

# Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل

أ.م.د. محمد يحيى ضمرة

# طرق التعبير عن تراكيز المحاليل

## 1- المolarية

### Molarity

$$M = \frac{n_{(solut)}}{V_{(L)}}$$

$$n = \frac{Wt}{M.Wt}$$

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

حيث ان :-

M : المolarية

V : الحجم

n : عدد مولات المذاب

Wt : الوزن

M.Wt : الوزن الجزيئي

مثال:-

حضر محلول قياسي لنترات الفضة بِإذا بة 24.15 غم من المادة الصلبة النقيّة في لترین من المحلول . ما التركيز المولاري لهذا المحلول ؟ إذا علمت أن الوزن الجزيئي لـ  $\text{AgNO}_3$  يساوي 169.9 غم/مول ؟

الحل :-

$$M = \frac{n_{(\text{solut})}}{V_{(\text{L})}}$$

$$n = \frac{Wt}{M \cdot Wt} = \frac{24.15}{169.9} = 0.142 \text{ mol}$$

$$M = \frac{0.142}{2} = 0.071 \text{ mol/L}$$

## 2 – المولالية

### Molality

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب(كغم)}}$$

مثال:-

ما التركيز المولالي لمحلو ل هيدروكسيد الصوديوم الناتج من اذابة 4 غم منها في لترین من الماء ؟ علما ان الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم هو 40 غم/مول، وان كثافة الماء تساوي (1 غم/سم<sup>3</sup>)؟

الحل :-

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب(كغم)}}$$

$$n = \frac{Wt}{M.Wt} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ mol}$$

$$Wt_{(\text{water})} = d \times V$$

$$= 1 \left( \frac{Kg}{L} \right) \times 2 L = 2 Kg$$

$$Molality = \frac{0.1}{2} = 0.05 \text{ mol/Kg}$$

### 3 – العيارية

## Normality

$$N = \frac{\text{No. of eq.}}{V_{(L)}}$$

$$\text{No. of eq} = \frac{Wt}{eq.Wt}$$

حيث ان :-

$N$  : النورمالية او العيارية

$Wt$  : الوزن .

$V$  : الحجم .

: الوزن المكافئ .  $eq. Wt$

: التكافؤ .  $\eta$

: عدد المكافئات .  $No. of eq$

$$N = \frac{Wt}{eq.wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

## الوزن المكافئ

### equivalent weight

أ- الوزن المكافئ للحامض :- هو وزن الحامض الذي يحرر غراما ذريا واحدا من ايون الهيدروجين ( بروتون واحد ) أي انه :

$$\text{الوزن المكافئ للحامض} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للحامض}}{\text{عدد ذرات } H \text{ القابلة للاحلال}}$$

$$eq. Wt = \frac{M. Wt}{n}$$

$$eq. wt = \frac{HCl}{1}, \quad \frac{HNO_3}{1}, \quad \frac{CH_3COOH}{1}, \quad \frac{H_2SO_4}{2}, \quad \frac{H_3PO_4}{3}$$

**بـ- الوزن المكافئ للقاعدة :** هو وزن القاعدة الذي يحرر وزن مكافئ واحد من مجموعة الهيدروكسيل (OH). او بتعبير آخر واسهل يمكن تعريف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه وزن القاعدة الذي يكتسب او يتفاعل مع بروتون واحد . أي انه :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{عدد ايونات الهيدروكسيل القابلة للتايير}} = \text{الوزن المكافئ للقاعدة}$$

$$eq.wt = \frac{NaOH}{1}, \quad \frac{Ca(OH)_2}{2}, \quad \frac{Al(OH)_3}{3}, \quad \frac{Fe(OH)_3}{3}$$

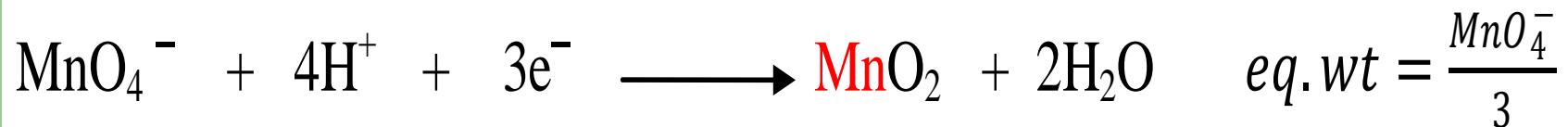
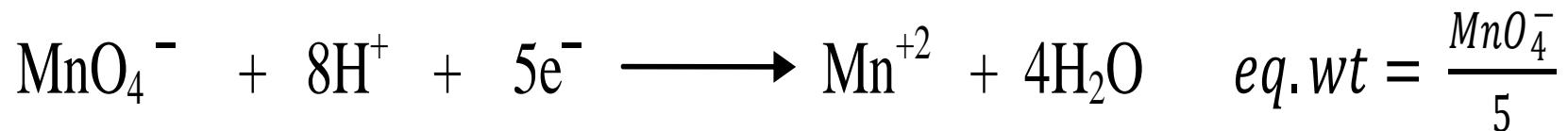
ج- الوزن المكافئ للأملاح :- هو وزن الملح الذي يحرر او يكتسب بروتونا واحدا ، او وزن الملح الذي يحتوي على وزن من الفلز يمكن ان يتحد او يحل محل وزن مكافئ للهيدروجين . أي بتعبير آخر يمثل الوزن الجزيئي للملح مقسوما على عدد ذرات الايون **الموجب القابل للاستبدال بالهيدروجين.**

$$\text{الوزن المكافئ للملح} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{عدد ذرات الفلز} \times \text{شحنة الفلز}}$$

$$eq.wt = \frac{KCN}{1}, \quad \frac{Na_2CO_3}{2}, \quad \frac{BaSO_4}{2}, \quad \frac{CaCO_3}{2}$$

## الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :-

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد او المختزل بانه الوزن الذي يكتسب او يحرر الكترونا واحدا او الذي يعاني تغيرا بعدد التأكسد مقداره واحد . او بتعبير اخر يمثل الوزن الجزيئي للمادة مقسوما على عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة اثناء التفاعل . لذلك فهو غير ثابت يعتمد على نوع التفاعل ، مثلا تفاعل  $\text{KNnO}_4$  .



