الدلائل Indicators

هي مواد عضوية يتغير لونها في المحيط الحامضي عن لونها في المحيط القاعدي أو المتعادل مثل الفينولفثالين ، المثيل الأحمر أو (هي مركبات عضوية فائدتها معرفة المحلول فيما إذا كان حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً حيث تعطي الوان مختلفة في كل منها) .

الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل (الحامض - القاعدة) :-

دلائل الحامض – القاعدة :-

وهي مركبات عضوية تتصرف كحوامض أو قواعد ضعيفة .و تصحب تفاعلات تفكك الدلائل أو تفاعلات اتحاد الدلائل تغيرات في تركيبها الداخلي مما يسبب التغيرات في اللون .

دليل (1) ……

$$\underset{\text{دليل حامضي}}{HIn} + H_2O = H_3O^+ + \underset{\text{لون القاعدة}}{In^-}$$

$$\underset{\text{دليل قاعدي}}{In} + H_2O = OH^- + \underset{\text{لون الحامض}}{InH^+} \quad \text{……. (2)}$$

بالنسبة للدليل من النوع الأول (الحامضي) يظهر لونه الحامضي بشرط .

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10}$$

ويظهر لونه القاعدي بشرط .

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq \frac{10}{1}$$

أي لملاحظة تغير اللون وتمييزه من قبل العين البشرية يجب أن يتغير تركيز الدليل (شدة لونه) 10 مرات عن الصيغة الأخرى .

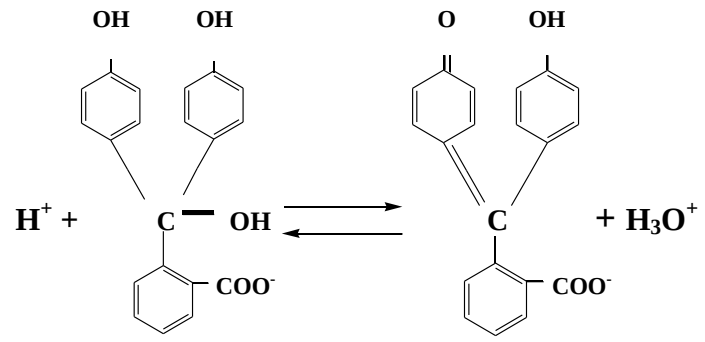
مدى (PH) (وحدتين PH)

$$\Delta PH = PKa \pm 1$$

أي إن تغير PH المحلول بوحدتين عند نقطة التكافؤ دلالة أو كافي لتغيير التركيز (شدة اللون) للدليل عشرة مرات وتميزها من قبل العين البشرية .

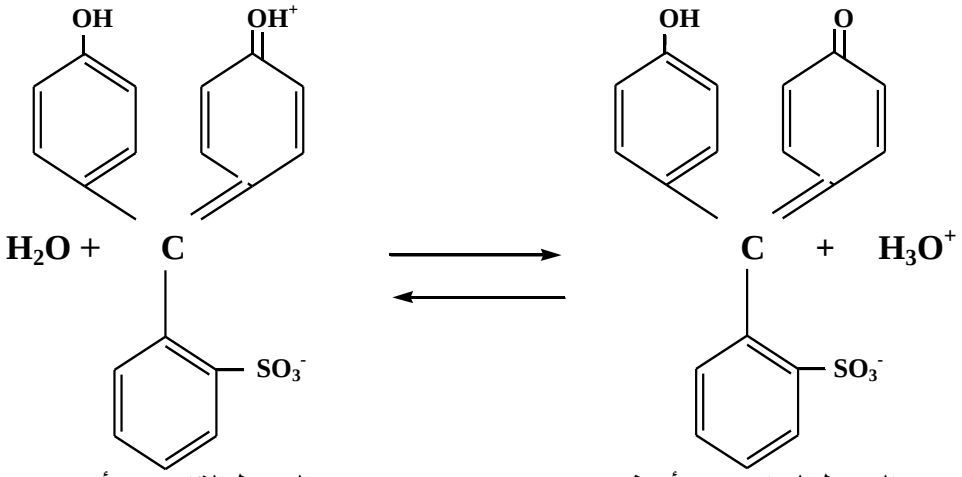
وتصنف دلائل الحامض-قاعدة الى ثلاثة أصناف رئيسية :-

1. دلائل الفثالين Phthalein Indicators ومعظمها عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحامضية وتظهر الواناً مختلفة في الأوساط القاعدية في المحاليل الحامضية القوية يضمحل لونها ببطء فهي غير ملائمة في هذه التطبيقات ومجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء ويعتبر الكحول الأثيلي مذيب جيد لها وأفضلها هو الفينولفثالين .

