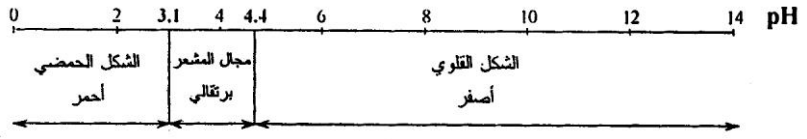
ومن المشعرات الهامة أيضاً مشعر برتقالي الميتيل (methyl orange) والذي يعرف أحياناً باسم الهلينتين وهو حمض ضعيف HInd يغير لونه في المجال 3.1 - 4.4 =pH فعند قيمة للـ pH < 3.1 بأخذ الشكل الحمضي اللون الأحمر أما إذا كانت قيمة pH > 4.4 فيأخذ الشكل القلوي اللون الأصفر أما ضمن المجال [3.1 - 4.4] فيكون لونه برتقالياً نتيجة انتقاله من الشكل الحمضي إلى القلوي أو بالعكس . والشكل رقم (3) يوضح مجال تغير لون مشعر برتقالي الميتيل .



الشكل (3) مجال تغير لون مشعر برتقالي الميتيل (الهلينتين)

حتى تكون نتيجة المعايرة الحمضية – الأساسية صحيحة لابد من اختيار المشعر المناسب والذي يغير لونه عند نقطة التكافؤ أو بقربها .

ولهذا السبب يتم اختيار المشعر بحيث تكون قيمة pH نقطة التكافؤ للمعايرة واقعة ضمن مجال عمل المشعر أو بقربه .

7-6-1- مجال المشعرات الحمضية – الأساسية :

لاحظنا سابقاً أن تغير لون المشعر يعتمد على قيمة pH المحلول ولندرس المجال الذي يغير فيه المشعر الحمضي أو المشعر الأساسي لونه .

لقد رمزنا سابقاً إلى هذا النوع من المشعرات بالرمز HIn ويتم تأينها وفق المعادلة التالية :

$$\underset{\text{الشكل الجزيئي}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{الشكل الأيوني}}{H^+ + In^-}$$

لون (1) لون(2)

ولقد لوحظ عملياً بنتيجة التجارب العملية أن العين لديها قدرة على تمييز الألوان إلى حد ما لرؤية لون المشعر بالشكل الجزيئي HIn أو بالشكل الأيوني In^- . ولرؤية لون إحدى الصيغتين بشكل واضح دون الأخرى في لحظة انقلاب اللون يجب أن يكون تركيز إحداهما أكبر بعشر مرات من الصيغة الأخرى .

وهكذا لرؤية الصيغة الحمضية بوضوح يجب أن يكون :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{10}{1} \qquad (1)$$

ولرؤية الصيغة القلوية للمشعر بشكل واضح يجب أن تكون النسبة السابقة هي كما يلي :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{10} \qquad (2)$$

وبكتابة ثابت التوازن لمعادلة تأين المشعر نجد :

$$K_a = \frac{[H^+].[In^-]}{[HIn]} \qquad (3)$$

ويمكن حساب قيمة pH المحلول :

$$[H^+] = K_a . \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$\log[H^+] = -\log K_a - \log\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$pH = pK_a - \log\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

وهكذا إذا تم تعويض التراكيز السابقة في علاقة التوازن نجد :

– فمن أجل لون المشعر في الوسط الحمضي يتم تعويض النسبة من العلاقة رقم (1) في العلاقة رقم (3) نجد :

$$K_a = \frac{[H^+]\times 1}{10}$$

$$[H^+] = 10 \times K_a$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري مع الإشارة السالبة (– لغ) الطرفين نجد :

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log 10$$

$$pH = pK_a - 1 \qquad (4)$$

– ومن أجل لون المشعر في الوسط القلوي : يتم تعويض النسبة من العلاقة (2) في العلاقة رقم (3) نجد :

$$K_a = \frac{[H^+] \times 10}{1}$$

$$K_a = 10\,[H^+]$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{10}$$

وبأخذ – لغ الطرفين نجد :

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log 10$$

$$pH = pK_a + 1 \qquad (5)$$

وبدمج العلاقتين (4) و (5) مع بعضهما بعضاً نحصل على العلاقة الهامة التالية :

$$pH = pK_a \pm 1 \qquad (6)$$

من هذه العلاقة يمكن ملاحظة أن المشعر يُغير لونه في مجال وحدتين من واحدات الـ pH ويتعين مجال هاتين الوحدتين بالاستعانة بقيمة pK_a .