أي انه الوزن المكافئ لتفاعلات التأكسد والاختزال يحسب طبقا للمعادلة الآتية :-

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة}} = \text{الوزن المكافئ}$$

مثال :-

ما عدد الغرامات المذابة في ( 250 مل ) من محلول كarbonات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  الذي عياريته ( 0.2 N ) علما ان الأوزان الذرية هي ( Na = 23 , C = 12 , O = 16 ).

الحل :-

$$Wt = \frac{N \times V_{(ml)} \times eq.Wt}{1000}$$

$$eq.Wt_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{M.Wt}{n}$$

$$M.Wt_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = (2 \times 23) + (1 \times 12) + (3 \times 16) = 106$$

$$eq.Wt_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{106}{2} = 53$$

$$Wt = \frac{0.2 \times 250 \times 53}{1000} = 2.65 \text{ g}$$

## طرق تحضير تراكيز مختلفة من الأحماض والقواعد السائلة:

يتضمن الوعاء الذي يحتوي على المادة السائلة معلومات مثل النسبة المئوية للمادة (%) والكتافة (d) والوزن الجزيئي (M.wt) او الوزن النوعي (Sp.gr)، ومن خلال هذه المعلومات يمكننا أن نحسب المolarية (M) والعيارية (N) لمحلول المادة السائلة (التركيز الأصلي) كما يلي:

$$M = \frac{d \text{ or Sp.gr} \times \% \times 10}{\text{M.wt.}}$$

$$N = \frac{d \text{ or Sp.gr} \times \% \times 10}{\text{eq.wt.}}$$

## نسبة التخفيف

### Dilution ratio

- يمكن التعبير عن تركيز الحوامض والقواعد المخففة بواسطة نسبة تخفيف الحامض أو القاعدة المركزة بالماء
- (1:1) HCl يتم تحضيره بإضافة حجم من حامض HCl إلى حجم واحد من الماء
- (1:4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  يتم تحضيره بإضافة حجم واحد من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  إلى أربعة حجوم من الماء
- (2:3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  يتم تحضيره بإضافة حجمين من  $\text{H}_3\text{PO}_4$  إلى ثلاثة حجوم من الماء

## تحفيف المحاليل:

يمكن حساب كمية المادة المذابة في محلول ذي تركيز معين من العلاقة الآتية:

$$\text{كمية المادة المذابة} = \text{الحجم} \times \text{التركيز}$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

مثال: محلول من مادة  $\text{NaOH}$  حجمه  $5\text{mL}$  وتركيزه  $1.5 \text{ g/mL}$  احسب تركيز المحلول إذا خفف بالماء المقطر إلى  $15 \text{ mL}$ .

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$1.5 \times 5 = C_2 \times 15$$

$$C_2 = 0.5 \text{ g/mL}$$

## 4 – النسبة المئوية

### Percent

#### Percent by Weight

أ- النسبة المئوية الوزنية (w/w %)

$$(W/W) \% = \frac{Wt_{(solut)}}{Wt_{(solut)} + Wt_{(solvent)}} \times 100$$

حيث ان :  
 $Wt_{(solut)}$  : وزن المذاب .  
 $Wt_{(solvent)}$  : وزن المذيب .

**مثال :-** احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلو حضر بإذابة (5 غم) من نترات الفضة في (100 مل) من الماء علما ان كثافة الماء تساوي (1 غم/سم<sup>3</sup>)؟

**الحل :-**

$$\text{وزن المذيب} = \text{الكثافة} \times \text{الحجم}$$

$$100 \text{ غم وزن المذيب} = 100 \times 1 =$$

$$(W/W) \% = \frac{Wt_{(solut)}}{Wt_{(solut)} + Wt_{(solvent)}} \times 100$$

$$= \frac{5}{(5 + 100)} \times 100$$

$$= 4.761 \%$$

## ب - النسبة المئوية الحجمية ( V/V % )

$$(V/V) \% = \frac{V_{(solut)}}{V_{(solut)} + V_{(solvent)}} \times 100$$

حيث ان :  
 $V_{(solut)}$  : حجم المذاب .  
 $V_{(solvent)}$  : حجم المذيب .

مثال :-

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول حضر بإضافة (125 مل) من الكحول الميثيلي إلى (500 مل) من الماء ؟

الحل :-

$$(V/V) \% = \frac{V_{(solut)}}{V_{(solut)} + V_{(solvent)}} \times 100$$

$$= \frac{125}{(125 + 500)} \times 100 = 20 \%$$

## 5- الكسر المولى

### Mole Fraction

$$X_{(solut)} = \frac{n_{(solut)}}{n_{(solut)} + n_{(solvent)}}$$

$$X_{(solvent)} = \frac{n_{(solvent)}}{n_{(solvent)} + n_{(solut)}}$$

حيث ان :  
 $X_{(solut)}$  : الكسر المولى للمذاب .  
 $X_{(solvent)}$  : الكسر المولى للمذيب .  
 $n_{(solut)}$  : عدد مولات المذاب .  
 $n_{(solvent)}$  : عدد مولات المذيب .

**ملاحظة** :- ان مجموع الكسر المولى للمذاب والكسر المولى للمذيب يجب ان يساوى واحدا صحيحا .

**مثال** :- احسب الكسر المولى لكلوريد الصوديوم في محلول يحتوي على (5 mol) من كلوريد الصوديوم مذابة في (1000 g) من الماء، علما ان الاوزان الذرية (H = 1, O = 16)

الحل :

$$X_{(solut)} = \frac{n_{(solut)}}{n_{(solut)} + n_{(solvent)}}$$

$$n = \frac{Wt}{M.Wt} = \frac{1000}{18} = 55.5 \text{ mole}$$

$$X_{(solut)} = \frac{5}{5 + 55.5} = 0.082$$

**part per million**

**6- جزء من مليون ( ppm )**

$$\text{ppm} = \text{mg/L}$$

$$ppm = \frac{Wt_{(solut)}}{Wt_{(solution)}} \times 10^6$$

**part per billion**

**7- جزء من بليون ( ppb )**

$$\text{ppb} = \mu\text{ g/L}$$

$$ppb = \frac{Wt_{(solut)}}{Wt_{(solution)}} \times 10^9$$

حيث ان :  
: وزن المذاب .  $Wt_{(solut)}$   
: وزن محلول  $Wt_{(solution)}$

مثال :-

عينة ل محلول مائي تزن ( 155.3 غم ) وجد انها تحوي (  $1.7 \times 10^{-4}$  غم ) من الفوسفات ما هو تركيز الفوسفات بالجزء مليون ؟

