

الكيمياء التحليلية

Analytical Chemistry

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل

أ.م.د. محمد يحيى ضمرة

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل

Molarity

1- المولارية

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

حيث ان :-

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

M : المولارية

V : الحجم

$n_{(solute)}$: عدد مولات المذاب

Wt : الوزن

M.Wt : الوزن الجزيئي

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

مثال:-

حُضِرَ محلول قياسي لنترات الفضة بإذابة 24.15 غم من المادة الصلبة النقية في لترين من المحلول . ما التركيز المولاري لهذا المحلول ؟ إذا علمت ان الوزن الجزيئي لـ AgNO_3 يساوي 169.9 غم/مول ؟

الحل :-

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

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

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

2 – المولالية Molality

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

مثال:-

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم الناتج من اذابة 4 غم منها في لترين من الماء ؟ علما ان الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم هو 40 غم/مول، وان كثافة الماء تساوي (1 غم/سم³)؟

الحل :-

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

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

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

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

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

Normality

3 – العيارية

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

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

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

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

حيث ان :-

N : النورمالية او العيارية

Wt : الوزن .

V : الحجم .

eq. Wt : الوزن المكافئ .

n : التكافؤ .

No. of eq : عدد المكافئات .

equivalent weight

الوزن المكافئ

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

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{\text{عدد ذرات } H \text{ القابلة للتحلل}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

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

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

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

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

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

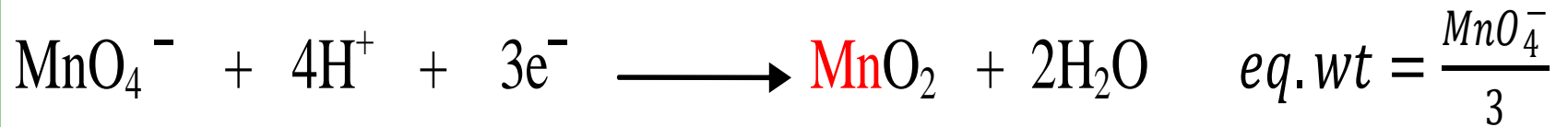
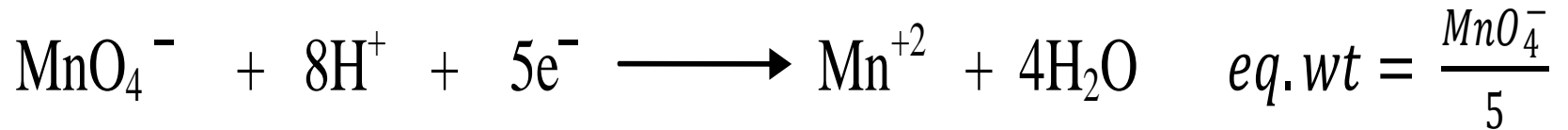
ج- الوزن المكافئ للأملاح :- هو وزن الملح الذي يحرر او يكتسب بروتونا واحدا ، او وزن الملح الذي يحتوي على وزن من الفلز يمكن ان يتحد او يحل محل وزن مكافئ للهيدروجين . أي بتعبير آخر يمثل الوزن الجزيئي للملح مقسوما على عدد ذرات الايون الموجب القابل للاستبدال بالهيدروجين.

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

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

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :-

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد او المختزل بأنه 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 K^+MnO_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 كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 الذي عياريته (0.2 N) علما ان الأوزان الذرية هي ($\text{Na} = 23$, $\text{C} = 12$, $\text{O} = 16$).

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 (%) والكثافة (d) والوزن الجزيئي (M.wt) أو الوزن النوعي (Sp.gr)، ومن خلال هذه المعلومات يمكننا أن نحسب المولارية (M) والعيارية (N) لمحلول المادة السائلة (التركيز الأصلي) كما يلي:

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

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

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) H₂SO₄ يتم تحضيره بإضافة حجم واحد من H₂SO₄ إلى أربعة حجوم من الماء
- (2:3) H₃PO₄ يتم تحضيره بإضافة حجمين من H₃PO₄ إلى ثلاثة حجوم من الماء

تخفيف المحاليل:

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

كمية المادة المذابة = الحجم \times التركيز

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

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

$$\begin{aligned}C_1 \times V_1 &= C_2 \times V_2 \\1.5 \times 5 &= C_2 \times 15 \\C_2 &= 0.5 \text{ g/mL}\end{aligned}$$

Percent

4 – النسبة المئوية

Percent by Weight

أ. النسبة المئوية الوزنية (w/w %)

حيث ان :

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

$Wt_{(solut)}$: وزن المذاب .

