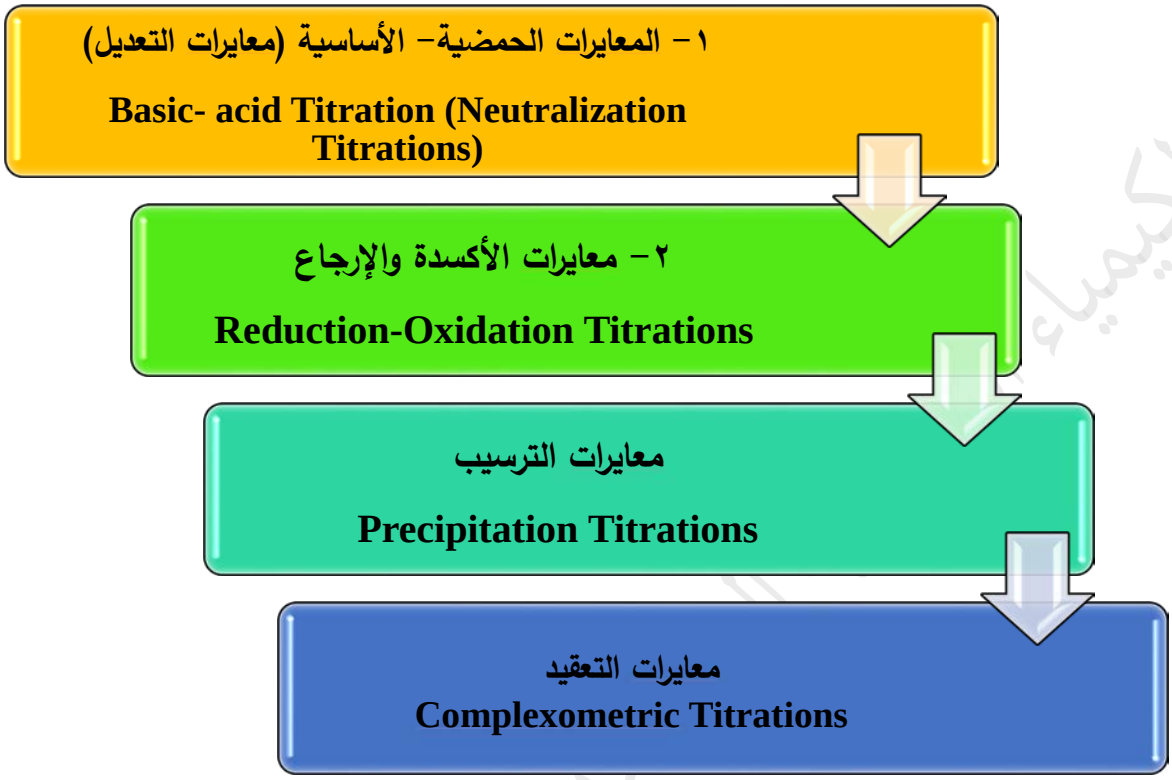
المحاضرة الرابعة

أنواع المعايرات الحجمية:



أنماط إجراء المعايرات:

1- المعايرة المباشرة Direct titration

ويتم فيها إضافة حجم محدد من مادة عيارية معلومة التركيز B إلى حجم محدد من مادة مجهولة التركيز A، وإضافة المشعر المناسب، ومن تغير لون المشعر نستدل على نقطة نهاية المعايرة. وعندها يكون:

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

2- المعايرة المقلوبة (المعكوسة): Inverted Titration

يتم فيها معايرة حجم معين من المادة العيارية B بمحلول المادة المراد معايرتها A (مجهولة التركيز)، أي بقلب مواقع المواد حيث توضع الماد العيارية في الأرلينة والمادة المراد معايرتها في السحاحة.

نلجأ لمثل هذه الطريقة في الحالات التي لا يمكن فيها إجراء المعايرة بالطريقة المباشرة، عندما تكون المادة المُعايرة شرهة للرطوبة أو تتطاير بسهولة أو تتأثر بأوكسجين الهواء.

