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.

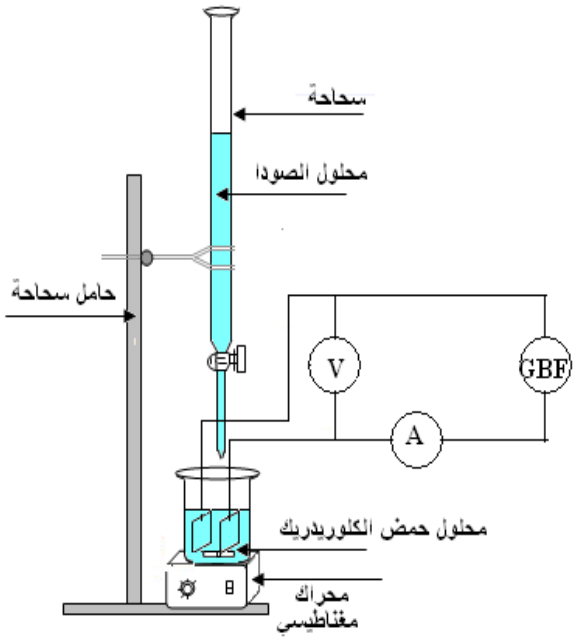
II ـ المعايرة حمض ـ قاعدة: Dosage acido – basique

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 $G = f(V_B)$.

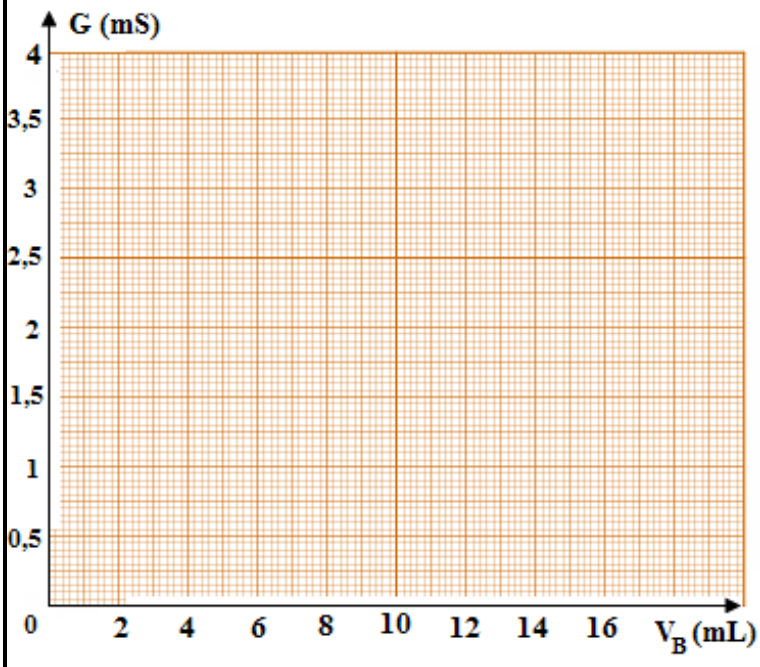
2 ـ حلل المنحنى المحصل. واكتب معادلة تفاعل المعايرة.

3 ـ استنتج تركيز محلول حمض الكلوريدريك.

أجوبة

1 ـ رسم المنحنى $G = f(V_B)$:

2 ـ تحليل المنحنى:



❖ $V_B \langle V_{eq}$: الأيونات HO^-_{aq} هي المتفاعل الحدي، **تتناقص** المواصلة G لأن جزء من الأيونات $H_3O^+_{aq}$ تتفاعل مع الأيونات HO^-_{aq} المضافة.

بالرغم من أن الأيونات Na^+_{aq} المضافة تعوض الأيونات $H_3O^+_{aq}$ إلا أن $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$.

❖ $V_B \rangle V_{eq}$: الأيونات $H_3O^+_{aq}$ هي المتفاعل الحدي، **تتزايد** المواصلة G لأن الأيونات HO^-_{aq} تزداد (لا تختفي).

❖ $V_B = V_{eq}$: تختفي كليا جميع الأيونات $H_3O^+_{aq}$ الموجودة بدئيا (initialement) ، وجميع الأيونات HO^-_{aq} المضافة (ajoutés) .