ولندرس مجال تغيير مشعر الفينول فتالئين الذي يمتلك ثابت تأين بحدود $K_a = 10^{-9}$ بالتالي يمكن حساب مجال تغير لون المشعر كما يلي :

$$pH = pK_a \pm 1$$

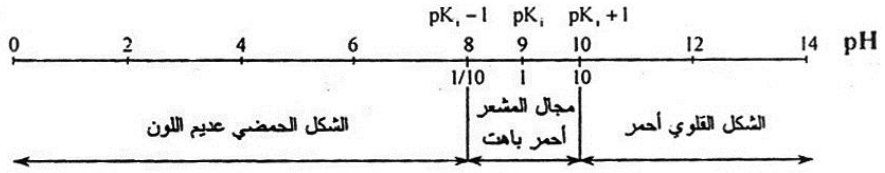
$$pH = -\log 10^{-9} \pm 1$$

$$pH = 9 \pm 1$$

أي أن مشعر الفينول فتالئين يُغير لونه ضمن المجال التالي :

pH = [8 – 10]

ويوضح الشكل رقم (4) مجال تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة قيم الـ pH والألوان التي تظهر أثناء ذلك :



الشكل (4) : تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة pH المحلول .

إن النقطة التي يحصل فيها تغيّر لون المشعر أي نقطة منتصف مجاله تقريباً تعرف باسم **قرينة مشعر المعايرة** ويرمز لها بالرمز **pT** وهذه النقطة تقع عند تداخل لوني المشعر تقريباً .

وبالتالي قيمة قرينة مشعر المعايرة للفينول فتالئين هي pT = 9 وقرينة مشعر المعايرة لبرتقالي الميتيل هي pT = 4 عندما لا تتوافر قيمة لقرينة المشعر، نفرض بأنها واقعة في منتصف مجال تغيّير لونه أي مساوية لقيمة ثابت التأين pK . وفي هذه الحالة يكون pT = pK.

7-6-2- العوامل المؤثرة في المعايرات باستخدام المشعرات الحمضية -الأساسية :

هناك عوامل عديدة تؤثر في معايرات الـ pH . مترية ، منها: الاختيار المناسب للمشعر، انقلاب لون المشعر، كمية المشعر ودرجة حرارة المحلول ولندرس كلاً منها على حدةٍ .

1- الاختيار المناسب للمشعر :

إن طريقة اختيار المشعر المناسب للمعايرات الـ pH . مترية هي من الأمور الهامة الواجب النظر بها أثناء المعايرات . حيث إن كل معايرة لها نقطة تكافؤ تختلف باختلاف نوعية المواد المتفاعلة .

لذلك يتم اختيار المشعر المناسب للمعايرة بحيث تقع قيمة الـpH نقطة التكافؤ ضمن مجال عمل المشعر أو بقربه .

وكلما كانت قيمة قرينة مشعر المعايرة pT أقرب لقيمة pH نقطة التكافؤ كانت نتائج المعايرة أصح .

وهكذا إذا انقلب لون المشعر قبل قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول تحت معايَر (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة قبل نقطة التكافؤ) .

أما إذا انقلب لون المشعر بعد قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول فوق معايَر . (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة هي بعد نقطة التكافؤ) .

ولتوضيح هذه الفقرة بشكل صحيح نأخذ الأمثلة التالية :

مثال (1) :

محلول من حمض الخل تركيزه 0.1 M وثابت تأينه يساوي 1.85×10^{-5} يراد معايرته بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 M حدد المشعر المستخدم لهذه المعايرة .

الحل :

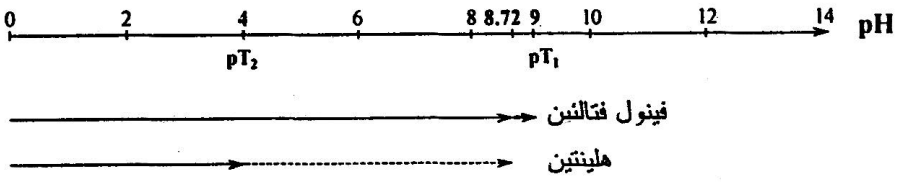
لنكتب معادلة التفاعل :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO\,Na + H_2O$$

بما أن ملح خلات الصوديوم هو ملح قاعدي وبالتالي قيمة pH محلولها تقع في المجال القاعدي.

لذلك المشعر المفضل في هذه الحالة هو مشعر الفينول فتالئين لأن مجال التغير اللوني له يقع [8-10] = pH ، أي قيمة $pT_1 = 9$ له وبالتالي نقطة نهاية المعايرة (نقطة انقلاب المشعر) هي أعلى بقليل من نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل والتي يكون عدد مكافئات هيدروكسيد الصوديوم مساوية لعدد مكافئات حمض الخل) لذلك يكون المحلول عندئذ فوق معايَر.

