7-1- المعايرة Titration :

هي عملية إضافة مادة A ذات تركيز معلوم إلى حجم محدد من مادة أخرى B مجهولة التركيز بهدف معرفة تركيزها ونستمر بإضافة المادة A إلى المـــادة B حتى يصبح عدد المكافئات الغرامية من المادتين متساوياً .

7-2- نقطة التكافؤ Equivalent Point :

هي النقطة التي يكون عندها عدد المكافئات الغرامية من المادة الأولى مســـاوياً عدد المكافئات الغرامية من المادة الثانية في أثناء إجراء المعايرة .

7-3- نقطة نهاية المعايرة End Point :

وهي نقطة قريبة جداً من نقطة التكافؤ ، وقد تنطبق عليها ، ويتوقف ذلك علـــى أمور عديدة منها أ – دقة إجراء المعايرة . ب– مدى الدقة في اختيار المشـــعر المناسب . جـــ – معظم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي هي تفاعلات عكوسة ولا تجري حتى النهاية في الاتجاه المطلوب .

7-4- تحديد نقطة نهاية المعايرة :

يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة بإحدى الطرائق التالية :

أ – تغير لون المشعر .

ب – تغير لون الشاردة المستخدمة في أثناء المعايرة .

جـــ – طرائق فيزيائية كيميائية كتغير العكر الناتج عن تشكل أو اختفاء الطور الصلب ، الناقلية الكهربائية للمحلول ، الكمون الكهربائي للمحلول ..الخ .

7-5- التقييس Standardization :

وهو عبارة عن معايرة تجري على محاليل تـــم تحضـــيرها بنظاميـــة تقريبيـــة (أو أي تركيز آخر) بهدف ضبط نظاميتها ضبطاً دقيقاً عن طريق معايرتهـــا بمحلول قياسي .

8- قانون المعايرة الحجمية (قانون مور) :

ينص قانون مور للمعايرة على أنه في نقطة التكافؤ يتساوى عدد المكافئات مـــن المادة الأولى مع عدد مكافئات المادة الثانية أي :

$$eq_A = eq_B$$

حيث : eq_A – عدد مكافئات المادة الأولى .

eq_B – عدد مكافئات المادة الثانية .

أو : $meq_A = meq_B$

حيث : meq – عدد الميليمكافئات .

وبما أن عدد الميليمكافئات يساوي حجم المحلول × نظاميته ، فإننا نستطيع كتابة القانون كما يلي :

$$meq_A = meq_B = (N.V)_A = (N.V)_B$$

9- تحضير المحاليل :

تتطلب العمليات المخبرية في مخابر الكيمياء التحليلية تحضير عددٍ من المحاليل اللازمة لحساب تركيز المواد ، وتختلف طبيعة المواد المستخدمة في تحضير المحاليل ، فمنها ما يكون بحالة صلبة ، ومنها ما يكون بحالة سائلة ، وبشكل عام تكون الحموض القوية والنشادر على شكل محاليل سائلة ، بينما المواد الأخرى بحالة صلبة . وتختلف نقاوة المواد المستخدمة في تحضير المحاليل اختلافاً كبيراً ، وعموماً هناك طريقتان لتحضير المحاليل القياسية ، لا تختلفان عن بعضهما من حيث الجوهر هما تحضير المحاليل ابتداءً من مواد صلبة ، وتحضير المحاليل ابتداءً من مواد سائلة .

9-1- تحضير المحاليل ابتداءً من مواد صلبة :

تحسب أولاً الوزنة اللازمة من المادة لتحضير الحجم المطلوب من المحلول القياسي ثم تزان على ميزان تحليلي بدقة تتراوح بين ± 0.0001 غ وحتى ±0.000001 غ وذلك تبعاً للهدف من التحضير (مادة قياسية أولية ، عينة صلبة يراد اختبارها ، تحضير محلول بتركيز تقريبي سيتم تقييسه لاحقاً ..الخ). بعد أن تتم عملية الوزن تنقل نقلاً كمياً الى دورق معياري ذي سعة محددة

12- أنواع المعايرات: Types of titrations

تقسم المعايرات في التحليل الحجمي إلى أربعة أنواع رئيسة :

12-1- المعايرات الحمضية الأساسية (معايرات حمض - أساس)

Acid-Base titration

حيث يتم التفاعل في هذه المعايرات بين الحمض والأساس وتتشكل جزيئات الماء ضعيفة التشرد .