$Wt_{(solvent)}$: وزن المذيب .

مثال :- احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حُضر بإذابة (5 غم) من نترات الفضة في (100 مل) من الماء علما ان كثافة الماء تساوي (1 غم / سم³) ؟

الحل :-

وزن المذيب = الكثافة × الحجم

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

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

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

$$= 4.761 \%$$

ب - النسبة المئوية الحجمية (V/V %) Percent by Volume

حيث ان :

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

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

مثال :-

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول خُضر بإضافة (125 مل) من الكحول المثلبي الى (500 مل) من الماء ؟

الحل :-

$$(V/V) \% = \frac{V_{(solut)}}{V_{(solut)} + V_{(solvent)}} \times 100$$
$$= \frac{125}{(125 + 500)} \times 100 = 20 \%$$

Mole Fraction

5- الكسر المولي

حيث ان :

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

$X_{(solut)}$: الكسر المولي للمذاب .

$X_{(solvent)}$: الكسر المولي للمذيب

$n_{(solut)}$: عدد مولات المذاب .

$n_{(solvent)}$: عدد مولات المذيب .

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

ملاحظة :- ان مجموع الكسر المولي للمذاب والكسر المولي للمذيب يجب ان يساوي واحدا صحيحا .

مثال :- احسب الكسر المولي 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)

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

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

part per billion

7- جزء من بليون (ppb)

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

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

حيث ان :

$Wt_{(solut)}$: وزن المذاب .

$Wt_{(solution)}$: وزن المحلول .

مثال :-

عينة لمحلول مائي تزن (155.3 غم) وجد انها تحوي (1.7×10^{-4} غم) من الفوسفات ما هو تركيز الفوسفات بالجزء من 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

العلاقة بين المولارية والعيارية :

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

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

حيث ان η تمثل :

عدد ذرات الهيدروجين القابلة للتأين بالنسبة للحامض

عدد مجاميع الهيدروكسيل القابلة للتأين بالنسبة للقاعدة

عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال

التكافؤ لأيون الموجب مضروباً بعدد ذراته بالنسبة للأملاح

$$N = \left(\frac{Wt}{M \cdot wt} \times \frac{1000}{V_{(ml)}} \right) \eta$$

$$N = \eta \times M$$

مثال :- احسب عيارية المركب $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ الذي مولاريته تساوي (0.2) ؟

الحل :

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

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 المحلول الناتج ؟ علما ان الاوزان الذرية (Na =23, O = 16, H = 1)

(ج 20)

س2/ ما عدد غرامات $AgNO_3$ اللازمة لتحضير (500 مل) من محلولها الذي تركيزه (0.125) مولاري ؟ علما ان الوزن الجزيئي لـ $AgNO_3$ 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 تقديراً كمياً. 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 الصرفة والتطبيقية حيث نجد أنها تتدخل في البحوث الخاصة بالمجالات العلمية الصرفة والمجالات البايولوجية والعلوم الزراعية والطبيعية والهندسية وغيرها من العلوم. ولو حاولنا - على سبيل المثال لا الحصر - أن نأتي بدلالات 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 ليقوم العقار بأداء عمله بصورة صحيحة ومفيدة والا نتجت 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 الى الاستعانة بالكيمياء التحليلية للتحقق أو للتأكد من هذه التراكيز.

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

وفي مجال الإنتاج النباتي تقوم الكيمياء التحليلية بدور هام في تقدير العناصر الغذائية اللازمة 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 (μ L)
Meso	>100	>100
Semimicro	10–100	50–100
Micro	1–10	<50
Ultramicro	<1	

μ L = Microliter. Sometimes the symbol λ is used in place of m L.

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

ثانياً: حسب الغرض من التحليل، وهناك تصانيف 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 والكبريت

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 كنقطة الانصهار ودرجة الذوبان أو بإجراء 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 والقاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقدير هذه العناصر أو الجذور أو المركبات تقديراً كميّاً ويتم تقدير المركب تقديراً كميّاً على صورة المركب بأكمله أو على صورة أحد نواتج تفاعله أو إحدى المواد التي يشتق منها. يمكن مثلاً أن يتم تقدير المركب الفوسفوري مثل فوسفات البوتاسيوم على هيئة نسبة مئوية من الفوسفور أو خامس أكسيد 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 تسحيح جميع أو جزء معلوم من محلول النموذج مع المحلول القياسي حتى نحصل على نقطة النهاية التي عندها تكون كمية المحلول القياسي تكافئ تماماً المادة المراد تحليلها. ويمكن تعيين نقطة نهاية التفاعل:

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

ب- عن طريق قياس صفات المحلول الفيزيائية. مثلاً عن طريق قياس فرق جهد المحلول

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 تمتصها 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 ونوى الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي

4 - انبعاث الطاقة الضوئية (Emission of photo energy)

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

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

ب - المطياف الفوتومتري باللهب: (Flame photometry) حيث تتم إثارة المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب بعد رجوع المادة الى حالة طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة

ج- وميض الأشعة السينية (x-ray fluorescence) حيث تستثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها الى حالة طاقة منخفضة تقاس 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 الكهربية: (Electrochemical methods)

أ - البولاروغرافي: (Polarography)

تقاس قيمة التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التي تختزل أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي عند القطب المايكروبي.

ب - التحليل بقياس كمية الكهربية:

تقاس كمية الكهربية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

ج - التحليل بقياس فرق الجهد: (Potentiometry)

بقياس الجهد الكهربائي المتغير أثناء التفاعل عند انغمار القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل بالتالي 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 للامتزاز adsorption أو التبادل exchange أو التجزئة أو التوزيع partition خلال سطح ممتز أو سطح ممتز مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية وبالتالي يمكن أن تنفصل تلك المواد على هذا السطح بقدرات مختلفة فيسهل تعيينها وتقديرها . تنقسم طرق التحليل الكروماتوغرافي الى:

أ - كروماتوغرافيا الأدمصاص أو الامتزاز (Adsorption chromatography)

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

ب - كروماتوغرافيا التبادل الأيوني (Ion exchange chromatography)

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

ج- كروماتوغرافيا التجزئة (Partition chromatography)

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

د- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (Thin layer chromatography) وفيه يتم التحليل

الكروماتوغرافي بالأدمصاص أو التوزيع على ألواح زجاجية تدر 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 وتعيينها. 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 المحلول

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

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 كميًا

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 وزجاجيات 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

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

- 1- يكون التعيين سريعاً
 - 2- يمكن استخدام نموذج صغير
 - 3- يمكن تحليل النماذج المعقدة.
 - 4- الحصول على حساسية عالية
 - 5- الحصول على قياسات موثوق بها
- وهذه بعض محاسن الطرق الكيميائية
- أ- 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 كثيراً في البحوث التي أجريت في السنين الأخيرة لا يمكن القول بأنها قد حلت 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 وتثبيت 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 تعاني 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 وتستغرق زمناً طويلاً.

3 - تنخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة.

4- تكون الظروف الكيميائية المحيطة حرجة.

بعض عيوب وتحديات الطرق الآلية:

1 - تحتاج الى 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 وإدامة الأجهزة المعقدة غالية الثمن

5- تحتاج الى مكان واسع نوعاً ما في المختبر.

6- تتطلب تدريباً خاصاً.

مبادئ التحليلي الحجمي Principles of volumetric analysis

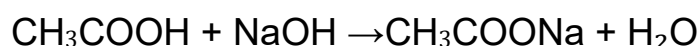
إن طريقة التحليل الحجمي هي إحدى الطرق المفيدة جداً في الكيمياء التحليلية حيث أنها طريقة سريعة وذات دقة جيدة ويمكن تصنيف التحليل الحجمي إلى عدة أصناف.

المبادئ العامة General Principles

1 - التسحيح Titration

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

1. يجب أن يكون التفاعل متزنًا (Stoichiometric) وهذا يعني أنه يجب تمثيل التفاعل بين المادة المحللة والمسحح بمعادلة كيميائية متوازنة ومعلومة. مثال على ذلك تسحيح 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 حوامض أخرى في المثال المذكور أعلاه.

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

5. إن النقطة التي عندها تكون الكمية المضافة من المسحح إلى المادة المحللة متكافئة تسمى نقطة التكافؤ (equivalence point) أما النقطة التي يظهر فيها إكمال التفاعل فتسمى نقطة النهاية (end point) ويجب أن تنطبق نقطة النهاية على نقطة التكافؤ أو على فاصل دقيق منها.

6. يجب أن يكون التفاعل كميًا حيث يكون توازن التفاعل متجهًا 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 تدريجياً وبهذا سيكون من الصعوبة تمييز نقطة النهاية.

2- المحاليل القياسية Standard solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة كمية موزونة بصورة مضبوطة من مادة ذات نقاوة وتخفيفها إلى حجم معلوم عالية 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 تقريبي، وهذا يقاس بتسحيحه مع كمية موزونة من المادة القياسية الأولية وبما أنه لا يمكن الحصول على هيدروكسيد الصوديوم بصورة نقية جداً لتحضير محلول قياسي منه بصورة مباشرة لذلك فإنه يقاس بتسحيحه مع حامض قياسي أولي مثل فتالات البوتاسيوم الحامضية حيث أن فتالات البوتاسيوم الحامضية مادة صلبة ويمكن وزنها بدقة.