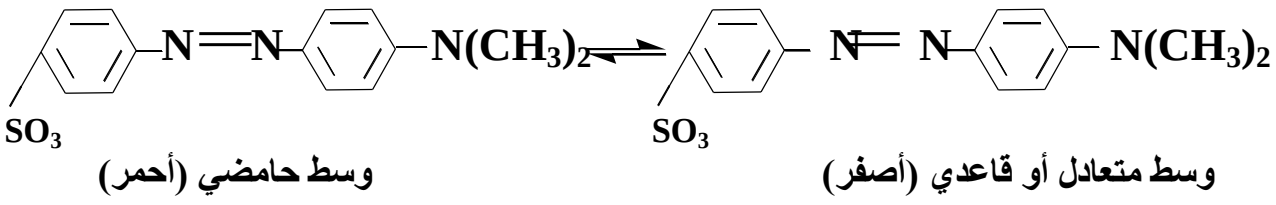


الوسط الحامضي (عديم اللون) الوسط القاعدي (أحمر)

2. دلائـل السـلفونفثالين Sulfonaphthalein Indicators :- يظهـر العديـد مـن دلائـل السلفونفثالينات مديين مفيدين لتغير اللون يحدث الأول في المحاليل الحامضية نوعاً ما بينما يحدث الثاني في الأوساط المتعادلة أو معتدلة القاعدية وبعكس دلائل الفثالينات يكون لون القاعـدة مسـتقراً فـي القواعـد القويـة ومـن أهمهـا دليـل فينـول سـلفونفثالين Phenolsulfonphthalein (الفينول الأحمر) .



3. دلائل الازو Azo Indicators :- يظهر معظم دلائل ازو تغيراً في اللون من الأحمر الى الأصفر كلما زادت القاعدية وبصورة عامة يكون مدى التحول الى الجهة الحامضية من التعادل (حامضي ضعيف) وأهمها هو المثيل البرتقالي .



الأسم الشائع	مدى التحول (PH)	تغير اللون	
		حامض	قاعدة
المثيل الأصفر	4.0-2.9	أحمر	أصفر
المثيل البرتقالي	4.4-3.1	أحمر	أصفر
بروموكريسول الأخضر	5.4-3.8	أصفر	أزرق
المثيل الأحمر	6.3-4.2	أحمر	أصفر
كلوروفينول الأحمر	6.4-4.8	أصفر	أحمر
بروموثيمول الأزرق	7.6-6.0	أصفر	أزرق
الفينول الأحمر	8.0-6.4	أصفر	أحمر
المتعادل الأحمر	8.0-6.8	أحمر	أصفر برتقالي
الكريسول القرمزي	9.0-7.4	أصفر	قرمزي
الفينولفثالين	9.6-8.0	عديم اللون	أحمر
الثيمولفثالين	10.5-9.3	عديم اللون	أزرق
الاليزارين الأصفر	12.0-10.1	عديم اللون	بنفسجي

منحنيات معايرة الحوامض والقواعد :-

أ. منحني معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية :- تنتج ايونات الهيدرونيوم (H_3O^+) في المحلول المائي للحامض القوي من مصدرين أولهما من تفاعل المذاب مع الماء والآخر من تفكك الماء نفسه على أية حال في جميع المحاليل عدا المخففة جداً (إذا كان تركيز المذاب أقل من $10^{-6} \times 1$) فيهمل ما ينتجه الماء .

مثال// اشتق منحني معايرة 50 ml من 0.05 M HCl مع 0.01 M NaOH ؟

لحل المثال هناك أربعة مراحل هي :-

- **قبل إضافة القاعدة .**

$$PH = -Log [H_3O^+] = -Log\ 0.05 = 1.30$$

- **بعد إضافة 10 ml من القاعدة (زيادة من الحامض) .**

$$PH = -Log \frac{(50 \times 0.05)_{HCL} - (10 \times 0.01)_{NaOH}}{50 + 10} = 1.60$$

كذلك بالنسبة لكافة الإضافات قبل نقطة التكافؤ .