الحل :-

$$ppm = \frac{Wt_{(solut)}}{Wt_{(solution)}} \times 10^6$$

$$= \frac{1.7 \times 10^{-4}}{155.3} \times 10^6$$

$$= 1.1 \text{ ppm}$$

## بعض العلاقات المهمة في حسابات التحليل

$$N = \frac{Wt}{eq.wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

العلاقة بين المولارية والعيارية :

$$N = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

حيث ان  $\eta$  تمثل :

عدد ذرات **الهيدروجين** القابلة للتأين بالنسبة **للحامض**

عدد مجاميع **الهيدروكسيل** القابلة للتأين بالنسبة **للقاعدة**

عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال

التكافؤ للأيون الموجب مضروبا بـ **عدد ذراته** بالنسبة للأملاح

$$N = \eta \times M$$

**مثال :-** احسب عيارية المركب  $Fe(NO_3)_3$  الذي مولاريته تساوي ( 0.2 ) ؟

**الحل :**

$$\begin{aligned} N &= \eta \times M \\ &= 3 \times 0.2 = 0.6 N \end{aligned}$$

العلاقة بين المولارية و ppm :

$$ppm = M \times M.Wt \times 10^3$$

العلاقة بين المولارية و النسبة المئوية :

$$M = \frac{\frac{W}{V} \% \times 1000}{M.Wt}$$

اسئلة واجب :-

س1/ أذيب ( 80 غم ) من NaOH في ( 100 مل ) من الماء المقطر . ما عيارية محلول الناتج ؟ علما ان الاوزان الذرية (Na = 23, O = 16, H = 1) ( ج 20 )

س2/ ما عدد غرامات AgNO<sub>3</sub> اللازمة لتحضير ( 500 مل ) من محلولها الذي تركيزه (0.125) مولاري ؟ علما ان الوزن الجزيئي ل- AgNO<sub>3</sub> يساوي 169.9 ( ج 10.618 )

## **تعريف الكيمياء التحليلية وأهميتها:**

أن الكيمياء التحليلية هي أحد فروع علم الكيمياء وتعرف بانها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط ما إضافة الى تقدير هذه المكونات تقديرًا كميًّا. وتشتمل الكيمياء التحليلية على التحليل النوعي والتحليل الكمي ويختص الأول بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب أما الثاني فيختص بإيجاد كمية كل عنصر من العناصر، تدخل الكيمياء التحليلية في حل كثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع الكيمياء، والعلوم الأخرى كما أنها تستخدم كوسيلة هامة في إجراء البحوث العلمية الصرفية والتطبيقية حيث نجد أنها تتدخل في البحوث الخاصة بالمجالات العلمية الصرفية وال المجالات البيولوجية والعلوم الزراعية والطبيعية والهندسية وغيرها من العلوم. ولو حاولنا - على سبيل المثال لا الحصر - أن نأتي بدلائل على أهمية الكيمياء التحليلية في حياتنا العامة لذكرنا الأمثلة التالية:

عند ما يحتوي أحد العقاقير الطبية على عنصر ما بنسبة معينة كي يؤدي عمله داخل الجسم فإن أهمية الكيمياء التحليلية تبرز في تقدير النسبة الموجودة منه والتأكد من حدود النسبة المئوية المسموح بها لقيام العقار بأداء عمله بصورة صحيحة ومفيدة والا نتتج عنه آثار جانبية تبطل بالتالي عمله.

وفي المجال الصناعي يستلزم الأمر أن تكون السلع التي تدخل فيها المواد الكيميائية ذات تراكيز ثابتة وبمقادير معينة كي تأخذ الشكل النهائي المرغوب وهكذا تحتاج الصناعة إلى الاستعانة بالكيمياء التحليلية للتحقق أو للتأكد من هذه التراكيز.

أما في المجال الزراعي كمجال مبيدات الآفات فلا بد من إجراء عملية التحليل الكيميائي الازمة لاستنتاج تأثير الكميات المتبقية في المبيد على المحاصيل والمعلمات والأغذية المختلفة التي يجب أن تكون بحدود الكميات المسموح بها صحيًّا

وفي مجال الإنتاج النباتي تقوم الكيمياء التحليلية بدور هام في تقدير العناصر الغذائية الازمة لنمو النبات وبالتالي يمكن تقدير الأعراض الناجمة عن نقص أو زيادة هذه العناصر واقتراح ما يلزم لعلاج هذه الحالات.

## تصنيف الكيمياء التحليلية (Classification of analytical Chemistry)

يمكن اعتماد طرق مختلفة ومتعددة لتصنيف الكيمياء التحليلية. إذ يمكن أن يعتمد التصنيف على نوع النموذج أو حجم النموذج أو الغرض من التحليل أو وسيلة التحليل وسنقوم فيما يلي بعرض سريع للطرق الثلاث الأخيرة فقط.

أولاً: حسب وزن النموذج يمكن توضيح تصنيف طرق التحليل حسب وزن النموذج في الجدول أدناه:

**Classification of Analytical Methods According to Size of Sample**

Method	Sample Weight (mg)	Sample Volume ( $\mu\text{L}$ )
Meso	>100	>100
Semimicro	10–100	50–100
Micro	1–10	<50
Ultramicro	<1	

$\mu\text{L}$  = Microliter. Sometimes the symbol  $\lambda$ (lambda) is used in place of  $\mu\text{L}$ .

تكون بعض طرق التحليل ملائمة للنماذج الماكروئية (Macro) التي تكون أوزانها في حدود 100 ملغرام فقط بينما تكون طرق أخرى مفيدة في تحليل نماذج أحجامها مايكروئية (Micro) وتتراوح وزانها بين 1 إلى 10 ملغرام. وبين هذين النوعين يقع نوع ثالث هو التحليل شبه الماكروئي semi micro analysis

ثانياً: حسب الغرض من التحليل، وهناك تصنيفات أخرى.

