

الوحدة الثانية: تصنيف المعايير الحجمية

أولاً : معايير التعادل Neutralization Titration

هذه المعايير تسمى أيضا معايير أحماض – قواعد وهي تلك المعايير التي يكون التفاعل الكيميائي فيها بين حمض وقاعدة، وتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. فالمواد الحمضية يمكن تقدير تركيزها بمعاييرها بمحلول قياسي من قاعدة، أما المواد القاعدية فتتم معاييرتها بمحلول قياسي من حمض. ويمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذه المعايير باستخدام دليل حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني.

1. الأدلة المستخدمة في معايير التعادل:

عند معايرة حمض مع قاعدة يلزم دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية (التكافؤ)، والأدلة المستخدمة في معايير التعادل إما أن تكون أحماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة، وفي حالتها المتفككة يصبح لها لون يختلف عن لونها في حالتها غير المفككة. ولكل دليل مدى معين من الرقم الهيدروجيني يتغير لونه خلال هذا المدى.

الجدول 1: الأدلة المستخدمة في معايير التعادل ومدى pH التي تعمل فيه والاسم الكيميائي والاسم الشائع وطريقة التحضير

الاسم الكيميائي	الاسم الشائع	طبيعية الدليل	مدى الدليل (pH)	لون الدليل وسط حمضي	لون الدليل وسط قاعدي	التحضير
Dimethylamin ozoben Zene-P-Sulfonate	Methyl Orange المثيل البرتقالي	قاعدي	4.4-3.1	أحمر	أصفر	0.1% في الماء
Dimethylaminoazobenze ne-O-Carboxylicacid	المثيل الأحمر Methyl red	قاعدي	6.3-4.2	أحمر	أصفر	0.1% في 60% كحول
Tetrabromo-m-Cresolsul fonphthalein	Bromocresol Green بروموكريزول أخضر	حمضي	5.4-3.8	أصفر	أزرق	0.1% في الماء
Phenolsulphonphthalien	الفينول الأحمر Phend Red	حمضي	8.4-6.8	أصفر	أحمر	0.05% في الماء
Di-p-Dioxydiphenylphth alide	Phenol Phthalein فينول فيثالين	حمضي	10-8.3	عديم اللون	أحمر	0.05% في 50% كحول
Thymolsuphonphthalein	Thymol Blue ثيمول الأزرق	حمضي	9.6 - 8	أصفر	أزرق	0.04% في الماء
M-Nitrobenzeneazosali Cylic acid	Alizarin Yellow. GG اليزارين الأصفر	قاعدي	12-10	عديم اللون	أصفر	0.1% في الكحول
Dibromothymolsusphon Phtha lein	Bromothymol Blue بروموثيمول الأزرق	حمضي	7.6-6.2	أصفر	أزرق	0.5% في الماء

2. منحنيات معايير التعادل

لاختيار الدليل المناسب في تفاعلات التعادل فإنه من الضروري تحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ، وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب ذو المجال الهيدروجيني الذي يقع فيه الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ. لمعرفة ذلك يلزم رسم منحنى المعايرة لتفاعل حمض مع قاعدة، ومنحنى المعايرة هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين الرقم الهيدروجيني وحجم محلول الكاشف المضاف. يتم الحصول على منحنى المعايرة عمليا بقياس الرقم الهيدروجيني للمحلول بعد إضافة حجم متتالية من محلول الكاشف أثناء المعايرة.

1.2. منحنى المعايرة لتفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية:

إن الأحماض والقواعد القوية تتأين تآين تام عند إذابتها في الماء، وخلال معايرة حامض قوي بقاعدة قوية يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول تغيرا كبيرا عند نقطة التكافؤ أما قبل نقطة التكافؤ وبعدها فإن تغيرات الرقم الهيدروجيني تكون صغيرة وتدرجية. لرسم منحنى المعايرة لابد من حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول في الحالات التالية: قبل بد التفاعل، قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ.

نفرض معايرة 50 مل من حمض HCl تركيزه 0.1N بواسطة محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1N . ويتم متابعة عملية تغير تركيز أيونات الهيدروجين أو قيمة الرقم الهيدروجيني pH خلال عملية المعايرة بعد الاضافة من محلول القاعدة.

pH	تركيز [H ⁺]	حجم القاعدة المضاف	وسط التفاعل
pH = -log[H ⁺] = -log 0.1 = 1	[H ⁺] = [HCl] = 0.1 N	0 ml	قبل بدء المعايرة محلول HCl
pH = -log 0.0666 = 1.18	بحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف [H ⁺](50+10) = (50-10)(0.1) [H ⁺] = 0.0666 N	10 ml	قبل نقطة التكافؤ المتبقي من HCl + NaCl المتكون
pH = 7	مصدر أيونات الهيدروجين في المحلول سيكون فقط ناتج من تأين الماء ∴ [H ⁺] = [OH ⁻] = 1 × 10 ⁻⁷ N	50 ml	عند نقطة التكافؤ NaCl + H ₂ O
pH = -log 10 ⁻⁹ = 9	يتم حساب تركيز أيونات OH ⁻ الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف [OH ⁻](50.01+50) = (50.01-50)(0.1) [OH ⁻] = 1 × 10 ⁻⁵ N [H ⁺] = K _w /[OH ⁻] = 10 ⁻¹⁴ /10 ⁻⁵ = 10 ⁻⁹ N	50.01 ml	بعد نقطة التكافؤ محلول NaOH

2.2. منحنى المعايرة لتفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

لا يكون مدى التعبير في الرقم الهيدروجيني كبير عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية مقارنة بالتغير في معايرة حمض قوي بقاعدة قوية.