12-2- معايرات الأكسدة والإرجاع Oxidation – Reduction Titration

وتعتمد هذه الطرائق على التفاعل الذي يحصل بين مادة مؤكسدة ومادة مرجعة حيث ترجع المادة المؤكسدة وتتأكسد المادة المرجعة في نهاية المعايرة كمعايرة شوارد الحديد الثنائي (مادة مرجعة) ببرمنغنات البوتاسيوم (مادة مؤكسدة) .

12-3- معايرات الترسيب Precipitation Titration

وتعتمد هذه المعايرات على تشكل راسب ضعيف الانحلال في الماء ، ويمكن تمييز نقطة نهاية المعايرة إما من تشكل راسب آخر ملون أو اختفاء عكارة . ومن الأمثلة عليها معايرة نترات الفضة بمحلول كلوريد الصوديوم .

12-4- معايرات تشكل المعقدات Complexation Titration

يعتمد هذا النوع من المعايرات على التفاعلات التي يتم بموجبها تشكل معقدات بين الشرجبات المعدنية والجزيئات العضوية ويستدل على نقطة نهاية المعايرة من تغير لون المشعر حيث يتلون المشعر بلون معين عند ارتباطه بالشرجبة وبلون آخر عند عدم ارتباطه ، وكمثال على هذه المعايرات ، معايرة الكالسيوم بالـ EDTA وبوجود مشعر الموركسيد .

13- أنماط المعايرة Direct titration

نستعرض فيما يلي أهم أنماط المعايرة المستخدمة في التحليل الحجمي :

13-1- معايرة مباشرة : وتتلخص هذه الطريقة بأن نضع المادة القياسية في السحاحة ، أما المادة المراد معايرتها فيتم وضعها في دورق المعايرة ، وتتم

الفصل الخامس

المعايرات الحمضية الأساسية (معايرات حمض – أساس)
ACID - BASE TITRATIONS

يقصد بمعايرات حمض – أساس ، تلك المعايرات التي تتم في الأوساط المائية بين شوارد الهيدرونيوم ، وشوارد الهيدروكسيل ، والتي يتشكل بنتيجتها جزيئات الماء ضعيفة التشرد حسب ما يلي :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

وتعتمد هذه الطرائق بشكل عام على إضافة المادة (الحمض أو الأساس) ذات التركيز المعلوم من السحاحة إلى حجم معين من المادة الأخرى ، مجهولة التركيز، ويستدل على تحديد نقطة نهاية المعايرة بالاستعانة بمشعرات حمض – أساس (مشعرات الـ pH). يسمح هذا النوع من المعايرات في تحديد تركيز العديد من الحموض والأسس الضعيفة منها والقوية ، وكذلك المواد التي تتفاعل مع الحموض والأسس بنسب متكافئة في الأوساط المائية ، ويمكن بوساطة هذه الطريقة تعيين تركيز الأملاح ، ومزائج الحموض (حمض قوي مع حمض ضعيف) ، ومزائج الأسس .

1- المشعرات الحمضية الأساسية(مشعرات التعديل)Neutralization Indicators

يتم تحديد نقطة التكافؤ عادة باستخدام مشعرات (كواشف) حمض – أساس ، وهي عبارة عن كهرليتات عضوية ضعيفة ، ذيات أوزان جزيئية عالية ، تبدي خواصاً حمضية أو أساسية ، يختلف لون شواردها عن لون جزيئاتها ، ويمكن أن يكون للمشعر لون معين للشكل الشاردي ، ولون آخر للمشعر غير المتشرد ومن الممكن أن يتحول المشعر من لون معين وحتى اختفائه . ويعتبر مشعر برتقالي الميتيل مثالاً على المشعرات ثنائية الألوان ومشعر الفينول فتالين مثالاً آخراً على المشعرات ذات اللون الواحد .

تسمى المشعرات التي تتخلى عن بروتوناتها بالمشعرات الحمضية ويرمز لهـا بالرمز HIn أو HInd اختصاراً لـ مشعر حمضـي Indicator – H حيـث تتشرد المشعرات الحمضية كما يلي :

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

حيث : HInd – الصيغة الجزيئية للمشعر .

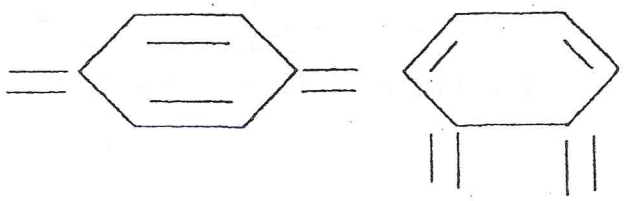
Ind^- – الصيغة الشاردية للمشعر .

أما النوع الثاني من المشعرات ، فهي التي تسعى لضم البروتونـات ، وتسـمى بالمشعرات الأساسية ويرمز لها InOH أو IndOH .

