخدام مشعر برتقالي الميثيل لهذه المعايرة مطلقاً .

مثال (2) :

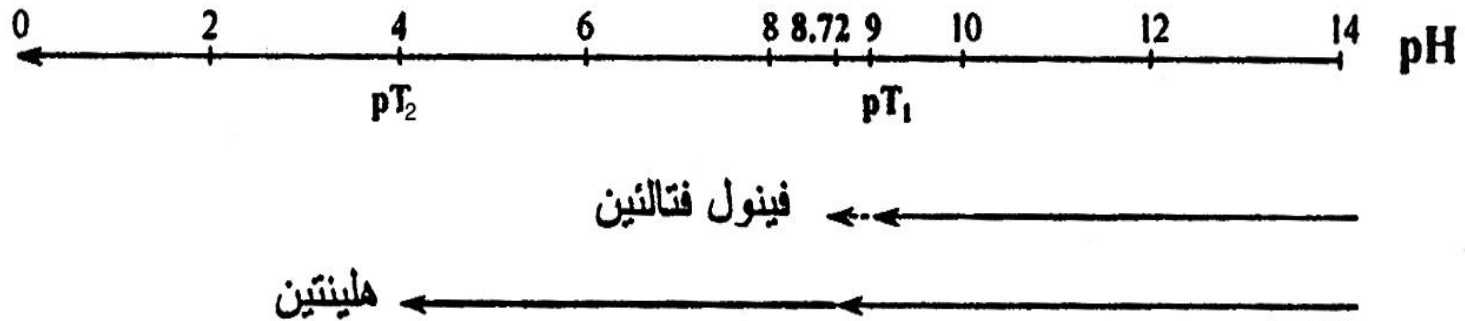
يراد معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 M بمحلول من حمض الخل تركيزه 0.1 M والمطلوب تحديد المشعر المناسب لهذه المعايرة

الحل:

إن معادلة التفاعل الحاصلة هي التفاعل الموجود نفسه في المثال السابق .
وبالتالي قيمة pH نقطة التكافؤ هي ذاتها أي عند $\text{pH} = 8.72$ لأن ناتج المعايرة لم يتغير في كلا المثالين .

ولندرس إمكانية استخدام مشعر فينول فتالئين كمشعر لهذه المعايرة .
إن قيمة مجال تغير لون هذا المشعر هي $\text{pH} = [8-10]$ وقيمة $\text{pT}_1 = 9$ وبالتالي يكون المحلول في هذه الحالة تحت معاير

أما عند استخدام برتقالي الميثيل كمشعر والذي مجال تغير لونه يقع ضمن المجال $pH=[3.1-4.4]$ و $pT_2=4$ وبالتالي عند إضافة الحمض إلى الأساس فإن قيمة pH المحلول سوف تتناقص تدريجياً وسيتم تجاوز نقطة التكافؤ دون أن يطرأ أي تغيير على لون المحلول وهكذا حتى قيمة $pH=4$ وهي تمثل قيمة pT_2 حيث يتغير لون المحلول مشيراً إلى نقطة نهاية المعايرة . وهكذا يحتوي المحلول في هذه الحالة على كمية كبيرة من حمض الخل الفائضة ويكون عندئذ المحلول فوق معاير بشكل كبير جداً ولا يصلح في هذه الحالة استخدام مشعر برتقالي الميثيل لهذه المعايرة . لاحظ المخطط التالي الذي يوضح مجال تغير لون كل مشعر .



2- انقلاب لون المشعر :

إن تمايز الألوان في العينة المجردة غالباً ما يسبب لبعض الأشخاص مشاكل عند انقلاب لون المشعر .

فمثلاً عند استخدام مشعر فينول فتالئين يفضل وضع الأساس في السحاحة والحمض في أرلينة المعايرة وبالتالي عند ظهور اللون الأحمر (الأحمر الوردي) تكون نقطة نهاية المعايرة .

أما في الحالة المعاكسة عند وضع الحمض في السحاحة والأساس في أرلينة المعايرة حيث نقطة زوال اللون هي نقطة نهاية المعايرة الصعبة التحديد بدقة . لذلك ينصح في هذه الحالة وضع قطعة بورسلان بيضاء تحت ورق المعايرة لكي يتم تحديد نقطة زوال اللون بدقة جيدة .

لتحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة عالية ، يتم تحضير محلول مقارن حيث يتم أخذ كمية من الماء المقطر تماثل حجم المحلول تقريباً ويضاف إليها كمية من المشعر تماثل الكمية المضافة للمعايرة الأصلية ، ثم تضاف قطرتان فقط من المحلول العياري فيتلون المحلول عندئذ بلون محدد يقارن به المحلول المراد تحليله ، وتحدد نقطة نهاية المعايرة للمحلول المدروس في اللحظة التي يتم الحصول فيها على لون يطابق لون المحلول المقارن .