لرسم المنحنى نفرض معايرة 25 مل حمض الخليك CH₃COOH تركيزه 0.1N بواسطة محلول NaOH تركيزه 0.1N

علما بأن ثابت تأين حمض الخليك ، pK_a = 4.73 ، K_a = 1.86 × 10⁻⁵

pH	تركيز [H ⁺]	حجم القاعدة المضاف	وسط التفاعل
pH = -log[H ⁺] = -log 1.37 × 10 ⁻³ = 2.87	[H ⁺] = √K _a · C _a C _a = 0.1 N [H ⁺] = √1.86 × 10 ⁻⁵ × 0.1 = 1.37 × 10 ⁻³	0 ml	قبل بدء المعايرة محلول CH ₃ COOH
pH = pK _a + log(sel/acid) = 4.73 + log (1/1.5) = 4.55	• يحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف [acid](25+10) = (25-10)(0.1) [acid] = 1.5/35 • تركيز أيونات الملح يكافئ كمية القاعدة المضافة [sel](25+10) = (10)(0.1) [sel] = 1/35	10 ml	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من الحمض الضعيف المتبقي + CH ₃ COOH ملحه المتكون CH ₃ COONa
pH = 1/2 (pK _e + pK _a + logC _s) = 8.72	• يحسب تركيز الملح C _s من تركيز القاعدة المضافة C _s (25+25) = (25)(0.1) C _s = 0.05N	25 ml	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شفه الحمضي ضعيف CH ₃ COONa
pH = pK _e - pOH = 14 - 4 = 10	• يتم حساب تركيز أيونات OH ⁻ الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف [OH ⁻](25.05 + 25) = (25.05 - 25)(0.1) [OH ⁻] = 1 × 10 ⁻⁴ N pOH = -log 1 × 10 ⁻⁴ = 4	25.05 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول NaOH

3.2. منحنى المعايرة لتفاعل قاعدة ضعيفة مع حمض قوي:

لا يكون مدى التغير في الرقم الهيدروجيني كبير عند نقطة التكافؤ في حالة معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي مقارنة بالتغير في معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية.

لرسم المنحنى نفرض معايرة 25 مل من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH تركيزه 0.1N بواسطة محلول HCl تركيزه 0.1N

$$\text{pK}_b = 4.76, \text{K}_b = 1.75 \times 10^{-5}$$

pH	تركيز $[\text{H}^+]$	حجم الحمض المضاف	وسط التفاعل
$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH}$ $= 14 - 2.88 = 11.12$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{K}_b \cdot C_b}$ $C_b = 0.1 \text{ N}$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.32 \times 10^{-3}$ $\text{pOH} = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$	0 ml	قبل بدء المعايرة محلول NH_3OH
$\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pK}_b - \log(\text{sel}/\text{base})$ $= 14 - 4.76 - \log(1/1.5)$ $= 9.42$	<ul style="list-style-type: none"> ي حسب تركيز القاعدة المتبقي باستخدام قانون التخفيف $[\text{base}](25+10) = (25-10)(0.1)$ $[\text{base}] = 1.5/35$ تركيز أيونات الملح يكافئ كمية الحمض المضافة $[\text{sel}](25+10) = (10)(0.1)$ $[\text{sel}] = 1/35$ 	10 ml	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من القاعدة الضعيفة + NH_4OH ملحها المتكون NH_4Cl
$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_e - \text{pK}_b - \log C_s)$ $= 5.27$	<ul style="list-style-type: none"> ي حسب تركيز الملح C_s من تركيز الحمض المضاف $C_s(25+25) = (25)(0.1)$ $C_s = 0.05 \text{ N}$ 	25 ml	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شقته القاعدي ضعيف NH_4Cl
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ $= -\log 2 \times 10^{-3}$ $= 2.70$	<ul style="list-style-type: none"> يتم حساب تركيز أيونات H^+ الفائض في المحلول باستخدام قانون التخفيف $[\text{H}^+](26+25) = (26-25)(0.1)$ $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-3} \text{ N}$ $\text{pOH} = -\log 1 \times 10^{-4} = 4$ 	26 ml	بعد نقطة التكافؤ محلول HCl

4.2. منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هذا النوع من المعايرات قليل الاستخدام لأن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بطيئاً وصغيراً للغاية بحيث لا يمكن معه استخدام أي من الأدلة البسيطة لتحديد نقطة التكافؤ إنما يستخدم دليل مختلط.