وعندها يكون:

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

3- المعايرة العكسية: Reverse Titration

تتم بإضافة حجم مُحدَّد وفائض من المحلول العياري B إلى حجم مُحدَّد من المحلول المجهول A، ومن ثم تتم معايرة القسم الفائض بمحلول عياري آخر C.

$$(N.V)_B = (N.V)_A + (N.V)_C$$

مثال: معايرة ثاني كرومات البوتاسيوم ببرمنغنات البوتاسيوم

هذه المعايرة لا تتم لأن كلا المادتين مؤكسد قوي(كموناتهما القياسية متقاربة) لذلك نلجأ لإضافة فائض من Fe^{2+} إلى شرسبة ثاني الكرومات، ويُعاير الفائض من Fe^{2+} ببرمنغنات البوتاسيوم، وفق المعادلات الآتية:

$$Cr_2O_7{}^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \underset{\leftarrow}{\rightarrow} 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$MnO_4{}^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4- المعايرة غير المباشرة: Indirect Titration

تعتمد على إضافة مادة مساعدة C تتفاعل مع المادة المراد معايرتها A معطية ناتج التفاعل D والمكافئ تماماً للمادة A، ومن ثم تُعاير المادة D بالمادة العيارية B.

وعندها يكون: $(N.V)_A = (N.V)_D = (N.V)_B$

مثال: معايرة أيونات النحاس Cu^{2+} باليود

هذه المعايرة لا تتم بالطريقة المباشرة لأن $\overset{\circ}{E}_{Cu^{2+}/Cu^+} < \overset{\circ}{E}_{I_2/2I^-}$ لذلك لإجراء هذه المعايرة يُضاف محلولاً من I^- (C) إلى محلول شاردة النحاس A وينتج اليود العنصري D ويُعاير اليود العنصري بمحلول عياري من ثيوسلفات الصوديوم B، وفق المعادلات الآتية:

$$Cu^{2+} + 4I^- \underset{\leftarrow}{\rightarrow} CuI_{\downarrow} + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

الشروط اللازم توفرها في التفاعل ليكون مناسباً للتحليل الحجمي:

- ❖ أن يكون التفاعل تاماً.
- ❖ أن يكون التفاعل سريعاً.
- ❖ أن يوصف التفاعل بمعادلة كيميائية موزونة.
- ❖ أن نحصل على نقطة نهاية معايرة موثوقة ومرضية (جيدة) نوعاً ما.
- ❖ ألا يكون هناك تفاعلات جانبية بحيث تصعّب عملية التحليل الكمي.

الحسابات في المعايرات الحجمية:

في حسابات المعايرة لتحديد تركيز المحلول المجهول يستخدم القانون الذي أوجده العالم مور Moher والذي ينص على أنه:

عند نقطة التكافؤ يكون عدد المكافِئات الغرامية للمادة المحددة (المادة المجهولة التركيز) مساوياً عدد المكافئات الغرامية للمادة العيارية (المعلومة التركيز).

فمن أجل تفاعل المعايرة العام الآتي:

$$aA + tT \rightarrow p$$

حيث A هي المادة المحددة و T هو المحلول العياري و P تمثل جميع النواتج. وعند نقطة التكافؤ، إذا كان N_T و V_T ، N_A و V_A نظامية وحجم المحلول العياري والمادة المحددة على الترتيب نستطيع أن نكتب:

$$N_A(eq/L).V_A(L) = N_T(eq/L).V_T(L)$$

معايرات التعديل (Neutralization Titrations):

تعتمد المعايرة بالتعديل (معايرة حمض – أساس) على تحديد اللحظة التي يتم فيها تفاعل كمّيات متكافئة من حمض قوي أو ضعيف HA (أو محلول لأي مركب له صفات حمضية) مع أساس قوي أو ضعيف MOH (أو محلول لأي مركب له صفات قلوية) . يَنتج عن تفاعل التعديل

الملح الموافق AB والماء وذلك مهما كانت قوة الحمض والأساس المتفاعلين معاً خلال المعايرة ويكتب بالشكل العام الآتي:

$$HA + MOH \rightarrow MA + H2O$$

وبكلام آخريمثل تفاعل التعديل اتحاد أيونات الهيدروجين الحمضية H^+ مع أيونات الهيدروكسيل القلوية OH^- لتشكيل الماء الضعيف التفكك وذلك وفق التفاعل المتوازن الآتي :

$$H^+ + OH^- \underset{\leftarrow}{\rightarrow} H2O$$

إن قيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ ترتبط بنوعية المواد المتواجدة في المحلول في تلك اللحظة، أي تتعلق بالملح الناتج وقابليته للحلمهة، وهي تساوي 7 عند تعديل حمض قوي بأساس قوي أو بالعكس. وبالتالي إن قيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ تتحدد بالاعتماد على نواتج التفاعل الحاصل خلال المعايرة، ويكون المحلول الناتج معتدلاً أو حمضياً أو قلوياً.