وتتشرد في المحلول كما يلي :

$$IndOH \rightleftharpoons Ind^+ + OH^-$$

وهناك العديد من الفرضيات التي تم طرحها لأجل تفسير تغير لون المشـعرات الحمضية الأساسية منها النظرية الكروموفورية (حاملات الصـبغة) ، والتـي تعزو سبب اللون وتحوله من لون إلى آخر ، إلى وجود مجموعة أو أكثر مـن المجموعات الوظيفية ذيات الروابط المضاعفة ، وترتيب هذه المجموعات فـي جزيـئ المشـعر ، ومـن المجموعـات الوظيفيـة نـذكر مـا يلـي :



$$>C=O \quad , \quad -N=O- \quad , \quad -N=N-$$

فمثلاً لا تملك جزيئات مشعر الفينول فتالين – كمشـعر وحيـد اللـون – بنيـة كينونية (عند pH < 8) وبالتـالي لا لـون لـه ، وتـؤدي إضـافة شـوارد الهيدروكسيل إلى ظهور هذه البنية (pH > 8) ، أما ارتفـاع الـ pH إلـى 12-13 ، يؤدي إلى إعادة ترتيب الذرات في المركب وغياب البنية الكينونيـة واختفاء اللون .

يختلف مجال pH تغير كل مشعر من المشعرات ، وقد يكون للمشعر أكثر من مجال من الـ pH يتغير ضمنه ، ويعتبر مجال الـ pH لتغير لون المشعر تابعاً بدرجة كبيرة إلى ثابت تشرد المشعر نفسه (راجع القسم النظري)

ويبين الجدول رقم (1) بعض المشعرات المستخدمة في المعايرات الحمضية – الأساسية مع بيان مجال تحولها وتغير اللون والمذيب المستخدم لتحضيرها .

جدول رقم (1) بعض مشعرات حمض – أساس

إسم المشعر	مجال الـ pH	تغير اللون حمض–أساس	المذيب
أزرق التيمول	2.8 -1.2	أحمر– أصفر	إيتانول– ماء (1: 4)
أصفر ثنائي الميتيل	4.0 -2.9	أحمر– أصفر	إيتانول– ماء (9: 1)
برتقالي الميتيل	4.4 -3.1	أحمر–برتقالي–أصفر	ماء
أزرق البروموفينول	4.6 -3.0	أصفر–أزرق–بنفسجي	إيتانول– ماء (1: 4)
أخضر البروموكريزول	5.4-3.8	أصفر – أزرق	إيتانول– ماء (1: 4)
أحمر الميتيل	6.3-4.2	أحمر – أصفر	إيتانول– ماء (3 :2)
أحمر الكلوروفينول	6.6-5.0	أصفر – أحمر	إيتانول– ماء (1: 4)
أرجواني البروموكريزول	6.8-5.2	أصفر – أرجواني	إيتانول– ماء (1: 4)
أزرق البروموثيمول	7.6-6.0	أصفر – أزرق	إيتانول– ماء (1: 4)
أحمر الفينول	8.0-6.4	أصفر – أحمر	إيتانول– ماء (1: 4)
الأحمر المعتدل	8.0-6.8	أصفر – أحمر	إيتانول– ماء (3 :2)
أحمر الكريزول	8.8-7.2	أصفر – أحمر	إيتانول– ماء (1: 4)
3– نافتول فتالئين	8.7-7.3	أحمر–أصفر–أخضر	إيتانول– ماء (1: 1)
أزرق التيمول	9.6-8.0	أصفر – أزرق	إيتانول– ماء (1: 1)
فينول فتالئين	9.8-8.0	عديم اللون – أحمر	إيتانول– ماء (3 :2)
تيمول فتالئين	10.5-9.3	عديم اللون – أزرق	إيتانول

7

5- التجارب المخبرية :

5-1- معايرة حمض قوي (HCl) بأساس قوي (NaOH)

المبدأ : يتفاعل حمض كلور الماء مع ماءات الصوديوم وفق التفاعل التالي :

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

وبما أن نقطة التكافؤ تقع في الوسط المعتدل (pH = 7) وبما أن قفزة* المعايرة كبيرة جداً (6 درجات PH من 4 – 10 تقريباً) فإنه بالإمكان استخدام أي مشعر يتغير لونه ضمن هذا المجال ، وبالتالي يمكن استخدام الفينول فتاليئين ، عباد الشمس ، أحمر الميتيل ، برتقالي الميتيل .