- **عند نقطة التكافؤ (إضافة 25 ml من القاعدة) :- لا يحتوي المحلول اية زيادة من HCl أو NaOH (تعادل،تكافؤ) لهذا يتم حساب PH من تفكك الماء . حامض قوي وقاعدة قوية .**

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

• بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml) من NaOH هنا زيادة من NaOH (OH^-) .

$$PH = 14 - POH$$

$$= 14 - \left(-\text{Log} \frac{(25.10 \times 0.1)_{NaOH} - (50 \times 0.05)_{HCl}}{25.10 + 50}\right)$$

$$= 14 - 3.88 = 10.12$$

وهكذا بالنسبة للإضافات البقية من NaOH (بعد 25 مللتر) .

ب. منحني معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية :-

مثال// اشتق منحني معايرة 50 ml CH_3COOH 0.1 M مع NaOH 0.1 M علماً إن $Ka = 1.75 \times 10^{-5}$ ؟

• قبل إضافة القاعدة (حامض ضعيف لوحده) :-

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{Ka\ Ca} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$$PH = -\text{Log}\,[H^+] = -\text{Log}\ 0.00132 = 2.88$$

• بعد إضافة 10 ml من NaOH يكون المحلول منظماً (حامض ضعيف وملحه) :-

$$PH = PKa + \text{Log} \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$PH = -\text{Log}\ 1.75 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{\frac{(10 \times 0.1)_{NaOH}}{50 + 10}}{\frac{(50 \times 0.1)_{H^+} - (10 \times 0.1)_{NaOH}}{50 + 10}} = 4.16$$

• عند نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50 ml من NaOH) :-

حيث يتحول كل حامض الخليك الى خلات الصوديوم .

$$[OH^-] = \sqrt{Kb\ Cs} = \sqrt{\frac{Kw}{Ka}} \times Cs$$

$$= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}} \times \frac{50 \times 0.1}{100} = 5.34 \times 10^{-6}$$

$$POH = -\text{Log}\,[OH^-] = -\text{Log}\ 5.34 \times 10^{-6} = 5.27$$

$$PH = 14 - POH = 14 - 5.27 = 8.73$$

• بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50.10 ml من NaOH) زيادة القاعدة :-

$$POH = -Log\,(OH^-)$$

$$= -Log \frac{(50.10 \times 0.1)_{NaOH} - (50 \times 0.1)}{50.10 + 50} = 4.00$$

$$PH = 14 - POH = 14 - 4.00 = 10.00$$

ج. معايرة القاعدة الضعيفة مع الحامض القوي :-

مثال// اشتق منحني معايرة 50 ml من NaCN 0.05 M مع HCl 0.1 M علماً إن $Ka_{HCN} = 2.1 \times 10^{-9}$ ؟

• قبل إضافة الحامض :-

$$[OH^-] = \sqrt{Kb\ Cs} = \sqrt{\frac{Kw}{Ka}} \times Cs = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}}} \times 0.05 = 0.00048$$

$$POH = -Log\,(OH^-) = -Log\ 0.00048 = 3.31$$

$$PH = 14 - POH = 14 - 3.31 = 10.96$$

• بعد إضافة 10 ml من الحامض HCl فيكون محلول منظم من حامض ضعيف HCN وملحه NaCN ؟

$$PH = PKa + Log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$= -Log\ 2.1 \times 10^{-9} + Log = \frac{\frac{(50 \times 0.05) - (10 \times 0.1)}{50 + 10}}{\frac{(10 \times 0.1)}{(50 + 10)}} = 5.08$$

• نقطة التكافؤ (عند إضافة 25 ml من الحامض) :-

والفصيل الرئيسي الموجود هو HCN فقط (كل NaCN تحول بفعل HCl الى HCN) .

$$[H^+] = [H_3O^+] = \sqrt{Ka\ Ca} = \sqrt{2.1 * 10^{-9}} \times \frac{25 * 0.1}{25 + 50} = 8.85$$

• بعد نقطة التكافؤ (عند إضافة 26 ml من الحامض) فإن الحامض القوي HCl يكبح (يمنع) تفكك الحامض الضعيف HCN فيصبح تأثيره مهملاً :-

$$PH = -Log\,[H^+]$$

$$= -Log \frac{(26.0 \times 0.1)_{HCL} - (50 \times 0.05)_{NaCN}}{2.6 + 50} = 2.88$$