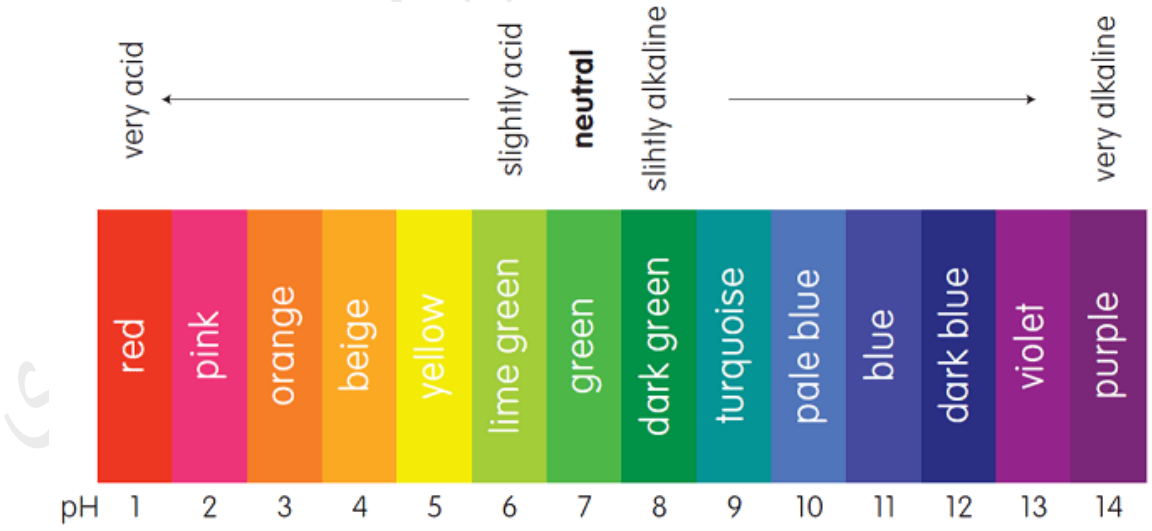
مشعرات حمض–أساس:

إن المشعرات المستخدَمة في تفاعلات التعديل هي حموض أو أسس عضوية ضعيفة، وبمكن أن تكون طبيعية أو اصطناعية ، يتغير لونها ضمن مجال محدد من قيم pH المحلول، ولذلك تم تسميتها بمشعرات الـ pH. يضاف عادة المشعر المناسب إلى المحلول بكمّية قليلة قبل بدء المعايرة، ولا بد من حُسن اختياره بحيث يؤدي إلى تحديد نهاية المعايرة بإحداث تغير مفاجئ في لون المحلول عند قيمة pH أقرب ما يمكن من قيمة pH نقطة التكافؤ، وكلما كانت نهاية المعايرة أقرب ما يمكن من نقطة التكافؤ فإن نتيجتها تكون أصح.

هناك العديد من مشعرات الـ pH تُستخدَم في المعايرة بالتعديل، ويتميز كل مشعر بمجال محدَّد من قيم pH المحلول يتغير خلاله لونه يدعى مجال المشعر.

أهم مشعرات التعديل ومجال تغيُّر لونها في الدرجة $20C^{o}$:

المشعر	لون الشكل القلوي	مجال المشعر	لون الشكل الحمضي
الميتيل الأخضر	أزرق	0.1 - 2.3	أصفر
الميتيل الأصفر	أصفر برتقالي	2.9 - 4.0	أحمر
البرومو كلورو فينول	أزرق بنفسجي	3.0 - 4.6	أصفر
البرومو فينول الأزرق	أزرق بنفسجي	3.0 - 4.6	أصفر
الهليانتين (الميتيل البرتقالي)	أصفر	3.1 - 4.4	أحمر
الميتيل الأحمر	أصفر برتقالي	4.4 - 6.2	أحمر
الكلورو فينول الأحمر	أرجواني	4.8 - 6.4	أصفر
عباد الشمس	أزرق	5.0 - 8.0	أحمر
البرومو فينول الأحمر	أرجواني	5.2 - 6.8	أصفر برتقالي
الزارين	أحمر	5.8 - 7.2	أصفر
الفينول الأحمر	أحمر بنفسجي	6.4 - 8.2	أصفر
الفينول فتالئين	أحمر	8.0 - 10.0	عديم اللون
التيمول فتالئين	أزرق	9.3 - 10.5	عديم اللون
أليزارين الأصفر	بني مصفر	10.0 - 12.1	أصفر باهت
أليزارين	أرجواني	10.1 - 12.1	أحمر