طريقة العمل :

1- اغسل الأدوات الزجاجية المسلمة إليك (سحاحة ، دورق مخروطي ، ماصة زجاجية ، كأس زجاجي ....) بالماء والصابون ثم بالماء المقطر حسب القواعد المتبعة في غسيل الأدوات الزجاجية وتأكد من صلاحية السحاحة للاستعمال .

2- انقل إلى دورق مخروطي بوساطة ماصة نظيفة (جرى غسلها بـ NaOH) ، 10 مل بالضبط من NaOH ثم أضف قطرتين من مشعر الفينول فتاليئين أو أحمر الميتيل أو برتقالي الميتيل فيلون المحلول باللون الأحمر البنفسجي في حالة الفينول فتاليئين ، وباللون الأصفر في حالة أحمر الميتيل وبرتقالي الميتيل .

3- اغسل كأساً زجاجياً بقليل من حمض كلور الماء وضع فيه حجماً مناسباً من حمض كلور الماء .

4- اغسل سحاحة نظيفة بحمض كلور الماء ، واستخدم المحلول الموجود في الكأس الزجاجي في ملئها فوق نقطة الصفر .

5- اضبط حجم المحلول في السحاحة عند الرقم صفر بإعادة الحجم الزائد من الحمض إلى الكأس المستخدم في ملء السحاحة .

---

* راجع القسم النظري لمزيد من المعلومات

6-إبدأ المعايرة مع تحريك الدورق حركة دائرية حتى اللحظة التي تـؤدي معها قطرة واحدة من الحمض إلى انقلاب لون المشعر (اختفاء اللـون في حالة الفينول فتالين ، اللون الأحمر في حالة أحمر الميتيل ، الأحمر البرتقالي عند استخدام برتقالي الميتيل) وسجل الحجم المستهلك .

7- أعد التجربة مرة أخرى بعد غسل الدورق المخروطي بالمـاء المقطـر وإضافة 10 مل من NaOH وقطرتين من المشعر .

8- يؤخذ متوسط الحجم عند الحصول على قراءتين متطابقتين أو لا يزيـد الفارق بينهما عن 0.1 مل .

الحساب :

تحسب نظامية NaOH المجهولة من قانون مور

$$N_{(NaOH)} = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

حيث : N_{NaOH} – نظامية القلوي .

N_{HCl} – نظامية الحمض .

V_{NaOH} – حجم القلوي بالمل .

V_{HCl} – حجم الحمض بالمل .

- احسب محتوى 100 مل مـن محلـول مـاءات الصـوديوم إذا علمـت أن $H = 1$, $O = 16$, $Na = 23$.

5-2- معايرة أساس ضعيف (NH_4OH) بحمض قوي (HCl) :

المبدأ : يتفاعل NH_4OH مع HCl وفق التفاعل التالي :

$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

تقع نقطة التكافؤ في الوسط الحمضي الخفيف ($pH = 5.3$) نتيجة لتفاعـل الحلمهة للملح المتشكل ، وتكون عندها قفزة المعايرة غير كبيرة (2 درجة من pH من 4.3 – 6.3) ، وتقع ضمن مجال تحول مشعر أحمر الميتيـل الذي يعد مشعراً مناسباً لهذه المعايرة .

طريقة العمل :

1- انقل إلى دورق مخروطي 10 مل من NH_4OH مجهول النظامية وأضف إليه قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل .

2- إملىء سحاحة نظيفة (بعد غسلها بمحلول HCl القياسي) بحمض كلور الماء القياسي واضبطها عند النقطة صفر .

3- عاير القلوي بالحمض حتى ينقلب لون المشعر من الأصفر إلى الأحمر الخفيف وسجل حجم الحمض المستهلك في المعايرة .

4- أعد التجربة مرة أخرى بنقل 10 مل أخرى من NaOH إلى الدورق المخروطي بعد غسله واتباع الخطوات السابقة وسجل الحجم المستهلك من الحمض .

5- خذ متوسط الحجم $\overline{X} = \frac{V_1 + V_2}{2}$ عندما لا يتعدى الفارق بالحجم المستهلك 0.1 مل .

الحساب :

يتم حساب نظامية محلول NH_4OH من قانون مور

$$N_{NH_4OH} = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{NH_4OH}}$$

1- أحسب تركيز المحلول السابق مقدراً بـ مول / ل إذا علمت أن 100 مل منه تم تمديدها إلى 1000 مل .

2- أحسب عدد الميلمولات المنحلة في 50 مل من المحلول قبل تمديده .

5-3- تقدير النسبة المئوية لحمض الخل في الخل التجاري (معايرة حمض ضعيف بأساس قوي)

يحتوي الخل التجاري على تركيز من حمض الخل يختلف من صنف إلى آخر ، ويجب ألا تقل النسبة المئوية لحمض الخل في الخل التجاري عن 6 % .

