

## الباب السابع والعشرون

### نظرية الحموضة والقلوية

#### Theory of Acidimetry And Alkalimetry

تأين الماء والاس الهيدروجيني:



ويمكن التعبير عن حالة الاتزان بين  $\text{يد}^+$  ،  $\text{أيد}^-$  ،  $\text{يد}^0$  بتطبيق قانون فعل الكتلة كما يلي :

$$\frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} = K \quad \text{ث} = \frac{(\text{أيد}^-)(\text{يد}^+)}{(\text{يد}^0)}$$

ولما كان تركيز الماء (ويعبر عنه بالجرام الجزيئي في اللتر) لا يتغير بتأينه تغيراً محسوساً، كما أن  $\text{يد}^0$  كبيرة جداً بالنسبة الى قيمتي  $(\text{يد}^+)$  ،  $(\text{أيد}^-)$  فيمكن اعتبار تركيز الماء غير للتأين ثابتاً. أي أن :

$$(H^+)(OH^-) = K_w \quad \text{ث} = (\text{أيد}^-)(\text{يد}^+)$$

وتسمى القيد،  $\text{ث}$  «الحاصل الأيوني» أو «حاصل التأين» للماء، وهي ثابتة، عند درجة حرارة معينة، ولكنها تزيد ببطء بارتفاع درجة الحرارة، كما هو مبين بالجدول التالي .

وفي الماء النقي يتساوى تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل وعند درجة ٢٥°م يكون ثابت تأين الماء  $\text{ثم} = 1 \times 10^{-14}$

$$[\text{يد}^+] = (\text{أيد}^-) = \sqrt{\text{ثم}} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 10^{-7}$$

ولكن تزيد  $\text{لو}^+ = 10^{-7}$  ،  $\text{رأيد}^- = 10^{-7}$  ،  $\text{لو}^+ (\text{أيد}^-)$  ،  
 $\text{رثم} = 10^{-7}$

$$\text{رثم} = \text{رأيد}^- + \text{لو}^+$$

وفي الماء النقي عند ٢٥°م يكون  $\text{رأيد}^- = \text{لو}^+ = 10^{-7}$

ويبين الجدول (١) قيم الحاصل الأيوني للماء عند درجات الحرارة المختلفة وقيم  $\text{رأيد}^-$  ،  $\text{رأيد}^-$  في الماء النقي

جدول ١

المحصل الأيونى للماء عند درجات الحرارة المختلفة

درجة الحرارة م°	ت يدم	(بد) = (ايد)	ريد = وايد = $\frac{1}{2}$ رشم
٠	١٤٠.٠ X ٠.١٣	٧١٠.٠ X ٠.٣٩	٧ — لو.١.٣٩٠ = ٤٤ر٧
١٠	١٤١.٠ X ٠.٣٩	٧١٠.٠ X ٠.٤	٧ — لو.١.٤ = ٢٣ر٧
٢٠	١٤١.٠ X ٠.٤١	٧١٠.٠ X ٠.٤٣	٧ — لو.١.٤٣ = ٠.٩٣ر٧
٢٥	١٤١.٠ X ٠.٤٠	٧١٠.٠ X ٠.٤٠	٧ — لو.١.٤٠ = ٠.٨٠ر٧
٣٠	١٤١.٠ X ٠.٤١	٧١٠.٠ X ٠.٣٧	٧ — لو.١.٣٧ = ٠.٦٨ر٧

ويتضح من جدول (١) أن قيمة ريد للماء النقي تتوقف على درجة حرارته وتتوقف حموضة المحاليل على درجة تركيز أيون الهيدروجين ، كما

تعتمد قاعدتها على درجة تركيز أيون الهيدروجين وفي جميع المحاليل المتعادلة عند درجة ٢٥°م يكون

$$10^{-14} = \overline{[H^+]} = \overline{[OH^-]} = (10^{-7})$$

$$10^{-14} \text{ جم-أيون / لترا} =$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-ion/litr}$$

وفي المحاليل الحامضية يكون

$$[H^+] > [OH^-], \text{ أي أن } [H^+] < 10^{-7}, [OH^-] > 10^{-7}$$

$$[H^+] > [OH^-], \text{ i.e., } [H^+] > 10^{-7} \text{ and } [OH^-] < 10^{-7}$$

وفي المحاليل القاعدية يكون

$$[H^+] < [OH^-], \text{ أي أن } [H^+] > 10^{-7}, [OH^-] < 10^{-7}$$

$$[OH^-] > [H^+], \text{ i.e } [OH^-] > 10^{-7} \text{ and } [H^+] < 10^{-7}$$

ويوضح جدول (٢) العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين وأيون

الهيدروكسيل، ما يد، ما ايد للمحاليل المختلفة

جدول (٢)

العلاقة بين (يد<sup>+</sup>) ، (ايد<sup>-</sup>) ، مر ايد ، مر ايد في المحاليل المختلفة

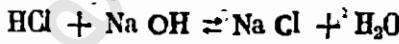
نوع المحلول	رايد	ريد	(ايد)	(يد <sup>+</sup> )
مغلي	١٣	١	١٣-١٠	٤-١٠
	١٢	٢	١٢-١٠	٢-١٠
	١١	٣	١١-١٠	١-١٠
	١٠	٤	١٠-١٠	٠-١٠
	٩	٥	٩-١٠	٠-١٠
	٨	٦	٨-١٠	٠-١٠
	متعادل	٧	٧	٧-١٠
كاهلي	٦	٨	٦-١٠	٨-١٠
	٥	٩	٥-١٠	٩-١٠
	٤	١٠	٤-١٠	١٠-١٠
	٣	١١	٣-١٠	١١-١٠
	٢	١٢	٢-١٠	١٢-١٠
	١	١٣	١-١٠	١٣-١٠
	٠	١٤	١	١٤-١٠

وعند معايرة محلول لاحد القواعد بمحلول لأحد الأحماض ، تراح أيونات

الهيدروكسيل أثر تفاعلها مع أيونات الهيدروجين فيقل تركيز أيون الهيدروكسيل ويزداد تركيز أيون الهيدروجين ويقل  $\gamma$  يد المحلول .

و عندما تبلغ  $\gamma$  يد قيمة معينة نحصل على نقطة التكافؤ وعندها تنتهي عملية المعايرة . وتتوقف قيمة  $\gamma$  يد عند نقطة التكافؤ على طبيعة المواد المتفاعلة ودرجة تركيزها . لتوضيح ذلك نذكر الأمثلة التالية .

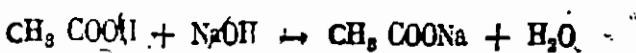
١ - معايرة حامض قوى بقاعدة قوية : يحدث التفاعل بين الاحماض القوية Strong acids والقواعد القوية Strong base حسب المعادلة الآتية :-



وعند نقطة التعادل تكون كمية الحامض المضافة مكافئة لكمية القاعدة المعايرة ويحتوى المحلول فى هذه الحالة على ملح كلوريد الصوديوم Na Cl فقط وحيث أن الأملاح المشتقة من أحماض قوية وقواعد قوية لا تسمى فإن  $\gamma$  يد = ٧ عند نقطة التعادل .

ب - معايرة قاعدية قوية بحامض قوى : بالمثل ، بمعايرة قاعدية قوية بحامض قوى فإن  $\gamma$  يد = ٧ عند نقطة التكافؤ

ج - معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية : عند معايرة حامض ضعيف مثل حامض الخليك بقاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم يحدث التفاعل التالى :

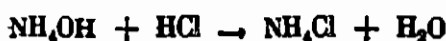


وعند نقطة التكافؤ محتوي المحلول على خلات الصوديوم التي تسمى إلى حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم .