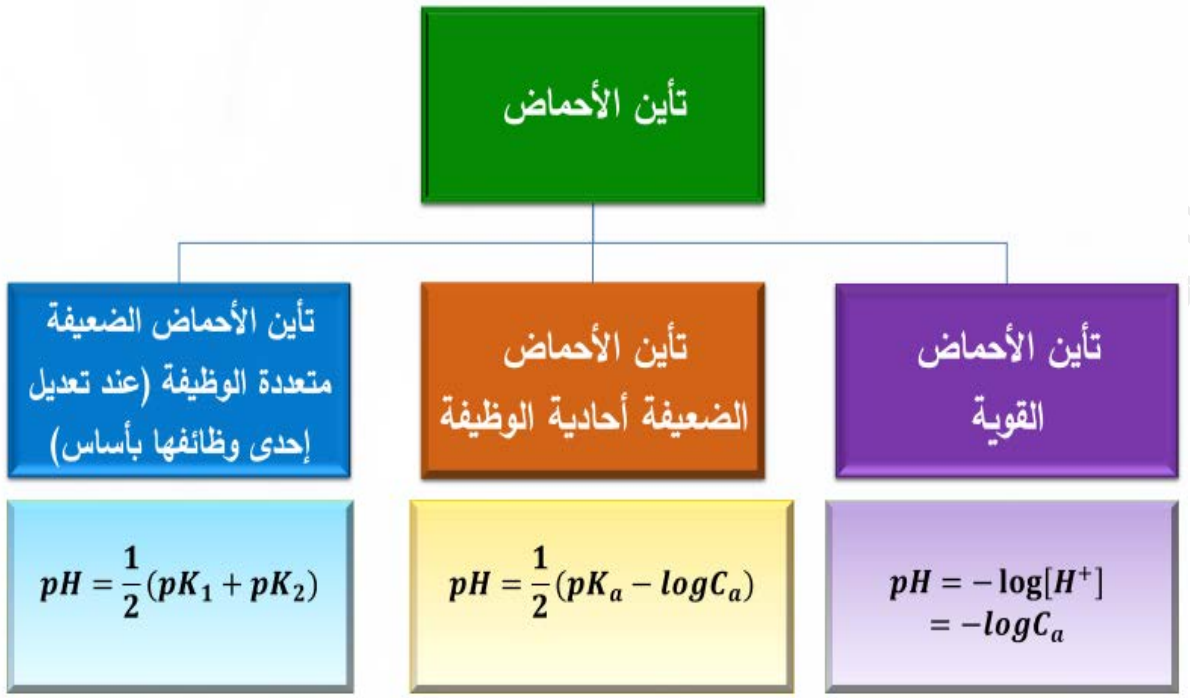
منحنيات المعايرة بالتعديل (Curves of Neutralization Titrations):