### 1- الكيمياء التحليلية الوصفية Qualitative analytical Chemistry

تعتبر الكيمياء الوصفية فرعاً من فروع الكيمياء وتبحث في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخلوطات والتعرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف على الأسس الحامضية والقاعدية الموجودة في مركب واحد أو مخلوط يتكون من عدة مركبات. ويمكن أن يتم ذلك كما يلي:

أ - استخدام الحواس:

يمكن أن تكون الحواس طريقة للتعرف على بعض المركبات المعروفة والمتداولة فعلى سبيل المثال يمكن عن طريق المذاق أن نتعرف على مادتين أحدهما سكر والأخرى ملح (كلوريد الصوديوم)، كما يمكن عن طريق اللون والشكل البلوري التمييز بين مادتين مثل الفحم والكربون.

## **ب - استخدام المواد الكيميائية:**

يمكن الاستعانة باستخدام المواد الكيميائية عندما تكون الحواس والوسائل الأخرى عاجزة عن أداء اللازم، فمثلاً من الصعوبة التمييز بين نترات الفضة ونترات الصوديوم حيث انهما يتشابهان في اللون والصفات الطبيعية الأخرى، لذلك يجب التمييز بينهما بوسائل أخرى. مثلاً نقطة الانصهار ودرجة الذوبان أو إجراء تفاعل كيميائي لها مع حامض الهيدروكلوريك، حيث تعطي المادة الأولى (نترات الفضة) راسب (كلوريد الفضة) ولا يتكون ، راسب مع المادة الثانية (نترات الصوديوم). كما يمكن استخدام عمليات كيميائية أخرى مثل عمليات الذوبان والترسيب والترشيح والاختبارات لاستنتاج اللون أو الراسب للتعرف على وجود المادة أو العنصر.

## **2- الكيمياء التحليلية الكمية Quantitative analytical Chemistry**

يقصد بالكيمياء التحليلية الكمية ذلك الفرع من فروع الكيمياء الذي يهتم بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية والقاعدة أو المركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقدير هذه العناصر أو الجذور أو المركبات تقريباً كمياً ويتم تقدير المركب تقريباً كمياً على صورة المركب بأكمله أو على صورة أحد نواتج تفاعله أو احدى المواد التي يشتق منها. يمكن مثلاً أن يتم تقدير المركب الفوسفوري مثل فوسفات البوتاسيوم على هيئة نسبة مئوية من الفوسفور أو خامس أوكسيد الفوسفور أو على هيئة فوسفات البوتاسيوم وهي مادة التحليل الأساسية.

### **ثالثاً: حسب وسيلة التحليل**

يمكن تقسيم الكيمياء التحليلية تبعاً للوسيلة المستخدمة في التحليل إلى أقسام عدة وهذا النوع من التقسيم خاص بالكيمياء التحليلية الكمية ويكون ذلك كما يلي:

### **1 - التحليل الكمي الحجمي (Volumetric analysis)**

في هذه الطريقة يمكن تسريح جميع أو جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول القياسي حتى نحصل على نقطة النهاية التي عندها تكون كمية محلول القياسي تكافى تماماً المادة المراد تحليلها. ويمكن تعين نقطة نهاية التفاعل:

**أ- باستخدام دلائل ذات طبيعة كيميائية ملونة (color indicators)**

**ب- عن طريق قياس صفات محلول الفيزيو كيميائية. مثلاً عن طريق قياس فرق جهد محلول**

## **2 - التحليل الكمي الوزني (gravimetric analysis)**

وفيه يمكن تقدير كمية العنصر أو المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها ووزنها، حيث يتطلب ذلك:

أ- استخدام المرسبات اللاعضوية inorganic precipitants

ب- استخدام المرسبات عضوية Organic precipitants

ج- الترسيب الكهربائي electrodeposition

## **3 - امتصاص الطاقة الضوئية absorption of photo energy**

ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمت صهر المادة المراد تحليلها. ويمكن استخدام ما يلي لهذا الغرض:

أ- الطرق الطيفية المرئية (اللونية) (colorimetric methods)

ب - الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية (ultra-violet spectroscopic methods)

ج- الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infrared spectroscopic methods

د- طريقة الأشعة السينية (x-ray method)

هـ- الرنين النووي المغناطيسي(nuclear magnetic resonance)

تتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو ونووى الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي

## **4 - انبعاث الطاقة الضوئية (Emission of photo energy)**

يتضمن هذا استثارة المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بواسطة الطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها إلى مستوى طaci منخفض فينبعث منها شيء من الطاقة الممتصة وتكون مقياساً لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية

أ- طرق تسجيل الطيف الأنبعاثي (Emission spectrography) حيث تستثار المادة باستخدام القوس الكهربائي أو الشرر الكهربائي

ب - المطياف الفوتومترى باللهمب (Flame photometry) حيث تتم إثارة المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهمب بعد رجوع المادة إلى حالة طاقة منخفضة تفاص كمية الضوء المنبعثة

ج- وميض الأشعة السينية (x-ray fluorescence) حيث تستثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تفاص الأشعة ذات طول موجي آخر المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر.

## 5 - تحليل الغازات (Analysis of gases)

أ- الطريقة الحجمية (Volumetric method):

وفيها يقاس التغيير في الحجم للمادة بعد تصاعد الغاز أو امتصاصه

ب- الطريقة المانومترية manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز أو التغيير في هذا الضغط

## 6 - الطرق الكهربائية (Electrochemical methods):

أ- البولاروغرافي (Polarography):

تقاس قيمة التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التي تخترل أو تتآكسد في تفاعل كهروكيميائي عند القطب المايكروي.

ب- التحليل بقياس كمية الكهربائية:

تقاس كمية الكهربائية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

ج- التحليل بقياس فرق الجهد (Potentiometry):

بقياس الجهد الكهربائي المتغير أثناء التفاعل عند انغماس القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل وبالتالي يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة.

د- التحليل بقياس التوصيل الكهربائي (Conductometry)

يمكن الاستدلال على انتهاء التفاعل بقياس التوصيل الكهربائي أثناء التفاعل وبالتالي يمكن تقدير تركيز المجهول للمادة المتفاعلة.