أما عند استخدام مشعر برتقالي الميتيل (الهلينتين) والذي يغيّر مجاله عند قيمة pH = [3.1-4.4] وقيمة $pT_2 = 4$ بالتالي عند معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم سوف تنتهي المعايرة (انقلاب لون المشعر) عند pH=4 وهي أقل بكثير من نقطة التكافؤ التي تقع عند pH = 8.72 وبالتالي تبقى كمية كبيرة من الحمض دون تفاعل وبذلك يكون المحلول تحت معاير لاحظ التخطيط اللاحق الذي يوضح تغيرات نقطة نهاية المعايرة لكل مشعر .



لذلك لا يمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لهذه المعايرة مطلقاً.

مثال (2) :

يراد معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 M بمحلول من حمض الخل تركيزه 0.1 M والمطلوب تحديد المشعر المناسب لهذه المعايرة

الحل:

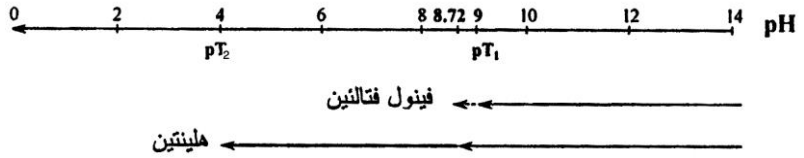
إن معادلة التفاعل الحاصلة هي التفاعل الموجود نفسه في المثال السابق .

وبالتالي قيمة pH نقطة التكافؤ هي ذاتها أي عند pH = 8.72 لأن ناتج المعايرة لم يتغير في كلا المثالين .

ولندرس إمكانية استخدام مشعر فينول فتالئين كمشعر لهذه المعايرة .

إن قيمة مجال تغير لون هذا المشعر هي pH=[8-10] وقيمة pT_1=9 وبالتالي يكون المحلول في هذه الحالة تحت معايَر

أما عند استخدام برتقالي الميتيل كمشعر والذي مجال تغير لونه يقع ضمن المجال pH=[3.1-4.4] و pT_2= 4 وبالتالي عند إضافة الحمض إلى الأساس فإن قيمة pH المحلول سوف تتناقص تدريجياً وسيتم تجاوز نقطة التكافؤ دون أن يطرأ أي تغيير على لون المحلول وهكذا حتى قيمة pH=4 وهي تمثل قيمة pT_2 حيث يتغير لون المحلول مشيراً إلى نقطة نهاية المعايرة . وهكذا يحتوي المحلول في هذه الحالة على كمية كبيرة من حمض الخل الفائضة ويكون عندئذ المحلول فوق معايَر بشكل كبير جداً ولا يصلح في هذه الحالة استخدام مشعر برتقالي الميتيل لهذه المعايرة . لاحظ المخطط التالي الذي يوضح مجال تغير لون كل مشعر .



2- انقلاب لون المشعر :

إن تمايز الألوان في العينة المجردة غالباً ما يسبب لبعض الأشخاص مشاكل عند انقلاب لون المشعر .

فمثلا عند استخدام مشعر فينول فتالئين يفضل وضع الأساس في السحاحة والحمض في أرلينة المعايرة وبالتالي عند ظهور اللون الأحمر (الأحمر الوردي) تكون نقطة نهاية المعايرة .

أما في الحالة المعاكسة عند وضع الحمض في السحاحة والأساس في أرلينة المعايرة حيث نقطة زوال اللون هي نقطة نهاية المعايرة الصعبة التحديد بدقة . لذلك ينصح في هذه الحالة وضع قطعة بورسلان بيضاء تحت دورق المعايرة لكي يتم تحديد نقطة زوال اللون بدقة جيدة .

لتحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة عالية ، يتم تحضير محلول مقارن حيث يتم أخذ كمية من الماء المقطر تماثل حجم المحلول تقريباً ويضاف إليها كمية من المشعر تماثل الكمية المضافة للمعايرة الأصلية ، ثم تضاف قطرتان فقط من المحلول العياري فيتلون المحلول عندئذ بلون محدد يقارن به المحلول المراد تحليله ، وتحدد نقطة نهاية المعايرة للمحلول المدروس في اللحظة التي يتم الحصول فيها على لون يطابق لون المحلول المقارن.

