

## المعايرة المباشرة Dosage direct

### I - مبدأ المعايرة

#### 1 - معايرة نوع كيميائي

معايرة نوع كيميائي في محلول ما هي تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول .  
مثال : معايرة أيونات الأكسيونيم  $H_3O^+$  في محلول حمض الكلوريدريك - معايرة الكوليسترول في الدم .

#### 2 - المعايرة المباشرة

المعايرة المباشرة لنوع كيميائي A هي المعايرة باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر يأتي به محلول آخر ذي تركيز معروف .  
نسمي المحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي A ، المحلول المعيار . والمحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي ذي التركيز المعروف المحلول المعيار ( بكسر الياء )

#### 3 - تفاعل المعايرة والتكافؤ

##### أ - تفاعل المعايرة

التفاعل الحاصل بين النوعين الكيميائيين A ( المتفاعل المعيار ( بفتح الياء ) ) و B ( المتفاعل المعيار ( بكسر الياء ) ) يسمى بتفاعل المعايرة .

ليكون التفاعل صالحا لإنجاز معايرة ما ، يجب أن تتوفر فيه الشروط التالية :

- \* أن يكون سريعا
- \* أن يكون تاما
- \* أن يكون مميزا للنوع الكيميائي A حيث لا يتفاعل B إلا مع النوع الكيميائي A وإن وجدت أنواع كيميائية أخرى في المحلول المعيار .

##### ب - التكافؤ

عند التكافؤ يكون المتفاعل المعيار والمتفاعل المعيار قد أستهلكا كلياً .

يمكن تعيين التكافؤ بأساليب وطرق مختلفة ، منها :

- \* تغير لون الخليط المتفاعل ، طريقة تستعمل في تفاعلات الأكسدة والإختزال .
- \* تغير لون كاشف ملون تتم إضافته في بداية المعايرة إلى المحلول المعيار . وهي طريقة تستعمل في تفاعلات حمض - قاعدة .

\* تتبع تطور مقدار فيزيائي مرتبط بتركيب الخليط المتفاعل ، حيث يتم خط المنحنى الممثل لتغيرات المقدار الفيزيائي بدلالة الحجم المضاف من المحلول المعيار . تم يتم استغلال المنحنى لتحديد  $V_{eq}$  وتدخّل ضمن هذه المعايرات ، المعايرة بقياس الموصلية أو المعايرة بقياس pH المحلول .

### II - المعايرة حمض - قاعدة

دراسة المعايرة بواسطة قياس الموصلية ، لمحلول حمض الكلوريدريك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