المبدأ : يتفاعل حمض الخل مع ماءات الصوديوم وفق التفاعل التالي :

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

إن نقطة التكافؤ تقع في المجال القلوي الخفيف (pH = 8.7) نتيجة لتفاعل الحلمهة الذي يقوم به الملح المتشكل CH_3COONa ، وتتراوح قفزة المعايرة بين 7.7 – 9.7 (درجتان) ، وبالتالي فإن المشعر المناسب لهذه المعايرة هو الفينول فتالين .

طريقة العمل :

1- انقل بوساطة ماصة زجاجية 10 مل من الخل التجاري الممدد بنسبة 10:1 إلى دورق مخروطي نظيف ثم أضف قطرتين من مشعر الفينول فتالئين .

2- إملأ سحاحة نظيفة بمحلول NaOH (المقيس سابقاً) واضبطها عند النقطة صفر .

3- عاير الحمض بالقلوي القياسي حتى اللحظة التي تؤدي فيها إضافة قطرة واحدة من القلوي إلى تلون المحلول باللون الزهري الخفيف وثباته لمدة 15 ثانية وسجل الحجم المستهلك .

4- كرر التجربة مرة أخرى حتى الحصول على قراءتين متطابقتين أو لا يزيد الفرق بينهما عن 0.1 مل وخذ متوسط الحجم المستهلك من القلوي.

الحساب : تحسب نظامية المحلول الممدد للخل التجاري من العلاقة :

$$N_{CH_3COOH} = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}}$$

وتحسب النسبة المئوية للحمض كما يلي :

$$\%CH_3COOH = N \times E \times \frac{100}{1000} \times n$$

حيث : N – نظامية الحمض .

5-5-معايرة محلول كربونات الصوديوم بحمض كلور الماء (بمرحلتين ، وبمرحلة واحدة)

المبدأ : تسلك كربونات الصوديوم سلوك القلوي وحيد الوظيفة الهيدروكسيلية أو الأساس ثنائي الوظيفة الهيدروكسيلية ، حيث تتم معايرة الوظيفة الأساسية الأولى باستخدام محلول قياسي من HCl ويحصل في هذه المرحلة التفاعل التالي :

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

حيث تتحول الكربونات إلى بيكربونات ، ويحصل هذا التحول عند $pH \approx 8.5$ أي ضمن مجال تحول مشعر الفينول فتالئين حيث يختفي لون المشعر في نهاية المعايرة .

أما تحول البيكربونات إلى CO_2 و H_2O فيحصل عند $pH \approx 3.85$ حسب التفاعل التالي :

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

والمشعر الملائم استخدامه في هذه المعايرة هو برتقالي الميتيل حيث ينقلب لون المشعر في نهاية المعايرة من الأصفر إلى الأحمر البرتقالي .

إن استخدام مشعر برتقالي الميتيل فقط منذ بداية المعايرة يساعد على تقدير الوظيفتين القلويتين معاً حسب التفاعل التالي :

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

واستخدام مشعر الفينول فتالئين يدل على معايرة الحمض لنصف القلوي فقط .

طريقة العمل :

1- انقل 10 مل من محلول Na_2CO_3 إلى دورق مخروطي نظيف ثم أضف إليه قطرتين من مشعر الفينول فتالئين .

2- املأ سحاحة نظيفة بعد غسلها بـ HCl القياسي واضبط مستوى السائل فيها عند الرقم صفر .

3- عاير بالحمض حتى اختفاء اللون الوردي وسجل الحجم المستهلك V_1 .

4- أضف إلى محتويات الدورق قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل فيتلون المحلول باللون الأصفر وعاير بـ HCl حتى انقلاب اللون الأحمر البرتقالي وسجل الحجم المستهلك V_2 .

5- كرر التجربة مرة أخرى حتى تحصل على قراءات حجمية متقاربة وخذ متوسط حجم الحمض المستهلك .

6- كرر التجربة السابقة مستخدماً مشعر برتقالي الميتيل فقط .ماذا تلاحظ ؟

الحساب : احسب نظامية محلول Na_2CO_3 كما يلي :

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{N_{HCl} \cdot (V_1 + V_2)_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}}$$

حيث : V_1 , V_2 – حجم HCl المستخدم في معايرة المرحلة الأولى والثانية .

$V_{Na_2CO_3}$ – حجم $N_{Na_2CO_3}$ المستخدمة في المعايرة

N_{HCl} – نظامية محلول HCl القياسي .

ملاحظة $V_2 = V_1$ ، $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$ ..

