المعايرات المباشرة
Dosages directes

I ـ مبدأ المعايرة

1 ـ معايرة نوع كيميائي.

معايرة نوع كيميائي في محلول ما هي تحديد التركيز المولي لهذا النوع الكيميائي في هذا المحلول.

2 ـ تفاعل المعايرة والتكافؤ.

أ ـ تفاعل المعايرة.

خلال المعايرة، يحدث تفاعل كيميائي بين المتفاعل **المعايَر** والمتفاعل الذي تتم بواسطته المعايرة " **المعايِر**".

ب ـ التكافؤ.

عند التكافؤ، يكون المتفاعل المعايَر والمتفاعل المعايِر قد استهلكا كليا ويمكن تعيين التكافؤ بطرق مختلفة منها:

- ✓ تغير لون الوسط التفاعلي؛
- ✓ تغير لون كاشف ملون تمت إضافته مسبقا إلى الوسط التفاعلي؛
- ✓ رسم منحنى تطور المواصلة G للوسط التفاعلي.

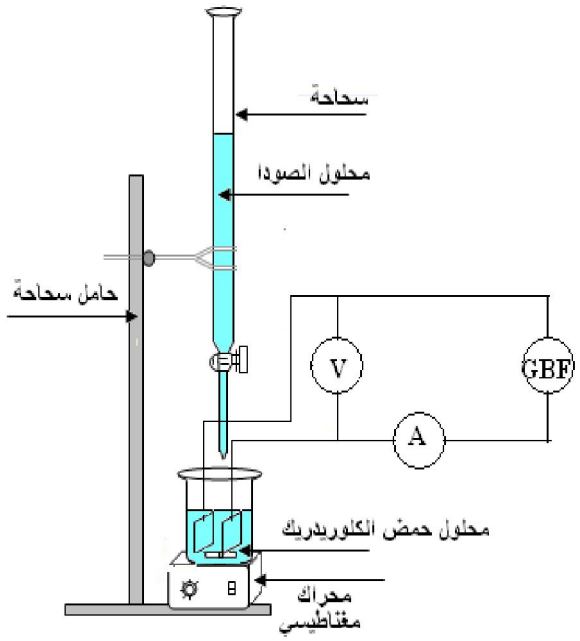
II ـ المعايرة حمض ـ قاعدة: Dosage acido – basique

نشاط تجريبي:

نصب في كأس حجما $V_A = 100m\ell$ من محلول حمض الكلوريدريك $(H_3O^+_{aq} + C\ell^-_{aq})$ تركيزه C_A مجهول.

نضع خلية قياس المواصلة في الكأس لقياس مواصلة المحلول.

نملأ سحاحة مدرجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{aq} + OH^-_{aq})$ تركيزه C_B معروف $(C_B = 10^{-1}mol/\ell)$ ثم نضيفه تدريجيا بواسطة صنبور السحاحة إلى محلول كلورور الهيدروجين ونسجل قيم المواصلة G الموافقة لمختلف الأحجام V_B المضافة.



جدول القياسات:

$V_B(m\ell)$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
G(mS)	3,9	3,57	3,33	3,05	2,75	2,50	2,21	1,92

8,0	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0
1,63	1,39	1,26	1,12	1,06	1,14	1,28	1,45	1,63

