

المعايير المباشرة Les dosages directs

1- مبدأ المعايرة :

1-تعريف :

- معايرة نوع كيميائي في محلول هي تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول . وذلك بجعله يتفاعل مع نوع كيميائي آخر يكون تركيزه معروفا .
- تتمثل المعايرة المباشرة في إجراء تفاعل بين المحلول المراد معايرته ومحلول يحتوي على النوع المعايير تركيزه معروف .
- يشترط في تفاعل المعايرة أن يكون :
 - سريعا
 - كليا (تاما)
 - وحيدا

2-نقطة التكافؤ :

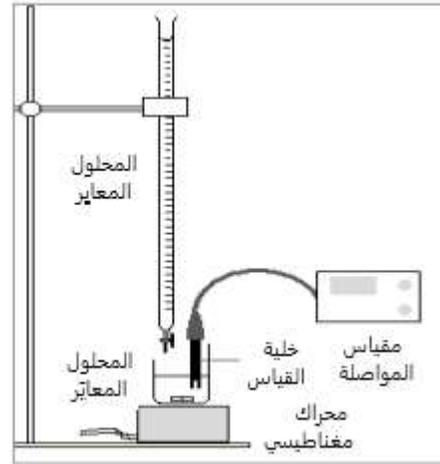
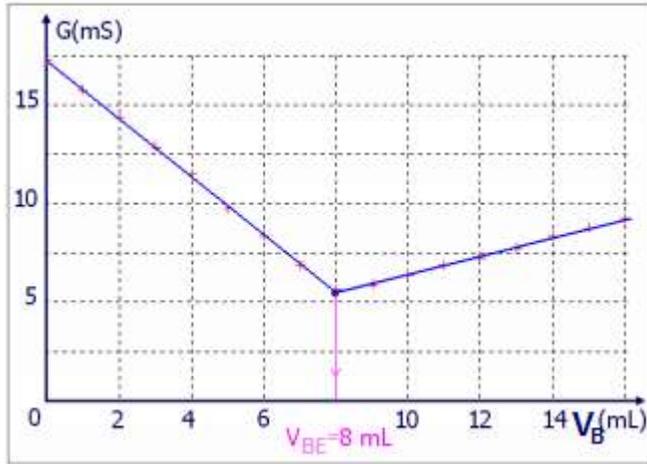
- يحصل التكافؤ عندما يمزج النوعان المعايير و المعايير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية ، حيث يختفي النوعان المتفاعلان معا وكليا .
- تمثل حالة التكافؤ نقطة تحول ابتداء منها تتغير طبيعة المتفاعل المحدد :
 - قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحدد هو النوع المعايير .
 - بعد التكافؤ يصبح المتفاعل المحدد هو النوع المعايير .
- تحدد علاقة التكافؤ بإنشاء الجدول الوصفي لتقدم تفاعل المعايرة .
- يمكن تعيين التكافؤ بطرق مختلفة :
 - تغيير لون الخليط المتفاعل .
 - تغيير لون كاشف ملون تمت إضافته مسبقا الى الوسط التفاعلي .
 - استغلال منحنى تطور الموصلة G للوسط التفاعلي .

1- معايرة حمض-قاعدة

1-تحليل المنحنى :

- أثناء المعايرة تتفاعل أيونات الهيدروكسيد مع أيونات الأوكسونيوم الموجودة في الكأس فتختفي هذه الأخيرة ، مما يقلص موصلية الخليط، و رغم ازدياد أيونات الصوديوم في الخليط فإن موصلته G تنقص و السبب أن لها موصلية مولية أيونية ضعيفة مقارنة مع أيونات الأوكسونيوم $\lambda_{Na^+} \ll \lambda_{H_3O^+}$.

- عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بإفراط تكون أيونات الأوكسونيوم قد تفاعلت كلياً و أيونات الهيدروكسيد التي لم تتفاعل تسبب ازدياد موصلية الخليط من جديد.



2- جدول التقدم :

$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$			معادلة التفاعل	
كميات المادة (mol)			تقدم التفاعل	حالة المجموعة
$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	بوفرة	0	الحالة البدئية
$C_A \cdot V_A - x$	$C_B \cdot V_B - x$	بوفرة	x	خلال التحول
$C_A \cdot V_A - x_E$	$C_B \cdot V_B - x_E$	بوفرة	x_E	الحالة النهائية (حالة التكافؤ)

-استنتاج :

- عند التكافؤ تساوي كمية مادة H_3O^+ في الحجم V_A للحمض ، كمية المادة HO^- للقاعدة في الحجم V_{BE} للقاعدة المضاف ،

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \quad \text{نكتب :} \quad n_i(H_3O^+) = n_E(HO^-)$$

3- تطبيق :