– ما هو التركيز المولي للمحلول السابق عند استخدام مشعر برتقالي الميتيل في المعايرة ، وكذلك عند استخدام مشعر الفينول فتالئين .

5-6-معايرة مزيج مكون من Na_2CO_3 NaOH

المبدأ : يقوم مبدأ هذه الطريقة على أخذ حجم محدد من محلول يحوي NaOH و Na_2CO_3 ، ومعايرته بمحلول قياسي من حمض كلور الماء ، وبوجود مشعر الفينول فتالئين ، حيث تتم معايرة كامل NaOH ونصف الكربونات ويحدث التفاعل التالي :

$$Na_2CO_3 + NaOH + 2HCl \rightarrow 2NaCl + NaHCO_3 + H_2O$$

وفي الواقع فإن هذا التفاعل هو عبارة عن مجموع تفاعلين يحصلان في آن واحد ، يتم في الأول معايرة NaOH كاملاً ، وفي الثاني تحول Na_2CO_3 إلى $NaHCO_3$ كما يلي :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3 \quad (2)$$

ويمثل الحجم V_1 ، حجم الحمض المستهلك في هذه المرحلة .

أما معايرة الوظيفة القلوية الثانية فتتم في الدورق ذاته الذي عويرت فيه المكونات في المرحلة الأولى ، ويتم في هذه المرحلة متابعة المعايرة بالمحلول القياسي HCl ويمكن الكشف عن نقطة نهاية المعايرة في هذه المرحلة باستخدام مشعر برتقالي الميتيل وتتحول البيكربونات إلى CO_2 و H_2O حسب التفاعل التالي :

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

ويمثل الحجم V_2 ، حجم الحمض المستهلك لمعايرة النصف الآخر من الكربونات في المرحلة الثانية .

طريقة العمل :

1- انقل 10 مل من المزيج القلوي بوساطة ماصة زجاجية إلى دورق مخروطي ثم أضف قطرتين من مشعر الفينول فتالين فيتلون المحلول باللون الأحمر البنفسجي .

2- املأ سحاحة نظيفة بحمض كلور الماء القياسي (بعد غسلها به) ، واضبط مستوى المحلول فيها عند نقطة الصفر .

3- عاير بالحمض القياسي حتى اختفاء اللون في الدورق عند إضافة قطرة واحدة فقط ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض V_1 .

4- أضف قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل ، فيتلون المحلول باللون الأصفر .

5- استمر بالمعايرة في الدورق ذاته حتى لحظة تحول اللون الأصفر في المحلول إلى اللون الأحمر البرتقالي ، وسجل الحجم المستهلك V_2 .

6- كرر التجربة حتى تحصل على قراءتين لا يتجاوز الفرق بينهما 0.1 مل وخذ متوسط الحجم .

الحساب :

تحسب نظامية المحلول من NaOH كما يلي :

$$N_{NaOH} = \frac{N_{HCl}(V_1 - V_2)_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

ونظامية Na_2CO_3 :

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{N_{HCl} \times (2V_2)_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}}$$

حيث : V_1 – حجم الحمض المستهلك لمعايرة NaOH كاملة و ½ Na_2CO_3.

V_2 – حجم الحمض المستهلك لمعايرة النصف الآخر من الكربونات .

$V_{Na_2CO_3}$ – حجم المحلول المعاير المحتوي على المزيج القلوي (10مل في المثال السابق)

V_{NaOH} – حجم المحلول المعاير المحتوي على المزيج القلوي (10مل في المثال السابق)

وتحسب النسبة المئوية لكل من NaOH و Na_2CO_3 في المحلول كما يلي :

$$(\text{gr}/100\text{ml})\ NaOH = N_{NaOH} \times E_{NaOH} \times \frac{100}{1000}$$

$$(\text{gr}/100\text{ml})\ Na_2CO_3 = N_{Na_2Co_3} \times E_{Na_2CO_3} \times \frac{100}{1000}$$

حيث : E_{NaOH} – 40 ،

$$53 = \frac{106}{2} = E_{Na_2CO_3}$$

% NaOH – غ / 100 مل محلول .

% Na_2CO_3 – غ / 100 مل محلول .

E – المكافىء الغرامي للحمض ويساوي $\frac{60}{1} = 60$.

100 – للتحويل من غ / ليتر إلى غ / 100 مل .

n – عدد مرات تمديد الخل التجاري وتساوي 10 في هذه الحالة .

5-4-معايرة حمض الفوسفور كحمض ثنائي الوظيفة (بمرحلتين وبمرحلة واحدة)

المبدأ : يتم معايرة الوظيفة الأولى من حمض الفوسفور باستخدام محلول قياسي من NaOH حسب التفاعل التالي :

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow H_2NaPO_4 + H_2O \quad (1)$$

ينتهي هذا التفاعل عند pH = 4.7 لذلك فإن المشعر الملائم لهذه المعايرة هو أحمر الميتيل .