## 7 - التحليل الكروماتوغرافي (Chromatographic analysis)

هذا النوع من التحليل يستغل فيه اختلاف المواد عن بعضها في ميلها للامتصاص adsorption أو التبادل exchange أو التجزئة أو التوزيع partition خلال سطح ممتنز أو سطح ممتنز مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية وبالتالي يمكن أن تنفصل تلك المواد على هذا السطح بقدرات مختلفة فيسهل تعبيئها وتقديرها . تنقسم طرق التحليل الكروماتوغرافي إلى:

أ - كروماتوغرافيا الأدمصاص او الامتصاص (Adsorption chromatography)

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الأدمصاص (adsorption) أي الأدمصاص على السطح (الامتصاص).

ب - كروماتوغرافيا التبادل الأيوني (Ion exchange chromatography)

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين ايونات السطح الذي يحدث عليه التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية.

ج- كروماتوغرافيا التجزئة (Partition chromatography)

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الفصل التجزئي (بالانتشار) لمخلوط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة الى كروماتوغرافيا العمود بالتجزئة Column partition chromatography ويتم Paper partition فيها التحليل على عمود معبأ بمادة معينة. وكروماتوغرافيا الورقة بالتجزئة chromatography ويتم فيها التحليل على ورق سيليوزي.

د- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (Thin layer chromatography) وفيه يتم التحليل الكروماتوغرافي بالأدمصاص أو التوزيع على لواح زجاجية تذر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل.

هـ- كروماتوغرافيا الغاز Gas chromatography

وفيه يتم التحليل الكروماتوغرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتم انفصال أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذوات درجات الغليان الواطئة يتبعها المواد ذوات درجات الغليان العالية وتخرج هذه الأبخرة لتنظم الى الغاز الناقل وبالتالي يمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعبيئها. ويمكن أيضاً بطريقة كروماتوغرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة.

## 8 - طرق مختلفة

أ- التحليل باستخدام البولاروميتر (Polarimetry) يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال محلول

ب- التحليل بقياس انكسار الضوء: Refractometry يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخلط

ج- مطياف الكتلة (Mass spectrometry) بهذه الطريقة يمكن قياس النسبة بين شحنة وكتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز.

د- طرف تحليل المواد المشعة (Radiochemical methods of analysis) وفيه تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كمياً

### هـ- التوصيل الحراري Thermal Conductivity

وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه على تركيب المادة اعتماداً على ما ورد. يمكن الآن تصنيف طرق التحليل إلى طرق كيميائية وطرق آلية. تتضمن الطرق الكيميائية عمليات كيميائية وتستخدم أجهزة ورجاجيات بسيطة. كما يكون الجزء الضروري فيها هو قياس حجم أو كتلة. بينما تتضمن الطرق الآلية استخدام آلات معقدة تعتمد على الكهرباء والبصريات والحرارة حيث يجب قياس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج عند البحث والفحص الدقيق لا يجاد الحلول

ال المناسبة لمشكلة معينة وجد أن الطرق الكيميائية والآلية معاً تعطي أفضل النتائج وهذه بعض محاسن الطرق الآلية:

1- يكون التعين سريعاً

2- يمكن استخدام نموذج صغير

3- يمكن تحليل النماذج المعقدة.

4- الحصول على حساسية عالية

5- الحصول على قياسات موثوقة بها

وهذه بعض محاسن الطرق الكيميائية

1- تكون الطريقة بسيطة

2- تكون الطريقة مضبوطة

3- بشكل عام تعتمد الطرق على قياسات مطلقة

4- تكون الأجهزة المستخدمة رخيصة الثمن

وبالرغم من أن الطرق الآلية قد استخدمت كثيرا في البحوث التي أجريت في السينين الأخيرة لا يمكن القول بأنها قد حل محل الطرق الكيميائية. لاسيما أن الخطوة الكيميائية الأولية تكون الجزء المهم في الطرق الآلية وتتضمن هذه الخطوات اخذ النموذج (sampling) والإذابة والتغيير في حالات التأكسد وإزالة الزيادة من الكاشف وتنبيط الأس الهيدروجيني adjustment of pH وإضافة كواشف Complexing agents والترسيب والتركيز ثم إزالة التداخلات وربما تكون خطوة إزالة التداخلات أصعب خطوة ويمكن استخدام تقنية الفصل separation technique لهذا الغرض تعانى الطرق الكيميائية والآلية من بعض العيوب والتحديات، يمكن تلخيصها بما يلي:

### بعض عيوب وتحديات الطرق الكيميائية

1 - فقدان في الخصوصية (Lack of specificity)

2 - تكون الطريقة - نوعاً ما - مملة و تستغرق زمناً طويلاً.

3 - تتخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة.

4- تكون الظروف الكيميائية المحيطة حرجة.

### بعض عيوب وتحديات الطرق الآلية:

1 - تحتاج إلى تعبير أولي Calibration

2 - تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الآلة أو الطرق الكيميائية المستخدمة للتعبير.

3 غالباً ما تكون الدقة النهائية final accuracy بحدود  $\pm 5$

4 - تكون تكاليف وإدارة الأجهزة المعقدة غالبية الثمن

5- تحتاج إلى مكان واسع نوعاً ما في المختبر.

6- تتطلب تدريباً خاصاً.

## مبادئ التحليلي الحجمي Principles of volumetric analysis

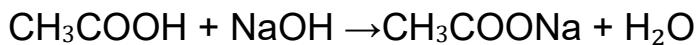
إن طريقة التحليل الحجمي هي إحدى الطرق المفيدة جداً في الكيمياء التحليلية حيث أنها طريقة سريعة وذات دقة جيدة ويمكن تصنيف التحليل الحجمي إلى عدة أصناف.

### المبادئ العامة General Principles

#### 1 - التسخين Titration

تتضمن عملية التسخين تفاعل المادة المراد تحليلها (analyte) مع الكاشف الذي يضاف على هيئة محلول معروف التركيز يطلق عليه اسم محلول القياسي (standard solution) يضاف هذا محلول عادة من السحاحة (burette) لذا يعرف بالمسح (titrant) ويجب قياس حجم المسح اللازم والذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة محللة وبما أن تركيز المسح معروفة وأن التفاعل بين المسح والمادة المراد تحليلها معروفة أيضاً لذا يمكن حساب كمية المادة محللة. ويمكن توضيح متطلبات التسخين كما يلي:

1. يجب أن يكون التفاعل متزناً (Stoichiometric) وهذا يعني أنه يجب تمثيل التفاعل بين المادة محللة والمسح بمعادلة كيميائية متوازنة ومعلومة. مثل على ذلك تسخين حامض الخليك في الخل مع هيدروكسيد الصوديوم حيث يمكن تمثيل التفاعل بمعادلة كيميائية معلومة:



2. يجب أن يكون التفاعل سريعاً، حيث أن معظم التفاعلات الأيونية كما يتضح أعلاه سريعة جداً.

