

الباب الرابع

نظرية التعادل

Theory of Neutralization Reactions

Acidimetry تقدير الأحماض

Alkalimetry تقدير القلويات

الأدلة اللازمة لتعادل حمض مع قلوى :

ستعمل في عمليات المعايرة للتعادل بين حمض وقاعدة مواد تعرف عادة باسم « أدلة » الحمض - قاعدة Acid-base Indicators وهي عبارة عن مواد تمتاز بتغيير لونها في حدود معينة تبعاً لتغيير تركيز أيونات الهيدروجين في الوسط المحيط بها .

أما عن تركيبها الكيميائي فهو تبعاً لاحدى النظريات أحماض أو قواعد ضعيفة ذات تركيب معقد ولذلك يستعمل الاصطلاحين « دليل حمضى ودليل قاعدى » للإشارة الى تركيبها - كما أنه يرمز لها بالرمز العام f_nH في الحالة الأولى ، $In OH$ في الحالة الثانية .

ويلاحظ أنه عند معايرة حمض مع قلوى لا يمكن ادراك نقطة التعادل الا باستخدام دليل مناسب - وتتميز هذه الأدلة بأنها تكون في حالتها المتأينة (المتفككة Ionised) ذات لون مختلف عن اللون في الحالة الغير متأينة (غير متفككة Unionised) .

ومن أمثلة الأدلة المستخدمة في عمليات المعايرة الفينول فيثالين ، الميثيل البرنقال ، وعباد الشمس ، والفينول الأحمر ، والميثيل الأحمر ويعتبر الفينول فيثالين حمضاً عضوياً ضعيفاً ، وتوجد في محلوله حالة اتزان بين الأيونات والجزئيات غير المتأينة .

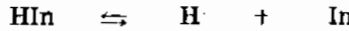
تفسير تغير اللون :

وقد فسّر استوالد Ostwald حدوث التغير في اللون على النحو

التالي :

إذا فرض أن الفينولفتالين وهو يعتبر حمضاً ضعيفاً يتأين على الوجه

التالي :



احمر عديم اللون عديم اللون

فإذا أضيف حمض ما (الهيدروكلوريك مثلاً) فإنه ينشأ عن وجود أيونات الهيدروجين خلل في حالة الاتزان . ويتجه التفاعل ناحية اليمين لتكوين جزيئات الفينول فينالين عديمة اللون .

أما إذا أضيف قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم ، فإن أيونات الهيدروكسيد (OH^-) الناتجة تتحد مع أيونات الهيدروجين لتكوين جزيئات ماء غير متفككة . فتختل حالة الاتزان ، ونحدث زيادة في عدد الجزيئات المتأينة من الدليل ، وبذلك يزداد اللون الأحمر نتيجة لايونات (In^-) وعلى ذلك يكون الفينول فينالين عديم اللون في الوسط الحمضي . وأحمر في الوسط القلوي .

والميثيل البرتقالي عبارة عن قاعدة عضوية ضعيفة . وعند ادابتها في المحلول نحصل على حالة الاتزان الآتية :



عديم اللون أحمر أصفر

ونبعا لتفسير استوالد ، عند إضافة حمض إلى الميثيل البرتقالي . تتجه التفاعل ناحية اليمين معطياً أيونات الميثيل (In^-) الحمراء بينما يؤدي إضافة القلوي إلى زيادة سرعة التفاعل ناحية اليسار فتتكون جزيئات غير متأينة من الميثيل البرتقالي ذات اللون الأصفر ، ولذلك يكون لون الميثيل البرتقالي أحمر في الوسط الحمضي وأصفر في الوسط القلوي .

وتتضح مما سبق أن لون الدليل يتوقف على درجة تركيز أيون

البيروجين في الوسط الذي يتم فيه التفاعل ، أو على ما يسمى بالرقم البيروجيني pH للمحلول .

