

## المعايير المباشرة Dosages directes

### I - مبدأ المعايرة

1 - معايرة نوع كيميائي.

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

2 - تفاعل المعايرة والتكافؤ.

### أ - تفاعل المعايرة.

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

### ب - التكافؤ.

عند التكافؤ، يكون المتفاعل المعاير والمتفاعل المعاير قد استهلاكا كلها ويمكن تعين 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 - المعايرة حمض - قاعدة: قاعدة:

**نشاط تجاري:**

نصب في كأس حجما  $V_A = 100\text{mL}$  من محلول حمض الكلوريدريك

( $\text{H}_3\text{O}^{+}_{aq} + \text{Cl}^{-}_{aq}$ ) تركيزه  $C_A$  مجهول.

نضع خلية قياس المواصلة في الكأس لقياس مواصلة محلول.

نملأ سحاحة مدرجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ( $\text{Na}^{+}_{aq} + \text{OH}^{-}_{aq}$ ) تركيزه  $C_B = 10^{-1}\text{mol/L}$  ثم نضيفه تدريجياً بواسطة

صنبور السحاحة إلى محلول الكلورور الهيدروجين ونسجل قيم المواصلة G الموافقة لمختلف الأحجام  $V_B$  المضافة.

جدول القياسات:

$V_B(\text{mL})$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$G(\text{mS})$	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

### استئمار

1 - مثل المنحنى ( $G = f(V_B)$ ).

2 - حل المنحنى المحصل. واكتبه معادلة تفاعل المعايرة.

3 - استنتاج تركيز محلول حمض الكلوريدريك.

### أجوبة

1 - رسم المنحنى ( $G = f(V_B)$ ).

2 - تحليل المنحنى:

$V_B \langle V_{eq}$  : الأيونات  $\text{HO}^{-}_{aq}$  هي المتفاعل الحدي،

**تناقض** المواصلة G لأن جزء من الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^{+}_{aq}$

تفاعل مع الأيونات  $\text{HO}^{-}_{aq}$  المضافة.

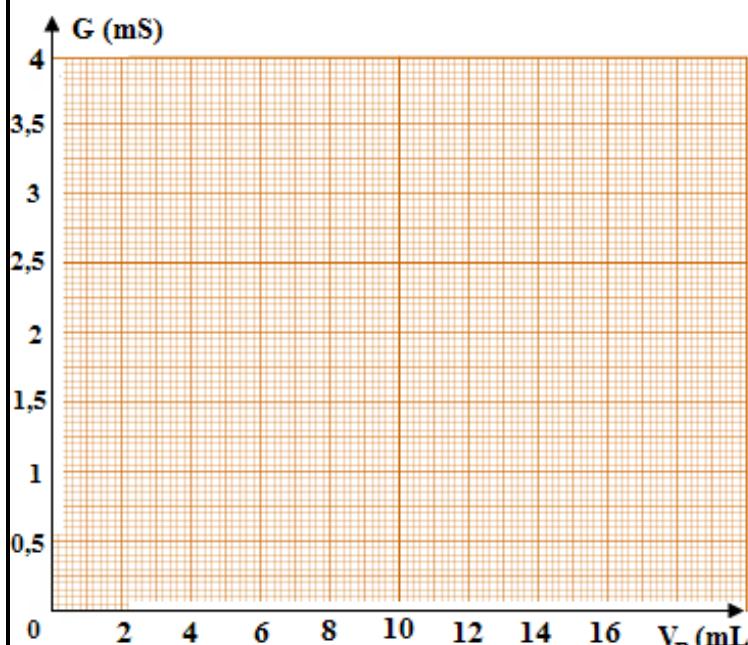
بالرغم من أن الأيونات  $\text{Na}^{+}_{aq}$  المضافة تعوض

الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^{+}_{aq}$  إلا أن  $\lambda_{\text{Na}^{+}} \square \lambda_{\text{H}_3\text{O}^{+}}$ .

$V_B \langle V_{eq}$  :

الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^{+}_{aq}$  هي المتفاعل الحدي،

تزايد المواصلة G لأن الأيونات  $\text{HO}^{-}_{aq}$  تزداد (لا تختفي).