وبذلك محتوي المحلول عند نقطة التكافؤ على كميات متكافئة من حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم . وحيث أن حامض الخليك السكتروليت ضعيف يتبقى معظمه على هيئة جزيئات غير مفككة  $\text{CH}_3\text{COOH}$  وتنتج كمية صغيرة جداً من أيون الهيدروجين المنفرد ، ونظراً لأن هيدروكسيد الصوديوم  $\text{NaOH}$  اليكتروليت قوى فانه يتحلل كلية إلى أيون الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  وأيون الصوديوم ، بذلك يزداد تركيز أيون الهيدروكسيل . لذلك يكون المحلول قاعدياً عند نقطة تعادل حامض ضعيف بقاعدة قوية أي تكون  $\gamma < ٧$

د - معايرة قاعدية ضعيفة بحامض قوى : وعند معايرة قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد النوشادر  $\text{NH}_4\text{OH}$  بحامض قوى مثل حامض الهيدوكلوريك يحدث التفاعل



ويتماثلوريد النوشادر حسب المعادلة



وينطلق كمية كبيرة من أيون الهيدروجين . لذلك يكون المحلول حمضياً عند نقطة التكافؤ ، أي أن  $\gamma$  يد أقل ٧

١- أحسب مزايد لمحول (١) يحتوي على  $2 \times 10^{-4}$  حم - أيون من يد<sup>+</sup> بالتر ومحول (ب) يحتوي على  $0.08$  حم - أيون من اند<sup>-</sup> بالتر . ما هو اللون الذي يكتسبه كل محلول إذا أضيفت إليه قطره من الفينول فتالين .

### الحل

$$١- (يد^+) = 2 \times 10^{-4} \text{ حم - أيون / لتر}$$

$$\therefore \text{مزايد} = - \text{لو. لو.} (يد^+) = - 2 \times 10^{-4}$$

$$= 4 - \text{لو. لو.} = 3.7$$

$\therefore$  محلول (١) حمضي وإذا أضيف إليه محلول الفينول فتالين يبقى

عديم اللون .

$$\bullet \text{ ب- (اند}^-) = 8 \times 10^{-4} \text{ حم - أيون / لتر}$$

$$\therefore \text{مزيد} = - \text{لو. لو.} (اند^-) = - 8 \times 10^{-4}$$

$$= 3 - \text{لو. لو.} = 2.1$$

$$\therefore \text{مزيد} + \text{مزيد} = 14$$

$$\therefore 2.1 + 11.9 = 14$$

$$6 \text{ مزيد} = 11.9$$



محلول (ب) قاعدي وإذا أضيف إليه محلول الفينول فتالين يصبح لونه أحمرًا

٢ - أحسب درجة تركيز أيون الهيدروجين ودرجة تركيز أيون الهيدروكسيل

$$(١) \text{ إذا كانت } \text{م.ا.د} = ٢,٥٣, \text{ (ب) إذا كانت } \text{م.ا.د} = ٣,٢٨$$

الحل

$$١ - \text{م.ا.د} + \text{م.ا.د} = ١٤$$

$$\therefore ٢,٦٣ + \text{م.ا.د} = ١٤$$

$$\therefore \text{م.ا.د} = ١١,٣٧$$

$$\text{لكن } \text{م.ا.د} = - \text{ل.و.} (+) = ٢,٦٣$$

$$\therefore \text{ل.و.} (+) = - ٢,٦٣$$

$$\therefore (+) \text{ ل.و.} = ٢,٦٣ - ١٠ = ١٠,٣٧ \text{ ; } ١٠ \times ٠,٣٧ = ٣,٦٨$$

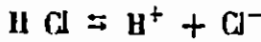
$$= ٢,٣٤ \times ١٠ \text{ حم أيون / لتر}$$

$$\text{ب - م.ا.د} = ٣,٢٨$$

$$\therefore \text{م.ا.د} + \text{م.ا.د} = ١٤$$



ويتأير خامض الهيدروكلوريك كلية حسب المعادلة .



ويتضح من هذه المعادلة أن

١ جم جزئى لحامض يد كل يعطى ١ جم أيون للهيدروجين  
 ١٥ × ١٠<sup>-٣</sup> جم جزئى لحامض يد كل يعطى ١٥ × ١٠<sup>-٣</sup> جم أيون  
 للهيدروجين .

$$\therefore (\text{يد}^+) = ١٥ \times ١٠^{-٣}$$

$$\text{مريد} = \frac{\text{لو. ١٠}^-}{\text{لو. ١٠}^-} = (\text{يد}^-) = \frac{\text{لو. ١٠}^-}{\text{لو. ١٠}^-} = ٣ - ١٥ = ١٥$$

$$١,٨٢ = ١,١٢ - ٣ =$$

ب - بالمثل عدد الجرامات الجزئية فى لتر من ٠,٠٠٥ ع - ص ايد  
 = ٥ × ١٠<sup>-٣</sup> جم جزئى / لتر ويتأين هيدروكسيد الصوديوم كلية حسب  
 للمادة :



$$\therefore (\text{ايد}^-) = ٥ \times ١٠^{-٣}$$

$$\text{مريد} = \frac{\text{لو. ١٠}^-}{\text{لو. ١٠}^-} = ٣ - ٥ \times ١٠^{-٣} = ٥,٣٠ =$$

$$\text{لكن مريد} + \text{مريد} = ١٤ =$$

$$\therefore \text{مريد} = ١١,٧$$

٤ - أحسب درجة تفكك حامض الخليك وثابت تفكك هذا الحامض إذا علم أن  $\text{pK}_a$  لهذا المحلول = ٢,٨٧

### الحل

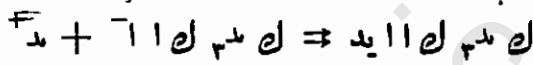
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$2.87 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$\text{pK}_a = 2.87 - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$3.10 \times 1.35 = \text{جم أيون / لتر} = 1.0 \times \text{أ.و.}$$

$$\frac{3.10 \times 1.35}{1.0} = \text{درجة تفكك حامض الخليك} (\infty)$$

$$3.10 \times 1.35 =$$

ويتفكك حامض الخليك أيونيا حسب المعادلة



ويحسب ثابت تفكك حامض الخليك من العلاقة

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\frac{3.10 \times 1.35 \times 3.10 \times 1.35}{1.0} =$$

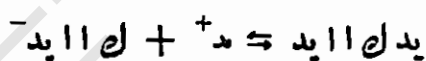
$$3.10 \times 1.82 =$$

٥- أحسب مريد لمحاول ٠.١ حامض الفورميك إذا علم أن

$$\text{ثيدك ايد} = ٢ \times ١٠^{-٤}$$

الحل

يتأين حامض الفورميك وفقا للمعادلة



$$\therefore \text{ثح} = \frac{(\text{ك ايد}^-)(\text{مد}^+)}{(\text{يدك ايد})} = \frac{٢(٠.١)}{٠.١}$$

$$\text{حيث أن } (\text{مد}^+) = (\text{ك ايد}^-) \text{ و } (\text{يدك ايد}) = ٠.١$$