لرسم منحنى هذا النوع من المعايرات نفرض معايرة 50 مل حمض الخليك CH_3COOH تركيزه 0.1N بواسطة محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH تركيزه 0.1N

$$\text{K}_a = 1.86 \times 10^{-5}, \text{pK}_a = 4.73$$

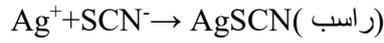
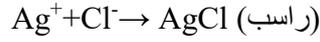
$$\text{K}_b = 1.75 \times 10^{-5}, \text{pK}_b = 4.76$$

pH	تركيز [H ⁺]	حجم القاعدة المضاف	وسط التفاعل
$pH = -\log[H^+]$ $= -\log 1.37 \times 10^{-3}$ $= 2.87$	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ $C_a = 0.1 \text{ N}$ $[H^+] = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.37 \times 10^{-3}$	0 ml	قبل بدء المعايرة محلول CH ₃ COOH
$pH = pK_a + \log(\text{sel}/\text{acid})$ $= 4.73 + \log(1/4)$ $= 4.13$	<ul style="list-style-type: none"> يحسب تركيز الحمض المتبقي باستخدام قانون التخفيف تركيز أيونات الملح يكافئ كمية القاعدة المضافة $[\text{acid}](50+10) = (50-10)(0.1)$ $[\text{acid}] = 4/60$ $[\text{sel}](50+10) = (10)(0.1)$ $[\text{sel}] = 1/60$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ محلول منظم من الحمض الضعيف المتبقي + CH ₃ COOH ملحه المتكون NH ₄ OOCCH ₃
$pH = 1/2(pK_e + pK_a - pK_b)$ $= 7$	تعتمد قيمة PH على ثابت تأين كل من الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة	50 ml	عند نقطة التكافؤ تأين ملح شقيه ضعيفين NH ₄ OOCCH ₃
$pH = pK_e - pK_b - \log(\text{sel}/\text{base})$ $= 14 - 4.76 - \log(5/1)$ $= 8.54$	<ul style="list-style-type: none"> يحسب تركيز القاعدة المتبقي باستخدام قانون التخفيف تركيز أيونات الملح يكافئ كمية الحمض المضافة $[\text{base}](60+50) = (60-50)(0.1)$ $[\text{base}] = 1/110$ $[\text{sel}](60+50) = (50)(0.1)$ $[\text{sel}] = 5/110$	60 mL	بعد نقطة التكافؤ محلول منظم من القاعدة الضعيفة + NH ₄ OH المتكون NH ₄ Cl

ثانياً: معايير الترسيب

1- تعريف معايير الترسيب

هي تلك المعايير التي تتم فيها معايرة مادة بواسطة محلول قياسي مرسب وتشمل معايير الترسيب تفاعلات الترسيب التي تعتمد على اتحاد الايونات لتكوين راسب أثناء التفاعل



وتعتمد معايير الترسيب أساساً على تكوين راسب أو أملاح شحيحة الذوبان في تقدير أيونات مثل أيون الكلوريد و أيون البروميد و أيون اليوديد و أيون الثايوسينات، وذلك باستخدام محلول قياسي من الفضة، كما توجد أيضاً معايير ترسيب لا تستخدم فيها الفضة كمحلول قياسي، وهي طرق محدودة التطبيق نسبياً، تحدث عملية الترسيب لمادة ما إذا بلغ حاصل تكوين الأيون قيمة اكبر من حاصل الأذابة (Ks) لهذه المادة .

2- تفاعلات الترسيب:

تتوقف هذه التفاعلات على اتحاد الايونات السالبة و الموجبة لتكوين راسب محدد التركيب الكيميائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعل وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.

وفى هذه التفاعلات يشترط أن يكون الوصول إلى حالة الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول بسرعة لان البطء في الوصول إلى حالة الاتزان يؤدي إلى زيادة حجم المعايير (المحلول القياسي) وهذا بدوره يؤدي إلى شرط مهم جداً وأساسي في تفاعل الترسيب وهو يجب أن يكون حاصل الاذابة للراسب اقل من 10^{-10} يعني حاصل الاذابة للراسب صغير جداً مما يؤدي إلى بطئ ذوبان الراسب (نتاج التفاعل) .

كما يجب تحديد نقطة نهاية التفاعل بسهولة ودقة ويجب أن تكون واضحة لان نقطة التكافؤ هي العامل الحاسم والأساسي في معايير الترسيب

3- الطرق المستخدمة في معايير الترسيب:

يمكن تقسيم طرق معايير الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب

1. القياسي الفضي (المعايير الفضية)

2. القياسي الزئبقي (المعايير الزئبقية) .

3. القياسي السيانيدي (المعايير السيانيدية)

وهناك معايير أخرى مثل معايرة الكبريتات مع كلوريد الباريوم

و تتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي ككاشف ومرسب وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

1. أن يكون الترسيب سريعاً.

2. أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.

3. ألا تتأثر النتائج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.

4. أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

ملاحظة: في هذا الدرس سوف نتطرق فقط للنوع الأول من القياسات (القياسي الفضي (المعايير الفضية))

4- القياسي الفضي:

وهي المعايير التي يستخدم فيها محلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ كعامل ترسيب، وتستخدم هذه الطرق لمعايرة الهاليدات (كلور، بروم، يود)، واشباه الهاليدات (السيانيد، والكبريتيد، والثايوسيانات) ويمكن أيضاً تعيين الفضة في محاليلها باستعمال محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم. وتنقسم معايرت الفضة الى قسمين:

• معايرت مباشرة.

• معايرت غير مباشرة.

ويتم في النوع الأول معايرة محلول الهاليد مباشراً مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول إلى نقطة النهاية.

أما النوع الثاني فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة القياسي تم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الأمونيوم)

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة (طرق القياس الفضي) وتستخدم لتحديد نقطة النهاية وهذه الطرق هي:

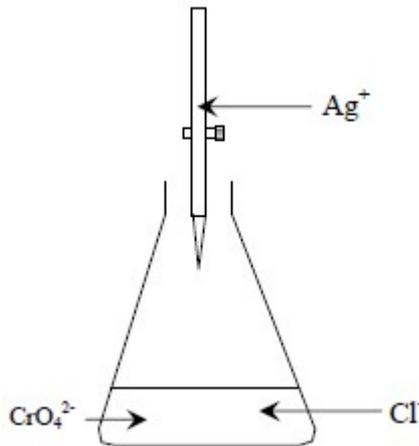
(1) طريقة موهر Mohr's method

(2) طريقة فولهارد Volhard's method

(3) طريقة فاجان Fajan's method

1.4. طريقة موهر Mohr's method

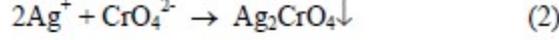
- طريقة موهر هي إحدى الطرق المستخدمة لتحديد نقطة النهاية في معايرت الترسيب (طرق القياس الفضي).
 - يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} والذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ ويكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة.
 - تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد والبروميد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة.
- الشكل التالي يوضح طريقة موهر:



- قبل نقطة التكافؤ فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلاً (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. ويترسب كلوريد الفضة أولاً بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.



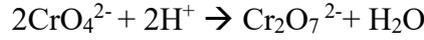
- عند نقطة التكافؤ أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) والتي تدل على نقطة النهاية علماً بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة والمعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



ملاحظات هامة عن طريقة موهر

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني pH = 7-8 ولك للأسباب الآتية:

- (أ) إذا كان المحلول حمضياً يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل



وواضح أن التفاعل يتجه نحو اليمين كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين و هذا بالطبع يسبب خطأ في حساب الحجم حيث أن ثاني كرومات الفضة أكثر ذوباناً من كرومات الفضة.

- (ب) إذا كان المحلول قاعدياً أما في الوسط القاعدي فسوف تترسب الفضة على شكل أكسيد الفضة طبقاً للمعادلة:

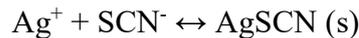


ولهذا ينبغي أن يكون الرقم الهيدروجيني في المجال من 7-10 أما إذا كان الوسط حامضياً فيمكن التغلب على ذلك بإضافة كمية قليلة من بيكربونات الصوديوم أو ملح البوراكس حتى يجعل تركيز أيون الهيدروجين في الحدود المناسبة.

معظم تجارب التحليل الحجمي في تفاعلات الترسيب تجرى باستخدام نترات الفضة النقية درجة نقاوتها 99.9% ويمكن تحضير محاليل قياسية أولية منها بالوزن مباشرة , أما إذا استخدمت نترات الفضة العادية فيمكن معايرتها بواسطة محلول كلوريد الصوديوم النقي. يجب حفظ محاليل الفضة النقية في زجاجات بنية أو زرقاء اللون أو في زجاجة غطى سطحها بطبقة سوداء حتى لا تتحلل الفضة.

2.4. طريقة فولهارد

يستخدم في هذه الطريقة أيون الحديد الثلاثي كدليل كما يستخدم محلول قياسي من الثيوسيانات لمعايرة أيون الفضة حيث يتفاعل معه ليكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة حسب التفاعل:



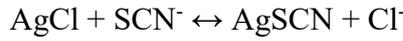
وبعد نقطة التكافؤ مباشرة تتفاعل الزيادة من الثيوسيانات مع أيونات الحديد الثلاثي لتكون مترابك أحمر اللون حسب التفاعل :



ويجب أن تجرى المعايرة في وسط حمضي حتى تمنع تميته أيونات الحديد الثلاثي. وسيكون الخطأ في هذه المعايرة بسيطاً جداً لأن تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع الثيوسيانات تفاعل حساس جداً .