3- كمية المشعر :

لقد رأينا سابقاً أن المشعرات الحمضية – الأساسية هي إما مركبات حمضية أو أساسية لذلك عند إضافة كمية كبيرة منها إلى وسط التفاعل تؤدي إلى زيادة الحموضة أو نقصانها في المحلول المدروس مما يؤثر ذلك في نتائج المعايرة . كما أن زيادة كمية المشعر المستخدمة تؤدي إلى زيادة شدة اللون وبالتالي إلى صعوبة تحديد لحظة تغير اللون بدقة كافية وتستخدم عادة قطرتان من المشعر لكل 20 مل تقريباً من حجم المحلول عند نقطة نهاية المعايرة .

4- درجة حرارة المحلول :

بما أن المشعرات هي حموض وأسس ضعيفة لذلك فإن تأينها يختلف باختلاف درجات الحرارة وهذا ما يؤثر في مجال المشعر وبالتالي في نتائج المعايرة لذلك ينصح بأن تكون أغلبية المعايرات في درجة حرارة الغرفة إلا إذا اقتضت الحاجة غير ذلك ، وفي هذه الحالة يجب النظر في ثابت تأين المشعر عند درجات الحرارة التي يتم العمل فيها .

7-7- منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية :

تعتمد منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية على مراقبة تغيرات pH المحلول عند القيام بإضافات متتالية من حجم المادة الكاشفة. أي يتم رسم العلاقة البيانية مابين pH المحلول وحجم المحلول الكاشف المضاف والتي تمثل رياضياً بالشكل $pH = f(V)$.

والمنحنيات الناتجة تسمى منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية أو منحنيات الـ pH – مترية . من هذا المنحنى يمكن معرفة حجم المحلول اللازم لنقطة نهاية المعايرة .

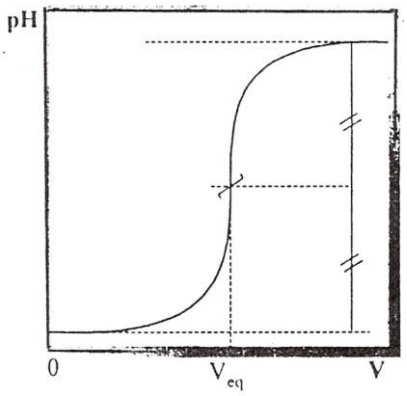
وبما أن تركيز محلول المادة الكاشفة معلوم وحجمه معلوم فإنه بذلك يمكن حساب تركيز العينة المراد تحليلها .

فمثلاً خلال معايرة حمض قوي بأساس قوي معلوم التركيز فإن قيمة تركيز أيونات الهيدروجين سوف تتناقص في المحلول بشكل تدريجي في المحلول ويرافق ذلك زيادة في قيمة pH المحلول بشكل بطيء في بداية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حيث يقل تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول بشكل ملحوظ ، ويرافق ذلك زيادة حادة ومفاجئة لقيمة pH المحلول . وبعد تخطي نقطة التكافؤ تزداد قيم الـ pH ببطء . كما يوضح ذلك الشكل (5) . ويحدث العكس تماماً عند معايرة أساس بحمض قوي قياسي ، حيث يكون منحنى المعايرة الناتج يعاكس بشكله لمنحنى المعايرة السابق ، لذلك في البدايات الأولى من المعايرة يتم تناقص قيمة الـ pH ، إلى أن يتم التوصل إلى نقطة التكافؤ التي يرافقها تناقص حاد ومفاجئ في قيمة الـ pH ، و بعد تخطي هذه النقطة تتناقص قيم الـ pH بشكل بطيء . لاحظ الشكل (6) الذي يوضح منحنى المعايرة لهذا النموذج من المعايرة .

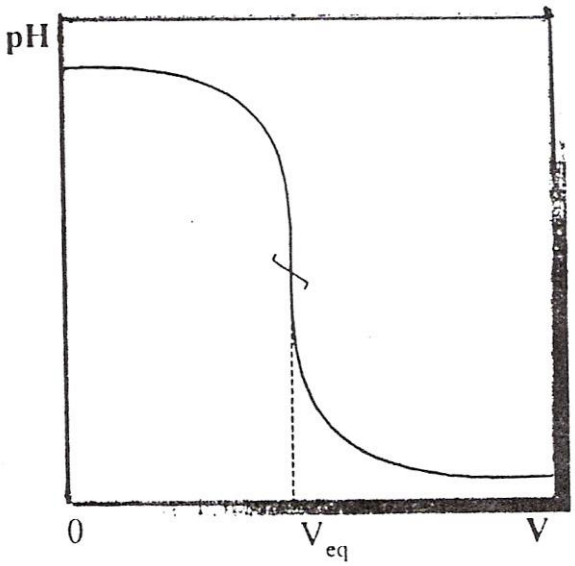
وفي حالة حمض قوي يكون: $pH = -\log[H^+] = -\log C_a$