والرقم البيروجيني هو لوغاريتم مقلوب درجة تركيز أيون البيروجين . وقد وجد أن الدليل لا يتغير لونه عند رقم بيروجيني محدد ، ولكن يتغير لونه خلال مدى خاص يعرف بالمدى البيروجيني للدليل ، وهو يختلف من دليل لآخر كما يتضح ذلك من الجدول الآتي :

وهناك أيضا الرقم البيروكسيلى pOH وهو يساوى لوغاريتم مقلوب درجة تركيز أيون البيروكسيلى .

$$14 = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \text{ الماء ثابت تأين الماء}$$

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

وهذا يعنى أن مجموع الرقم البيروجيني والرقم البيروكسيلى لمحلول ما = 14

وهو مقدار ثابت دائما ، بغض النظر عما إذا كان المحلول حمضيا أو قلويا .

ثابت التأين	المدى الهيدروجيني	اللون		طبيعة الدليل	المذيب	الاسم التجاري	الاسم الكيميائي
		القلوي	الحامض				
١٥١	٢٠٨ - ١٠٢	أصفر	أحمر	ح	الماء	الشمول الأزرق	شمول سلفون فيثالين
	٣ - ١٠٢	أصفر	أحمر	ق	الماء	نروبولين	ثنائي فينيل أمينو بنزين سلفونات - الصوديوم
	٤ - ٢٠٩	أصفر	أحمر	ق	الماء	الميثيل الأصفر	ثنائي ميثيل أمينو آزو بنزين
٢٩٨	٤٠٦ - ٣	قرمزي	أصفر	ح	الماء	البروموفينول الأزرق	رباعي بروموفينول سلفون فيثالين
٢٧	٤٠٤ - ٣١	أصفر برتقالي	أحمر	ق	الماء	الميثيل البرتقالي	ثنائي ميثيل أمينو آزو بنزين سلفونات الصوديوم
	٥٠٤ - ٣٠٩	أزرق	أصفر	ح	الماء	البروموكريزول الأخضر	رباعي بروموفينول ميتا كريزول سلفون فيثالين
٥١	٦٠٢ - ٤٠٢	أصفر	أحمر	ق	الماء	الميثيل الأحمر	زيتو أورثو حمض الكربوكسيليك

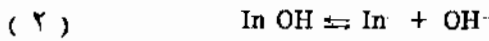
ثابت القائين	المدى الهيدروجيني	اللون		طبيعة الدليل	المذيب	الاسم التجاري	الاسم الكيميائي
		القلوي	الحامض				
٥٩٨	٦٨٤ - ٤٨٤	أحمر	أصفر	ح	الماء	الكوروفينول الأحمر	ثنائي كلوريد سلفون فتالين
٧٠٠	٧٢٢ - ٦	أزرق	أصفر	ح	الماء	البروموثيمول الأزرق	ثنائي برومو ثيمول سلفون فتالين
	٨٠٠ - ٦٨٤	أحمر	أصفر	ح	الماء	الفينول الأحمر	فينول سلفون فتالين
	٨٠٠ - ٦٨٨	أصفر برتقالي	أحمر	ق	الماء	الأحمر المتعادل	ثنائي ميثيل ثنائي أمينو فينازين كلوريد
٩٨٤	٩ - ٧٨٤	قرمزي	أصفر	ح	الماء	المبتاكريزول القرمزي	ميثا كريزول سلفون فتالين
	١٠ - ٨٢٣	أحمر	ح صفر	ح	كحول ٧٠	الفينول فتالين	فينول فتالين
٩٩	١٠٢٥ - ٩٢٠	أزرق	ح صفر	ح	كحول ٩٠	الثيمول فتالين	ثيمول فتالين
	١٢ - ١٠١	بنفسجي	أصفر	ح	كحول	الاليرارين الأصفر	الملح الصوديومي لبارا نيترو انيلين حمض الساليسيليك

الاسس النظرية لتغيير اللون :

دما أن هذه الأدلة ضعيفة التآين ، فانه يمكن كتابة حالة الاتزان هكذا:



اندليل فى الوسط القلوى الدليل الحمضى الدليل فى الوسط الحمضى



اندليل فى الوسط الحمضى الدليل القاعدى اندليل فى الوسط القلوى

وبتطبيق قانون فعل الكتلة لحساب ثابت التآين للدليل - حمضى أو

قاعدى - نحصل على المعادلتين :

$$K_{11} = \frac{[\text{H}^+] [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$K_{12} = \frac{[\text{In}^-] [\text{OH}^-]}{[\text{In OH}]}$$

(١) حالة الدليل الحمضى :

ويلاحظ فى حالة الدليل الحمضى أن اضافة حمض ما (حمض الهيدروكلوريك مثلا) يحدث اختلالا فى حالة الاتزان ، وذلك لأن اضافة حمض ليس الا اضافة أيون مشترك هو أيون الهيدروجين HIn وهذا يؤدي - نمعا لقاعدة لوشنتيليه ، وقانون فعل الكتلة - الى اتحاد كمية من أيونات الهيدروجين مع كمية مساوية من أيونات (H^+) لتكوين جزيئات غير متأينة من (H^+) حتى يبقى ثابت الدليل كما هو دون تغيير ، وبذلك يتحول لون الدليل HIn الى لون الجزيئات غير المتأينة .

أما اذا أضيف محلول قلوى مثل هيدروكسيد الصوديوم فان أيونات الهيدروكسيل تتحد مع أيونات الهيدروجين In^- الناتجة من تآين الدليل - ولكي يبقى ثابت الدليل دون تغيير ، لابد من تآين قدر آخر من جزيئات HIn . ويؤدي ذلك الى زيادة عدد أيونات In^- فى المحلول . أى يتحول لون الدليل الحمضى الى لون أيوناته .

(ب) حالة الدليل القاعدي :

ويحدث العكس في حالة الدليل القاعدي ، ففي الوسط الحمضي يكون اللون ناتجا من أيونات الدليل لان أيونات الهيدروجين (H⁺) المضافة تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيل (OH⁻) الناتجة عن تأين الدليل ، وهذا يؤدي الى اختلال حالة الاتزان ، وبذلك يزداد تأين الدليل .

أما في الوسط القلوي فيكون لون الدليل ناتجا عن لون الجزيئات غير المتأينة ، وذلك لأن أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين القلوي تعمل على اختلال حالة الاتزان ، مما يؤدي الى اتحاد أيونات الهيدروكسيل (OH⁻) مع أيونات الدليل ، أي تعمل على انقاص درجة التأين بتأثير الأيون المشترك وفي هذه الحالة يتخذ المحلول لون الدليل غير المتأين .

ويتضح من ذلك أن الدليل مادة يختلف لون أيوناتها عن لون جزيئاتها غير المتأينة ، أو بعبارة أصح يختلف لون الدليل في الحالة المتأينة عنه في الحالة غير المتأينة - ويتوقف اللون على درجة تركيز أيونات الهيدروجين .

مدى صلاحية الدليل : Indicator Range



لون (ب) لون (أ)

فانه يمكن بتطبيق قانون فعل الكتلة على حالة الاتزان معرفة ثابت الدليل K_{In} كما يلي :

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

ومن هذه المعادلة نجد أن

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

$$\frac{\text{شدة اللون (ا)}}{\text{شدة اللون (ب)}} \times K_{T_n} = [H^+] \quad \text{أو}$$

