

المعايرة المباشرة Le dosage direct

1. مبدأ المعايرة المباشرة

1. تعريف

معايرة نوع كيميائي A مجهول التركيز (المحلول المعايير) تكون باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر B يأتي به محلول آخر ذو تركيز معروف (المحلول المعايير).

التفاعل الحاصل بين A و B يسمى **تفاعل المعايرة**, ويجب أن تتوفر فيه الشروط التالية:

- ✓ كليا أو تاما: يُستهلك المتفاعل الحدي كليا.
- ✓ سريعا: ينتهي التفاعل لحظيا أو في وقت وجيز.
- ✓ انتقائيا: لا يتفاعل النوع المعايير B إلا مع النوع المعايير A.

مع إضافة المحلول المعايير B يتواصل استهلاك المتفاعل المعايير A حتى تنعدم كمية مادته, في هذه الحالة يكون قد تم استهلاك المتفاعلات A و B معا. نقول إن المعايرة وصلت إلى **نقطة التكافؤ**, ونسمي الحجم المضاف من المحلول المعايير للوصول إلى التكافؤ, **الحجم عند التكافؤ**, ونرمز له ب: $V_{\text{éq}}$.

2. تحديد التركيز المجهول

نعتبر معادلة المعايرة التالية: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

لننشئ الجدول الوصفي:

❖ قبل التكافؤ

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	$c.x$	$d.x$	x	أثناء التفاعل
$n_i(A)-a.x_{\text{max}}$	0	$c.x_{\text{max}}$	$d.x_{\text{max}}$	$x=x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

❖ عند التكافؤ

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	$c.x$	$d.x$	x	أثناء التفاعل
0	0	$c.x_{\text{max}}$	$d.x_{\text{max}}$	$x=x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

❖ بعد التكافؤ

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	$c.x$	$d.x$	x	أثناء التفاعل
0	$n_i(B)-b.x_{\text{max}}$	$c.x_{\text{max}}$	$d.x_{\text{max}}$	$x=x_{\text{max}}$	الحالة النهائية

❖ استنثار الجدول الوصفي: عند التكافؤ

في الحالة النهائية للتفاعل لدينا: $n_f(A)=n_f(B)=0$

أي: $n_i(A)-a \cdot x_{\max} = n_i(B)-b \cdot x_{\max} = 0$

نعلم أن: $n_i(B) = C_B \cdot V_{B\text{éq}}$ و $n_i(A) = C_A \cdot V_A$

$C_B \cdot V_{B\text{éq}} - b \cdot x_{\max} = 0$ و $C_A \cdot V_A - a \cdot x_{\max} = 0$ \iff

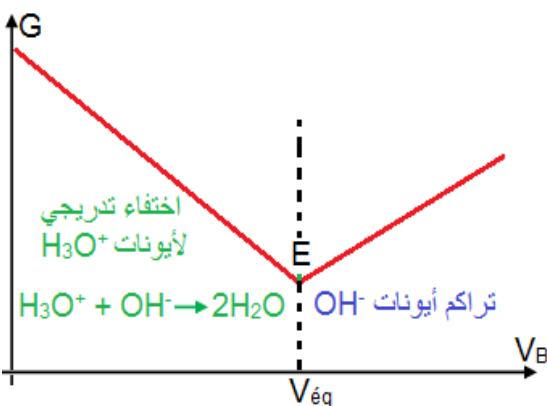
$x_{\max} = \frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_{B\text{éq}}}{b}$ \iff

وبالتالي: $C_A = C_B \frac{V_{B\text{éq}} a}{V_A b}$

II. طرق المعايرة المباشرة

1. المعايرة بقياس المواصلة - تطبيق

نتتبع تطور مواصلة جزء من محلول مائي لحمض الكلوريدريك، ذي تركيز مجهول C_A بدلالة الحجم المضاف V_B من محلول مائي للصودا، ذي تركيز C_B معروف، فنحصل على المنحنى التالي:



انطلاقاً من المنحنى نحصل على نقطة التكافؤ E، وبالتالي الحجم المضاف عند التكافؤ هو:

$V_{\text{éq}}$

❖ لنحسب التركيز C_A

H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2H_2O$	تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(H_3O^+)$		$n_i(OH^-)$		وفير	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(H_3O^+)-x$		$n_i(OH^-)-x$		وفير	x	أثناء التفاعل
$n_i(H_3O^+)-x_{\max}$		$n_i(OH^-)-x_{\max}$		وفير	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

عند التكافؤ: $n_i(OH^-) - x_{\max} = 0$ و $n_i(H_3O^+) - x_{\max} = 0$

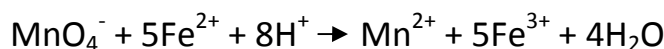
$C_B \cdot V_{B\text{éq}} = x_{\max}$ و $C_A \cdot V_A = x_{\max}$ \iff

وبالتالي: $C_A = \frac{C_B V_{B\text{éq}}}{V_A}$

2. المعايرة الملوانية

نعاير محلول كبريتات الحديد II، تركيزه مجهول C_1 ، بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي تركيز معروف C_2 .

في البداية يختفي اللون البنفسجي بعد اختلاطه مع كبريتات الحديد II، حيث يتحول إلى أيونات المنغنيز Mn^{2+} عديمة اللون، وفق المعادلة التالية:



عند استهلاك كل أيونات Fe^{2+} لا تتفاعل أيونات MnO_4^- مما يفسر تلون الخليط.

❖ لنحسب التركيز المجهول C_1

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$						تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	وفير	0	0	وفير	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(MnO_4^-) - x$	$n_i(Fe^{2+}) - 5.x$	وفير	x	$5.x$	وفير	x	أثناء التفاعل
$n_i(MnO_4^-) - x_{max}$	$n_i(Fe^{2+}) - 5.x_{max}$	وفير	x_{max}	$5.x_{max}$	وفير	$x=x_{max}$	الحالة النهائية

عند التكافؤ: $n_i(Fe^{2+}) - 5.x_{max} = 0$ و $n_i(MnO_4^-) - x_{max} = 0$

$$C_2 V_{2\acute{e}q} = x_{max} \quad \text{و} \quad C_1 V_1 = 5.x_{max} \quad \leftarrow$$

$$C_1 = \frac{5C_2 V_{2\acute{e}q}}{V_1} \quad \text{وبالتالي:}$$

III. دقة المعايرة

تتعلق دقة المعايرة بدقة قياس كل معطى, مثلا $C_2, V_1, V_{2\acute{e}q}$.

✓ دقة C_2 : تتعلق بالطريقة المتبعة. لنعتبر $C_{2m} = 0.030 \text{ mol.L}^{-1}$, والدقة هي: $\pm 0.001 \text{ mol.L}^{-1}$.

✓ دقة V_1 : تتعلق بدقة الماصة المعايرة. لنعتبر $V_{1m} = 20.00 \text{ mL}$, والدقة هي: $\pm 0.02 \text{ mL}$.

✓ دقة $V_{2\acute{e}q}$: تتعلق بدقة السحاحة. لنعتبر $V_{2\acute{e}qm} = 13.30 \text{ mL}$, والدقة هي: $\pm 0.05 \text{ mL}$.

❖ لنحسب مجال دقة التركيز C_1

$$C_{1m} = 0.10 \text{ mol.L}^{-1} \quad \leftarrow \quad C_1 = \frac{5C_2 V_{2\acute{e}q}}{V_1} \quad \text{لدينا:}$$

والدقة هي مجموع الدقات: $\pm 0.07 \text{ mol.L}^{-1}$

$$0.3 \text{ mol.L}^{-1} \leq C_1 \leq 0.17 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{وبالتالي:}$$