أما في حالة أساس قوي يكون: $pOH = -\log[OH^-] = -\log C_b$

$pOH + pH = 14$



الشكل (5) : منحنى معايرة حمض بأساس



الشكل (6) : منحنى معايرة أساس بحمض

ولتحديد نقطة التكافؤ على منحنى المعايرة بدقة ، يتم إنشاء مماسين متوازيين لجزئي المنحنى اللذين يمثلان بداية المعايرة ونهايتها ، ثم يتم إقامة عمود عليهما بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود ، ومن نقطة منتصفه يجب رسم خط موازٍ للمماسين ، منطقة تقاطع هذا الخط مع منحنى المعايرة تحدد نقطة التكافؤ ، ويحدد الحجم اللازم من المحلول الكاشف لنقطة التكافؤ (Veq) بإسقاط النقطة على محور الحجم (محور السينات) . كما هو موضح في الشكل (5) .

لإنشاء منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية (منحنيات الـ pH مترية) بشكل تجريبي (عملي) يستخدم جهاز قياس الـ pH الذي يحتوي على الكترود يتحسس لتركيز أيونات الهيدروجين أي لحموضة المحلول ، حيث يغمس الإلكترود في محلول المادة المجهولة ثم يضاف من السحاحة حجوم متتالية من المادة الكاشفة وتقرأ قيم الـ pH وحجم الكاشف المضاف والمنحنى الناتج يسمى منحنى الـ pH – متري .

ولرسم منحنى المعايرة بشكل نظري نلجأ عادة إلى حساب قيم pH المحلول في كل مرحلة من مراحل المعايرة الأربع التالية :

1- قبل البدء بالمعايرة .

2- خلال المعايرة (أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ)

3- عند نقطة التكافؤ .

4- بعد نقطة التكافؤ .

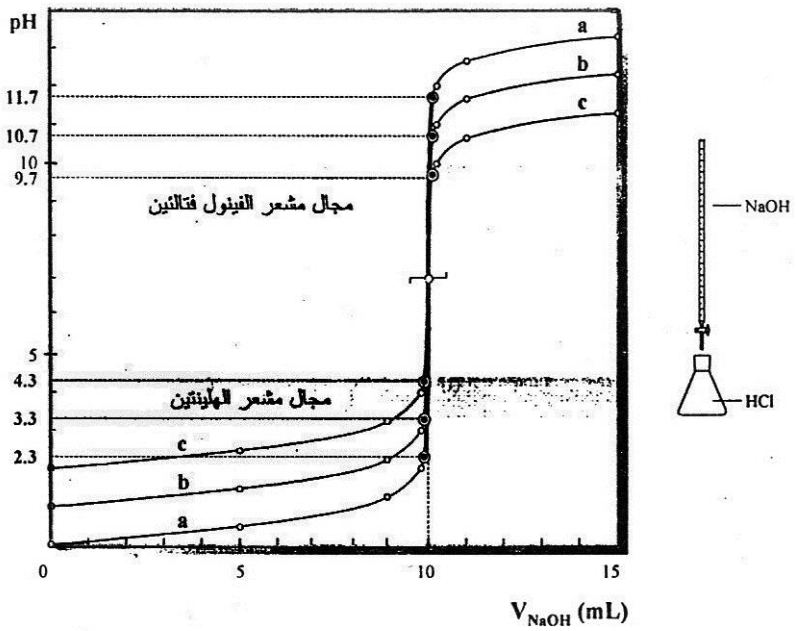
تساهم منحنيات الـ pH – مترية في الاختيار السليم للمشعر خلال هذه المعايرة.

ولمثل هذا النوع من المعايرات يتم استخدام أي مشعر يقع مجال تغيّره اللوني ضمن قيم pH للقفزة المرافقة لنقطة التكافؤ على منحنى المعايرة .

تتعلق مقدار كبر قفزة الـ pH المرافقة لنقطة التكافؤ بتراكيز المواد المتفاعلة وتزداد بازديادها. لهذا يفضل دائماً استخدام محاليل تراكيزها مرتفعة نسبياً بغية زيادة مجال القفزة . وبالتالي زيادة عدد المشعرات التي يمكن استعمالها في المعايرة. ويبين الشكل (7) منحنيات المعايرة الـ pH . مترية الموافقة لتراكيز المواد المتفاعلة أثناء عملية المعايرة.