وذلك لأن شدة اللون تتوقف على تركيز كل من الدليل المتأين والدليل غير المتأين ، وقد وجد أنه لكي يظهر أى اللونين بوضوح ، ولا يتأثر باللون الآخر لابد أن يكون تركيزه عشرة أضعاف تركيز اللون الآخر أى لكي يظهر اللون (أ) يجب أن يكون

$$[H^+] = 10 K_{T_n}$$

أو

$$pH = pK_{T_n} - 1$$

ولكى يظهر اللون (ب) يجب أن يكون :

$$[H^+] = (1/10) K_{T_n}$$

أو

$$pH = pK_{T_n} + 1$$

ومن هذا نرى أنه لكي يغير الدليل لونه يجب أن يتغير تركيز أيون الهيدروجين في مدى يتراوح بين :

$$10 K_{T_n} , (1/10) K_{T_n}$$

$$pH = pK_{T_n} \pm 1$$

أو في مدى هيدروجيني

هذا وقد أمكن باستعمال مخلوط من عدة أدلة يعرف باسم الدليل العام

Universal Indicator معروفة الرقم الهيدروجيني للمحلول بالتقريب ،

إذ أن هذا الدليل يغير لونه تبعاً للرقم الهيدروجيني بالكيفية الآتية :

	٧	٦	٥	٤	pH
		أصفر	برتقالي	أحمر	اللون
		أصفر بخضرة			
	١١	١٠	٩	٨	pH

اللون أخضر أزرق بخضرة بنفسجي بزرقة بنفسجي بحمرة

ومن الواضح أن محلولاً ما ، يكون حمضياً بالنسبة إلى أحد الأدلة ، وقلوباً بالنسبة للآخر فمثلاً يكون محلول بيكربونات الصوديوم حمضياً بالنسبة للفينول فتالين ، إذ أنه لا يعطى أى لون معه ولكنه قلوى بالنسبة للميثيل البرتقالي لأنه يعطى معه لونا أصفر ، والماء النقي يعطى لونا أصفر مع الميثيل البرتقالي ولونا بنفسجياً مع عباد الشمس ، ولا يعطى أى لون مع الفينول فتالين ، أى أنه قلوى بالنسبة للأول ومتعادل مع الثانى وحمضى بالنسبة للثالث .

ولا يكفى لكى يكون الدليل ذا فائدة عملية أن يختلف لونه بتغيير الرقم الهيدروجينى ، بل يجب أن تتوفر فيه الشروط الآتية :

- ١ - أن يحدث التحول فى اللون بسرعة .
- ٢ - أن تكون الألوان زاهية واضحة .
- ٣ - ألا يتأثر الدليل بوجود الأملاح والبروتينات إلى حد يذكر .
- ٤ - أن يظهر تأثيره فى محلول مخفف جداً .
- ٥ - أن يكون تأثيره الحمضى أو القلوى صغيراً جداً .

اختيار الأدلة عند معايرة حمض وقلوى :

من الضرورى عند اختيار الدليل لأية عملية معايرة ، دراسة الرقم الهيدروجينى للمحلول أثناء اجراء المعايرة وذلك لأن التغيير فى الرقم الهيدروجينى بالقرب من نقطة التعادل النظرية يهديننا إلى اختيار الدليل المناسب - وتعرف نقطة التعادل النظرية بأنها النقطة التى يضاف عندها عدد من مكافئات الحمض يساوى نفس العدد من مكافئات القاعدة ، وهى تعرف أحياناً بنقطة التكافؤ لأن الملح الناتج عند نقطة التعادل المذكورة قد يتحلل (أو قد لا يتحلل) مائياً ، مكوناً محلولاً حمضياً أو قلوياً أو متعادلاً التأثير .

فإذا كان الملح الناتج حمضى التأثير ، مثل كلوريد الأمونيوم NH_4Cl مع HCl) فإنه من الواجب اختيار دليل يتغير لونه

في الوسط الحمضي بحيث تقع قيمة pH للمحلول عند نقطة التعادل في نطاق المدى المميز للدليل المنتخب - أما إذا كان الملح الناتج قلوي التأثير (مثل خلات الصوديوم في حالة تعادل حمض الحنيك مع الصودا الكاوية) فإن الدليل المناسب هو الذي يتغير لونه في الوسط القلوي وسيظهر هذا أكثر وضوحاً عند الشرح التفصيلي لمنحنيات التعادل ، تلك المنحنيات التي توضح العلاقة بين الرقم الهيدروجيني وعدد المليلترات المضافة مع الحمض أو من القلوي ، الى المحلول الذي تجرى معايرته (قاعدة أو حمض) .