إذن:
$$n_i(H_3O^+) = C_A V_A$$
$$n_a(HO^-) = C_B V_{eq}$$

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

3 ـ استنتاج تركيز محلول حمض الكلوريدريك:

الجدول الوصفي عند التكافؤ:

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

عند التكافؤ:
$$\begin{cases} n_i(H_3O^+) - x_{eq} = 0 \\ n_a(HO^-) - x_{eq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_i(H_3O^+) = x_{eq} \\ n_a(HO^-) = x_{eq} \end{cases} \Rightarrow \left[n_i(H_3O^+) = n_a(HO^-) \right]$$

وبالتالي: $C_A V_A = C_B V_{eq}$

نستنتج التركيز C_A لمحلول حمض الكلوريدريك: $C_A = \dfrac{C_B V_{eq}}{V_A}$

التطبيق العددي: .....

.....

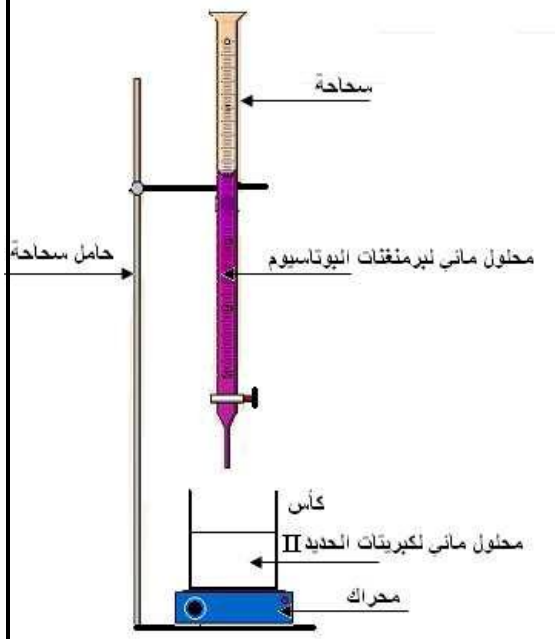
III ـ معايرات أكسدة ـ اختزال: Dosage oxydo – réduction

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 $C_{ox} = 0,02mo\ell/\ell$.

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: $MnO_{4aq}^{-}/Mn_{aq}^{2+}$, $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$

نصفي معادلة الأكسدة والاختزال:

$$5\left(Fe_{aq}^{2+} \rightleftharpoons Fe_{aq}^{3+} + e^{-}\right)$$

$$MnO_{4aq}^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn_{aq}^{2+} + 4H_2O_{(\ell)}$$

معادلة التفاعل:

$$5Fe_{aq}^{2+} + MnO_{4aq}^{-} + 8H^{+} \rightarrow 5Fe_{aq}^{3+} + Mn_{aq}^{2+} + 4H_2O_{(\ell)}$$

3 ـ الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية	$5Fe_{aq}^{2+} + MnO_{4aq}^{-} + 8H^{+} \rightarrow 5Fe_{aq}^{3+} + Mn_{aq}^{2+} + 4H_2O_{(\ell)}$					
حالة المجموعة	تقدم التفاعل	كميات المادة بالمول				
الحالة البدئية		وفرة	0	0	وفرة	$n_i(Fe^{2+})$
الحالة النهائية		وفرة			وفرة	$n_i(Fe^{2+}) - 5x_{eq}$

عند التكافؤ:

$$\begin{cases} n_i(Fe^{2+}) - 5x_{eq} = 0 \\ n_a(MnO_4^{-}) - x_{eq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{eq} = \frac{1}{5}n_i(Fe^{2+}) \\ x_{eq} = n_a(MnO_4^{-}) \end{cases} \Rightarrow \left[n_a(MnO_4^{-}) = \frac{1}{5}n_i(Fe^{2+}) \right]$$

نستنتج :

$$C_{ox}V_e = \frac{1}{5}C_{red}V_{red}$$

ملحوظة:

ـ يوافق التكافؤ الخليط الستوكيومتري للمتفاعلات المتدخلة في التفاعل؛

ـ عند التكافؤ يحدث تغيير المتفاعل المُحد.