جم جزى / لتر

$$\therefore \frac{٢(\text{يد}^+)}{٠.١} = ٢ \times ١٠^{-٤}$$

$$\therefore ٢(\text{يد}^+) = ٢ \times ١٠^{-٥}$$

$$\therefore (\text{يد}^+) = ١٠^{-٥} = ١٠^{-٥} + \sqrt{٢} = ١٠^{-٥} \times ١,٤١$$

$$\text{مريد} = - \text{لو.} (\text{يد}^+) = - \text{لو.} ١٠^{-٥} \times ١,٤١$$

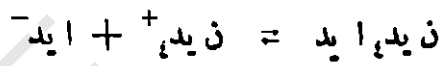
$$= -٣ = -١,٤١ \text{ لو.} = ٢,٨٥$$

٦ - أحسب مريد محلول ٠.١ ع - هيدروكسيد النوشادر إذا علم أن

$$\text{ث ن يد، ايد} = ١٠ \times ١,٨$$

الحل

يتأين هيدروكسيد النوشادر حسب المعادلة :



ويحسب ثابت التأين من المعادلة

$$\text{ث ن يد، ايد} = \frac{(\text{ن يد، ايد}^-)(\text{ايد}^-)}{(\text{ن يد، ايد})} = \frac{١٠ \times ١,٨}{٠,١}$$

$$\therefore (\text{ايد}^-) = ١٠ \times ١,٨ = ١٨$$

$$\therefore (\text{ايد}^-) = ١٠ \times ٠,١٨ = ١,٨$$

$$\therefore \text{مريد} = ١٠ - ١,٨ = ٨,٢$$

$$\therefore \text{مريد} = ١٤ - ٣,٢٧ = ١٠,٧٣$$

٧ - أحسب عدد الجرامات للكائنة والجزئية لحمض الايدروكلوريك في

١٠٠ مل من محلول عياريته = ٠.١، ثم أحسب مريد لهذا المحلول

الحل

عدد المليجرامات الكائنة والجزئية لحمض الهيدروكلوريك

$$= ١٠٠ \times ٠.١ = ١٠ \text{ مليجرام مكافئ}$$

∴ عدد الجرامات للمكافئة لحمض الهيدروكلوريك =  $\frac{10}{1000}$

= ٠.٠١ جرام مكافئ

لكن الجرام الكافي لحمض الهيدروكلوريك = ١ جم جزئى  
لحمض الهيدروكلوريك .

∴ عدد الجرامات الجزئية لحمض الهيدروكلوريك فى المحلول  
= ٠.٠١ جرام جزئى

يتأين حامض الهيدروكلوريك كلية حسب للمعادلة



ويتضح من هذه المعادلة أن

١. جم جزئى لحمض يد كل = ١ جم أيون للهيدروجين

∴ ٠.٠١ جم جزئى لحمض يد كل = ٠.٠١ جم أيون للهيدروجين

$$\therefore (\text{يد}^+) = \frac{0.01}{1000} = \frac{0.01}{100} = \frac{0.01}{0.1} = 0.1 = 10^{-1}$$

$$\therefore \text{ريد}^- = 10^{-1} = 1$$

مثال ٤ : إذا خفف ١٠٠ مل من ٠.١ م - حامض الهيدروكلوريك  
إلى ١٥٠ مل . فأحسب ريد للمحلول الناتج .

### الحل

عدد الجرامات الجزئية لحامض يد كل في ١٠٠ مل محلول ار. ع  
= ٠.١ جم جزئى .

∴ عدد الجرامات الأيونية الأيون الأيدروجين = ٠.١ جم أيون .

$$\therefore (\text{يد}^+) = \frac{0.1}{100} = \frac{0.02}{10} = \frac{1}{500} = \frac{1}{10} \times 0.1$$

$$\therefore \text{ريد} = 0.1 \times 0.1 \times 10 = 0.1 - 2 = 0.1$$

$$= 0.195 - 2 = 0.1805$$

مثال : أضيف ٥٠ مل من محلول ار. عيارى لهيدروكسيد الصوديوم  
إلى ١٠٠ مل من محلول ار. ع لحامض الهيدروكلوريك ، فأحسب ريد  
للمحلول الناتج .

### الحل

٥٠ مل من ار. عيارى لهيدروكسيد الصوديوم تعادل ٥٠ مل من  
ار. عيارى يد كل ويتكون كلوريد الصوديوم وماء وإذا اعتبرنا أنه لا يطرأ  
أى تغير فى الحجم نتيجة لهذا التفاعل فإنه يصبح لدينا ٥٠ مل من ار. عيارى  
يد كل خففت إلى ١٥٠ مل .



عدد المليجرامات المكافئة لحمض يد كل  $0.1 \times 50 =$   
 $5 =$  مليجرام مكافئ.

عدد المليجرامات الجزئية لحمض يد كل  $5 =$  مليجرام جزئي

عدد الجرامات الجزئية لحمض يد كل  $0.005 =$  جرام جزئي

$$\therefore (\text{يد}^+) = \frac{0.005}{100} = \frac{0.005 \times 310}{1000}$$

$$\therefore \text{ريد}^- = 310 \times 0.005 - 2 = 1.05 - 2 = 0.95$$

مثال ٦ : أضيف ٢٥ مل من محلول ٠,٢ عياري لهيدروكسيد الصوديوم إلى مل من محلول ٠,١ ع لحمض الهيدروكلوريك للمحلول الناتج .

### الحل

٢٥ مل من محلول ٠,٢ عياري ص أ يد = س مل من ٠,١ ع يد كل

$$س = \frac{0.2 \times 25}{0.1} = 50 \text{ مل}$$

وإذا افترضنا أنه لا يطرأ أي تغير في الحجم نتيجة لهذا التفاعل يتبقى ٥٠ مل من ٠,١ ع لحمض الهيدروكلوريك طليقة .

$$\frac{٥٠ \times ٠.١}{١٢٥} = \frac{\text{عدد الميكرامات الجزئية}}{\text{حجم المحلول مقدرًا بالمليترات}} = (\text{يد} +)$$

$$١٠ \times ٤ = \frac{١}{٢٥} =$$

$$\text{ريد} = \text{ل. ١} \times ٤ = ٢ = \text{ل. ١} - ٢ = ٤ \text{ ل. ١} - ٢ = ٢ \text{ ل. ١} = ٤٠ \text{ ر. ١}$$

## الدلائل المستعملة في عمليات التعادل

### Neutralisation Indicators.

الفرض من معايرة محلول لتسعدة بمحلول قياسي لحامض هو تعيين كمية الحامض القياسي التي تكافؤ بالضبط كمية القاعدة الموجودة بالمحلول. وتعرف النقطة التي يتم عندها إضافة السكبة المكافئة من الحامض بنقطة التكافؤ equivalence point أو نقطة التعادل stoichiometric point أو نقطة النهاية النظرية theoretical and point. وإذا كان كل من الحامض والقاعدة اليكترولينا قويا فان  $\gamma = 1$  عند نقطة التكافؤ ، وبذلك يكون المحلول الناتج متعادلا . وإذا كان الحامض اليكترولينا ضعيفا والقاعدة اليكترولينا قويا فان الملح الناتج يتيمياً عند نقطة التعادل وبذلك يصبح المحلول قاعديا .

وإذا كانت القاعدة ضعيفة والحامض قويا فان المحلول الناتج عند نقطة النهاية يكون حمضياً . وبذلك تتميز نقطة التكافؤ بقيمة معينة من  $\gamma$  يد ، تتوقف على طبيعة الحامض والقاعدة وتركيز المحلول .