3- كمية المشعر :

لقد رأينا سابقاً أن المشعرات الحمضية – الأساسية هي إما مركبات حمضية أو أساسية لذلك عند إضافة كمية كبيرة منها إلى وسط التفاعل تؤدي إلى زيادة الحموضة أو نقصانها في المحلول المدروس مما يؤثر ذلك في نتائج المعايرة . كما أن زيادة كمية المشعر المستخدمة تؤدي إلى زيادة شدة اللون وبالتالي إلى صعوبة تحديد لحظة تغير اللون بدقة كافية وتستخدم عادة قطرتان من المشعر لكل 20 مل تقريباً من حجم المحلول عند نقطة نهاية المعايرة .

4- درجة حرارة المحلول :

بما أن المشعرات هي حموض وأسس ضعيفة لذلك فإن تأينها يختلف باختلاف درجات الحرارة وهذا ما يؤثر في مجال المشعر وبالتالي في نتائج المعايرة لذلك ينصح بأن تكون أغلبية المعايير في درجة حرارة الغرفة إلا إذا اقتضت الحاجة غير ذلك ، وفي هذه الحالة يجب النظر في ثابت تأين المشعر عند درجات الحرارة التي يتم العمل فيها .

7-7- منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية :

تعتمد منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية على مراقبة تغيرات pH المحلول عند القيام بإضافات متتالية من حجم المادة الكاشفة. أي يتم رسم العلاقة البيانية ما بين pH المحلول وحجم المحلول الكاشف المضاف والتي تمثل رياضياً بالشكل $pH = f(V)$.

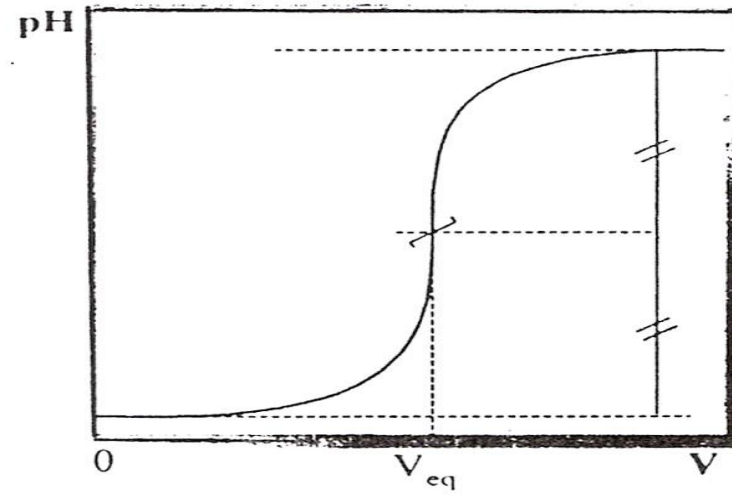
والمنحنيات الناتجة تسمى منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية أو منحنيات الـ pH- مترية . من هذا المنحنى يمكن معرفة حجم المحلول اللازم لنقطة نهاية المعايرة . وبما أن تركيز محلول المادة الكاشفة معلوم وحجمه معلوم فإنه بذلك يمكن حساب تركيز العينة المراد تحليلها .

فمثلاً خلال معايرة حمض قوي بأساس قوي معلوم التركيز فإن قيمة تركيز أيونات الهيدروجين سوف تتناقص في المحلول بشكل تدريجي في المحلول ويرافق ذلك زيادة في قيمة pH المحلول بشكل بطيء في بداية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حيث يقل تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول بشكل ملحوظ , ويرافق ذلك زيادة حادة ومفاجئة لقيمة pH المحلول . وبعد تخطي نقطة التكافؤ تزداد قيم الـ pH ببطء . كما يوضح ذلك الشكل (5). ويحدث العكس تماماً عند معايرة أساس بحمض قوي قياسي , حيث يكون منحنى المعايرة الناتج يعاكس بشكله لمنحنى المعايرة السابق , لذلك في البدايات الأولى من المعايرة يتم تناقص قيمة الـ pH , إلى أن يتم التوصل إلى نقطة التكافؤ التي يرافقها تناقص حاد ومفاجئ في قيمة الـ pH , و بعد تخطي هذه النقطة تتناقص قيم الـ pH بشكل بطيء . لاحظ الشكل (6) الذي يوضح منحنى المعايرة لهذا النموذج من المعايرة .