نقطة التعادل Neutralization Point

سبق الإشارة الى أن نقطة التعادل النظرية في أية عملية من عمليات التعادل هي تلك النقطة التي يكون عندها قد أضيف عدد من المكافئات من الحمض (أو القلوي) الى عدد مساو له من المكافئات من القاعدة (أو الحمض) ، ومن أهم أهداف العمليات التحليلية هي أن تكون نقطة التعادل العملية والتي تعرف باسم نقطة النهاية end point ، وهي عبارة عن النقطة التي يتغير عندها لون الدليل إشارة الى انتهاء التعادل مطابقة لنقطة التعادل النظرية ، أو نقطة التكافؤ ، equivalence Point .

ويجدر الإشارة الى أنه في عمليات التعادل المتعلقة بالحموضة أو القلوية ليس من الضروري أن تكون نقطة التكافؤ مساوية لنقطة التعادل neutralization أو بمعنى آخر ليس من الضروري أن تكون قيمة الرقم الهيدروجيني - عند نقطة التكافؤ - مساوية لقيمتها في الماء النقي أي 7 .

ولتفسير ذلك يكتفي بالإشارة الى أن إضافة مكافئ واحد من حمض الحنيك الى مكافئ واحد من الصودا الكاوية يعطي عند نقطة التعادل النظرية ملح خلات الصوديوم ، ولكن محلول هذا الملح في الماء قلوي التأثير نتيجة للتسيؤ ، وبذلك يصبح المحلول الناتج عند نقطة التعادل النظرية قلوي التأثير أي أن الرقم الهيدروجيني أكبر من 7 .

كما يكون المحلول الناتج من تفاعل HCl مع NaOH حمضياً التأثير عند نقطة التعادل النظرية .

ومن هذا يتضح أن الدليل المناسب ، هو الدليل الذي يتغير لونه عندما

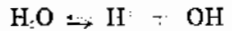
تصل قيمة الرقم الهيدروجيني في المحلول - عند نقطة التعادل النظرية -
الى القيمة الخاصة بالمحلول المائي للملح المتكون .

التفاعلات الحمضية القاعدية :

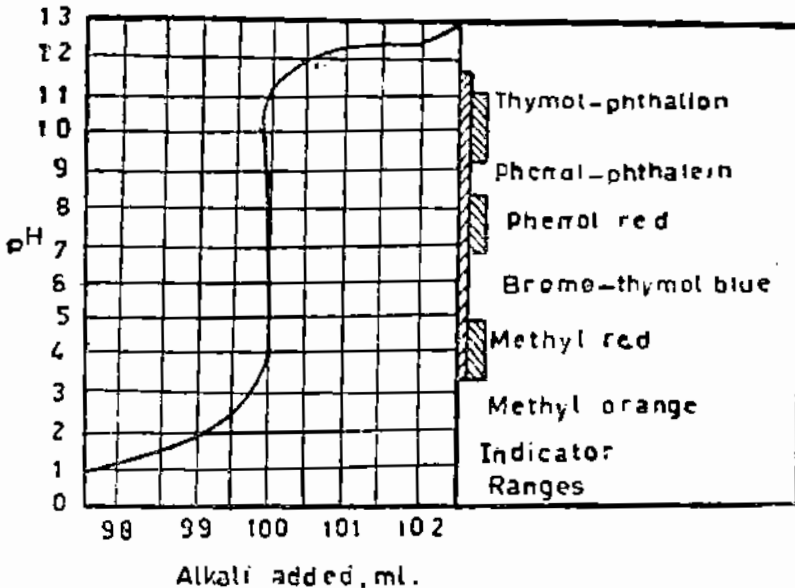
يصادفنا في التفاعلات الحمضية القاعدية أربع حالات :

أولا - معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية :

نظرا لأن كلا من الحمض والقاعدة القويين يتأين تأينا كاملا ، فإنه
يمكن بسهولة حساب التغيير في درجة تركيز أيون الهيدروجين والرقم
الهيدروجيني أثناء عملية التعادل - ولإجراء عملية الحساب يجب أن تعلم أن
الحاصل الأيوني للماء يساوى 10^{-14} عند أى تركيز لأيونات الهيدروجين ،
ذلك لأن الماء يتأين هكذا :



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



ومعنى ذلك أنه إذا زاد تركيز أيونات OH^- بإضافة قلوى ما فإن تركيز أيونات OH^- ينقص الى حد كبير . فإذا احتوى المحلول على صودا كاوية تركيزها ٠.١ ع فإن تركيز أيون الهيدروجين OH^- يصبح 10^{-13} وكذلك إذا زاد تركيز أيون H^+ بإضافة حمض فإن تركيز الهيدروكسيل OH^- ينقص الى حد كبير فإذا احتوى المحلول على حمض هيدروكلوريك ٠.١ ع فإن تركيز أيون الهيدروكسيل H^+ يصبح 10^{-13} تقريبا .

مثلا في معايرة ١٠٠ مل من حمض الهيدروكلوريك عشر عيارى مع ١٠٠ مل من الصودا الكاوية عشر العيارى ، وفرضنا أن القلوى يضاف من السحاحة نلاحظ ما يأتى :

في البداية عندما يكون لدينا ١٠٠ مل من حمض هيدروكلوريك قوته ١ ع ، يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول ١ وعند اضافة ٩٠ مل من القلوى ، فإنها تعادل مع ٩٠ مل الحمض ، ويبقى من الحمض العشر عيارى ١٠ مل دون تعادل - وهذا القدر الباقى من الحمض يوجد فى حجم من المحلول قدره ١٩٠ مل (أى مخففا ١٩ مرة) .

وعلى ذلك يكون تركيز الحمض المتبقى هو $\frac{10 \times 10^{-1}}{190} = 5.26 \times 10^{-3}$ ع تقريبا

ويصبح الرقم الهيدروجيني للمحلول ٢.٢٣ تقريبا ، وذلك لأن حمض الهيدروكلوريك اليكتروليت قوى ، ويكون متانيا تأينا كاملا فى المحلول أى أن تركيز الحمض يساوى تركيز أيون الهيدروجين .

وعند اضافة ٩٩ مل من القلوى يتبقى ١ مل عشر عيارى بدون تعادل مذابا فى جسم قدره ١٩٩ مرة وعلى هذا تكون عيارية المحلول الجديدة مساوية

$\frac{10 \times 10^{-1}}{199} = 5.025 \times 10^{-3}$ ع تقريبا ، ويصبح الرقم الهيدروجيني ٢.٣٣ تقريبا ،

وهكذا نحصل على النتائج الآتية :

عند اضافة ٩٩.٩ مل ٠.١ ع من القلوى فإن الرقم الهيدروجيني = ٤.٣

عند اضافة ١٠٠ مل ٠.١ ع من القلوى فإن الرقم الهيدروجيني = ٧

(متعادل) .