ويتضح من هذه النتائج أنه عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 1N فإن القفزة تبدأ عند pH = 2.3 وتنتهي عند pH = 11.7 وبالتالي فإن مجال القفزة هو ΔpH = 9.4 وعندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.1N تصغر القفزة حيث تبدأ عند pH = 3.3 وتنتهي عند pH = 10.7 أي ΔpH = 7.4 .

أما عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.001N فإن القفزة تصغر بشكل أكثر وتبدأ عند pH = 4.3 وتنتهي عند pH = 9.7 أي ΔpH = 5.4 وفي الحالة الأخيرة لايمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لأن pT = 4 وهي تقع خارج مجال القفزة.



المنحنى a : تراكيز المواد المتفاعلة 0.1 N

المنحنى b : تراكيز المواد المتفاعلة 0.01N

المنحنى c : تراكيز المواد المتفاعلة 0.001N

الشكل (7) منحنيات معايرة 10 مل من حمض كلور الماء بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم

7-8- منحنيات الـ pH – مترية المتعددة المراحل :

تدعى الحموض المحتوية على أكثر من هيدروجين واحد قابل للاستبدال بالحموض المتعددة الوظيفة . كما تدعى بالمثل الأسس التي تحتوي على أكثر من أيون هيدروكسيل بالأسس المتعددة الوظيفة .

وتسمى المنحنيات التي يتم فيها معايرة الحموض المتعددة الوظائف أو الأسس المتعددة الوظائف بشكل متتالٍ منحنيات الـ pH – مترية المتعددة المراحل، أي تحدث تفاعلات متتالية للمادة المجهولة نفسها ، وبالتالي الحصول على أكثر من قفزة أثناء المعايرة .

وبشكل عام فإن الوظيفة الأولى في الحموض المتعددة أو الأسس المتعددة الوظيفة هي التي تتفاعل أولاً لأنها هي الوظيفة الأقوى ، ومن ثم تليها الوظيفة الثانية ومن ثم الثالثة حتى تنتهي جميع الوظائف الموجودة في المركب المراد تحليله .

وخلال معايرة حمض أو أساس متعدد الوظيفة (لكي نستطيع عملياً معايرة كل وظيفة على حدة) يجب أن يتحقق الشرط التالي :

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 \geq 4 \quad \text{أي أن :} \quad (\frac{K_1}{K_2} \geq 10000)$$

حيث K_2 : تمثل ثابت التأين للوظيفة الثانية .

K_1 : تمثل ثابت التأين للوظيفة الأولى .

وكلما كانت ΔpK كبيرة كانت هناك سهولة في معايرة كل وظيفة عن الأخرى ومن ثم تزداد دقة التحليل . وبالعكس كلما كانت ΔpK أصغر كانت هناك صعوبات في المعايرة ويزداد خطأ المعايرة ، وعندما تكون قيمة ΔpK أصغر بكثير من 4 ($\Delta pK << 4$) يتم معايرة الوظيفتان دفعة واحدة ولا يمكن عندئذ تحديد نهاية معايرة الوظيفة الأولى . ولندرس بعض الأمثلة على هذا النوع من المعايرات الـ pH – مترية .

1- معايرة حمض الأكساليك بأساس قوي :

إن حمض الأكساليك (حمض الحماض) يتأين في المحاليل المائية على مرحلتين كما يلي :

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \qquad pK_1 = 1.23$$

$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad pK_2 = 4.19$$

وبالتالي يمكن حساب ΔpK :

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 4.19 - 1.23 = 2.96$$

وبما أن $\Delta pK \leq 4$ لذلك تتعاير الوظيفتان دفعة واحدة عند تفاعلها مع أساس وليكن هيدروكسيد الصوديوم . لذلك يحتوي المنحنى على نقطة التكافؤ وحيدة . وهي تمثل حجم المحلول الأساسي اللازم لتعديل حمض الأكساليك دفعة واحدة (أي الوظيفتين معاً) . إذ أثناء المعايرة يحصل التفاعل التالي :

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$$

لذلك عند معايرة 100 مل من حمض الأكساليك (حمض الحماض) تركيزه 0.1N بهيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N . يكون منحنى المعايرة مشابهاً لمعايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم .

2- معايرة حمض الكبريتي بأساس قوي :

يتأين حمض الكبريتي في محاليله على مرحلتين متتاليتين وهما :

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad pK_1=1.89$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_2=7.2$$

وبما أن $\Delta pK=5.31$ وهي أكبر من 4 لذلك يمكن معايرة كل وظيفة حمضية على حدة .

ولنفرض أن المعايرة تتم باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N لمعايرة 10 مل من حمض الكيريتي تركيزه 0.2N .