يجب أن تحقق 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 دائماً قبل وزنها.
3. بالرغم من أنه ليس من الضروري أن يكون للمادة وزن صيغة عالية، فإنه يجب أخذ كمية كبيرة نسبياً من الوزن لتكون كافية في عملية التسحيح أما الخطأ النسبي في هذه الحال فسيكون أقل من الحال التي يكون فيها الوزن قليلاً.
4. يجب في المادة القياسية الأولية أن تمتلك الصفات المطلوبة في التسحيح الموضح أعلاه. ولا بد 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 تسحيح مركبات كثيرة عضوية ولا عضوية وحوامض أو قواعد مع محلول قياسي يكون قاعدة قوية أو حامضاً قوياً. كما يمكن تمييز نقطة النهاية في هذه التسحيحات بسهولة إما باستخدام دليل ملائم أو

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

2 - الترسيب (Precipitation)

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

3- تكوين المعقدات Complex formation

يدعى المسح في هذه العملية بالكاشف المعقد (Complexing agent) الذي بدوره يكون معقدات ذائبة بالماء مع المادة المحللة مثل أيون الفلز. يكون المسح (chelating agent) كما يمكن إجراء تسحيح عكسي غالبا كاشف كليتي ويكون الأثلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك EDTA Ethylenediaminetetraacetic acid. وهو واحد من الكواشف الكليتيّة الأكثر فائدة في التسحيح. يتفاعل EDTA مع عدد كبير من العناصر وتتم السيطرة على التفاعل بضبط " المحلول. تستخدم الدلائل لتكوين معقدات ملونة مع أيون الفلز.

4 - التأكسد - الاختزال (Reduction Oxidation)

تتضمن تسحيحات التأكسد - الاختزال تسحيح الكاشف المؤكسد (oxidizing agent) مع الكاشف المختزل (reducing agent) والعكس صحيح أيضا ويجب أن يكون بينهما فرق كبير وكاف للجهود الاختزالية، وذلك لجعل التفاعل متكاملًا وان يعطى نقطة نهاية حادة. وبالإمكان استخدام دلائل مناسبة لهذه التسحيحات أو وسائل كهربائية مختلفة لتمييز نقطة النهاية.

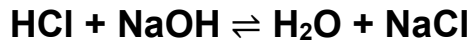
الحسابات (Calculations)

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 لتقييم 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 كيميائياً بروتونا واحدا (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 الهيدروبروميك 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 يشترك 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 تسحيحه كحامض أحادي القاعدية باستخدام دليل المثل البرتقالي أو حامض ثنائي القاعدية باستخدام دليل الفينولفتالين وبوجود كلوريد الكالسيوم يمكن تسحيحه كحامض ثلاثي القاعدية في الجدول أدناه. إذ يبين مثال حامض الفوسفوريك أن تعيين الوزن المكافئ يعتمد على نوعية التفاعل.

الوزن المكافئ	الدليل المستخدم	الحامض
1	M.O.	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$
2	Ph.Ph	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
3	CaCl_2	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

3- الوزن المكافئ للقاعدة

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة - أحيانا - بأنه الوزن الذي يحرر غرام - أيون من الهيدروكسيد (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 (بهيدروكسيدات) 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:

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

4 - الوزن المكافئ للأملح القاعدية

يعرف الوزن المكافئ في هذه الحالة بأنه الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد (H)

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

5 - الوزن المكافئ للأملح الحامضية:

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتونا واحداً. إن الأوزان المكافئة للمركبات مثل بيكبريتات البوتاسيوم (Potassium hydrogen sulphate) وفثالات البوتاسيوم (potassium hydrogen phthalate) وإيودات البوتاسيوم (potassium iodate) و $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ و $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 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 NH_3 يتحد مع بروتون واحد وان مولاً واحداً من كبريتات الأمونيوم تحرر مولين اثنين من الأمونيا التي تتحد مع بروتونين اثنين.

6 - الأوزان المكافئة في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

في هذا النوع من التسحيحات يعرف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقد بالوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً غراماً - ذرياً 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 للغرامي للملح مقسوماً على تكافؤ الأيون المتفاعل.