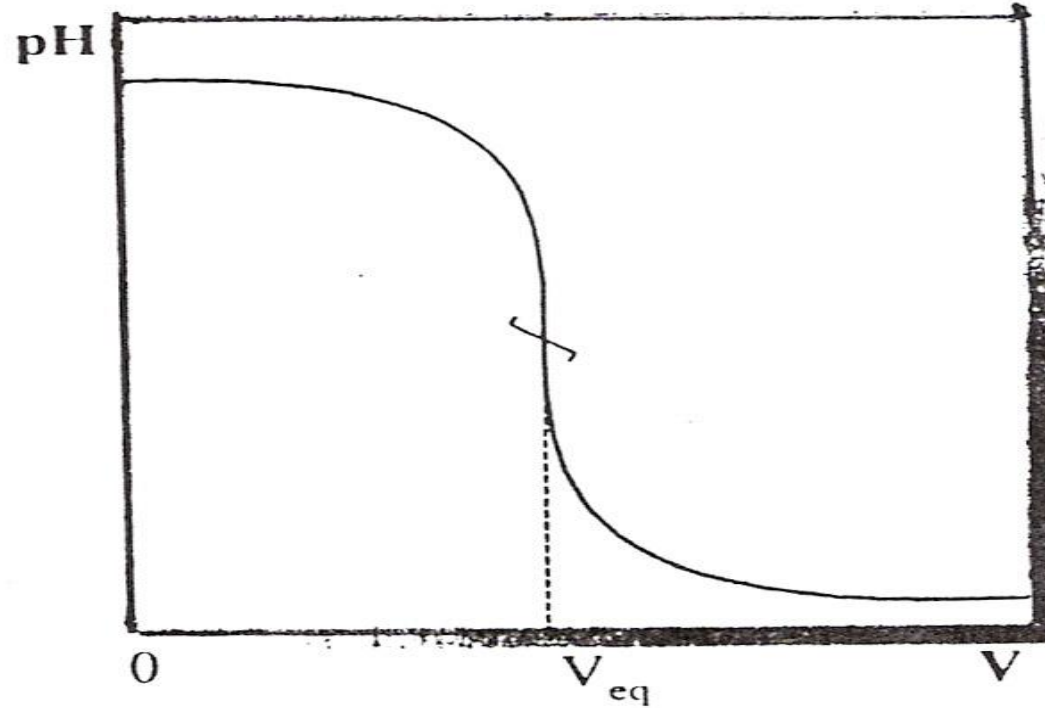
وفي حالة حمض قوي يكون: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log C_a$

أما في حالة أساس قوي يكون: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log C_b$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14$$



الشكل (5) : منحنى معايرة حمض بأساس



الشكل (6) : منحنى معايرة أساس بحمض

ولتحديد نقطة التكافؤ على منحنى المعايرة بدقة ، يتم إنشاء مماسين متوازيين لجزئي المنحنى اللذين يمثلان بداية المعايرة ونهايتها ، ثم يتم إقامة عمود عليهما بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود ، ومن نقطة منتصفه يجب رسم خط مواز للمماسين ، منطقة تقاطع هذا الخط مع منحنى المعايرة تحدد نقطة التكافؤ ، ويحدد الحجم اللازم من المحلول الكاشف لنقطة التكافؤ (V_{eq}) بإسقاط النقطة على محور الحجم (محور السينات) . كما هو موضح في الشكل (5) .

لإنشاء منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية (منحنيات الـ pH مترية) بشكل تجريبي (عملي) يستخدم جهاز قياس الـ pH الذي يحتوي على الكترود يتحسس لتركيز أيونات الهيدروجين أي لحموضة المحلول ، حيث يغمس الإلكترود في محلول المادة المجهولة ثم يضاف من السحاحة حجوم متتالية من المادة الكاشفة وتقرأ قيم الـ pH وحجم الكاشف المضاف والمنحنى الناتج يسمى منحنى الـ pH -مصري .

ولرسم منحنى المعايرة بشكل نظري نلجأ عادة إلى حساب قيم pH المحلول في كل مرحلة من مراحل المعايرة الأربع التالية :

1. قبل البدء بالمعايرة .

2. خلال المعايرة (أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ)