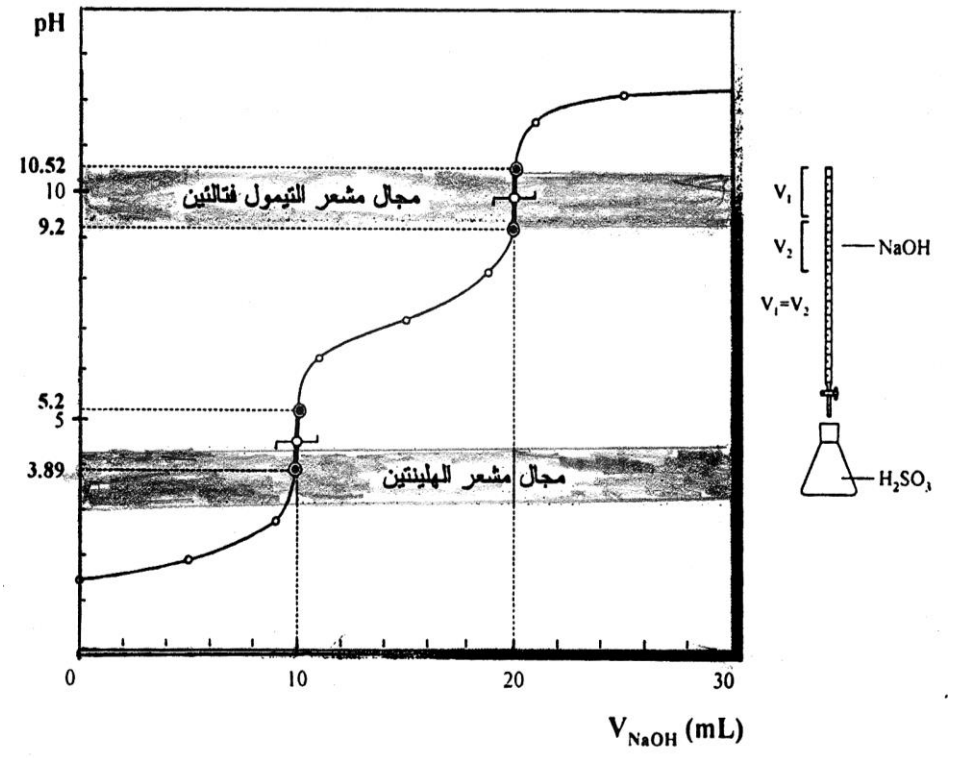
تتفاعل الوظيفة الأولى مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :

$$H_2SO_3 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3 + H_2O$$

وأثناء معايرة الوظيفة الثانية :

تجري في هذه الحالة المعادلة التالية :

$$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$



الشكل (8) : منحنى معايرة 10 مل من حمض الكبريتي 0.2N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N .

يتضح من نقطة التكافؤ الأولى أنها تساوي pH = 4.55 لذلك يمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لتحديدها . أما نقطة التكافؤ الثانية فتقع عند pH = 9.86 لهذا يمكن استخدام التيمول فتالئين لتحديدها (حيث pT = 9.9 له) .

ويمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر الهلينتين فقط ، حيث يتم معايرة الوظيفة الأولى فقط ، وليكن الحجم اللازم من الأساس لهذه المعايرة (V)، وبالتالي الحجم اللازم من الأساس لمعايرة الوظيفتين معاً يكون هو 2V .

3- معايرة حمض الفوسفور بأساس قوي :

إن حمض الفوسفور هو حمض ثلاثي الوظيفة ويتأين كما يلي :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_1=7.59\times 10^{-3}$$

$$pK_1=2.12$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_2=6.17\times 10^{-8}$$

$$pK_2=7.21$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3=1\times 10^{-12}$$

$$pK_3=12$$

لنحسب الفرق بين قيمة pK_2 وقيمة pK_1

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 7.21 - 2.12 = 5.09$$

بما أن $\Delta pK>4$ بالتالي يمكن معايرة كل من الوظيفتين الأولى والثانية منفصلتين . أما الفرق بين قيمةpK_3 وقيمة pK_2 :

$$\Delta pK = pK_3 - pK_2 = 12 - 7.21 = 4.79$$

من الناحية النظرية يمكن معايرة الوظيفة الثانية على حدة والثالثة أيضاً لكن الوظيفة الثالثة لا يمكن معايراتها عملياً بسبب ضعفها الشديد $K_3=10^{-12}$.