أما المرحلة الثانية فتتم في الدورق ذاته الذي عويرت فيه الوظيفة الحمضية الأولى بمعايرته بـ NaOH أيضاً حيث يحصل التفاعل التالي :

$$H_2NaPO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

وينتهي تحول المرحلة الثانية (معايرة الوظيفة الحمضية الثانية) عند pH = 9.8 وبالتالي فإن المشعر المناسب لهذه المعايرة هو الفينول فتالئين .

ويؤدي استخدام مشعر الفينول فتالئين إلى معايرة الوظيفة الحمضية الأولى والثانية معاً حيث يحصل التفاعل التالي :

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

أي أن استخدام مشعر أحمر الميتيل في المعايرة يدل على معايرة نصف حمض الفوسفور ، بينما تؤدي المعايرة بوساطة الفينول فتالين إلى معايرة الحمض كاملاً .

طريقة العمل :

1- انقل 10 مل من حمض الفوسفور إلى دورق مخروطي نظيف ثم أضف إليه قطرتين من مشعر أحمر الميتيل ، فيتلون المحلول باللون الأحمر .

2- إملأ سحاحة نظيفة بعد غسلها بـ NaOH القياسي واضبطها عند النقطة صفر .

3- ابدأ بالمعايرة حتى بدء التحول إلى اللون الأصفر وسجل الحجم المستهلك V_1 .

4- أضف إلى الدورق نفسه قطرتين من مشعر الفينول فتالئين ، وعاير بالقلوي حتى الحصول على لون زهري خفيف وسجل الحجم المستهلك V_2 .

5- كرر التجربة مرة أخرى حتى تحصل على قرائتين متطابقتين أو لا يتعدى الفرق بينهما 0.1 مل وخذ المتوسط .

6- كرر التجربة السابقة مستخدماً دليل الفينول فتالين فقط ، ماذا تلاحظ ؟

الحساب : تحسب نظامية حمض الفوسفور من قانون مور كما يلي :

$$N_{H_3PO_4} = \frac{N_{NaOH}(V_1+V_2)_{NaOH}}{V_{H_3PO_4}}$$

حيث : V_1 , V_2 – حجم القلوي المستهلك لمعايرة الوظيفة الحمضية الأولى والثانية على التوالي (من السحاحة)

$V_{H_3PO_4}$ – حجم H_3PO_4 المستخدمة في المعايرة .

N_{NaOH} – نظامية القلوي .

ملاحظة : يتساوى V_1 , V_2 وبالتالي فإن حجم القلوي المستهلك لإنجاز معايرة الحمض ثنائي الوظيفة يساوي V_2+V_1 أو $2V_1$ أو $2V_2$.

– احسب تركيز حمض الفوسفور مقدراً بـ غ / ل إذا علمت أن الوزن الجزيئي له يساوي 98 .

معايرة حمض الفوسفور

* الحموض متعددة الوظائف : هي حموض تحوي على أكثر من شاردة هيدروجين حمضية في الجزيئة الواحدة

* وسندرس كمثال عن هذه المعايرات معايرة حمض الفوسفور بماءات الصوديوم .

* ان حمض الفوسفور هو حمض ثلاثي الوظيفة الحمضية بسبب احتوائه على ثلاث شوارد من الهدروجين الحمضي أي يتشرد على ثلاث مراحل في كل مرحلة يعطي بروتون وتختلف كل مرحلة عن الاخرى بثابت تشردها .

$H_3PO_4 \rightarrow H_3O^+ + H_2PO_4^-$ Ka_1 من رتبة 10^{-2}

$H_2PO_4^- \rightarrow H_3O^+ + HPO_4^{-2}$ Ka_2 من رتبة 10^{-8}

$HPO_4^{-2} \rightarrow H_3O^+ + PO_4^{-3}$ Ka_3 من رتبة 10^{-13}

*** نلاحظ في معايرة حمض الفوسفور بماءات الصوديوم وبعد النظر الى قيم ثوابت التشرد ،**

فانه من المفروض ان تحصل قفزتان في منحني المعايرة:

توافق القفزة الاولى التفاعل :

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

وتوافق القفزة الثانية التفاعل :

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

اما المرحلة الثالثة وبسبب صغر قيمة ثابت التشرد فلا تتعاير بالطريقة الحجمية وانما بالطريقة الوزنية