ويمكن أن تظهر نقطة التكافؤ مبكرة وذلك لأن ثيوسيانات الفضة لها ميل لإدمصاص أيونات الفضة الموجودة حولها. ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بالرج الشديد أثناء المعايرة حتى الحصول على لون ثابت لا يتغير باستمرار الرج. ولعل أهم تطبيق لطريقة فولهارد هو التقدير غير المباشر للهاليدات حيث تضاف في هذه الطريقة كمية زائدة ومعلومة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعابير الزيادة من الفضة بمحلول الثيوسيانات القياسي.

وحيث أن كلوريد الفضة أكثر ذوباناً من ثيوسيانات الفضة فإن الثيوسيانات قابلة للتفاعل مع كلوريد الفضة وفقاً للمعادلة التالية:



وتكون النتيجة عند معايرة الهاليدات بوجود الكلوريد أنه كلما وصلنا إلى نقطة التكافؤ يبهت اللون بعد لحظات نظراً لتفاعل الزيادة من الثيوسيانات مع كلوريد الفضة المترسب وهذا بالطبع سوف يؤثر على حساب تركيز الكلوريد في المحلول ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإحدى الطرق التالية :

- 1- فصل الراسب المتكون قبل معايرة الفضة الزائدة
- 2- تسخين المحلول الذي يحتوي على الراسب بغرض تجميع الراسب الذي يصبح أقل قابلية للتفاعل مع الثيوسيانات .
- 3- إضافة قليل من النيتروبنزين الذي يغطي الراسب بطبقة خفيفة عازلة تمنع تفاعله مع الثيوسيانات.

3.4. فاجان طريقة Fajan's method

تعتمد هذه الطريقة على استخدام أدلة الإدمصاص وهذه الأدلة تظهر لونا معيماً على سطح حبيبات الراسب، وتحت ظروف معينة فإن الإدمصاص يحدث أثناء المعايرة عند نقطة التكافؤ، وعلى ذلك فإن ظهور أو إختفاء اللون على سطح الراسب يشير إلى نقطة التكافؤ. ولتفسير ما يحدث أثناء المعايرة وكيفية ظهور الراسب ملوناً فإن هناك حقيقتين يجب أن تؤخذ بعين الإعتبار بالنسبة لتأثير الإدمصاص على الرواسب ذات الطبيعة الغروية أو شبه الغروية.

- **الحقيقة الأولى:** أن حبيبات الراسب الدقيقة تميل إلى إدمصاص الأيونات الموجودة في الوسط المحيط بها وبذلك تصبح حاملة لشحنه كهربائية سالبة أو موجبة
- **الحقيقة الثانية:** أن رواسب الأملاح تميل إلى إدمصاص أحد أيونات الراسب إذا وجدت في المحلول .
فمثلاً كلوريد الفضة له ميل لإدمصاص أيونات الفضة أو أيونات الكلوريد أكبر من ميله لإدمصاص أيونات أخرى مثل الصوديوم أو النترات أو أيونات أخرى موجودة في المحلول. لنأخذ على سبيل المثال معايرة كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة. إن دليل الإدمصاص المستخدم هو الفلوريسين وهو صبغة عضوية حامضية تتأين جزيئاته في المحاليل المائية إلى أيونات الهيدروجين وأيونات الفلوريسين ذات الشحنة السالبة والتي تظهر بلون أخضر مصفر في الوسط المائي. ويكون أيون الفلوريسين مع الفضة ملح شحيح الذوبان وردي اللون وفي حالة إستعماله كدليل فمن الضروري ألا يزيد حاصل ضرب تركيزه في تركيز أيونات الفضة على ثابت حاصل الإذابة لفلوريسينات الفضة حتى لا يترسب (ملح الفلوريسين مع الفضة) قبل نقطة التكافؤ. وفي بداية المعايرة نجد أن أيون الفلوريسين غير قابل للإدمصاص على سطح كلوريد الفضة بل على العكس فإنه يبتعد عن حبيبات الراسب نظراً لأنها تحمل شحنة سالبة ناتجة عن إدمصاص أيون الكلوريد على سطحها . أما بعد نقطة التكافؤ مباشرة فإن حبيبات الراسب تدمص على سطحها أيونات الفضة الفائضة وتصبح موجبة الشحنة وبذلك تجذب أيونات الفلوريسين السالبة إليها ويتلون كلوريد الفضة بلون فلوريسينات الفضة الوردي والذي يشير إلى نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة الأخرى على أدلة الإدمصاص دليل الأيوسين وثنائي كلوريد الفلوريسين.