عند اضافة ١٠٠ ار. مل ار.ع من القلوى فان الرقم الهيدروجينى
= ٩ر٧

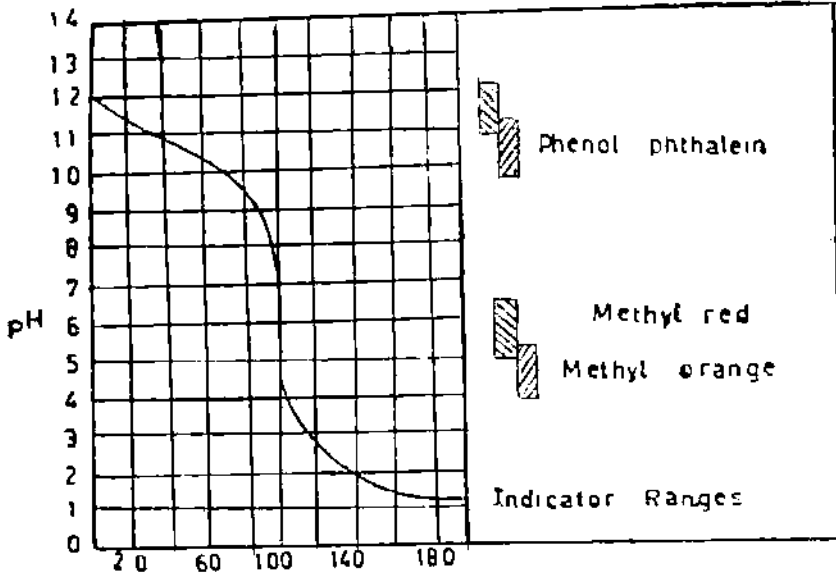
وذلك لان الرقم الهيدروكسيلي لهذا المحلول يساوى ٤٣ر٤ تقريبا ومن
المعلوم أن مجموع الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلي يساوى
١٤ وهكذا .

وعند توضيح هذه النتائج بيانيا نحصل على المنحنى رقم (١) ومنه يتضح
أن ٩٠ مل من القلوى نترزم لتغيير الرقم الهيدروجينى من (١) الى (٢)
تقريبا . وباضافة ٩ مل أخرى يتغير الرقم الهيدروجينى من (٢) الى (٣)
تقريبا (أى وحدة واحدة فقط) وباضافة ٩٠ر٩ مل يتغير الرقم الهيدروجينى
من ٣ الى ٤ تقريبا - وباضافة ١٠٠ مل يتعادل المحلول ويصير رقمه
الهيدروجينى ٧ كالماء تماما . وبزيادة القلوى المضاف بمقدار ار. مل عن
نقطة التعادل ، يتغير الرقم الهيدروجينى من ٧ الى ١٠ تقريبا ، وهكذا
يحدث التغيير المفاجيء فى الرقم الهيدروجينى من ٤ الى ١٠ نتيجة لزيادة
طفيفة من الحمض أو القلوى . قدرها ٢ر٢٠ مل ، وهذا التغيير المفاجيء هو
الذى يمكن بواسطته تحديد نقطة التعادل - ولذلك فلا بد من التدقيق فى
اختيار الدليل بحيث يتغير لونه فى هذا المدى من الرقم الهيدروجينى وحيث
أن الفينول فثالين والميثيل البرتقال وكثيرا من الأدلة الأخرى يتغير لون كل
منها فى هذا المدى ، فان أى دليل منها يمكن أن يستخدم فى معايرة حمض
قوى مع قاعدة قوية .

ثانيا - معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

عند معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة أو العكس ، يكون حساب
التغيير فى الرقم الهيدروجينى أمرا صعبا ويستلزم معرفة درجة التأين للقاعدة
التي يمكن حسابها من ثابت التأين للقاعدة ، وذلك نظرا لعدم تأين كل من
الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة تأينا تاما ، هذا فضلا عن تميؤ الملح
المتكون ، وعلى ذلك فان نقطة التكافؤ تقع فى الوسط الحمضى ، وقد أمكن
حساب الرقم الهيدروجينى للمحلول الناتج عند اضافة كمية مكافئة من
القلوى الى الحمض فكان ٥٣ر٥ - فعند معايرة حمض الهيدروكلوريك بواسطة
هيدروكسيد الأمونيوم ، فان المنحنى يظهر فيه التغيير المفاجيء فى الرقم

الهيدروجيني في المدى الهيدروجيني ٤ - ٦ (منحني ٢) ، وقد وجد أن هذا التغيير يحدث بإضافة كمية من القاعدة قدرها ٠.٢٢ مل ، لكن هذا التغيير في الرقم الهيدروجيني صغير إذا فورن بحالة معايرة الحمض القوي والقاعدة