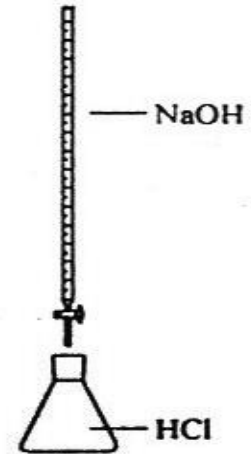
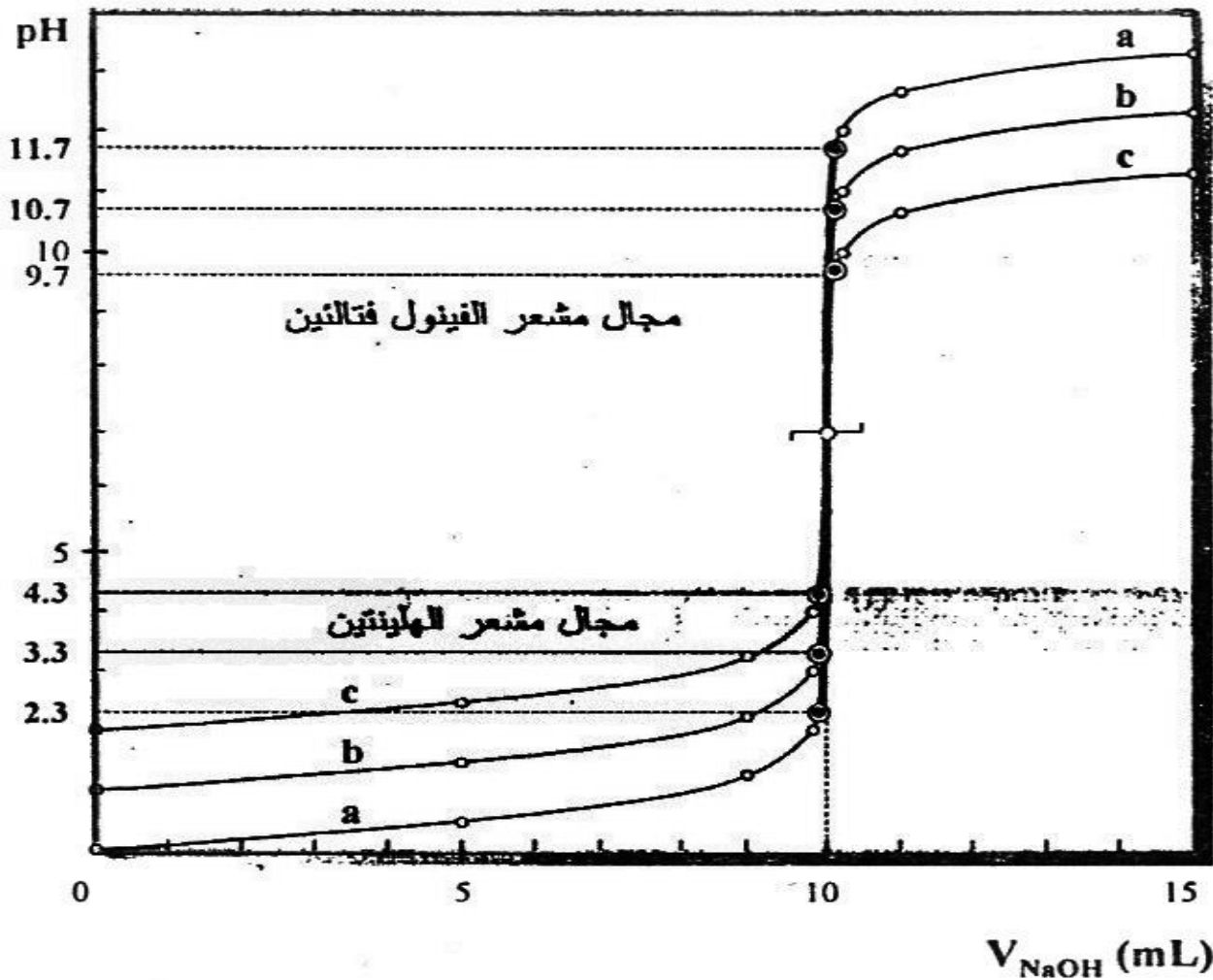
3. عند نقطة التكافؤ .

4. بعد نقطة التكافؤ .

تساهم منحنيات الـ pH - مترية في الاختيار السليم للمشعر خلال هذه المعايرة. ولمثل هذا النوع من المعايرات يتم استخدام أي مشعر يقع مجال تغيره اللوني ضمن قيم pH للقفزة المرافقة لنقطة التكافؤ على منحنى المعايرة .

تتعلق مقدار كبر قفزة الـ pH المرافقة لنقطة التكافؤ بتركيز المواد المتفاعلة وتزداد بازديادها. لهذا يفضل دائماً استخدام محاليل تراكيزها مرتفعة نسبياً بغية زيادة مجال القفزة . وبالتالي زيادة عدد المشعرات التي يمكن استعمالها في المعايرة. ويبين الشكل (7) منحنيات المعايرة الـ pH . مترية الموافقة لتركيز المواد المتفاعلة أثناء عملية المعايرة.

ويتضح من هذه النتائج أنه عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 1N فإن القفزة تبدأ عند $\text{pH} = 2.3$ وتنتهي عند $\text{pH} = 11.7$ وبالتالي فإن مجال القفزة هو $\Delta\text{pH} = 9.4$ وعندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.1N تصغر القفزة حيث تبدأ عند $\text{pH} = 3.3$ وتنتهي عند $\text{pH} = 10.7$ أي $\Delta\text{pH} = 7.4$. أما عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.001N فإن القفزة تصغر بشكل أكثر وتبدأ عند $\text{pH} = 4.3$ وتنتهي عند $\text{pH} = 9.7$ أي $\Delta\text{pH} = 5.4$ وفي الحالة الأخيرة لا يمكن استخدام مشعر برتقالي الميثيل لأن $\text{pT} = 4$ وهي تقع خارج مجال القفزة.