#### النشاط التجريبي 1 تتبع شريط فيديو

العدة التجريبية : - خلية قياس الموصلية - سحاحة من فئة

25ml - كأس من فئة 250ml - مخبر مدرج من فئة

100ml - محرك مغناطيسي - حامل سحاحة - محلول

مائي لمحلول الصودا تركيزه  $C_B = 0,1 \text{ mol} / \ell$

محلول مائي لحمض الكلوريدريك تركيزه

$C_A = 0,01 \text{ mol} / \ell$

#### المناولة

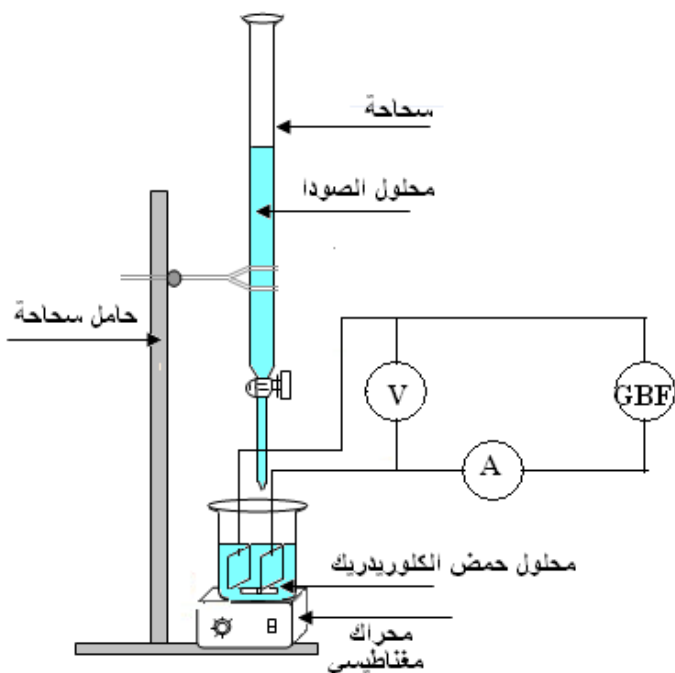
\* نملأ السحاحة بحلول الصودا مع ضبط مستوى السائل على تدرجة الصفر .

\* بواسطة المخبر المدرج نقيس  $V_A = 100,0 \text{ ml}$  من

محلول المائي لحمض الكلوريدريك ونضعها في الكأس .

\* نغمر خلية قياس الموصلية في المحلول المائي لحمض

الكلوريدريك ونشغل المحرك . ثم نقيس الموصلية G



$$G = \frac{I}{U}$$

\* بواسطة السحاحة نضيف محلول الصودا بأحجام  $V_B = 1\text{ml}$  وبعد كل إضافة نقيس الموصلة  $G$ .  
ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

G(mS)	23,8	22,2	20,4	18,8	17,3	15,4	13,7	12,0	10,3
$V_B$ (ml)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0

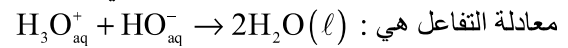
G(mS)	8,9	7,0	8,0	9,3	10,2	11,4	12,6	13,7
$V_B$ (ml)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0

### استثمار :

1 - خط المنحنى  $G = f(V_B)$  باستعمال السلم  $1\text{cm} \leftrightarrow 5\text{mS}$

$1\text{cm} \leftrightarrow 2\text{ml}$

2 - أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين محلولي الصودا وحمض الكلوريدريك . ما نوع هذا التفاعل الكيميائي ؟



3 - أحسب كمية مادة أيونات الأوكسيونيم  $\text{H}_3\text{O}^+$  الموجودة بدنيا في الكأس .

كمية المادة الموجودة بدنيا في الكأس هي :

$$n_i(\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+) = C_A V_A = 1\text{mmol}$$

4 - أعط تعبير كمية المادة لأيونات الهيدروكسيد

$\text{HO}^-$  الموجودة في الحجم المضاف  $V_B$  بدلالة

$V_B$  والتركيز  $C_B$  .

$$n_i(\text{HO}_{\text{aq}}^-) = C_B V_B$$

5 - نلاحظ أن المنحنى  $G = f(V_B)$  يتكون من

قطعتي مستقيمين تلتقيان في النقطة E . حدد الحجم

$V_B$  الموافق لهذه النقطة والذي نرسم له بالرمز

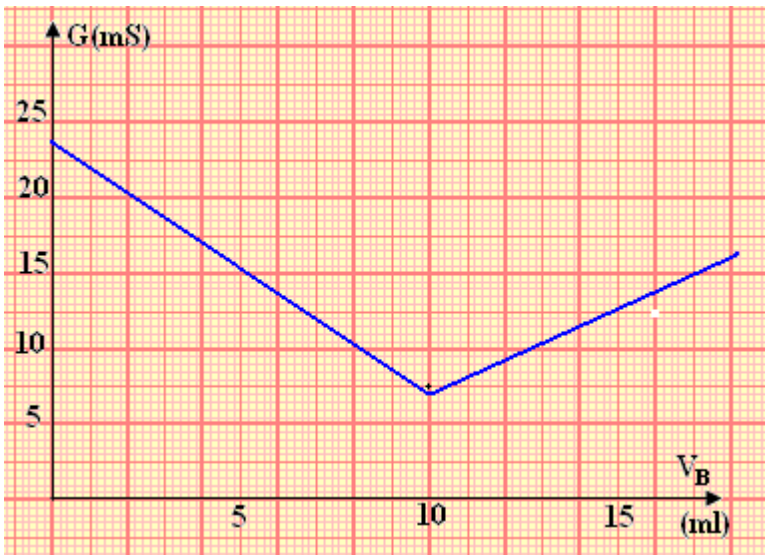
$V_{\text{Beq}}$  . نسمي الحالة التي يكون عليها الخليط