ويمكن تعيين نقطة التسكافؤ بأستعمال دلائل التعادل neutralization indicators وتعرف أيضاً باسم أدلة الأحماض — والقواعد acid - base indicators . ولهذه الدلائل ألوان مختلفة ، ويتوقف لون كل دليل على درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول أي على قيمة  $\gamma$  يد في هذا المحلول . ويتغير لون كل دليل في منطقة معينة من  $\gamma$  يد ، ويتوقف مدى هذه المرحلة على خواص الدليل ، ولا تعتمد إطلاقاً على القاعدة

والحامض الداخلين في التفاعل . وقد يتغير لون الدليل قبل أو بعد نقطة التكافؤ ، ويؤدي هذا الانحراف إلى خطأ معين يعرف باسم خطأ الدليل indicator error ويتوقف مدى هذا الخطأ على طبيعة الدليل المستعمل وعلى نوع الحامض والقاعدة . وإذا أمكن اختيار الدليل الملائم فإن خطأ الدليل قد لا يتعدى حدود الخطأ التحليلي ، وبذلك يمكن إهماله . وإذا أستعمل دليل غير ملائم فإن الخطأ الناجم عنه قد يكون كبيراً .

ويتخذ الميثيل البرتقالي لونا اصفر في المحاليل القلوية ، ولونا أحمر في المحاليل الحمضية . وبمعايرة محلول ٠.١ مolar حامض الخليك بمحلول ٠.١ مolar هيدروكسيد الصوديوم في وجود دليل الميثيل البرتقالي يتغير لون الدليل البرتقالي من الأحمر إلى البرتقالي عند معادلة ١٥٪ من حامض الخليك ، وفي هذه الحالة فإن خطأ الدليل كبير جدا ويبلغ ٨٥٪ . وإذا أجريت هذه للمعايرة بأستعمال دليل الفينول فتالين ، يحدث تغير حاد في لون الدليل عند نقطة التعادل ويبلغ خطأ الدليل ٠.٢٪ . ويقع هذا الخطأ في حدود الأخطاء العملية ويتضح من المثال السابق ضرورة أستخدام الدليل الملائم لعملية للمعايرة

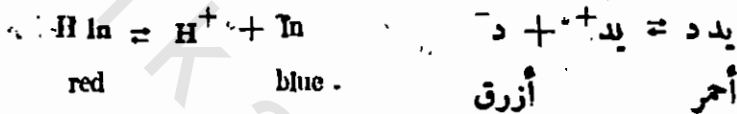
## نظرية الدلائل Theory of Indicators

١ - النظرية الأيونية للدلائل لأوستوالد .

وفي عام ١٨٩٤ تم وضع النظرية الأيونية للدلائل التعادل وتنص هذه النظرية على أن دلائل التعادل عبارة عن قواعد عضوية ضعيفة

أو الحمض عضوية ضعيفة ويختلف لون جزيئات الدليل غير المتفككة عن لون أيونه

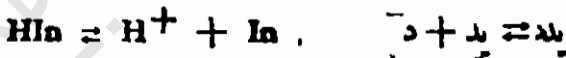
وطبقاً لهذه النظرية يحتوي دليل عباد الشمس (Litmus) على حمض الأزوليتيميك (azolitmic) ، وجزيئات هذا الدليل غير المتفككة يدو لون أحمر أما أيونية دفته لون أزرق ، وتفكك دليل عباد الشمس أيونياً حسب المعادلة



وعند إذابة عباد الشمس في الماء ، فان جزيئاته غير المتفككة توجد في حالة أتران مع أيوناته ، وبذلك يتخذ محلوله لونا وسطا بين الأحمر والأزرق أي بنفسجيا. وإذا أضيفت نقطة من محلول حامض كحامض الهيدروكلوريك تتفاعل أيونات الهيدروجين المضافة مع معظم أيونات الدليل  $\text{In}^-$  وتتكون جزيئات الدليل غير المتفككة يدو ، وبذلك يزاح الأتران إلى الجهة اليمنى ويتحول لون المحلول من اللون البنفسجي إلى اللون الأحمر .

وإذا أضيف محلول القاعدة إلى محلول عباد الشمس تتفاعل أيونات الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  المضافة مع أيون الهيدروجين  $\text{H}^+$  الناتجة من تفكك الدليل وتتكون جزيئات الماء ، وبذلك يزاح الأتران إلى اليمين . ويؤدي ذلك إلى زيادة كمية أيونات الدليل ، فيتحول لون المحلول من اللون البنفسجي إلى اللون الأزرق . ويعرف دليل عباد الشمس بالدليل ذي

اللوتين لأن كلا من جزيئاته  $HIn$  وأيوناته  $In^-$  ذات لون خاص . وتوجد أيضا ادلة كثيرة ذات لون واحد ، ومن أمثلة هذه الدلائل دليل الفينول فتالين . ودليل الفينول فيثالين لالون له في المحاليل الحمضية ، ويتخذ اونا احمرًا في المحاليل القاعدية . ودليل الفينول فيثالين حامض ضعيف يتأين في محلوله وفقا للمعادلة

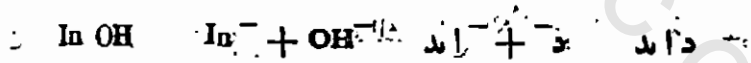


قديم اللون عديم اللون أحمر

وتوجد جزيئات الدليل بوفرة في المحاليل الحمضية ، وتوجد أيونات

الدليل بوفرة في المحاليل القاعدية .

ويمكن أيضا شرح تغير لون الدلائل القاعدية الضعيفة باستعمال النظرية الأيونية وطبقا لهذه النظرية يتفكك دليل دايد  $InOH \rightleftharpoons In^- + OH^-$  حسب المعادلة



بإضافة قاعدة إلى محلول الدليل ينزاح الأتزان إلى اليمين ويتخذ المحلول

لون جزيئات الدليل غير للتفكك دايد ، أما إذا أضيف حامض إلى محلول

الدليل ينزاح الأتزان إلى اليسار ويتخذ المحلول لون أيون الدليل

ويتضح مما سبق أن النظرية الأيونية للدلائل قد تمكنت من تقديم

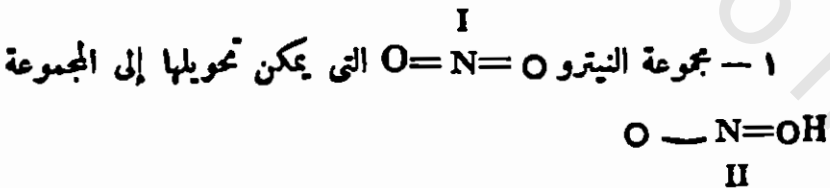
شرح وصفي لتغير لون الدليل عند إضافة أيون الهيدروجين  $H^+$  أو أيون

الهيدروكسيل ايد إلى محلول الدليل . وتتميز هذه النظرية أيضا بأنها  
قد تمكنت من تقديم شرح كمي كذلك.

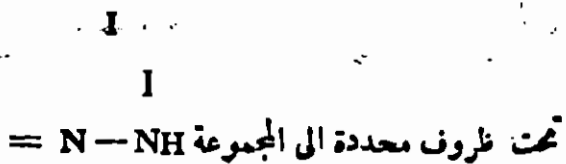
### ب - نظرية الكروموفور Chromophore Theory

لقد أوضحت الابحاث الحديثة لكثير من العلماء أن النظرية الايونية  
للدلائل تعانى بعض العيوب فقد وجد أن لون المركبات العضوية يتوقف على  
تركيب structure جزيئاتها ، وأن التغير في لون الدليل قد ينجم عن حدوث  
تغيير في تركيب جزيئات الدليل . وقد أدت هذه الابحاث إلى بعث نظرية  
الكروموفور

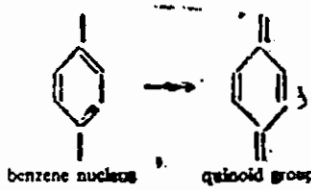
وطبقا لهذه النظرية يميز لون المركبات العضوية إلى وجود بعض  
المجموعات الدرية radicals أو مجموعات من الروابط الثنائية  
groups double bonds وتعرف هذه المجموعات بالكروموفورات ، ومن  
أمثلتها :



ب - بمجموعة الأزو - N = N - Azo group التي تتحول



د - مجموعة الكينويد quinoid group وتعتبر مجموعة الكينويد من الكروموفورات الهامة وتكون من مجموعة البنزينويد وفقا للمعادلة التالية :



د - وجود مجموعات من الكربونيل  $C=O$  ر أو مجموعات من الروابط الثنائية متجاورة .