المنحنى a : تراكيز المواد المتفاعلة 0.1 N

المنحنى b : تراكيز المواد المتفاعلة 0.01N

المنحنى c : تراكيز المواد المتفاعلة 0.001N

الشكل (7) منحنيات معايرة 10 مل من حمض كلور الماء بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم

7-8- منحنيات الـ pH - مترية المتعددة المراحل :

تدعى الحموض المحتوية على أكثر من هيدروجين واحد قابل للاستبدال بالحموض المتعددة الوظيفة . كما تدعى بالمثل الأسس التي تحتوي على أكثر من أيون هيدروكسيل بالأسس المتعددة الوظيفة .

وتسمى المنحنيات التي يتم فيها معايرة الحموض المتعددة الوظائف أو الأسس المتعددة الوظائف بشكل متتالٍ منحنيات الـ pH - مترية المتعددة المراحل، أي تحدث تفاعلات متتالية للمادة المجهولة نفسها , وبالتالي الحصول على أكثر من قفزة أثناء المعايرة .

وبشكل عام فإن الوظيفة الأولى في الحموض المتعددة أو الأسس المتعددة الوظيفة هي التي تتفاعل أولاً لأنها هي الوظيفة الأقوى ، ومن ثم تليها الوظيفة الثانية ومن ثم الثالثة حتى تنتهي جميع الوظائف الموجودة في المركب المراد تحليله .

وخلال معايرة حمض أو أساس متعدد الوظائف (لكي نستطيع عملياً معايرة كل وظيفة على حدة) يجب أن يتحقق الشرط التالي :

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 \geq 4 \quad \text{أي أن} \quad \left(\frac{K_1}{K_2} \geq 10000 \right)$$

حيث K_2 : تمثل ثابت التآين للوظيفة الثانية .

K_1 : تمثل ثابت التآين للوظيفة الأولى .

وكلما كانت ΔpK كبيرة كانت هناك سهولة في معايرة كل وظيفة عن الأخرى

ومن ثم تزداد دقة التحليل . وبالعكس كلما كانت ΔpK أصغر كانت هناك

صعوبات في المعايرة ويزداد خطأ المعايرة , وعندما تكون قيمة ΔpK أصغر بكثير

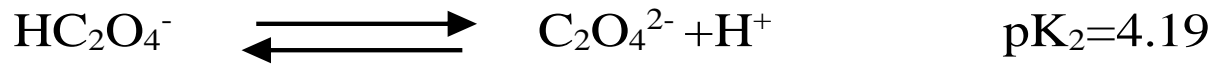
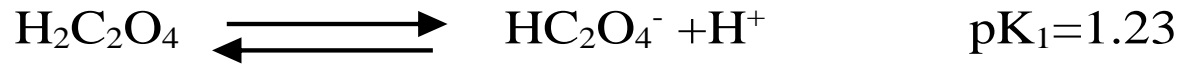
من 4 ($\Delta pK \ll 4$) يتم معايرة الوظيفتان دفعة واحدة ولا يمكن عندئذ تحديد نهاية

معايرة الوظيفة الأولى . ولندرس بعض الأمثلة على هذا النوع من المعايرات الـ pH

– مترية .

1- معايرة حمض الأكساليك بأساس قوي :

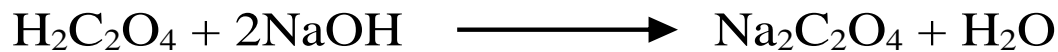
إن حمض الأكساليك (حمض الحماض) يتأين في المحاليل المائية على مرحلتين كما يلي :



وبالتالي يمكن حساب ΔpK :

$$\Delta\text{pK} = \text{pK}_2 - \text{pK}_1 = 4.19 - 1.23 = 2.96$$

وبما أن $\Delta\text{pK} \leq 4$ لذلك تتعاير الوظيفتان دفعة واحدة عند تفاعلها مع أساس وليكن هيدروكسيد الصوديوم . لذلك يحتوي المنحنى على نقطة التكافؤ وحيدة . وهي تمثل حجم المحلول الأساسي اللازم لتعديل حمض الأكساليك دفعة واحدة (أي الوظيفتين معاً) . إذ أثناء المعايرة يحصل التفاعل التالي :

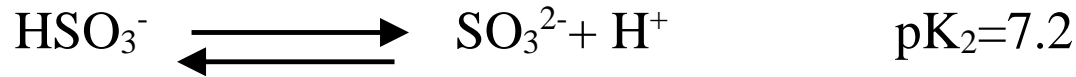
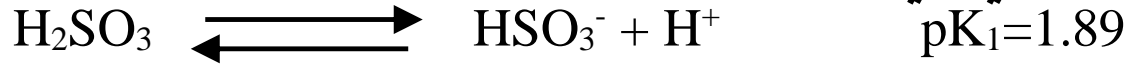


لذلك عند معايرة 100 مل من حمض الأكساليك (حمض الحماض) تركيزه

0.1N بهيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N . يكون منحنى المعايرة مشابهاً لمعايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم .

2- معايرة حمض الكبريتي بأساس قوي :

يتأين حمض الكبريتي في محاليله على مرحلتين متتاليتين وهما :



وبما أن $\Delta\text{pK}=5.31$ وهي أكبر من 4 لذلك يمكن معايرة كل وظيفة حمضية على حدة .

ولنفرض أن المعايرة تتم باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N لمعايرة 10 مل من حمض الكبريتي تركيزه 0.2N .

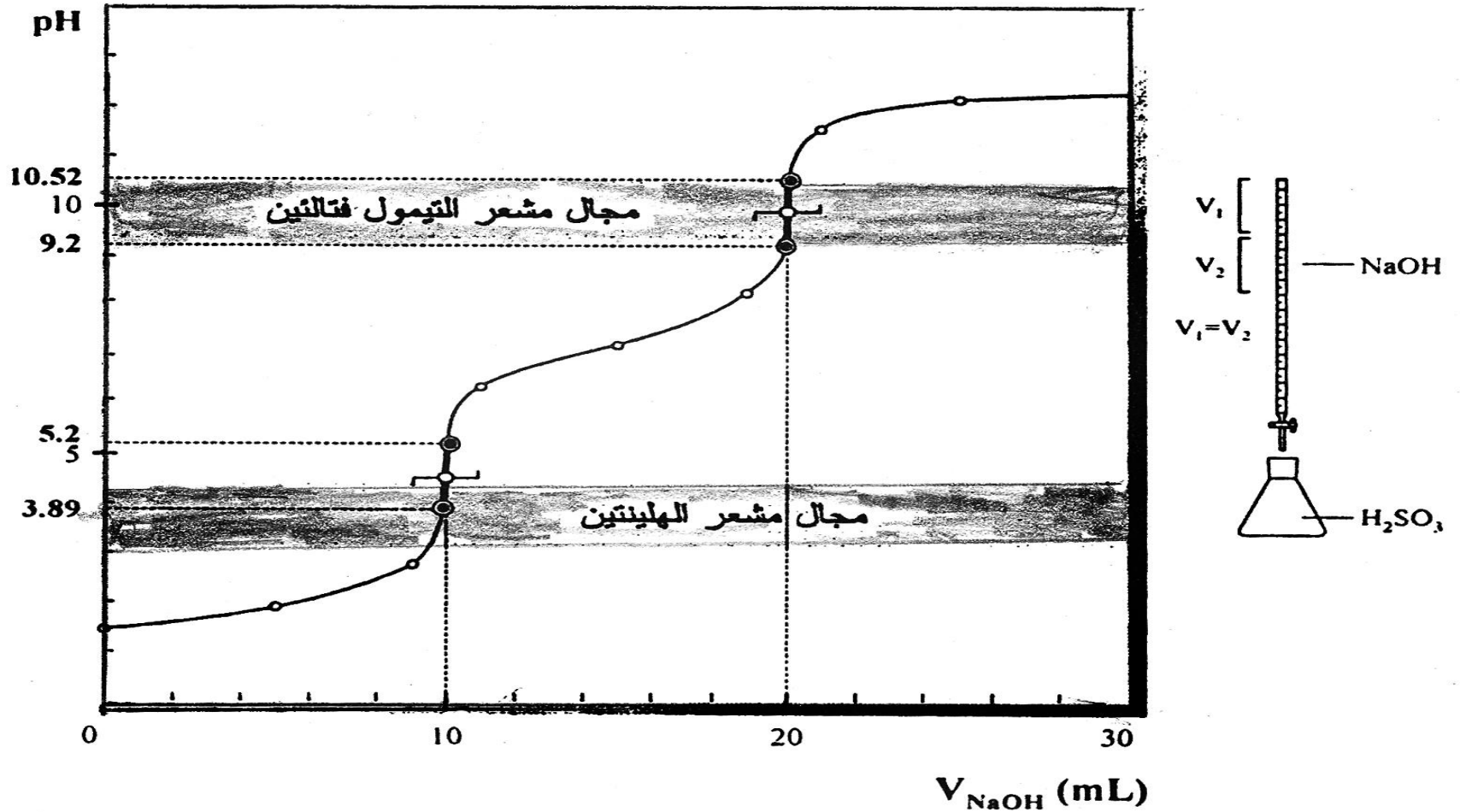
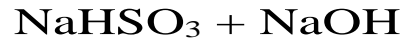
تتفاعل الوظيفة الأولى مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



وأثناء معايرة الوظيفة الثانية :

تجري في هذه الحالة المعادلة التالية :





الشكل (8) : منحنى معايرة 10 مل من حمض الكبريتي 0.2N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N .