المتفاعل في هذه النقطة : حالة التكافؤ .

$$V_{\text{Beq}} = 10,0\text{ml}$$

6- أنشئ الجدول الوصفي لتطور التفاعل قبل التكافؤ ، محددًا المتفاعل المحد والتقدم الأقصى في هذه الحالة .

قبل التكافؤ :



حالة التفاعل	التقدم	$\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$
الحالة البدئية	0	وفير $n_i(\text{HO}^-)$ 1mmol
حالة مرحلية	x	وفير $n_i(\text{HO}^-) - x$ 1-x
الحالة النهائية	$x_{\text{max}}$	وفير 0 1- $x_{\text{max}}$

في هذه الحالة يكون المتفاعل المحد هو  $\text{HO}_{\text{aq}}^-$

في هذه الحالة يحتوي الخليط على الأيونات  $H_3O^+$  و  $Na^+$  التي تعوض أيونات  $H_3O^+$  المتفاعلة مع  $HO^-$  وأيونات  $Cl^-$ . وبما أن موصلية الأيونات  $H_3O^+$  أكبر بكثير من موصلية الأيونات  $Na^+$  فهذا يفسر تنازل الموصلية  $G$  في هذه الحالة.

7 - أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل عند التكافؤ. أحسب كمية مادة الأيونات  $HO^-$  المضافة عند التكافؤ وقلها مع كمية مادة الأيونات  $H_3O^+$  التي كانت موجودة بدئياً في الكأس. ماذا تستنتج؟ ما هي العلاقة بين  $V_A, C_A$  و  $V_B, C_B$  عند حالة التكافؤ؟ تسمى هذه العلاقة بعلاقة التكافؤ.

حالة التفاعل	التقدم	$H_3O^+$ + $HO^- \rightarrow 2H_2O(l)$
الحالة البدئية	0	وفير $n_i(HO^-)$ 1mmol
حالة مرحلية	x	وفير $n_i(HO^-) - x$ 1-x
الحالة النهائية	$x_{max}$	وفير 0 0

للحصول على التكافؤ نقوم بخط المنحنى  $G = f(V_B)$  وتمثل نقطة التقائهما  $E$  نقطة التكافؤ، وأفضلها هو الحجم المضاف  $V_{Beq}$ . في هذه الحالة يستهلك المتفاعلان  $HO^-$  و  $H_3O^+$  بشكل تام.

$$n_i(H_3O^+) - x_{max} = n_i(HO^-) - x_{max} = 0$$

$$n_i(H_3O^+) = n_i(HO^-)$$

$$C_A V_A = C_B V_{Beq}$$

### \* بعد التكافؤ:

بلاحظ أن المنحنى تصاعدي وهذا راجع لتراكم الأيونات  $HO^-$  و  $Na^+$  التي يأتي بها الحجم  $V_B$  المضاف من محلول الصودا. حيث أن الأيونات التي كانت بدئياً في الكأس تم استهلاكها بشكل تام. وهذا يفسر تزايد الموصلية  $G$  في هذه المرحلة من المعايرة.