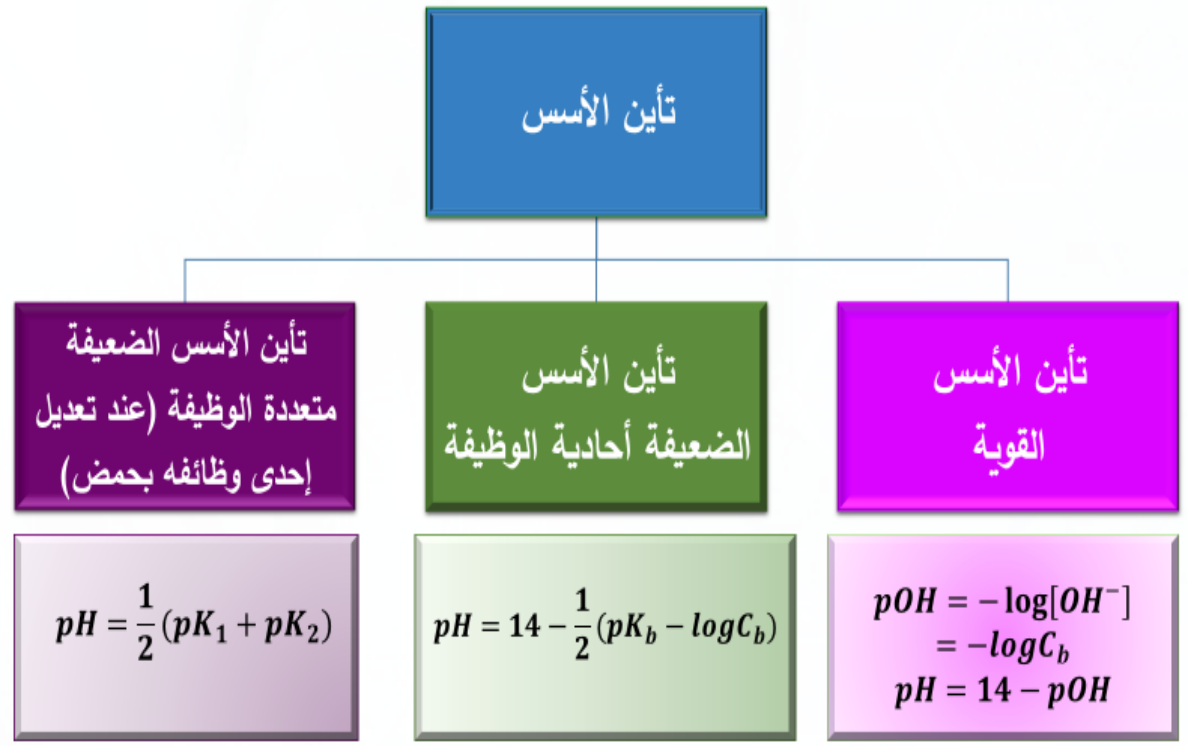
يُمثل منحني المعايرة بالتعديل تغيُّر قيمة pH المحلول بدلالة حجم المحلول العياري المضاف $pH = f(V)$، ولإنشاء هذا المنحني من الناحية العملية يُغمَس في المحلول المدروس مسريين (زجاجي ومقارِن) يتصلان بجهاز pH، وتُقاس خلال المعايرة تغيرات قيمة pH المحلول بتغيُّر حجم المحلول العياري المضاف.

أما لإنشاء منحني المعايرة من الناحية النظرية فنلجأ عادةً إلى حساب قيم pH المحلول قبل بدء المعايرة وخلال المعايرة (أي عند تعديل نسب معينة من المادة المحددة) وعند نقطة التكافؤ وبعد تجاوز نقطة التكافؤ (أي عند وجود كمية فائضة من الكاشف بنسب محددة). ومن الأفضل دائماً أن يكون الكاشف حمضاً قوياً أو أساساً قوياً.

جهاز pH

قوانين حساب pH لبعض المحاليل:

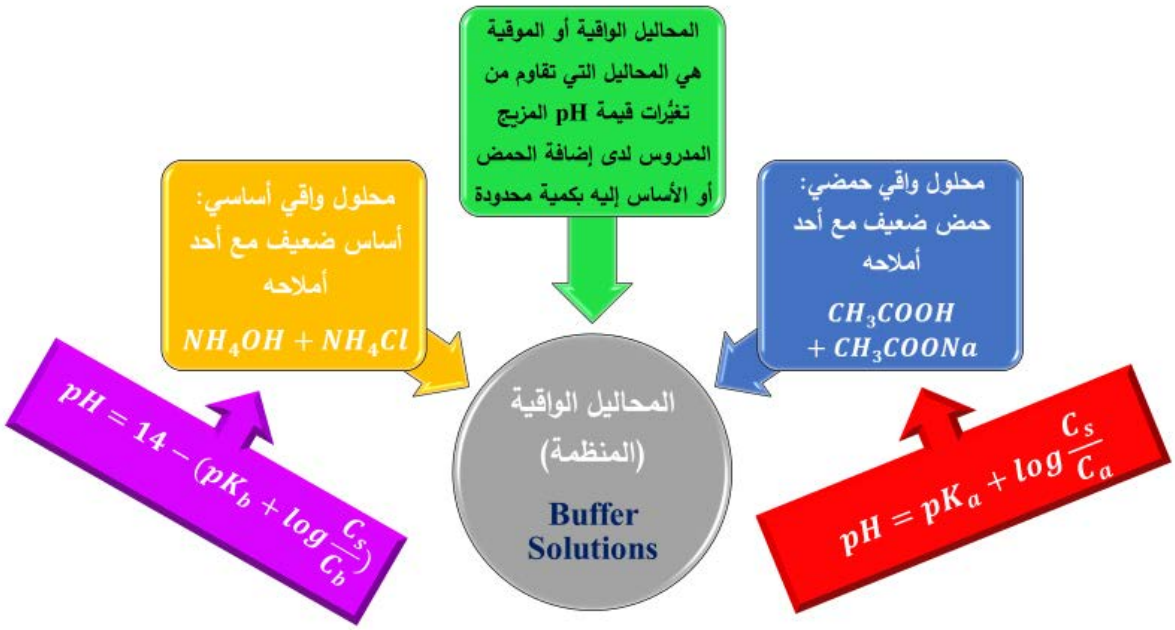




تأين (حلمهة) الأملاح (Hydrolysis of the Salts):

1. الملح الناتج عن حمض قوي وأساس قوي
   - $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol/L \rightarrow pH = 7$
2. الملح الناتج عن حمض قوي وأساس ضعيف
   - $pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + logC_s)$
3. الملح الناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي
   - $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + logC_s)$
4. الملح الناتج عن حمض ضعيف وأساس ضعيف
   - $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$

المحاليل الواقية (المنظمة) (Buffer Solutions):



نلاحظ أن **pH المحلول الواقي الحمضي** تزداد بازدياد pK_a (أي بتناقص قوة الحمض) وبازدياد تركيز الملح نسبةً إلى تركيز الحمض. كما أن قيمة pH المحلول الواقي تبقى ثابتة وذلك عند تمديد المحلول لأن النسبة C_s/C_a ستبقى ثابتة.

كما نلاحظ أن **pH المحلول الواقي الأساسي** تزداد بتناقص pK_b (أي بازدياد قوة الأساس) وبتناقص نسبة تركيز الملح إلى تركيز الأساس. كما أن قيمة pH المحلول الواقي تبقى ثابتة وذلك عند تمديد المحلول لأن النسبة C_s/C_b ستبقى ثابتة.

معايرة حمض قوي بأساس قوي:

مثال:

ارسم منحني معايرة 10mL من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

2- عند إضافة (1.0, 5.0, 9.0, 9.9)mL من هيدروكسيد الصوديوم.

3- عند نقطة التكافؤ.

4- بعد نقطة التكافؤ بـ (0.1, 1.0, 5.0)mL.

الحل:

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{Hcl}(eq/L).V_{HCl}(mL) = N_{NaOH}(eq/L).V_{NaOH}(mL)$$

$$0.1 \times 10 = 0.1 \times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 10mL$$

ثم نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

1- قبل بداية المعايرة:

يكون المحلول عبارة عن حمض قوي كامل التأين وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = -\log[H^+] = -logC_a$$

$$pH = -\log(0.1)$$

$$pH = 1$$

2- عند إضافة 1.0mL من NaOH:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H2O$$

فعند إضافة الأساس إلى الحمض فإن الأساس المضاف يتفاعل مع كمية مكافئة من الحمض ويبقى في المحلول فائض من الحمض القوي وبما أن الملح الناتج في هذه الحالة هو ملح معتدل نظراً لأنه ناتج عن حمض قوي وأساس قوي، فإن قيمة pH المحلول تتعلق بتركيز الحمض المتبقي فقط. وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = -logC_a$$

حيث يُمثِّل C_a تركيز الحمض المتبقي، (أي عدد مولات الحمض الأصلية مطروح منها عدد مولات الأساس المضافة على الحجم النهائي للمحلول وبتعبير آخر عدد مولات المتبقية من الحمض في الحجم النهائي للمحلول الناتج بعد إضافة الأساس ويتم حسابه وفق ما يأتي:

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (1.0 \times 0.1)}{11} = 8.18 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -log(8.18 \times 10^{-2}) \rightarrow pH = 1.087$$

عند إضافة 5.0mL من NaOH:

$$\frac{(N.V)_{HCl} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (5.0 \times 0.1)}{15} = 3.33 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -log(3.33 \times 10^{-2}) \rightarrow pH = 1.48$$