استثمـــــار

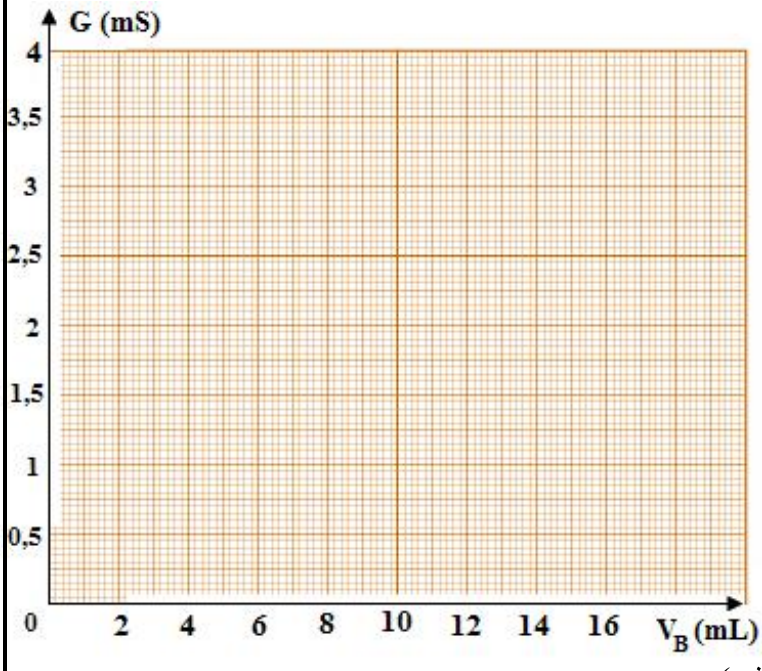
1 ـ مثل المنحنى $G = f(V_B)$.

2 ـ حلل المنحنى المحصل. واكتب معادلة تفاعل المعايرة.

3 ـ استنتج تركيز محلول حمض الكلوريدريك.

أجوبة

1 ـ رسم المنحنى $G = f(V_B)$:



2 ـ تحليل المنحنى:

❖ 〈 : الأيونات $^-$ هي المتفاعل الحدي،

تتناقص المواصلة G لأن جزء من الأيونات $^+_3$ تتفاعل مع الأيونات $^-$ المضافة.

بالرغم من أن الأيونات $^+$ المضافة تعوض الأيونات $^+_3$ إلا أن $\lambda_{+} \square \lambda_{3^+}$.

❖ 〉 : الأيونات $^+_3$ هي المتفاعل الحدي،

تتزايد المواصلة G لأن الأيونات $^-$ تزداد (لا تختفي).

❖ = : تختفي كليا جميع الأيونات H_3O^+ الموجودة بدئيا (initialement) ، وجميع الأيونات HO^- المضافة (ajoutés) .

إذن: $(H_3O^+) =$
 $(HO^-) =$

معادلة تفاعل المعايرة: $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\,H_2O_{(\ell)}$

3 ـ استنتاج تركيز محلول حمض الكلوريدريك:

الجدول الوصفي عند التكافؤ:

المعادلة الكيميائية		$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\,H_2O_{(\ell)}$		
حالة المجموعة	تقدم التفاعل	كميات المادة بالمول		
الحالة البدئية	X= 0	$n_a(HO^-)$	وفير	$n_i(H_3O^+)$
الحالة النهائية	x_{eq}	$n_a(HO^-) - x_{eq}$		$n_i(H_3O^+) - x_{eq}$

عند التكافؤ: $\begin{cases} (H_3O^+) - = 0 \\ (HO^-) - = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (H_3O^+) = \\ (HO^-) = \end{cases} \Rightarrow [(H_3O^+) = (HO^-)]$

وبالتالي: =

نستنتج التركيز C_A لمحلول حمض الكلوريدريك: = ——

التطبيق العددي: .....

.....

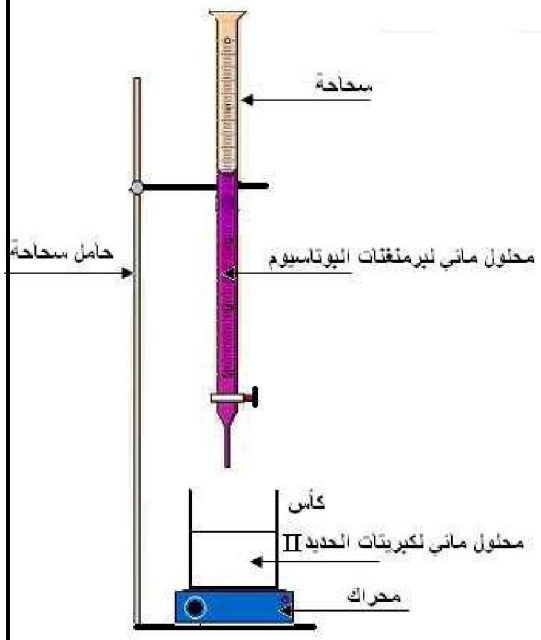
III ـ معايرات أكسدة ـ اختزال: Dosage oxydo – réduction