يتضح من نقطة التكافؤ الأولى أنها تساوي $\text{pH} = 4.55$ لذلك يمكن استخدام مشعر برتقالي الميثيل لتحديد هـا . أما نقطة التكافؤ الثانية فتقع عند $\text{pH} = 9.86$ لهذا يمكن استخدام التيمول فتالين لتحديد هـا (حيث $\text{pT} = 9.9$ له) .

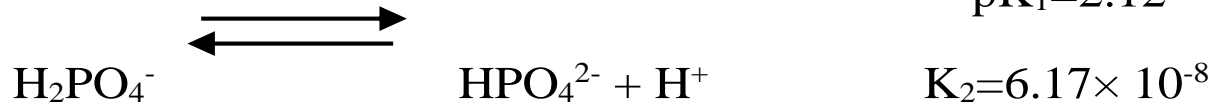
ويمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر
الهلينتين فقط , حيث يتم معايرة الوظيفة الأولى فقط ,
وليكن الحجم اللازم من الأساس لهذه المعايرة (V),
وبالتالي الحجم اللازم من الأساس لمعايرة الوظيفتين
معاً يكون هو $2V$.

3- معايرة حمض الفوسفور بأساس قوي :

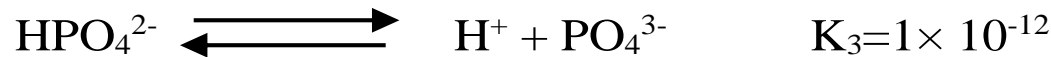
إن حمض الفوسفور هو حمض ثلاثي الوظيفة ويتأين كما يلي :



$$\text{pK}_1 = 2.12$$



$$\text{pK}_2 = 7.21$$



$$\text{pK}_3 = 12$$

لنحسب الفرق بين قيمة pK_2 وقيمة pK_1

$$\Delta \text{pK} = \text{pK}_2 - \text{pK}_1 = 7.21 - 2.12 = 5.09$$

بما أن $\Delta \text{pK} > 4$ بالتالي يمكن معايرة كل من الوظيفتين الأولى والثانية منفصلتين . أما الفرق بين قيمة pK_3 وقيمة pK_2 :

$$\Delta \text{pK} = \text{pK}_3 - \text{pK}_2 = 12 - 7.21 = 4.79$$

من الناحية النظرية يمكن معايرة الوظيفة الثانية على حدة والثالثة أيضاً لكن الوظيفة الثالثة لا يمكن معايراتها عملياً بسبب ضعفها الشديد $K_3=10^{-12}$.
عند معايرة حمض الفوسفور بهيدروكسيد الصوديوم سوف تحدث التفاعلات الكيميائية التالية :

أثناء تفاعل الوظيفة الأولى :



أثناء تفاعل الوظيفة الثانية :



أثناء تفاعل الوظيفة الثالثة :