• مقارنة مختصرة بين طرق القياس الفضي

طريقة فاجان	طريقة فولهارد	طريقة موهر	
Cl- , Br- , I- , SCN-	Cl- , Br- , I- , SCN-	Cl- , Br-	المواد التي تقدر
الفلوريسين	أيونات الحديدك الثلاثي	الكرومات	الدليل المستخدم
يتحول من أخضر إلى وردي	أحمر بني	حمر طوبي من كرومات البوتاسيوم	اللون عند نقطة التكافؤ
حمضي	حمضي	متعادل	الوسط
نترات الفضة	نترات الفضة	نترات الفضة	المحلول القياسي
مباشرة	مباشرة وغير مباشرة	مباشرة	نوع المعايرة

5- منحنيات معايرات الترسيب

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرات الترسيب كما رسمت سابقاً منحنيات معايرات التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة (px) مع حجم الكاشف المرسب (المحلول القياسي المعيار أو حجم المحلول القياسي المضاف) و (px) هي دالة الايون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها ، بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليد أو الهالوجين

$$px = -\log[x]$$

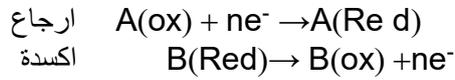
ثالثاً معايير الأكسدة والاختزال

1. تعريف تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هي التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد المواد المتفاعلة (أي التفاعلات التي يتم فيها انتقال للإلكترونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة) وتسمى عملية اكتساب الإلكترونات ارجاع (أختزال) وعملية فقدان الإلكترونات فتسمى (تأكسد)، و تفاعل الأكسدة والاختزال عمليتان مترافقتان متلازمتان، إذ لا يحدث اختزال بدون تأكسد ولا يحدث تأكسد بدون اختزال.

كذلك يجب أن يكون عدد الإلكترونات المفقودة مساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة وتسمى المادة التي يحدث فيها نقص في حالة التأكسد (أي المادة التي تكتسب الإلكترونات) عاملاً مؤكسداً، أما المادة التي يحدث فيها زيادة في حالة التأكسد (أي المادة التي تفقد الإلكترونات) عاملاً مختزلاً.

والمعادلات الآتية توضح تفاعلات الأكسدة والاختزال بصورة عامة:



و تفاعل الأكسدة والاختزال المناسبة للتطبيقات العملية في التحليل الكمي الحجمي (المعايير) يجب إن تتوافر فيها بعض الشروط منها

• عدم حدوث تفاعلات جانبية في هذا التفاعل

• أن يكون التفاعل سريعاً وغير عكسي ويكتمل عند نقطة التكافؤ النهائية

• استخدام دليل مناسب أو، أي طريقة أخرى لتحديد نقطة التكافؤ بسهولة

2. تعيين أو (تمييز) نقطة النهاية في معايير الأكسدة والاختزال:

يتم تمييز نقطة النهاية في معايير الأكسدة والاختزال عن طريق قياس جهد المحلول باستخدام قطب مناسب ومن ثم رسم هذا الجهد مع حجم المحلول المعايير (المحلول المضاف) ولكن، كما هو الحال في المعايير الأخرى من الأفضل والأنسب استخدام الدلائل البصرية، وهي ما تعرف بأدلة معايير الأكسدة والاختزال والتي يمكن تقسيمها إلى الآتي:

1.2. الدلائل الذاتية:

وهي عبارة عن مواد أكسدة أو اختزال يتغير لونها عند نقطة التكافؤ وهذه المواد تعد نفسها دليلاً كما في حالة برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) حيث يزول لونها عند المعايرة وقبل نقطة التكافؤ، نتيجة اختزالها إلى المنجنيز الثنائي (Mn^{2+})، ولكن بإضافة قطرة زائدة بعد نقطة التكافؤ يتلون المحلول بلون قرمزي واضح (وردي خفيف) وهو لون البرمنجنات.

2.2. الدلائل الخاصة:

وهي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل مع إحدى مواد المعايرة بصورة خاصة ومن أمثلتها دليل النشأ الذي يكون معقداً أزرق مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود اللون بعودة اليود، كما يسلك أيون الثايوسيانات (SCN^-) كدليل خاص في معايرة الحديد الثلاثي حيث يكون (SCN^-) مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي ويختفي اللون باختفاء الحديد الثلاثي نتيجة لاختزاله إلى الحديد الثنائي.

3. منحنيات معايرة التأكسد والاختزال:

يتم رسم منحنيات الأكسدة والاختزال بالاستعانة بمعادلة نرنست ويعبر منحنى المعايرة عن التغير في تركيز المادة المراد تعيينها ، وذلك بدلالة المادة القياسية ، وتوضح معادلة نرنست العلاقة بين الجهد والتركيز بذلك يمكن تمثيل منحنى معايرة الأكسدة والاختزال برسم العلاقة بين ملترات المادة القياسية (يمكن أن يكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة ، ويتم حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست التي توضحها العلاقة التالية.

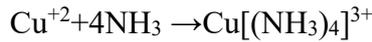
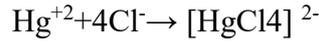
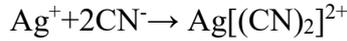
$$E = E^{\circ}_{(OX.Red)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

حيث تحسب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة ويستخدم نصف الخلية القياسي (H^+/H_2) لتقوم بدور نصف خلية مقارنة، أما في المعمل فيستخدم قطب الكالوميل المشبع كقطب مقارنة وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية.