3. يجب عدم وجود تفاعلات جانبية كما يجب أن يكون التفاعل خاصاً (Specified) أما في حالة وجود مواد لها القابلية على التداخل فيجب إزالتها. ومن الضروري عدم وجود حوماض آخر في المثال المذكور أعلاه.

4. يجب أن يظهر محلول تغيراً واضحاً في صفاتيه عند اكتمال التفاعل بحيث يمكن أن يكون التغيير في لونه أو في صفاتيه الكهربائية أو الفيزيائية. فعند تسخين حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم واكتمال التفاعل يحدث ارتفاع واضح في pH محلول ويمكن الحصول على تغيير لون محلول بإضافة دليل مناسب يعتمد لونه على صفات محلول مثل pH

5. إن النقطة التي عندها تكون الكمية المضافة من المسح إلى المادة محللة متكافئة تسمى نقطة التكافؤ (equivalence point) أما النقطة التي يظهر فيها إكمال التفاعل فتسمى نقطة النهاية (end point) ويجب أن تتطابق نقطة النهاية على نقطة التكافؤ 1 و على فاصل دقيق منها.

6. يجب أن يكون التفاعل كمياً حيث يكون توازن التفاعل متوجه باتجاه أقصى اليمين. وعند حدوث هذا سيجري تغيير حاد كاف عند نقطة النهاية لغرض الحصول على الدقة المرغوبة وعندما لا يكون التوازن باتجاه أقصى اليمين فإن التغيير في صفات المحلول سيصبح تدريجيا وبهذا سيكون من الصعوبة تمييز نقطة النهاية.

## 2- المحاليل القياسية Standard solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة كمية موزونة بصورة مضبوطة من مادة ذات نقاوة وتخفيتها إلى حجم معلوم عاليه تسمى المقياس الأولي (primary standard) ومضبوط في قنينة حجمية. أما في حال كون المادة لا تملك مواصفات عالية من النقاوة فيمكن تحضير محلول ذي تركيز تقريري، وهذا يقاس بتسريحه مع كمية موزونة من المادة القياسية الأولية وبما انه لا يمكن الحصول على هيدروكسيد الصوديوم بصورة نقية جداً لتحضير محلول قياسي منه بصورة مباشرة لذلك فإنه يقاس بتسريحه مع حامض قياسي أولي مثل فتالات البوتاسيوم الحامضية حيث أن فتالات البوتاسيوم الحامضية مادة صلبة ويمكن وزنها بدقة.

### يجب أن تتحقق المادة القياسية الأولية المتطلبات التالية:

1. يجب أن تكون نقاوة المادة القياسية الأولية 100% كما يمكن استخدام المواد الحاوية على 0.01 إلى 0.02 من الشوائب شريطة أن تكون نسبة هذه الشوائب معلومة بدقة.
2. يجب أن تبقى المادة القياسية الأولية في حال استقرار دائم عند درجات الحرارة الاعتيادية والتجفيف حيث أن المادة تجفف دائمأ قبل وزنها.
3. بالرغم من انه ليس من الضروري أن يكون للمادة وزن صيغة عالية، فإنه يجب أخذ كمية كبيرة نسبياً من الوزن لتكون كافية في عملية التسريح أما الخطأ النسبي في هذه الحال فسيكون اقل من الحال التي يكون فيها الوزن قليلاً.
4. يجب في المادة القياسية الأولية أن تمتلك الصفات المطلوبة في التسريح الموضح أعلاه. ولابد أن يكون اتجاه توازن التفاعل بعيداً نحو اليمين بهدف الحصول على نقطة نهاية حادة.

## تصنيف الطرق الحجمية (Classification of volumetric methods)

### 1 - الحامض - القاعدة (Acid - base)

يمكن تسريح مركبات كثيرة عضوية ولا عضوية وحوماض أو قواعد مع محلول قياسي يكون قاعدة قوية أو حامضاً قوياً. كما يمكن تمييز نقطة النهاية في هذه التسريحات بسهولة إما باستخدام دليل ملائم او

بمتابعة التغيير الحاصل في الأُس الهيدروجيني بواسطة مقياس الأُس الهيدروجيني (PH meter) ترتفع حامضية وقاعدية كثيرة من الحوامض والقواعد العضوية عند تسريحها في مذيب لامائي non-aqueous solvent ينتج عن هذا إمكانية حصول نقطة نهاية حادة كما يمكن تسريح الحوامض والقواعد الضعيفة التي لا تذوب في الوسط اللامائي.

## 2 - الترسيب (Precipitation)

يكون المسح في حالة الترسيب نواتج غير ذائبة مع المادة محللة مثل تسريح أيونات الكلوريد مع محلول نترات الفضة وتستخدم الدلائل أيضاً لتمييز نقطة النهاية كما يمكن متابعة قياس فرق الجهد الكهربائي للمحلول.

## 3- تكوين المعقدات Complex formation

يدعى المسح في هذه العملية بالكافش المعقد (Complexing agent) الذي بدوره يكون معقدات ذائبة بالماء مع المادة محللة مثل أيون الفلز. يكون المسح (chelating agent) كما يمكن إجراء تسريح عكسي غالباً كافش كليتي ويكون الأثنين ثالثي الأمين رباعي حامض الخلائق EDTA. وهو واحد من الكواشف الكليتية الأكثر فائدة في التسريح. يتفاعل EDTA مع عدد كبير من العناصر وتنتمي السيطرة على التفاعل بضبط "المحلول". تستخدم الدلائل لتكوين معقدات ملونة مع أيون الفلز.