ويتأثر لون للركبات العضوية أيضا بوجود نوع آخر من المجموعات تعرف بأسم الاوكسوكرومات auxochromes ، ففي وجود الاوكسوكرومات يتضاعف التأثير الناتج للكروموفورات ويفتح لون المركب العضوي ومن أهم مجموعات الاوكسوكرومات :

ا - مجموعة الهيدروكسيل  $-OH$

ب - مجموعة الامينو  $-NH_2$

ج - مجموعات ناتجة من أحلال ذرات الهيدروجين من مجموعة الامين

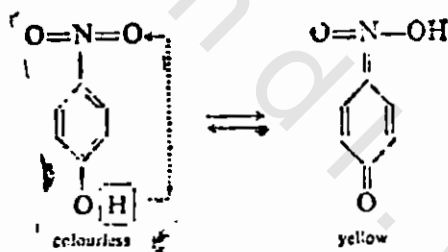
$NH_2$  مثل مجموعة  $-N(CH_3)_2$  ، ومجموعة  $-N(C_2H_5)_2$  وغيرها .

وتبعا لنظرية اللون ، موفد ر يحدث تغير أيسومري في جزيء الدليل

إذا تغير ترتيب المجموعات في جزيء الدليل . وإذا نتج عن ذلك تكون



(أو أختفاء) المجموعات الملونة (الكروموفورات والاكروومات) فان لون الدليل يتغير تبعاً لذلك . ويحدث التغيير بين صور الدليل للتشابه التركيب بطريقة عكسية ، ويطلق عليه اسم التشابه التركيبي العكسي *tautomerism* وتعنى نظرية الكروموفور أن جزيء الدليل يتكون من عدة صور متشابهة التركيب ، مختلفة اللون وفي حالة اتزان . ويمكن تمثيل التغير التركيبي الذي يحدث في جزيء دليل البارائيتروفينول بالكيفية التالية



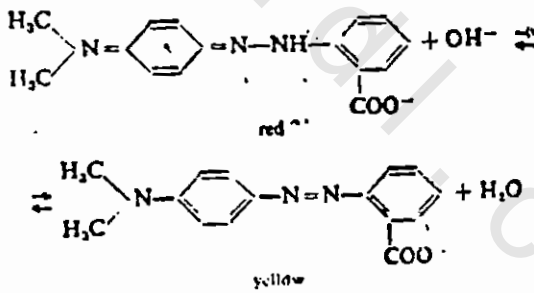
( شكل ٢ )

وفيه تتحول نواة البنزين إلى نواة الكينويد . وفي محلول قاعدي تتكون نواة الكينويد ويتغير لون محلول البارائيتروفينول إلى اللون الأصفر . وإذا حمض محلول البارائيتروفينول ينزاح الأتزان بين الصور المتشابهة التركيب وتتكون نواة البنزين ويتغير لون الدليل من اللون الأصفر إلى عديم اللون

٥ - النظرية الأيونية - الكروموفورية للدلائل :

ionic chromophore theory of indicators

لقد لوحظ أن تغير لون الدلائل مرتبط بتغير تركيب جزيئاتها، وأن تركيب جزيئات الدليل يتغير بإضافة حامض أو قاعدة إلى محاليل الدليل . لذلك أدمجت النظرية الأيونية ونظرية الكروموفورات لتقديم شرح واف لعمل الدلائل . وطبقا للنظرية الأيونية - الكروموفورية للدلائل تمسبر أحدى (أو كلا) صور جزيئات الدليل المتشابهة التركيب أما حامضا ضعيفا أو قاعدة ضعيفة أو مادة مترددة amphoteric . وفي محلول البارائيتروفينول مثلا، يوجد أثنان (1) بين جزيئات الدليل (A) ، (B) وأثنان (II) بين جزيء الدليل الحامض (B) وأيون الدليل (C)



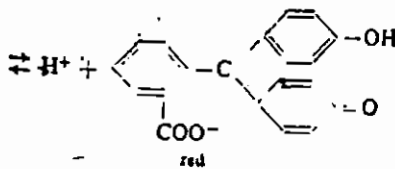
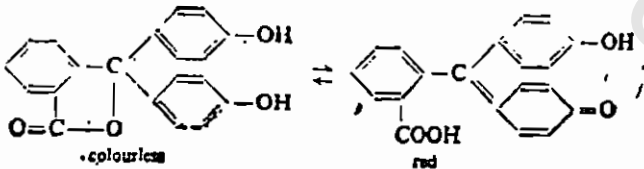
وفي محلول أصفر لدليل البارائيتروفينول يوجد معظم الدليل في محلوله على صورة الأيونيات (C) وتوجد هذه الأيونات في حالة اتزان مع كبة صغيرة من جزيئات الحامض غير المتفككة (B) وتوجد الأخيرة في حالة اتزان مع النظير للشابه لها في التركيب (A)

وإذا أضيف حامض إلى محلول الدليل، يزاح الأثنان الثاني (II) إلى

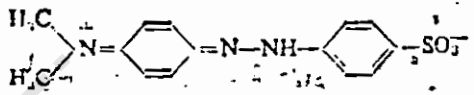
اليسار أى تتفاعل أيونات الحامض (C) مع أيونات الهيدروجين للضافة ويتكون النظير التركيبي (B)، وبازدياد تركيز النظير (B) ينزاح الأتزان الأول (I) إلى اليسار. يتحول النظير التركيبي (B) وبذلك يتحول لون المحلول من اللون الأصفر ويصبح عديم اللون.

وإذا أضيفت قاعدة إلى محلول عديم اللون لدليل البارانيتروفينول، تحتنى أيونات الهيدروجين نتيجة لتفاعلها مع أيونات الهيدروكسيل للضافة وينزاح الأتزان الأول (I) والأتزان الثانى (II) إلى اليمين. وبذلك تحتنى جزيئات النظير (A) من المحلول بينما يزداد تركيز أيونات الدليل ويتحول لون المحلول إلى اللون الأصفر.

ويعتبر دليل الفينولفتالين حامضاً ضعيفاً. وتتحول أنوية البنزين الثلاثة فى جزيء الفينولفتالين إلى نواة الكينويد، ويوجد الأتزان التالى فى محلول الدليل.

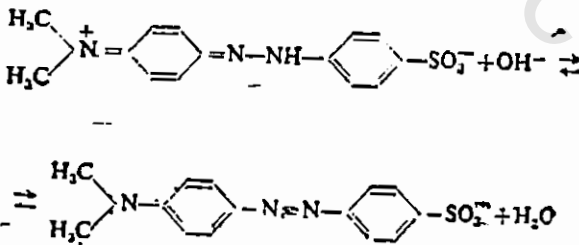


ويعتبر جزيء الليثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة ، وهو في الحقيقة جزيء متردد لأنه يحتوي على مجموعة السلفونيك الحمضية  $\text{SO}_3\text{H}$  ومجموعات  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  القاعدية . ويتفكك جزيء الليثيل البرتقالي تتكون أيونات مترددة تحمل شحنة موجبة وشحنة سالبة ويتضح ذلك مما يلي :

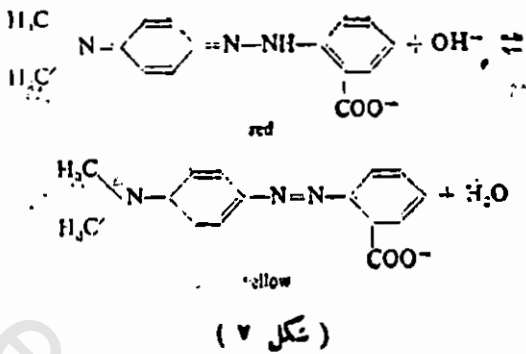


( شكل ٥ )

وعند تخميض المحلول يزداد تركيز هذه الأيونات ويصبح المحلول أحمر اللون . وعند إضافة قاعدة تتفاعل الأيونات المترددة مع أيون الهيدروكسيل ، ويتسبب هذا التفاعل تغير في تركيب الدليل فيتغير لونه الدليل من اللون الأحمر إلى اللون الأصفر .