$V_B = V_{eq}$  : تختفي كلية جميع الأيونات  $H_3O_{aq}^+$  الموجدة بديئا (initiallement) ، وجميع الأيونات

المضافة  $HO_{aq}^-$  . (ajoutés)

$$n_i(H_3O^+) = C_A V_A$$

$$n_a(HO^-) = C_B V_{eq}$$

إذن:



3 - استنتاج تركيز محلول حمض الكلوريدريك:  
الجدول الوصفي عند التكافؤ:

$H_3O_{aq}^+ + HO_{aq}^- \rightarrow 2H_2O_{(e)}$		المعادلة الكيميائية	
كميات المادة بالمحلول		تقم التفاعل	حالة المجموعة
$n_i(H_3O^+)$	$n_a(HO^-)$	$\xrightarrow{+}$	X=0
$n_i(H_3O^+) - x_{eq}$	$n_a(HO^-) - x_{eq}$	$\xrightarrow{-}$	x <sub>eq</sub>

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

عند التكافؤ:

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

وبالتالي:

$$C_A = \frac{C_B V_{eq}}{V_A}$$

نستنتج التركيز  $C_A$  لمحلول حمض الكلوريدريك:

التطبيق العددي:

### Dosage oxydo – réduction: اختزال

نشاط تجريبي:

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

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

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

استئثار

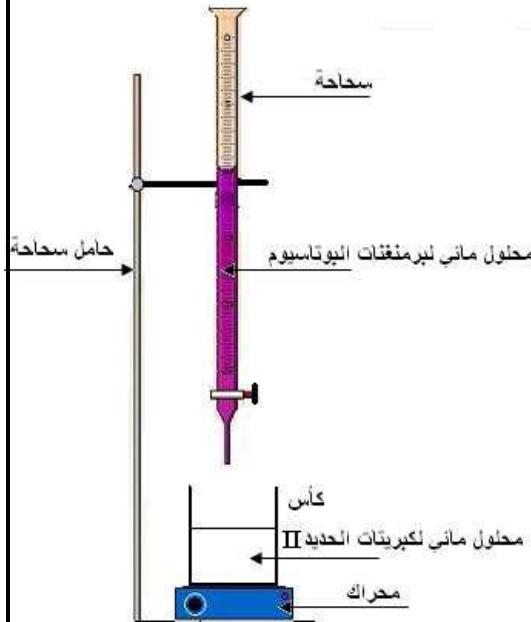
1 - كيف تقرر اللونين الذين يأخذهما محلول في الكأس؟

2 - ما التفاعل الذي يحدث؟ اكتب معادلته.

3 - 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  $V_{red}$ .

أجوبة:

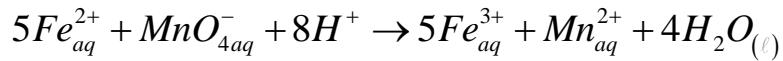
1 - في البداية يكون لون محلول مخضرا وهو مميز للأيونات  $Fe^{2+}$ . وعند بداية تفاعل المعايرة، يختفي اللون البنفسجي المميز للأيونات  $MnO_4^-$  ، لأنها تتفاعل كلية مع  $Fe^{2+}$  لتتحول إلى الأيونات  $Mn^{2+}$  العدية اللون. وبالتالي المتفاعل المُحد هو  $MnO_4^-$ .



عند توقف احتقان اللون البنفسجي، تكون الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  قد استهلكت كلية فيحدث التكافؤ.

2 - نوع التفاعل الكيميائي الحاصل هو تفاعل أكسدة - احتزال بين المزدوجتين:

نصفي معادلة الأكسدة والاحتزال:



معادلة التفاعل:

3 - الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية						
كميات المادة بالمول					تقدير التفاعل	حالة المجموعة
$n_i(\text{Fe}^{2+})$	$n_a(\text{MnO}_4^{-})$	$\frac{5}{5}$	0	0	$\frac{5}{5}$	الحالة البدئية
$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x_{eq}$	$n_a(\text{MnO}_4^{-}) - x_{eq}$	$\frac{5}{5}$			$\frac{5}{5}$	الحالة النهائية

$$\begin{cases} n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x_{eq} = 0 \\ n_a(\text{MnO}_4^{-}) - x_{eq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{eq} = \frac{1}{5}n_i(\text{Fe}^{2+}) \\ x_{eq} = n_a(\text{MnO}_4^{-}) \end{cases} \Rightarrow \left[ n_a(\text{MnO}_4^{-}) = \frac{1}{5}n_i(\text{Fe}^{2+}) \right] \text{ عند التكافؤ:}$$

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

ملاحظة:

- يوافق التكافؤ الخليط sto:kiometri للمتفاعلات المتدخلة في التفاعل;
- عند التكافؤ يحدث تغيير المتفاعل المُحد.