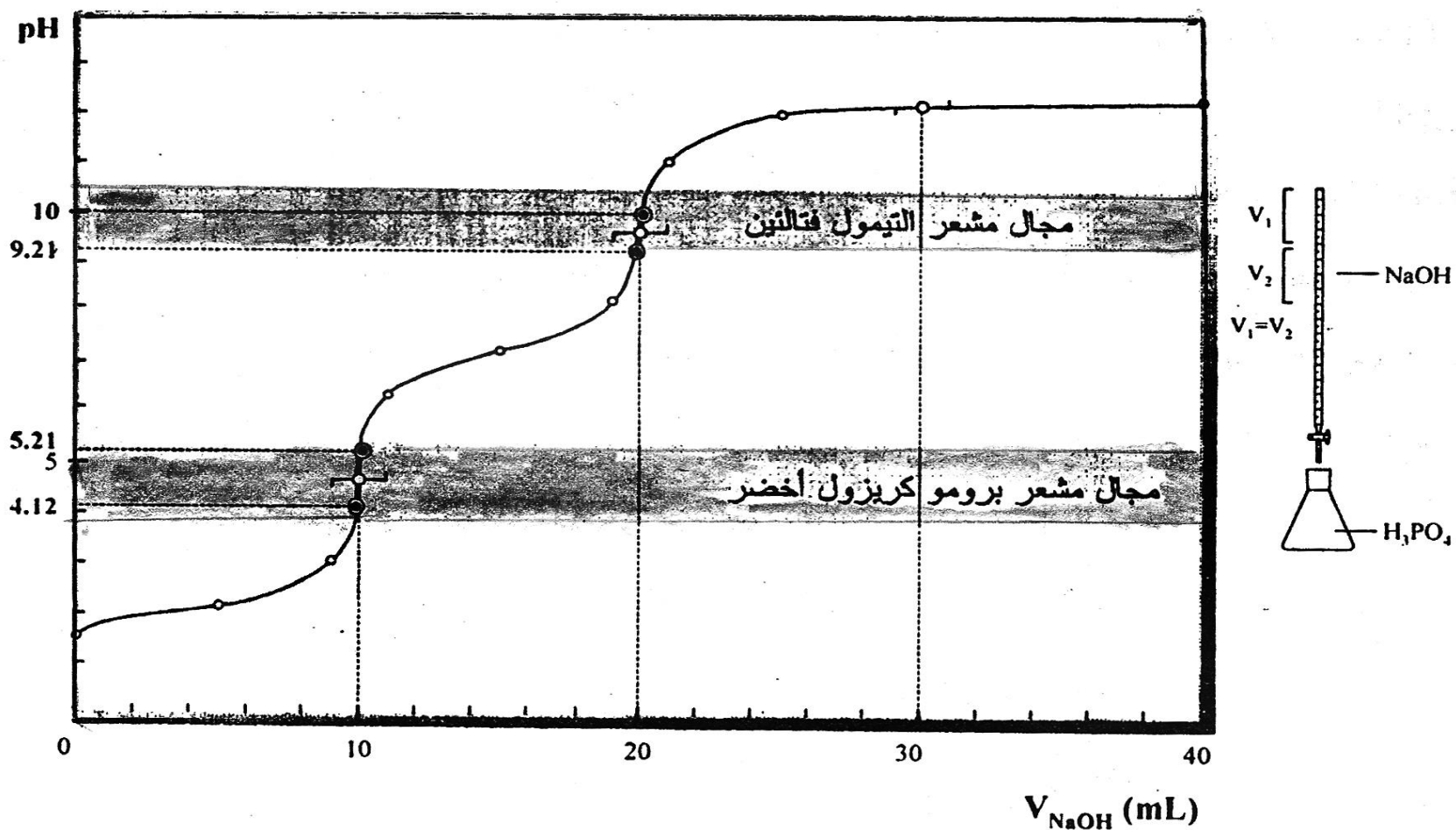
من المعادلات السابقة نجد أن كل وظيفة حمضية واحدة بحاجة إلى جزئية غرامية واحدة من هيدروكسيد الصوديوم .

وليكن V_1 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الأولى .

وليكن V_2 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الثانية .

وهنا يجب أن يكون $V_1=V_2$ لأن معايرة وظيفة حمضية واحدة تحتاج ما تحتاجه الزمرة الوظيفية الأخرى نفسها .

لذلك فإن حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة الوظائف الثلاثة من حمض الفوسفور $3V_1$.



الشكل (9) : منحنى معايرة 10 مل من حمض الفوسفور تركيزه 0.3N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0

7-9- منحنيات الـ pH - مترية لبعض المزائج :

أثناء معايرة المزائج دائماً يتم معايرة المادة الأقوى أولاً ومن ثم الأضعف.

1. معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل:

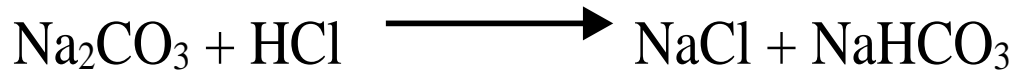
إن حمض كلور الماء هو القوي والتأين وحمض الخل هو الضعيف التأين، إذاً تتم معايرة حمض كلور الماء أولاً في المحلول وبعد انتهائه تبدأ معايرة حمض الخل.

1- معايرة مزيج من كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم :

لتحديد مكونات هذا المزيج يتم استخدام محلول قياسي من حمض كلور الماء حيث تتم المعايرة على مرحلتين :

- في المرحلة الأولى :

يتفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم (الأساس الأقوى في المزيج) من ثم مع الوظيفة الأولى من كربونات الصوديوم وفق التفاعلين التاليين:



ولیکن الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لهذه المرحلة هو V_1

وتكون قيمة الـ pH في المحلول بحدود 8.31 لذلك يفضل استخدام مشعر فينول

فتالئين (pT =9) .

- في المرحلة الثانية :

يتفاعل حمض كلور الماء مع الوظيفة الثانية من كربونات الصوديوم أي مع بيكربونات الصوديوم الناتجة عن تعديل الوظيفة الأولى لكربونات الصوديوم وفق التفاعل التالي :



ولنفرض الحجم المستهلك لهذه المعايرة هو V_2 والمشعر المناسب لهذه المعايرة هو برتقالي الميثيل ($pT=4$) حيث نقطة التكافؤ تكون بحدود $pH = 3.69$. وبالتالي الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لمعايرة وظيفتي كربونات الصوديوم (كربونات الصوديوم كلياً في المحلول) يكون مساوياً $2V_2$ أما الحجم اللازم لمعايرة هيدروكسيد الصوديوم في المحلول هو $(V_1 - V_2)$ حيث يكون $V_1 > V_2$ دائماً في هذه المعايرة .