عن طريق ترسيبها على شكل فوسفات الكالسيوم

***في البداية يكون PH المحلول هو PH حمض الفوسفور .**

* وعند اضافة ماءات الصوديوم حتى نقطة التكافؤ الاولى يكون المحلول هو محلول موقي مؤلف من H_3PO_4 و NaH_2PO_4

والوزن المكافئ لحمض الفوسفور في هذه المرحلة هو $Eq = 98\backslash 1$

وذلك عند $PH = 4.7$ وباستعمال مشعر الهليانتين

* وعنداضافة ماءات الصوديوم حتى نقطة التكافؤ الثانية يكون المحلول هو محلول موقي مؤلف من $HPO4Na_2$ و NaH2PO4

والوزن المكافئ لحمض الفوسفور في هذه المرحلة هو $Eq = 98\backslash 2$

وذلك عند $PH = 9.8$ وباستعمال مشعر الفينول فتالئين

* اما الوظيفة الثالثة تتعاير بالطريقة الوزنية عند $PH = 12$ ، وبالتالي يعامل حمض الفوسفور معاملة حمض ثنائي الوظيفة أثناء المعايرة.

ويحسب تركيز حمض الفوسفور من العلاقة :

$$(N \cdot V)_{NaOH} = (N \cdot V)_{H3PO4}$$

$$N \cdot (V_1 + V_2) = N \cdot V$$

حيث $(V_1 + V_2)$ هو الحجم اللازم من هدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الاولى والثانية من حمض الفوسفور أي كامل حمض الفوسفور

علما ان $V_1 = V_2$ اثناء المعايرة.

القسم العملي :

١- نأخذ ١٠ ml من حمض الفوسفور ونضعها بالارلينة .
٢- نضيف بضع نقاط من مشعر الهليانتين .
٣- نعاير بواسطة السحاحة المملوءة بماءات الصوديوم (٠,١ N) حتى انقلاب اللون أصفر الى برتقالي، ونسجل الحجم V١ .
٤- نتابع المعايرة باضافة مشعر الفينول فتالين حتى انقلاب اللون الى الأحمر الوردي ، ونسجل الحجم V٢.
٥- نحسب نظامية حمض الفوسفور من العلاقة:

$$(N \cdot V)_{NaOH} = (N \cdot V)_{H_3PO_4}$$

$$N \cdot (V_1 + V_2) = N \cdot V$$

والمطلوب من الطالب في الدفتر أن يحسب نظامية كل وظيفة على حدا".

$$(N \cdot V1)_{NaOH} = (N \cdot V)_{H_3PO_4} \qquad (N \cdot V2)_{NaOH} = (N \cdot V)_{H_3PO_4}$$

معايرة حمض الكبريت

ان حمض الكبريت حمض ثنائي الوظيفة الحمضية حيث يتشرد على مرحلتين :

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$ حيث Ka_1 من رتبة 10^{+1}

$HSO_4^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + SO_4^{-2}$ حيث Ka_2 من رتبة 10^{+2}

بالنظر الى قيم ثوابت التشرد ، نجد ان الفرق بينهما صغير وليس كافيا لمعايرة كل وظيفة على حدا" .

لذلك فان حمض الكبريت يعامل معاملة حمض أحادي الوظيفة أثناء المعايرة وبالتالي منحني المعايرة يحوي قفزة واحدة .

أي يتعاير حمض الكبريت كاملا بوجود مشعر مجاله بين ١٠ – ٣ أي يمكن استخدام أي مشعر .

ويكون الوزن المكافئ لحمض الكبريت أثناء المعايرة E = ٩٨\٢

معايرة الأسس متعددة الوظائف

معايرة كربونات الصوديوم Na_2CO_3

*يعد كربونات الصوديوم أساس قوي لأنه ناتج من حمض ضعيف هو حمض الكربون (H_2CO_3) ، أي هو أساس مرافق لهذا الحمض وهو ثنائي الوظيفة يتشرد على مرحلتين :

$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$ $\quad Kb_1 = 2,13 * 10^{-4}$

$HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$ $\quad Kb_2 = 2,13 * 10^{-8}$

*بمقارنة ثابتي تشرد المرحلة الاولى والثانية نلاحظ ان : $Kb_1 >> Kb_2$

لذلك يتعاير كربونات الصوديوم على مرحلتين بسبب الفرق بثوابت التشرد،أي توجد قفزتين على منحني المعايرة .

فتتعاير الوظيفة الأولى عند PH = ٨.٣٤ وباستعمال مشعر الفينول فتالين ، ويكون Eq = ١٠٦\١

و تتعاير الوظيفة الثانية عند PH = ٣.٩١ وباستعمال مشعر الهليانتين ، ويكون Eq = ١٠٦\٢