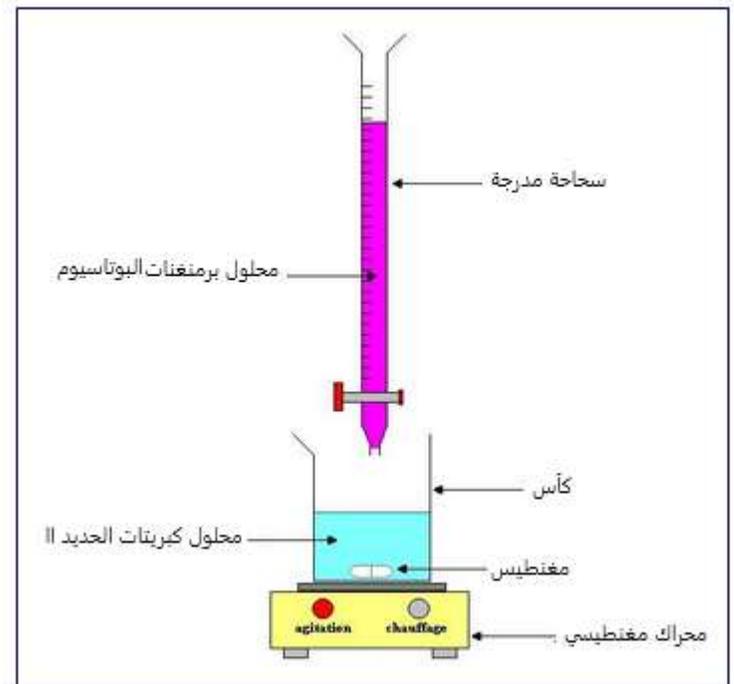
- تحديد تركيز C_A المحلول S_A لمحلول حمض الكلوريدريك تركيزه $V_A = 10 \text{ mL}$.
- نعطي : $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ تركيز المحلول S_B لمحلول هيدروكسيد الصوديوم .
- مبياناً نقطة التكافؤ توافقت أدنى قيمة للمواصلة (تقاطع الجزئين المستقيمين) حيث يستنتج حجم التكافؤ V_{BE} بإسقاط هذه النقطة نجد $V_{BE} = 8 \text{ mL}$.

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} \Rightarrow C_A = \frac{2.10^{-2} \times 8}{10} = 1.6.10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

II - معايرة أكسدة - اختزال

1-تحرية:

- نصب في كأس , بواسطة ماصة معيارية, حجما $V_{red} = 20 mL$ من محلول كبريتات الحديد
- تركزه C_{req} مجهول. نضيف قطرات من حمض الكبريتيك المركز, ثم نضع الكأس فوق المحرك المغنطيسي.
- نملأ سحاحة مدرجة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه معروف $C_{ox} = 2.10^{-2} mol.L^{-1}$.
- نضيف, تدريجيا, محلول برمنغنات البوتاسيوم حتى أول قطرة يتحول عندها لون الخليط من أخضر فاتح إلى بنفسجي فاتح (أنظر الكؤوس الثلاث) حجم التكافؤ هو $V_{OxE} = 15 mL$.



2- جدول التقدم:

$MnO_4^-(aq) + 5Fe^{2+}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 5Fe^{2+}(aq) + H_2O(l)$						معادلة التفاعل	
كميات المادة ب (mol)						التقدم	حالة المجموعة
$n_i(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	بوفرة	0	0	بوفرة	0	البدئية
$n_i(MnO_4^-) - x$	$n_i(Fe^{2+}) - 5x$	بوفرة	x	$5x$	بوفرة	x	خلال التحول
$n_i(MnO_4^-) - x_E$	$n_i(Fe^{2+}) - 5x_E$	بوفرة	x_E	$5x_E$	بوفرة	x_E	النهائية

3-علاقة التكافؤ:

- عند نقطة التكافؤ تختفي كل من أيونات الحديد II (Fe^{2+}) و أيونات البرمنغنات (MnO_4^-) المضافة :

$$n_i(Fe^{2+}) - 5x_E = 0 \quad \text{و} \quad n_i(MnO_4^-) - x_E = 0$$

$$n_i(Fe^{2+}) = C_{Red} \cdot V_{Red} \quad \text{و} \quad n_i(MnO_4^-) = C_{Ox} \cdot V_{Ox.E} \quad \text{مع :}$$

$$C_{Red} \cdot V_{Red} = 5 \cdot C_{Ox} \cdot V_{Ox.E} \quad \text{نستنتج :}$$

تطبيق عددي :

$$C_{Red} = \frac{5 \cdot C_{Ox} \cdot V_{Ox.E}}{V_{Red}} \Rightarrow C_{Red} = \frac{5 \times 2 \times 10^{-2} \times 15}{20} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$