القوية ، ومن ثم يجب اختيار الدليل الذي يغير لونه في هذا المدى الهيدروجيني (٤ - ٦) وأن الميثيل البرتقالي أو الميثيل الأحمر هو الدليل المناسب لأنه يغير لونه في حدود هذا التغيير في الرقم الهيدروجيني ، عند نقطة النهاية ، ويرجع صفر التغيير في الرقم الهيدروجيني إلى ضعف القاعدة التي يكون لمحلولها رقم هيدروجيني أقل من الرقم الهيدروجيني للقاعدة القوية كما أن الملح المتكون يتميز في المحلول ويكون المحلول حامضياً عند نقطة التكافؤ فتقع نقطة التكافؤ في الجانب الحمضي من المدى الهيدروجيني .

ثالثاً - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية :

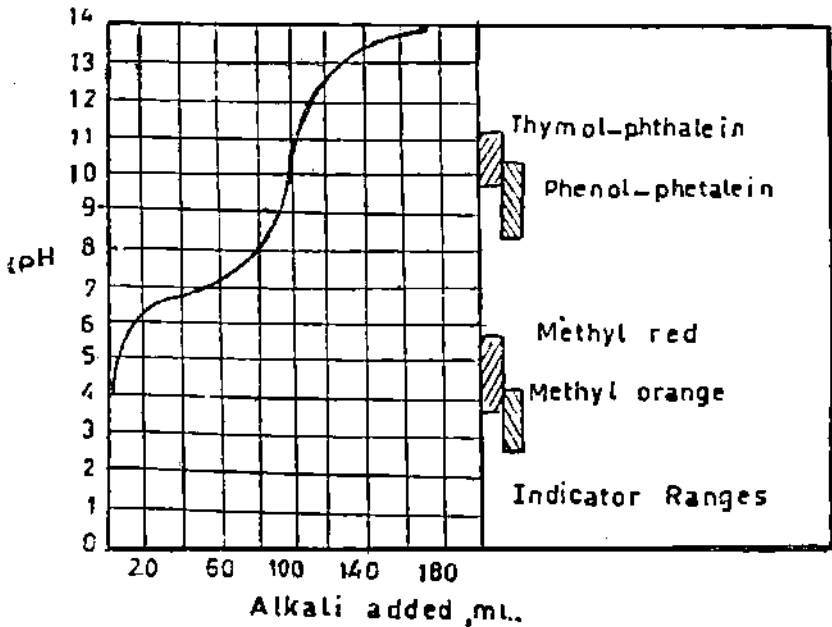
كما هو الحال عند معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة ، يكون حساب الرقم الهيدروجيني أمراً غير سهل - ولما كان حمض الخليك الكتروليتاً ضعيفاً ، فإن إضافة كمية مكافئة من القلوي القوي إلى الحمض ينتج الملح المناظر - وقد حسب الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ فكانت

قيمته ٨.٧ أى أن نقطة التكافؤ تقع فى الجانب القلوى من المدى الهيدروجينى .

وقد أمكن حساب التغيير فى الرقم الهيدروجينى قبل وبعد نقطة التكافؤ ، فوجد أنه باضافة ٠.٢ مل يحدث تغير الرقم الهيدروجينى فى المدى ٨ - ١٠ ، وهذا التغير صغير بالنسبة للتغيير الحادث فى حالة معايرة الحمض القوى مع القاعدة القوية .

ولما كان التغيير فى الرقم الهيدروجينى حول نقطة التكافؤ صغيرا ، فلا بد من استخدام الدليل الذى يغير لونه فى المدى ٨ - ١٠ ، والفينولوفثالين هو أحد الأدلة المناسبة فى هذه الحالة .

منحنى رقم (٣)



رابعاً - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :

لا يوجد في هذه الحالة اى تغيير مفاجئ في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التعادل ، (منحنى ٤) وعلى ذلك فلا يمكن استخدام تى دليل بسيط ولكن يوجد هناك مخاليط من الادلة يمكن استخدامها بهذا الغرض مثل الاحمر المتعادل والمسيلين الأزرق .

(منحنى ٤)