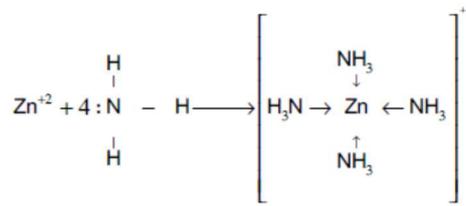
خامسا معايير تكوين المعقدات

1. فكرة عامة عن تكوين الايونات المعقدة :

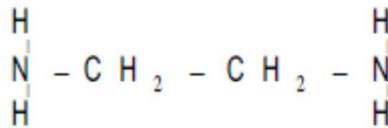
تميل بعض أيونات الفلزات وخاصة الانتقالية منها الى الارتباط بواحد أو أكثر من الايونات أو الجزيئات الاخرى مكونة ما يعرف بالأيون المعقد مثلا



وتقاس قابلية الأيون الفلزي لتكوين الأيون المعقد بثابت الأيون أو ثابت التكوين أو ثابت الاستقرار وعادة ما تكون الروابط داخل الأيون المعقد روابط تناسقية.



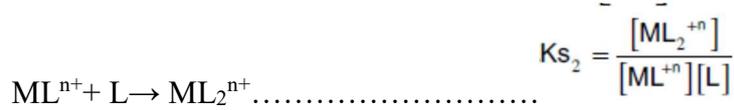
وبهذا الشكل تكون الأيون المعقد يعتمد على وجود ذرة أو أكثر تحتوى على زوج الكترولونات يمكن أن تقدمه الى أيون الفلز لتكوين الرابطة التناسقية ويطلق عليها (الذرة المانحة) مثل ذرة النيتروجين في المثال السابق وقد يحتوى الجزيئي أو الأيون القابل الارتباط بأيون الفلز أو ذرتين مانحتين أو أكثر من ذلك، مثل الايثيلين ثنائي الأمين ومثل هذه الجزيئات أو الايونات التي يرتبط فيها الجزيئي بالكاتيون الفلزي من رابطة تناسقية ينشأ عنها تكوين أيونات معقدة على درجة عالية من الثبات ويطلق على الأيون الفلزي الداخل في تكوين المعقد في التفاعل بالأيون المركزي وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي (المتصلات) أو (المرتبطات)، وتسمى أيضا مجموعات التناسق وهذه المتصلات أو مجموعات التناسق تزداد بزيادة الذرات المانحة في الجزيئي أو الأيون وتسمى المتصلات التي ترتبط مع الايون المركزي بموضع واحد (المتصلات أحادي التنسن)، والغالبية العظمى من هذه المتصلات تكون غير عضوية ومن الأمثلة عليها نذكر NH_3 و H_2O والهاليدات (كلور فلور يود بروم)، أما إذا احتوت المتصلة الواحدة على اثنين أو أكثر من مواضع الارتباط أو التناسق فتدعى المتصلات متعددة التنسن وغالبا ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو ايونات عضوية مثل الأثيلين ثنائي الأمين



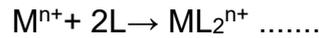
ويؤدي تعدد مواضع التناسق في المتصلة الواحدة الى تكون الحلقات ويدعى هذا النوع من المركبات التناسقية بالكلابات.

2. ثابت الاستقرار :

ان فهم مبدأ تكون المعقدات وتفككها يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية لإجراء طرق التحليل التي تعتقد وتفككها من المبادئ الأساسية للاتزان وهكذا فعند تكون المعقد (ML_2^{+n}) يمكن كتابة خطوات الاتزان والتعبير التي تعطى ثابت التكوين لكل خطوة منها على النحو التالي:

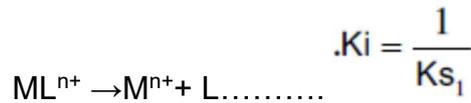


حيث تشير كل من K_{s_1} ، K_{s_2} الى ثابتي الاستقرار. وهذان الثابتان هما تعبير آخر لثابت التكوين الذي يستخدم له في العادة الرمز K_F للخطوتين الأولى والثانية. ثابت الاستقرار الكلي K_s :



$$K_s = \frac{[ML_2^{n+}]}{[M^{n+}][L]^2}$$

هذا ويمكن استخدام ثوابت عدم الاستقرار (K_i) والذي يعبر عن ثوابت التفكك الذي يرمز له (K_d) كبدائل الثوابت الاستقرار وقيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار.

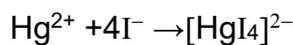


3. تفاعلات تكوين المعقدات :

أن تفاعلات تكوين المعقدات من التفاعلات المعقدة وصعبة التتبع كميًا لذلك سوف توضح حركية هذه التفاعلات بصورة مختصر هنا ، أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لاتوحى بكيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان أو الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان هذا ومن الممكن أن تتضمن تفاعلات تكوين المعقدات مجموعة من الخطوات المعقدة وعليه فان الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات ستفاوت على مدى واسع .