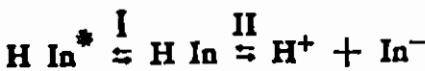
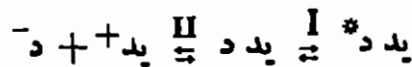
( شكل ٦ )



مدى الدليل : Indicator Range

يغير لون دلائل التعادل إذا أضيف أيون الهيدروجين  $\text{H}^+$  أو أيون الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  إلى محالها . وتسبب إضافة هذه الأيونات تغيراً في مريد محلول الدليل لذلك يمكننا أن نقول أن لون الدليل يتوقف على مريد المحلول ويطلق على هذه الدلائل اسم دلائل مريد .

ويمكن إيجاد علاقة بين مريد  $\text{PH}$  المحلول ولون الدليل بالاستعانة بالنظرية الأيونية - الكروموفورية . وطبقاً لهذه النظرية يحدث اتزان بين النظائر التوتوميرية لدليل حمضى وأيون الدليل طبقاً للمعادلة :



حيث أن  $\text{H In}^*$  = أحد النظائر المشابهة التركيب

$\text{H In}^{\text{II}}$  = النظرية بالآخر

د<sup>-</sup> = أنيونات لدليل

وفى محلول حمضى قوى يوجد معظم الدليل على صورة جزيئات د\*  
وفى محلول قاعدى قوى يوجد معظم الدليل على صورة الأنيونات د<sup>-</sup>،  
لذلك تعرف الصورتان بالصورة المحضية والصورة القاعدية للدليل  
على التوالى .

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الأوزان الأول (I) والثانى  
ينتج أن :

$$\frac{(\text{H In})}{(\text{H In}^*)} = K_{\text{taut}} \quad (1) \quad \frac{(\text{يد}^{\text{د}})}{(\text{يد}^{\text{د}^-})} = \text{ث تناظر تركيبى}$$

$$\frac{(\text{H}^+) (\text{In}^-)}{(\text{H In})} = K_{\text{diss}} \quad (2) \quad \frac{(\text{د}^-) (\text{يد}^{\text{د}^+})}{(\text{يد}^{\text{د}})} = \text{ث التفكك}$$

وبضرب للمعادلة (1) فى المعادلة (2) ينتج أن :

$$(3) \quad \frac{(\text{د}^-) (\text{يد}^{\text{د}^+})}{(\text{يد}^{\text{د}})} = \text{ث د أى أف ث د}$$

$$\frac{(\text{H}^+) (\text{In}^-)}{(\text{H In}^*)} = K_{\text{In}}$$

ويعرف الثابت ث د بنبت تأين الدليل الظاهرى

$$\therefore (\text{يد}^+) = \text{ث د} \frac{(\text{يدد}^*)}{(-\text{د})}$$

$$(٤) \dots \frac{(\text{الصورة الحمضية للدليل})}{(\text{الصورة القاعدية للدليل})} \times \text{ث د} -$$

$$- \text{لو} \frac{(\text{يدد}^*)}{(-\text{د})} = - \text{ث د} - \text{لو} \frac{(\text{يدد}^*)}{(-\text{د})}$$

$$\text{أى أن مريد} = \text{م ث د} - \text{لو} \frac{(\text{يدد}^*)}{(-\text{د})}$$

$$(٥) \dots \frac{(\text{الصورة الحمضية})}{(\text{الصورة القاعدية})} \text{لو} - \text{م ث د} =$$

$$\text{حيث م ث د} = - \text{لو} \text{ث د} + \frac{(-\text{د})}{(\text{يدد}^*)}$$

وتمثل المعادلة (٥) العلاقة بين مريد المحلول ولون الدليل . وإذا أضيفت عدة قطرات من الدليل إلى محلول له قيمة محددة من مريد

فإن النسبة بين  $\frac{(\text{In}^-)}{(\text{H In}^*)}$  أى أن النسبة  $\frac{(\text{التظير القاعدى للدليل})}{(\text{التظير الحامضى للدليل})}$

تأخذ قيمة معينة تتوقف على قيمة pH للمحلول . وحيث أن لون صورتي الدليل  $\text{In}^-$  ،  $\text{H In}^*$  مختلفتان فإن لون المحلول يتوقف على قيمة مريد وإذا تغيرت قيمة pH ، تغيرت النسبة  $\frac{(\text{In}^-)}{(\text{H In}^*)}$  . وقد دلت التجارب

على أن العين قدرة محدودة لتمييز الألوان ، ويعنى بذلك أن العين لا تستطيع الأحساس بلون إحدى صورتى الدليل - إذا قل تركيزها عن عشر - تركيز الصورة الأخرى للدليل . وتبعاً لذلك لا يتغير لون الدليل كلما تغيرت قيمة pH ، بل يتغير لون الدليل في مدى معين من pH .

ويتخذ محلول عباد الشمس لونا بنفسجيا إذا تساوى تركيز أيون الدليل والصورة الحامضية أى إذا كان  $(\text{HIn}^+) = (\text{In}^-)$  ، وفي هذه الحالة تكون

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{50}{50} = \text{pK}_{\text{In}} = 5.6$$

وإذا انخفضت قيمة مرآيد المحلول تدريجياً ، وذلك بإضافة حامض إلى المحلول ، يزاح الأتزان بين صورتى الدليل للتناظر tautomers بحيث يزداد تركيز الصورة الحامضية للدليل  $\text{HIn}^+$  ويقل تركيز الصورة القاعدية  $\text{In}^-$  وبنسبة يزداد تركيز  $\text{HIn}^+$  من ٥٠ إلى ٩١ / يقل تركيز  $\text{In}^-$  من ٥٠ إلى ٩ / ويزداد اللون الأحمر لمحلول الدليل بالتدريج . وعندما تصبح قيمة  $\frac{91}{9} = \frac{(\text{HIn}^+)}{\text{In}^-}$  لا يستطيع العين أن تحس باللون الأزرق لايون الدليل  $\text{In}^-$  وتبدو المحلول أحمر اللون ، وفي هذه الحالة تكون

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{91}{9} = 5.6 - 1 = 4.6$$

ويحتفظ الدليل بلونه الأحمر إذا انخفضت قيمة pH المحلول عن ٤,٦

وإذا أضيفت قاعدة إلى محلول بنفسجي من دليل عباد الشمس يزاح



الأتزان بين صورتى الدليل بحيث يزداد تركيز أيون الدليل  $\text{In}^-$  ويقل تركيز التوتومرى وعندما تكون  $\frac{(\text{In}^-)}{(\text{HIn})} = \frac{91}{9} = 10$  يتخذ المحلول الدليل لونا أزرقا ، وفي هذه الحالة تمين قيمة مر يد المحلول من المعادلة :

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{91}{9} = 5.6 + 1 = 6.6$$

وبذلك ينحصر عمل الدليل بين  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$  ويبلغ مداه وحدتين من وحدات  $\text{pH}$  .