حالة التفاعل	التقدم	$H_3O^+$ + $HO^- \rightarrow 2H_2O(l)$
الحالة البدئية	0	وفير $n_i(HO^-)$ 1mmol
حالة مرحلية	x	وفير $n_i(HO^-) - x$ 1-x
الحالة النهائية	$x_{max}$	وفير $n_i(HO^-) - x_{max}$ 0

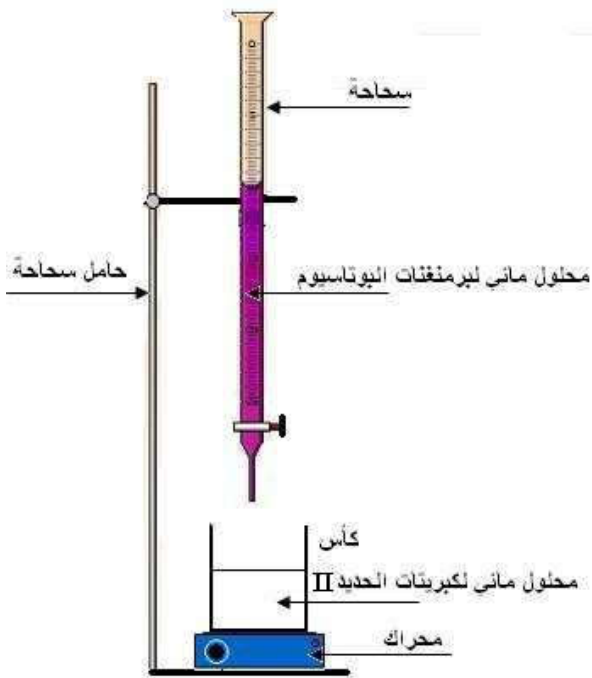
في هذه الحالة يكون المتفاعل المحد هو أيونات الأوكسيونيوم  $H_3O^+$

### III - المعايرة الملوانية

#### النشاط التجريبي 2:

#### I - المعايرة الملوانية التقريبية

العدة التجريبية: سحاحة مدرجة من فئة 25ml - دورق - ماصة معيارية من فئة 20ml - حامل سحاحة - محراك مغناطيسي - محلول مائي لكبريتات الحديد II تركيزه  $C_1 = 0,100 \text{ mol} / \ell$  - محلول مائي ليرمنغنات البوتاسيوم تركيزه  $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell$  - محلول مركز لحمض الكبريتيك.



## المناقشة

- \* نملأ السحاحة بمحلول البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم .
- \* بواسطة الماصة المعيارية نقيس  $V_1 = 20\text{ml}$  من محلول كبريتات الحديد II ونضعها في الدورق ، ونضيف إليها  $5\text{ml}$  من المحلول المركز لحمض الكبريتيك .
- \* نشغل المحرك ، ثم نبدأ بإضافة محلول لبرمنغنات البوتاسيوم تدريجيا وبشكل متقطع ، حيث نضيف في كل مرة  $1\text{ml}$  .
- \* نوقف لإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم عندما نلاحظ تغير لون الخليط المتفاعل ، ونسجل قيمة الحجم المضاف  $V_2$

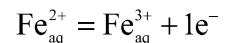
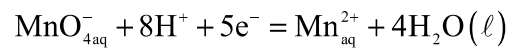
## استثمار:

- 1 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات البوتاسيوم ؟  
أيونات البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$
- 2 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون الأخضر الفاتح لمحلول كبريتات الحديد II ؟  
أيونات الحديد II  $(\text{Fe}^{2+})$
- 3 - كيف تفسر اختفاء اللون البنفسجي في الخليط في المراحل الأولى للمعايرة ؟

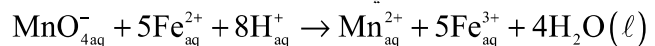
نتيجة تحول أيونات البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$  المسؤولة عن اللون البنفسجي إلى أيونات المنغنيز  $\text{Mn}^{2+}$  العديمة اللون بسبب تفاعل المعايرة .