عند معايرة حمض الفوسفور بهيدروكسيد الصوديوم سوف تحدث التفاعلات الكيمائية التالية :

أثناء تفاعل الوظيفة الأولى :

$$H_2PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

أثناء تفاعل الوظيفة الثانية :

$$NaH_2PO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

أثناء تفاعل الوظيفة الثالثة :

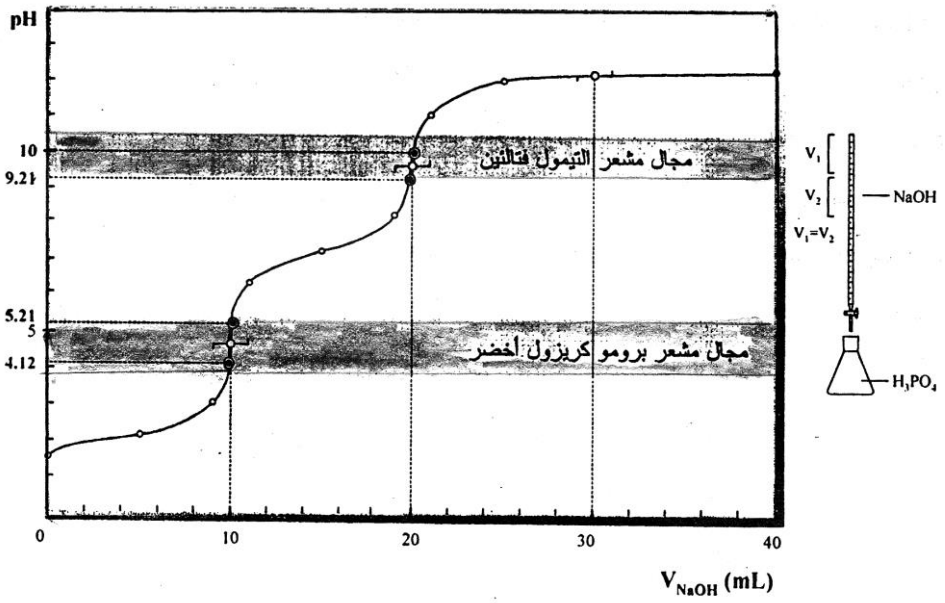
$$Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

من المعادلات السابقة نجد أن كل وظيفة حمضية واحدة بحاجة إلى جزئية غرامية واحدة من هيدروكسيد الصوديوم .

وليكن V_1 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الأولى .
وليكن V_2 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الثانية .

وهنا يجب أن يكون $V_1=V_2$ لأن معايرة وظيفة حمضية واحدة تحتاج ما تحتاجه الزمرة الوظيفية الأخرى نفسها .

لذلك فإن حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة الوظائف الثلاثة من حمض الفوسفور $3V_1$.



الشكل (9) : منحنى معايرة 10 مل من حمض الفوسفور تركيزه 0.3N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N .

7-9- منحنيات الـ pH – مترية لبعض المزائج :

أثناء معايرة المزائج دائماً يتم معايرة المادة الأقوى أولاً ومن ثم الأضعف.

1- معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل:

إن حمض كلور الماء هو القوي التأين وحمض الخل هو الضعيف التأين، إذاً تتم معايرة حمض كلور الماء أولاً في المحلول وبعد انتهائه تبدأ معايرة حمض الخل.

2- معايرة مزيج من كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم :

لتحديد مكونات هذا المزيج يتم استخدام محلول قياسي من حمض كلور الماء حيث تتم المعايرة على مرحلتين :

- في المرحلة الأولى :

يتفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم (الأساس الأقوى في المزيج) من ثم مع الوظيفة الأولى من كربونات الصوديوم وفق التفاعلين التاليين:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + NaHCO_3$$

وليكن الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لهذه المرحلة هو V_1 وتكون قيمة الـ pH في المحلول بحدود 8.31 لذلك يفضل استخدام مشعر فينول فتالئين (pT =9) .

- في المرحلة الثانية :

يتفاعل حمض كلور الماء مع الوظيفة الثانية من كربونات الصوديوم أي مع بيكربونات الصوديوم الناتجة عن تعديل الوظيفة الأولى لكربونات الصوديوم وفق التفاعل التالي :

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2CO_3$$

ولنفرض الحجم المستهلك لهذه المعايرة هو V_2 والمشعر المناسب لهذه المعايرة هو برتقالي الميتيل (pT =4) حيث نقطة التكافؤ تكون بحدود pH = 3.69.

وبالتالي الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لمعايرة وظيفتي كربونات الصوديوم (كربونات الصوديوم كليا في المحلول) يكون مساوياً $2V_2$ ، أما الحجم اللازم لمعايرة هيدروكسيد الصوديوم في المحلول هو ($V_1 - V_2$) حيث يكون $V_1 > V_2$ دائماً في هذه المعايرة .