4. معايير تكوين المعقدات :

تعتبر معايير تكوين المعقدات من أقدم الطرق الحجمية ومنها معايير اليود مع الزئبق الثنائي الذي يمثل التفاعل التالي:



تشمل تفاعلات تكوين المعقدات التفاعلات التي تتضمن أيونات أو جزيئات متعادلة لا تتفكك في المحلول ويجب أن تكون المعقدات المتكونة دائبة ولها استقرارية غالباً كما في حالة معقدات الفلزات التي تتكون مع ايثلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز (EDTA) .

بالإضافة الى المعايير التي تتضمن سيانيد الفضة وغيرها ويمكن استخدام العديد من المتصلات أو المرتبطات كمواد معايرة في التحليل الكمي ويتفق تركيب هذه المعقدات مع الحسابات الكيميائية وذلك عند إضافة المادة المعايرة الى محلول العينة المدروسة ، تشكل الأساليب التقنية المنبثقة في إجراء هذه المعايرة في المعمل نماذج من طرق المعايرات الحجمية الكمية.

5. شروط معايرات تكوين المعقدات :

- 1- أن يكون التفاعل سريعاً .
- 2- أن يكون المعقد المتكون مستقراً .
- 3- عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية المعايرة .
- 4- أن تكون لتكوين المعقد قليلة .
- 5- توفر دليل مناسب لتحديد أو تميز نقطة نهاية التفاعل .

6. طرق معايرات تكوين المعقدات باستخدام EDTA كمحلول قياسي :

تشمل هذه الطرق الآتي:

- 1 المعايرة المباشرة
 - 2 المعايرة غير المباشرة
- **المعايرة المباشرة** وتشمل هذه الطريقة تنقيط محلول EDTA القياسي مباشرة من السحاحة على محلول الايونات الفلزية المراد تحليلها في وجود دليل مناسب وتستمر إضافة محلول EDTA حتى يتغير لون المحلول أي حتى الوصول الى نقطة النهاية(نقطة التكافؤ) وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم والماغنسيوم والباريوم الزنك.

• المعايرة غير المباشرة (المعايرة الخلفية أو الرجعية)

نظراً لوجود بعض الايونات الفلزية التي تتفاعل مع EDTA ببطئ مما يؤدي الى صعوبة في معايرتها بالطريقة المباشرة كما في حالة أيون الألومنيوم Al^{+3} مع EDTA وكذلك في حالة عدم وجود دليل مناسب للمعايرة بالطريقة المباشرة ، يتم تطبيق المعايرة غير المباشرة .وتتم المعايرة غير المباشرة بإضافة فائض (زيادة) من محلول EDTA القياسي حيث تتفاعل كمية منه مع الأيون الفلزي المراد تقديره ويتكون المعقد، وتبقى كمية فائضة زيادة غير متفاعلة من محلول EDTA القياسي ، يتم معايرتها مع محلول قياسي لأيون فلز اخرى يتوفر له دليل مناسب وتفاعله مع EDTA سريع مثل أيون الكالسيوم والماغنسيوم

7. تحديد نقطة النهاية في معايرات تكوين المعقدات :

ويتم تحديد نقطة نهاية التفاعل في معايرات تكوين المعقدات بطرق بصرية أو طرق الية ، ويتم الكشف عن نقطة النهاية بالطرق البصرية باستخدام دلائل بصرية وذلك بتغيير في قيم pH أو تغير في اللون أو تغيير في حالة المادة المعايرة ، أما عند استخدام الطرق الآلية للكشف عن نقطة نهاية التفاعل فقيم قياس التغيير الحاصل في احد الخواص الكهروكيميائية مثل

(التغيير في الجهد أو التغيير في التيار أو التغيير في المقاومة) والطريقة الآلية الأكثر استعمالاً للكشف عن نقطة النهاية في معايير تكوين المعقدات هي الطريقة الجهدية أي عن طريق قياس التغيير في فرق الجهد.

نأخذ كمثال دلائل الايون الفلزي

وهذه الدلائل هي عبارة عن مواد عضوية معقد التركيب الكيميائي لها قابلية التفاعل مع أيونات فلزات العناصر لتكون معقدات كلابية ملونة ومختلفة التركيب في مدى معين PM ويتكون المعقد غالباً بلون شديد يمكن أن تراه العين في مدى تركيز مقداره 10^{-7} الى 10^{-6} مولاري ومن هذه الأدلة:

- اريوكروم بلاك تي Eriochrome black T
- بايروكتيكول البنفسجي (Pyrocatechol violet)
- زيلنيول البرتقالي (Xylenol Orange)
- الميروكسيد (Muxide)

8. منحنيات معايير تكوين المعقدات:

أن الطرق المستخدمة في اشتقاق منحى معايير تكوين المعقدات لا تختلف من حيث المبدأ عن تلك التي

تستخدم في معايير الترسيب والتعادل ، ولكن يجب الأخذ في عين الاعتبار وجود أكثر من ثابت اتزان مما جعل الحسابات أكثر تفضيلاً عنها في معايير الترسيب والتعادل ، ويتم رسم المنحنيات في معايير تكوين المعقدات بين قيم pM وحجم محلول EDTA القياسي المعايير . يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$pM = -\log [M]$$

[M] تركيز الأيون الفلزي