## 4 - التأكسد - الاختزال (Reduction Oxidation)

تتضمن تسريحات التأكسد - الاختزال تسريح الكافش المؤكسد (oxidizing agent) مع الكافش المختزل (reducing agent) والعكس صحيح أيضاً ويجب أن يكون بينهما فرق كبير وكاف للجهود الاختزالية، وذلك لجعل التفاعل متكاملاً وان يعطى نقطة نهاية حادة. وبالإمكان استخدام دلائل مناسبة لهذه التسريحات أو وسائل كهربائية مختلفة لتمييز نقطة النهاية.

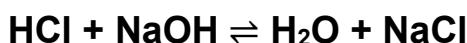
## الحسابات (Calculations)

تستعمل كل من المولارية (molarity) والعيارية (normality) كوحدات للتركيز في الحسابات الحجمية باستخدام المكافئات (equivalents) والأوزان المكافئة (equivalent weights) بدلاً من المولات وأوزان الصيغة (formula weights) إن التركيز العياري يعتمد على تفاعل معين كما يجب أن يتخصص (specified) ذلك التفاعل. وهناك وحدات أخرى تستعمل لتقدير التركيز مثل جزء لكل مليون جزء (ppm) جزء لكل بليون جزء (ppb) والنسبة المئوية (%). ووحدات أخرى ... غير ذلك.

### الوزن المكافئ Equivalent weight

#### 1 - الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل (Equivalent weight in neutralization reactions)

يمكن تمثيل تعادل الحامض مع القاعدة أو القاعدة مع الحامض بالمعادلة التالية



ويمكن تعريف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات التعادل بأنه وزن المادة التي تحرر أو تتفاعل أو تكافئ كيميائيا بروتونا واحدا ( $\text{H}$ ) في ذلك التفاعل.

#### 2 - الوزن المكافئ للحامض

هو وزن الحامض الذي يحرر غراما ذريا واحدا من أيون الهيدروجين (بروتون واحد) كما في الأمثلة التالية:

الحامض	الوزن المكافئ
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1
$\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$	1
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	1
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2

إن الوزن المكافئ للحامض أحادي القاعدية مثل حامض الهيدروكلوريك أو حامض الهيدروبوريك أو حامض الخليك يكون وزنه الجزيئي نفسه، بحيث أن كل جزيئة من هذه الحوامض تحرر بروتوناً في تفاعل التعادل. يحتوي حامض الخليك على أربع ذرات من الهيدروجين في جزيئته، ولكن يشتر� هيدروجين واحد في تفاعل التعادل. ويكون الوزن المكافئ لحامض ثنائي القاعدية مثل حامض الكبريتيك أو حامض الأوكزاليك نصف وزنه الجزيئي حيث إن نصف الوزن الجزيئي يقوم بتحرير بروتون واحد. كما أن الوزن المكافئ لحامض ثلاثي القاعدية يساوي ثلث وزنه الجزيئي. أما حامض الفوسفوريك فهو حالة مختلفة حيث يمكن تسخيمه كحامض أحادي القاعدية باستخدام دليل المثيل البرتقالي أو حامض ثنائي القاعدية باستخدام دليل الفينولقلالين وبوجود كلوريد الكالسيوم يمكن تسخيمه كحامض ثلاثي القاعدية في الجدول أدناه. إذ يبين مثال حامض الفوسفوريك أن تعين الوزن المكافئ يعتمد على نوعية التفاعل.

الحامض	الدليل المستخدم	الوزن المكافئ
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$	M.O.	1
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	Ph.Ph	2
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$\text{CaCl}_2$	3

### 3- الوزن المكافئ للقاعدة

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة - أحياناً - بأنه الوزن الذي يحرر غرام - أيون من الهيدروكسيد ( $\text{OH}^-$ ) وبالرغم من أن هذا التعريف واف للقواعد مثل الخ إلا أنه محدود في تطبيقاته العامة وذلك لوجود عدد كبير من القواعد التي هي ليست (بهايدروكسيدات) بل قواعد لها القدرة على اكتساب بروتون. لذلك فمن الأفضل تعريف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه وزن القاعدة الذي يكتسب أو يتفاعل مع بروتون واحد. يمكن تمثيل معادلة الهيدروكسيدات والقواعد حسب هذا التعريف بالمعادلات التالية:

القاعدة	الوزن المكافئ
$\text{Na}^+ \text{OH}^- + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	1
$\text{K}^+ \text{OH}^- + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	1
$\text{Ba}^{2+} (\text{OH}^-)_2 + 2\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}^{2+}$	2
$\text{Al}^{3+} (\text{OH}^-)_3 + 3\text{H} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$	3
$\text{Fe}^{2+} \text{O}^3 + 6\text{H} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$	6

#### 4 - الوزن المكافئ للأملاح القاعدية

يعرف الوزن المكافئ في هذه الحالة بأنه الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد ( $\text{H}$ )

القاعدة	نوع الدليل	الوزن المكافئ
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$	Ph.Ph	1
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$	M.O.	1
$\text{KCN} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KCl}$		2
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$		3

#### 5 - الوزن المكافئ للأملاح الحامضية:

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتونا واحداً. إن الأوزان المكافئة للمركبات مثل بيكريلات البوتاسيوم وثاليات البوتاسيوم (Potassium hydrogen sulphate) (potassium hydrogen phthalate) وايدات البوتاسيوم ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ) ،  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  ،  $\text{KHSO}_4$  ،  $\text{KIO}_3$  على التوالي أما الأوزان المكافئة لكلوريد الأمونيوم وكبريتات الأمونيوم فتساوي واحد مول ومولين على التوالي وذلك لأن ( مولاً ) واحداً من كلوريد الأمونيوم يحرر مولاً واحداً من  $\text{NH}_3$  يتحدد مع بروتون واحد وان مولاً واحداً من كبريتات الأمونيوم تحرر مولين اثنين من الأمونيا التي تتحدد مع بروتونين اثنين.

## 6 - الأوزان المكافئة في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

في هذا النوع من التسريحات يعرف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقد بالوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً غراماً - ذريًا واحداً من الأيون الموجب أحادي التكافؤ أو نصف غرام - ذري من الأيون الموجب. ثنائي التكافؤ أو ثلث غرام - ذري من الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ ... الخ. أما الوزن المكافئ للملح في تفاعل الترسيب فهو الوزن الجزيئي العرامي للملح مقسوماً على تكافؤ الأيون المتفاعله.