الوزن المكافئ	التفاعل
AgNO ₃	$\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^+$
$\text{Cl} \equiv \text{KCl}$	$\text{KCl} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+$
$\text{Co}^{2+} / 2$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN} + \text{Co}^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$
$2\text{Ag}^+ \equiv 4\text{CN} \equiv \text{Ni}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+} + 4\text{CN} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2+} + 4\text{NH}_3$

نظريات عمل الأدلة المستخدمة في تفاعلات تسحيحات او معايرات التعادل

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

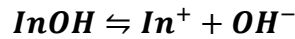
1- النظرية الأيونية Ionic Theory

2- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory

3- النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – Chromophoric Theory

1- النظرية الأيونية Ionic Theory

بدأت أول محاولات لتفسير عمل الدليل من قبل العالم أوستوالد Ostwald في عام 1819م. اذ 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 فتالين

فمثلاً يتأين دليل الفينول فتالين الذي يعتبر حامض عضوي ضعيف على الصورة الآتية كما يلي:



(عديم اللون)

(احمر)

فلو أضيف إلى محلوله حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار نتيجة لزيادة تركيز أيون الهيدروجين أي أن الدليل سيكون 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.

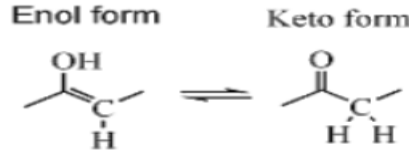
2- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory

لا تستطيع النظرية الأيونية تفسر 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 جزيء الدليل. طبقاً لهذه النظرية فلا بد من وجود مجموعات كروموفورية Chromophoric groups يعزي لها لون الدليل نتيجة إعادة الترتيب في تركيب جزيئاتها.

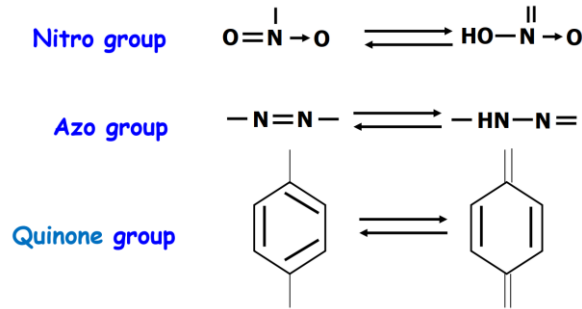
من أمثلة المجموعات الكروموفورية ما يلي:

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

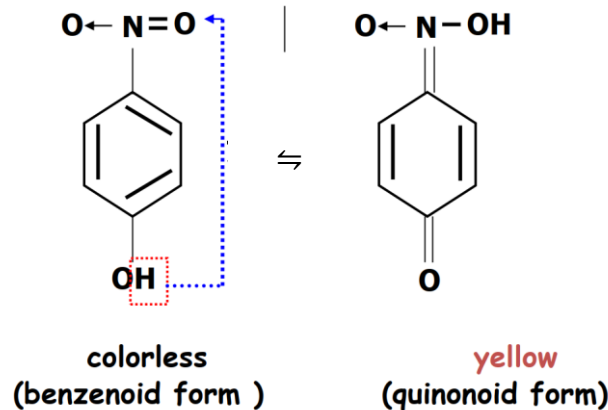
مجموعة الأزو (-N = N-) التي يمكن تحويلها إلى (=N - NH-) وكذلك مجموعة الاينول الى مجموعة الكيتو



قد تكون المجموعة الكروموفورية عبارة عن عدد من الروابط المضاعفة double bonds المتناوبة. اذ يتأثر لون المركب العضوي الذي يحتوي على المجموعة الكروموفورية بوجود مجموعات أخرى تسمى بالمجموعات المزودة للون (auxochromes) لأن وجودها يزيد من شدة اللون الناتج من المجموعات الكروموفورية. من الأمثلة عليها مجموعات الهيدروكسيل والأمين والميثوكسي (-OCH₃) وثاني ميثيل الأمين. وتبعاً للنظرية الكروموفورية فإن التغير في لون الدليل يعزي إلى التغير في الصور الإيزوميرية لجزئ الدليل. أي بتغير ترتيب الروابط وبالتالي المجموعات في جزئ الدليل.



فمثلاً يمكن تمثيل التغير الذي يحدث في تركيب جزئ دليل البارانيتروفينول بالكيفية الآتية كما يلي:



3- النظرية الأيونية الكروموفورية

لقد لوحظ أن تغير لون الدليل يرتبط بتغير 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، ولكنهما 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 وجزيئاته بشكلها الحامضي كما يوجد اتزان بين جزيئات الدليل بشكلها الحامضي وأيوناته بشكلها القاعدي كما هو موضح بالنسبة لدليل البارانيتروفينول.