- 4 - أثناء المعايرة ، يحدث تفاعل أكسدة - اختزال بين المزدوجتين  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  . أكتب معادلة هذا التفاعل .

هناك أكسدة أيونات  $(\text{Fe}^{2+})$  بواسطة أيونات البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$  :



المعادلة الحاصلة للتفاعل هي :



- 5 - كيف تفسر تلون الخليط المتفاعل باللون البنفسجي عند إضافة الحجم  $V_2$  ؟

لأن كل الأيونات  $(\text{Fe}^{2+})$  الموجودة بدنيا في الكأس تفاعلت مع أيونات البرمنغنات ، وتبقى أيونات البرمنغنات التي لم تتفاعل بعد مما يبين أن الخليط ما زال بنفسجيا .

- 6 - لماذا سميت هذه المعايرة بالتقريبية ؟ لكون أنها تعرفنا على القيمة التقريبية للحجم المضاف من أيونات البرمنغنات للحصول على التكافؤ .

## 2 - المعايرة الملوانية الدقيقة

نغسل الدورق جيدا بالماء ونعيد التجربة بشكل مماثل لما سبق حتى يصل الحجم المضاف إلى القيمة  $V_2 - 2\text{ml}$  انطلاقا من هذه القيمة ، نبدأ بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم قطرة قطرة وببطء . نوقف الإضافة عند أول قطرة يتغير عندها لون الخليط ولا يختفي باستمرار التحريك . نسجل الحجم المضاف  $V_{2\text{eq}}$  .

## استثمار

- 1 - أحسب  $n_i(\text{Fe}^{2+})$  كمية مادة الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  الموجودة بدنيا في الحجم  $V_1$  من محلول كبريتات الحديد II .

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = C_1 V_1 = 2\text{mmol}$$

- 2 - أحسب  $n_i(\text{MnO}_4^-)$  كمية مادة الأيونات  $\text{MnO}_4^-$  الموجودة في الحجم المضاف  $V_{2\text{eq}}$  من محلول برمنغنات البوتاسيوم .

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_2 V_{2\text{eq}} = 3.10^{-2} \cdot 13,3 \cdot 10^{-3} = 4.10^{-4} \text{ mol} \text{ وبالتالي } V_{2\text{eq}} = 10,0 \text{ ml}$$

3 - أحسب النسبة  $\frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{n_i(\text{MnO}_4^-)}$  وبين أنها توافق المعاملات التناسبية لمعادلة التفاعل .

$$\frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{n_i(\text{MnO}_4^-)} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-4}} = 5 \Rightarrow n_i(\text{Fe}^{2+}) = 5n_i(\text{MnO}_4^-)$$

4 - علما أن حالة الخليط عند لحظة تغير اللون هي حالة التكافؤ ، باعتماد الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ أوجد العلاقة التي تربط  $C_1, C_2$  و  $V_1, V_{2\text{eq}}$ .

حالة التفاعل	التقدم	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$				
الحالة البدئية	0	وفير	0	0	وفير	$n_i(\text{MnO}_4^-)$ $n_i(\text{Fe}^{2+})$
حالة مرحلية	x	وفير	5x	x	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - x$
الحالة النهائية	$x_{\text{max}}$	وفير	$5x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x = 0$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - x = 0$

$$n_i(\text{MnO}_4^-) = x_{\text{max}}$$

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = 5x_{\text{max}}$$

$$5n_i(\text{MnO}_4^-) = n_i(\text{Fe}^{2+})$$

$$5C_2 V_{2\text{eq}} = C_1 V_1$$

5 - فسر كيف يمكن اعتماد هذه المعايرة لتحديد تركيز مجهول لكبريتات الحديد II .  
بمعرفة  $V_{\text{eq}}$  يتم التوصل إلى تحديد التركيز المجهول باستعمال علاقة تستخرج من الجدول الوصفي للتفاعل عند التكافؤ ونطبق علاقة التكافؤ .