عند إضافة 9.0mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.0 \times 0.1)}{19} = 5.26 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -log(5.26 \times 10^{-3}) \rightarrow pH = 2.28$$

عند إضافة 9.9mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.9 \times 0.1)}{19.9} = 5.03 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -log(5.03 \times 10^{-3}) \rightarrow pH = 3.3$$

3- عند نقطة التكافؤ: (أي عند إضافة 10mL من NaOH)

في هذه النقطة تكون المعايرة قد انتهت وتشكل ملح كلوريد الصوديوم الناتج عن حمض قوي وأساس قوي، لذلك يكون المحلول معتدلاً، وبالتالي:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = 7$$

4- بعد نقطة التكافؤ بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة 10.1mL من NaOH):

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمّية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -logC_b$$

حيث أن: $C_b = [OH^-]$، و C_b يُمثِّل تركيز الأساس الفائض في المزيج. الذي يتم حسابه وفق ما يأتي:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 10.1) - (0.1 \times 10)}{20.1} = 4.98 \times 10^{-4}M$$

$$pOH = -logC_b = -\log(4.98 \times 10^{-4}) = 3.3$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 10.7$$

أو يُحسب التركيز من العلاقة:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)}}{V_{total}} = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = 4.98 \times 10^{-4}M$$

$$pOH = -logC_b = -\log(4.98 \times 10^{-4}) = 3.3 \rightarrow pH = 10.7$$

بعد نقطة التكافؤ بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 11mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 11) - (0.1 \times 10)}{21} = 4.76 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -logC_b = -\log(4.76 \times 10^{-3}) = 2.32$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 11.68$$

بعد نقطة التكافؤ بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 15mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(0.1 \times 15) - (0.1 \times 10)}{25} = 0.02M$$

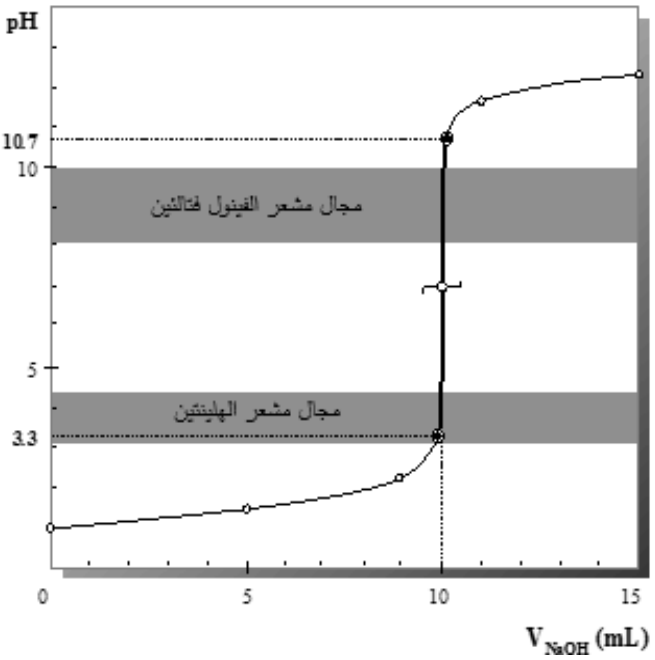
$$pOH = -logC_b = -log(0.02) = 1.70$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 12.3$$

وبما أن قفزة pH المحلول المرافِقة لنقطة التكافؤ تمتد من $pH = 3.3$ وحتى $pH = 10.7$ فيمكن استخدام مشعر الهليانتين، أو مشعر الفينول فتالئين لتحديد نهاية المعايرة، حيث أن قرينة كل من هذين المشعرين تقع ضمن مجال القفزة المرافِقة لنقطة التكافؤ.

تتعلق قفزة pH المحلول المرافِقة لنقطة التكافؤ بتراكيز المواد المتفاعلة وتزداد بازديادها، لذلك يتم العمل على استخدام تراكيز مرتفعة نسبياً.



معايرة أساس قوي بحمض قوي:

<u>مثال:</u>

ارسم منحني معايرة 10mL من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

2- عند تعديل 50% ،90%، 99% من الأساس.

3- عند نقطة التكافؤ.

4- عند تجاوز نقطة التكافؤ بمقدار 1%، 10%، 50%.

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د.شهامة عدي