التفاعل	الوزن المكافئ
$\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{AgNO}_3$
$\text{KCl} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+$	$\text{Cl} \equiv \text{KCl}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN} + \text{Co}^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	$\text{Co}^{2+} / 2$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+} + 4\text{CN} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{NH}_3$	$2\text{Ag}^+ \equiv 4\text{CN} \equiv \text{Ni}$

## نظريات عمل الأدلة المستخدمة في تفاعلات تسخيحات أو معايرات التعادل

تم وضع ثلاثة من نظريات عمل الأدلة المستخدمة في تفاعلات التعادل وهي كما يلي:

1- النظرية الأيونية Ionic Theory

2- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory

3- النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – Chromophoric Theory

### 1- النظرية الأيونية Ionic Theory

بدأت أول محاولات لتفصيل عمل الدليل من قبل العالم أوستوالد Ostwald في عام 1819م. إذ عرف العالم أوستوالد الدليل بأنه عبارة عن حامض أو قاعدة عضوية ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفاً عن لونها في حالتها غير المتأينة. وقد رمز إلى الدليل الحامضي غير المتأين بالرمز (HIn) والدليل القاعدي غير المتأين بالرمز (InOH) يكون الاتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كما يلي:



#### دليل الفينول فثالين

فمثلاً يتكون دليل الفينول فثالين الذي يعتبر حامض عضوي ضعيف على الصورة الآتية كما يلي:



(عدم اللون) (احمر)

فلو أضيف إلى محلوله حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار نتيجة لزيادة تركيز أيون الهيدروجين أي أن الدليل سيكتون في شكله الجزيئي عديم اللون في الوسط الحامضي. أما إذا أضيفت إليه قاعدة فإن التفاعل يسير نحو اليمين وبذلك يكون الدليل في شكله القاعدي المتأين الأحمر اللون. أن النظرية الأيونية للأدلة قد تمكنت من تقديم تفسير لتغير لون الدليل عند إضافة أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيل على محلول الدليل.

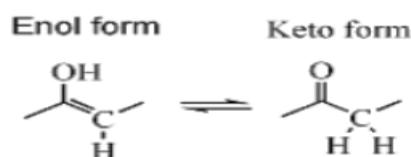
### 2- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory

لا تستطيع النظرية الأيونية تفسير سلوك كل الأدلة، فقد وجد أن لون الأدلة يعتمد على تركيب جزيئاتها وأن التغير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزء الدليل. طبقاً لهذه النظرية فلابد من وجود مجموعات كروموفورية Chromophoric groups يعزى لها لون الدليل نتيجة إعادة الترتيب في تركيب جزيئاتها.

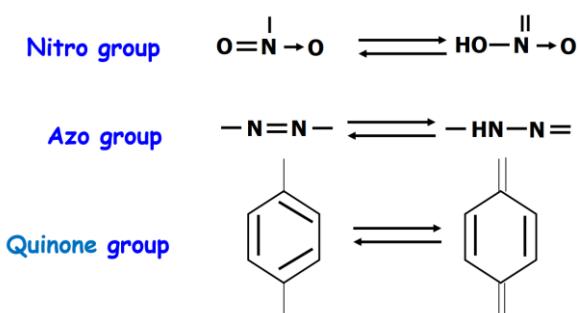
من أمثلة المجموعات الكروموفورية ما يلي:

مجموعة النيترو التي يمكن تحويلها تحت ظروف معينة إلى الصورة الآتية كما يلي:

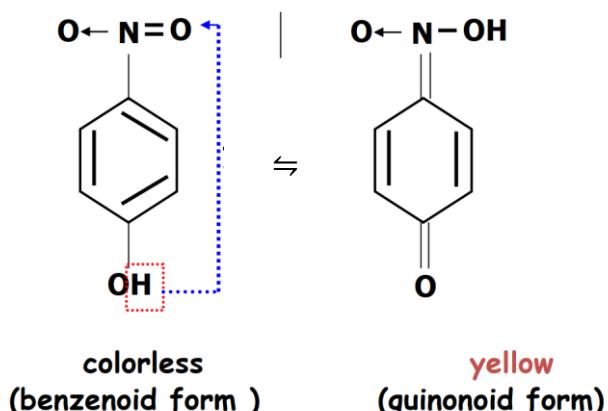
مجموعة الأزو (  $N = N -$  ) التي يمكن تحويلها إلى (  $-NH -$  ) وكذلك مجموعة الابنول إلى مجموعة الكيتو



قد تكون المجموعة الكروموفورية عبارة عن عدد من الروابط المضاعفة double bonds المتناوبة. اذ يتتأثر لون المركب العضوي الذي يحتوي على المجموعة الكروموفورية بوجود مجموعات أخرى تسمى بالمجموعات المزودة لللون (auxochromes) لأن وجودها يزيد من شدة اللون الناتج من المجموعات الكروموفورية. من الأمثلة عليها مجموعات الهيدروكسيل والأمين والميثوكسي ( $OCH_3$ ) وثاني ميثيل الأمين. وتبعاً للنظرية الكروموفورية فإن التغيير في لون الدليل يعزى إلى التغيير في الصور الإيزوميرية لجزئ الدليل. أي بتغيير ترتيب الروابط وبالتالي المجموعات في جزئ الدليل.



مثلاً يمكن تمثيل التغيير الذي يحدث في تركيب جزئ دليل البارانيتروفينول بالكيفية الآتية كما يلي:



### 3- النظرية الأيونية الكروموفورية

لقد لوحظ أن تغير لون الدليل يرتبط بتغيير تركيب جزيئاته، وأن تركيب جزيئات الدليل يتغير بإضافة حامض أو قاعدة إلى محلول الدليل. قد يبدو لأول وهلة أن النظرية الأيونية والنظرية الكروموفورية تعطي كل منهما تفسيراً مختلفاً لعمل الأدلة، ولكنها في الحقيقة مكملتان لبعضهما البعض. بالإضافة إلى ذلك فإنه بدمج النظرية الأيونية مع النظرية الكروموفورية يمكن تقديم شرح واف لعمل الأدلة. طبقاً لذلك فإنه يوجد اتزان بين جزيئات الدليل المتعادلة وجزئياته بشكلاها الحامضي كما يوجد اتزان بين جزيئات الدليل بشكلاها الحامضي وأيوناته بشكلاها القاعدي كما هو موضح بالنسبة لدليل البارانيتروفينول.