وثابت الأتزان لدليل الفينول فتالين  $\text{pK}_{\text{In}} = 10^{-9}$  ، ويقع مداه بين  $\text{pH} = 8$  ،  $\text{pH} = 10$  وعند  $\text{pH} = 8$  يكون الدليل عديم اللون وعند  $\text{pH} < 10$  يصبح للحلول ذا لون أحمر وهو لون الصورة القاعدية أى أيون الدليل  $\text{In}^-$

وثابت الأتزان لدليل الفينول الاحمر Phenol red هو  $\text{pK}_{\text{In}} = 10^{-7.3}$  ،  $\text{pH} = 7.2$  ، وبذلك يقع المدى النظرى لهذا الدليل بين  $\text{pH} = 6.2$  ،  $\text{pH} = 8.2$  . وواقع الامر أن المدى العملى لهذا الدليل أضيق ، ويقع بين  $6.4 - 8.0$  . وفي هذه الحالة إذا بلغ تركيز إحدى الصورتين  $6.3$  ضعفا لتركيز الصورة الأخرى للدليل لا تستطيع العين أن تحسن بالصورة الثانية للدليل .

$$\text{pH} = 7.2 \pm \log 6.3 = 7.2 \pm 0.8, \text{ i.e., } 6.4 \text{ to } 8.0$$

ويقع مدى دليل الميثيل البرتقالى Methyl orange بين  $\text{pH} = 3.3$

الى  $pH = 4.4$  وعند  $pH > 1.3$  نحس العين بالصورة الحمضية الحمراء للدليل ، وعند  $pH = 4.4$  ترى العين الصورة القاعدية الصفراء ، وفي هذا لدى يتغير لون الميثيل البرتقالي من اللون الاحمر الى اللون الاصفر وفي هذه الحالة لا تستطيع العين أن ترى إحدى صورتى الدليل إذا بلغ تركيزها  $\frac{1}{2}$  تركيز الصورة الاخرى للدليل .

وتوجد دلائل  $pH$  عديدة ، وتختلف قيم ثابت تفككها الظاهري باختلاف شاسعا . لذلك يشغل مدى هذه الادلة معظم مقياس  $pH$  من  $pH = 0$  صفرا الى  $pH = 12$  . ويوضح الجدول التالى مدى معظم الادلة

## جدول مدى معظم اللازول المسماة

اسم اللازول	الذئب	التركيب	طبيعية	الورن	مدى
Alizarin yellow	الماء	١٠٠ ٤ ٠٠١	حافض	الطين القاعدة	PH ١٢٥٠ — ١٠٠١
Thymolphthalin	٩٠٪ كحول	٠٠١	حافض	أصفر بنفسجي	١٠٥٥ — ٩٠٣
Phenolphthalein	٦٠٪ كحول	١٠٤ ٠٠١	حافض	عديم اللون أزرق	١٠٥٠ — ٨
Cresol purple	٢٠٪ كحول	٠٠٥	حافض	أصفر بنفسجي	٩٥٠ — ٧٥٤
Neutral red	٦٠٪ كحول	٠٠١	قاعدة	أحمر أصفر بني	٨٥٠ — ٦٥٨
Phenol red	٢٠٪ كحول	٠٠١	حافض	أصفر أحمر	٨٥٠ — ٦٠٤
Bromothymol blue	٢٠٪ كحول	٠٠٥	حافض	أصفر أزرق	٧٥٦ — ٦٥٠
Litmus (azolitmin)	الماء	١ ٥٠	حافض	أحمر أصفر	٨٥٠ — ٥١٠
Methyl red	٦٠٪ كحول	٠٠٢ ٤ ٠٠١	قاعدة	أحمر أصفر	٦٥٢ — ٤٦٢
Methyl orange	الماء	٠٠١	قاعدة	أحمر أصفر	٤٥٤ — ٢٥١
Bromophenol blue	الماء	٠٠١	حافض	أزرق أصفر	٤٥٦ — ٢٥٠
Tropaeoline OO	الماء	١٠٠ ٤ ٠٠١ ٤ ٠٠١	قاعدة	أحمر أصفر	٢٥٢ — ١٥٤
Crystal violet	الماء	—	قاعدة	أخضر بنفسجي	٢٥٠ — ٠٠٠

وتتوقف ريد للاء على عينة الماء للمستعملة في التحليل . ويحتوى الماء المرض للجو على ٠.٣ ر. / بالحجم من ثانى أكسيد الكربون وتبلغ ريد لهذه العينة ٧,٥ وفي ماء التوصيل Conductivity Water تبلغ قيمة ريد ٧ تقريبا ، وللماء المشبع بثانى أكسيد الكربون تحت ضغط جوى ٢٥° م فان ريد = ٣,٧ بذلك تتراوح قيمة ريد للباء للمستعمل للتحليل بين ٣,٧ - ٧ لذلك فان الدلائل التى تظهر الوأها القاعدية فوق ريد = ٤,٥ تتأثر تأثرا بالغا بما يحتويه المحلول للعاير من ثانى أكسيد الكربون .

#### تحضير محلول الدليل :

تحتوى محاليل الأدلة عادة على ٠.٥ - ١ جم من الدليل بكل لتر من المحلول وإذا كان الدليل على صورة ملح الصوديوم فانه يذاب فى الماء ، وفى معظم الأحوال الأخرى يذاب الدليل فى ٧٠ - ٩٠ . / من الكحول .

( ا ) الميثيل البرتقالى : يباع هذا الدليل على صورة حامض أو على صورة ملح الصوديوم يذاب ٠.٥ جم من الحامض فى لتر من الماء الساخن ، ويرشح المحلول البارد إذا لزم الأمر ويذاب ٠.٥ جم من ملح الصوديوم ، ثم يضاف ١٥,٢ مل من ا.ع - يد كل ويرشح المحلول البارد ، إذا لزم الأمر .

( ب ) الفينول فتالين : يذاب ٥ جم من الدليل فى ٥٠٠ سم<sup>٣</sup> من الكحول ، ثم يضاف ٥٠٠ سم<sup>٣</sup> .

ج) محلول احمر الميثيل : يذاب ٠٠٠ جم من المادة الصلبة في ١٠٠ سم<sup>٣</sup> من الكحول ويخفف بالماء الى ٥٠٠ سم<sup>٣</sup> .

د) محلول ثيمول فتالين : يذاب ٠٠٠ جم من الدليل في ٥٠٠ سم<sup>٣</sup> من الكحول ثم يخفف بالماء الى لتر .

تحضير دلائل السلفون فتالينات : Sulphonftaleins

تباع هذه الدلائل على صورة أحماض . لإذابتها تضاف كمية كافية من من هيدروكسيد الصوديوم لمعادلة مجموعة السلفونيك الحمضية . ويمزج ١ جرام من الحامض بالكمية اللازمة من ٠٠٠ ع من أيديروكسيد الصوديوم ثم يخفف بالماء الى لتر . ويلزم لتحضير ١ جم من الدلائل اضافة الحجم التالي من ٠٠٠ ع أيديروكسيد الصوديوم :

١٥ مل لتحضير أزرق بروموفينول ، ١٤٫٤ مل لتحضير اخضر بروموكريزول

١٨٫٦ مل لتحضير أرجواني بروموكريزول ، ٢٣٫٦ مل لتحضير أحمر كلورومينول

١٦٫٠ مل لتحضير أزرق بروموتيمول ، ٢٣٫٤ مل لتحضير أحمر الفينول

٢١٫٥ مل لتحضير أزرق الثيمول ، ٢٦٫٢ مل لتحضير أحمر الكريزول

٢٦ر٢ مل لتحضير أرجواني ميتا - كريزول .