نشاط تجريبي:

نصب حجما $V_{red} = 20m\ell$ من محلول كبريتات الحديد II ($Fe^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$) تركيزه C_{red} مجهول، ومحمض بحمض الكبريتيك المركز، في كأس (لون المحلول في الكأس أخضر).

نملأ سحاحة مدرجة بمحلول بنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم ($K^+_{aq} + MnO_4^-{}_{aq}$) تركيزه $C_{ox} = 0{,}02mol/\ell$.

نصب تدريجيا محلول برمنغنات البوتاسيوم في الكأس إلى أن يبق اللون البنفسجي بارزا.



استثمـــار

1 ـ كيف تفسر اللونين الذين يأخذهما المحلول في الكأس؟

2 ـ ما التفاعل الذي يحدث؟ اكتب معادلته.

3 ـ علما أن حالة الخليط عند لحظة تغير اللون هي حالة التكافؤ، باعتماد الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ أوجد العلاقة التي تربط C_{red}, C_{ox} و V_{red}, V_e

أجوبة:

1 ـ في البداية يكون لون المحلول مخضرا وهو مميز للأيونات Fe^{2+}. وعند بداية تفاعل المعايرة، يختفي اللون البنفسجي المميز للأيونات $MnO_4^-{}_{aq}$ ، لأنها تتفاعل كليا مع Fe^{2+} لتتحول إلى الأيونات Mn^{2+} العديمة اللون. وبالتالي المتفاعل المُحد هو $MnO_4^-{}_{aq}$.

عند توقف اختفاء اللون البنفسجي، تكون الأيونات Fe^{2+} قد استهلكت كليا فيحدث التكافؤ.

2 ـ نوع التفاعل الكيميائي الحاصل هو تفاعل أكسدة ـ اختزال بين المزدوجتين: $^{2+}$ / $^{-}_{4}$, $^{2+}$ / $^{3+}$

نصفي معادلة الأكسدة والاختزال:

$$5\left(\ ^{2+}\square\ ^{3+}+\ ^{-}\right)$$

$$\ ^{-}_{4}+8\ ^{+}+5\ ^{-}\square\ ^{2+}+4\ _{2}\ (\ell)$$

معادلة التفاعل:

$$5\ ^{2+}+\ ^{-}_{4}+8\ ^{+}\rightarrow 5\ ^{3+}+\ ^{2+}+4\ _{2}\ (\ell)$$

3 ـ الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية	$5\ ^{2+}+\ ^{-}_{4}+8\ ^{+}\rightarrow 5\ ^{3+}+\ ^{2+}+4\ _{2}\ (\ell)$					
حالة المجموعة	تقدم التفاعل	كميات المادة بالمول				
الحالة البدئية		بوفرة	0	0	بوفرة	$n_a(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$
الحالة النهائية		بوفرة			بوفرة	$n_a(MnO_4^-)-x_{eq}$	$n_i(Fe^{2+})-5x_{eq}$

عند التكافؤ:

$$\begin{cases} (\ ^{2+})-5\ =0 \\ (\ ^{-}_{4})-\ =0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} =\frac{1}{5}\ (\ ^{2+}) \\ =\ (\ ^{-}_{4}) \end{cases} \Rightarrow \left[\ (\ ^{-}_{4})=\frac{1}{5}\ (\ ^{2+})\right]$$

نستنتج :

$$=\frac{1}{5}$$

ملحوظة:

ـ يوافق التكافؤ الخليط الستوكيومتري للمتفاعلات المتدخلة في التفاعل؛

ـ عند التكافؤ يحدث تغيير المتفاعل المُحد.