حامض الكوبالتدينيك : يذاب ١- جم في ١٠٠ مل من الكحول .

أصفر الميثيل ، أحمر المتعادل ، وأحمر الكونغو : يذاب ١ جم من الدليل في لتر من ٨٠٪ من الكحول . كما يمكن إذابة أحمر الكونغو في الماء .

باراينيتروفينول : يذاب ٢ جم من المادة الصلبة في لتر من الماء .

أصفر الزرنيخ : يذاب ١ جم من الدليل في لتر من الكحول .

تروبايولين و ، تروبايولين وو : يذاب ٥ جم من الدليل في لتر من الماء .

#### استخدام مزيج من الدلائل Mixed Indicators

يلاحظ أن العين قد لا تستطيع الاحساس بتغير اللون لبعض الدلائل - مثل الميثيل البرتقالي - وخصوصا إذا أستعمل الضوء الصناعي . ويمكن الحصول على تغير لوني حاد واضح باستخدام مزيج من الدليل وصبغة مناسبة لاتفاعل مع الدليل . ففي عام ١٩٢٥ استخدم مورك Moerk خليطا من ١ جم من الميثيل البرتقالي ، ٢ر٥ جم من أنديجو كارمين مذايا في لتر من الماء . وفي هذه الحالة يتغير لون المحلول القاعدي عندما يتحول إلى محلول حامضي من اللون الأصفر المخضر - الرمادي - البنفسجي ويكون لون المحلول رماديا عندما تكون ريد المحلول = ٤ . ويحفظ هذا الدليل في

زجاجة بنية . وفي عام ١٩٢٢ استخدم هيكمان ولينستيد Bickman and Linstead ١ جم من الميثيل البرتقالي ، ٤ر ١ حم من زيلين سيانول ف ف Xylene cyanol FF\* في ٥٠٠ مل من الكحول (٥٪) ، ويتغير لون المحلول القاعدي عند تحوله إلى محلول حامضي من اللون الأخضر - الرمادي - .

ويكون لون المحلول رماديا (لون المرحلة الوسطى للدليل) عندما تكون ريد المحلول = ٣٨ .

وقد نحتاج في بعض الاحوال إلى دليل بتغير لونه في مرحلة ضيقة محددة من ريد المحلول . وفي هذه الحالة لا يمكن استخدام الدلائل المعتادة لان مدى تغير اللون لكل دليل يبلغ وحدتين من ريد ولكنه يمكن استعمال مزيج ملائم من الدلائل ، ومن أمثلتها :

١ - مزيج من ٠.١٪ من الاحمر المتعادل neutral red في الكحول ، ٠.١ من أزرق الميثيلين في الكحول . ويتغير لون المحلول بصورة حادة واضحة من اللون الازرق البنفسجي إلى اللون الاخضر عندما يتحول المحلول من حامضي إلى قاعدي عند ريد = ٧ . ويمكن استخدام هذا الدليل لمعايرة حامض الخليك بمحلول النواشدر أو معايرة محلول النواشدر بحامض الخليك . وعند نقطة التعادل تكون قيمة ريد = ٧ . ولكنه لا يمكن اجراء هذه المعايرة إلا باستخدام دليل له مدى ضيق .

٢ - مزيج من ٠.١٪ من أصفر الميثيل Methyl yellow في الكحول

٠١٪ من الميثيلين Methylene في الكحول . ويستخدم هذا الدليل في معايرة قاعدة البيريدين Pyridine الضعيفة بحامض قوى ، كما يمكن استخدامه عند استعمال أحماض قوية وقواعد قوية .

٣- مزيج من جزئين من ٠١٪ من التينول فالين ٥٠٪ من الكحول ، ويتحول لون هذا الدليل من اللون الوردي الخفيف - اللون الأخضر - اللون البنفسجي عند ريد = ٠٩٦ . ويستعمل هذا الدليل لمعايرة حامض التوسفوريك كحامض ثنائي القاعدية .

(ك = ٦١٢ × ١٠<sup>-٨</sup> ، ريد عند نقطة الكافؤ = تقريبا ٨٧٢) .

٤- مزيج من ٦ أجزاء من محلول أزرق التيمول (٠١٪) في الماء ، وجزء من محلول أحمر الكريزول (٠١٪) في الماء . ولون هذا الدليل بنفسجي عند ريد = ٨٤٤ وأزرق عند ريد = ٨٣٣ ووردي عند ريد = ٨٢٢ . ويستخدم هذا الدليل لمعايرة الكربونات إلى مرحلة البيكربونات .

#### الدلائل المتعددة المراحل Universal or Multiple range Indicators

تحضّر الدلائل المتعددة المراحل بمزج عدد معين من الدلائل ، وينطلق على هذه الدلائل اسم الدلائل العالمية Universal Indicators ولا تصلح هذه الدلائل للاستعمال في عمليات المعايرة ، ولكنها تستعمل لتعيين ريد المحلول باستعمال إحدى طرق التحليل اللونية Colourimetric method



وفي عام ١٩٢٧ قام بوجن Bogen بتحضير دليل متعدد المراحل وذلك باذابة  
٠٢ جم من الفينولفتالين ، ٠٢ جم من أحمر الميثيل ، ٠٣ جم من أصفر  
الميثيل ، ٠٤ جم من أزرق البروموثيمول ، ٠٥ جم من أزرق التيمول  
في ٥٠٠ سم<sup>٣</sup> من الكحول ، ثم إضافة كمية كافية من هيدروكسيد  
الصوديوم حتى يصفر المحلول . ويتغير لون هذا الدليل كما يلي : الأحمر  
عند ريد = ٢ ، البرتقالي عند ريد = ٤ ، الأصفر عند ريد = ٨ ،  
الأخضر عند ريد = ٩ ، الأزرق عند ريد = ١٠ .

أوفى عام ١٩٢٩ قام سميث T.B. Smith بتحضير دليل عالمي آخر  
وذلك باذابة ٥٠ جم من الميثيل البرتقالي ، ١٥ جم من أحمر الميثيل ، ٠٣  
جم من أزرق بروموثيمول ، ٣٥ جم من فينول فتالين في لتر من ٦٦٪  
من الكحول . ويتغير لون هذا الدليل كما يلي :

أحمر عند ريد = ٣ ، أحمر برتقالي عند ريد = ٤ ، برتقالي عند  
ريد = ٥ ، أصفر عند ريد = ٦ ، أصفر - مخضر عند ريد = ٧ ، أزرق  
مخضر عند ريد = ٨ ، أزرق عند ريد = ٩ ، بنفسجي عند ريد = ١٠ ،  
أحمر بنفسجي عند ريد = ١١ ويباع كثير من الدلائل العالمية على صورة  
محاليل أو على صورة أوراق اختبار .

### منحنيات التعادل : Neutralization Curves

لاختيار الدليل الملائم لعملية تعادل يجب معرفة التغير الذي يحدث في  
ريد المحلول بالقرب من نقطة التكافؤ . ويعرف المنحنى الذي نحصل عليه

برسم العلاقة بين ريد المحلول (على المحور الصادي) وعدد الليلترات  
المضافة من الحامض أو القاعدة (على المحور السيني) باسم منحنى التعادل  
ويمكن استنتاج شكل هذا المنحنى باستخدام الأسس النظرية أو بقياس ريد  
المحلول عند مراحل مختلفة من التعادل أو باستخدام طرق المعايرة  
الكهربية. وفيما يلي نوضح كيفية استخدام الأسس النظرية.