

## المعايرات المباشرة Dosages directes

### I - مبدأ المعايرة

1 - معايرة نوع كيميائي.

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

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 استهلكا كلياً ويمكن تعيين التكافؤ بطرق مختلفة منها:

- ✓ تغير لون الوسط التفاعلي؛
- ✓ تغير لون كاشف ملون تمت إضافته مسبقاً إلى الوسط التفاعلي؛
- ✓ رسم منحنى تطور الموصلية  $G$  للوسط التفاعلي.

### II - المعايرة حمض - قاعدة: Dosage acido - basique

#### نشاط تجريبي:

نصب في كأس حجم  $V_A = 100\text{ml}$  من محلول حمض الكلوريدريك  $(\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}})$  تركيزه  $C_A$  مجهول.

نضع خلية قياس الموصلية في الكأس لقياس موصلية المحلول.

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

صنبور السحاحة إلى محلول كلورور الهيدروجين ونسجل قيم الموصلية  $G$  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

#### استثمار

1 - مثل المنحنى  $G = f(V_B)$ .

2 - حلل المنحنى المحصل. واكتب معادلة تفاعل المعايرة.

3 - استنتج تركيز محلول حمض الكلوريدريك.

#### أجوبة

1 - رسم المنحنى  $G = f(V_B)$ :

2 - تحليل المنحنى:

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

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

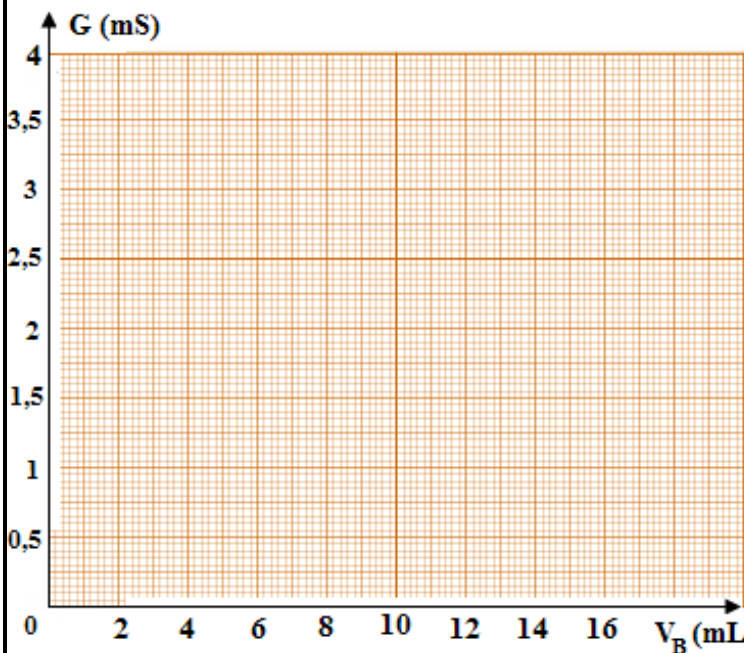
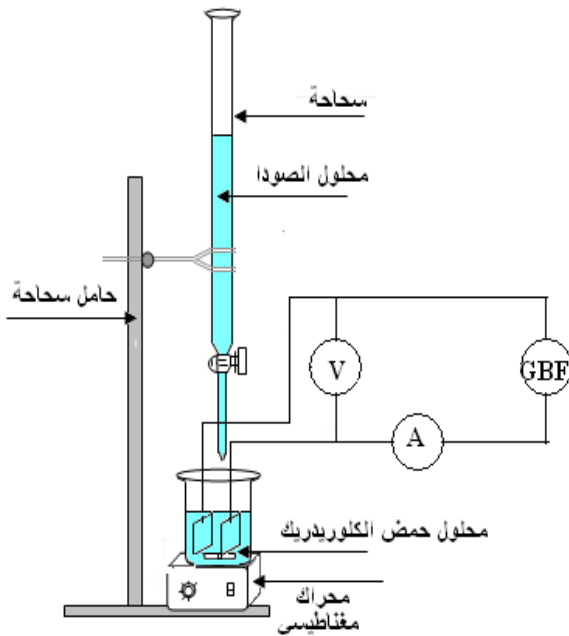
تتفاعل مع الأيونات  $\text{HO}^-_{\text{aq}}$  المضافة.

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

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

❖  $V_B > V_{eq}$ : الأيونات  $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$  هي المتفاعل الحدي،

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



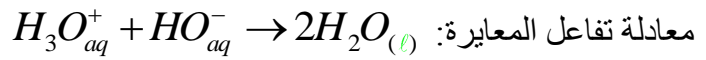
❖  $V_B = V_{eq}$  : تختفي كليا جميع الأيونات  $H_3O^+_{aq}$  الموجودة بدنيا (initialement) ، وجميع الأيونات

$HO^-_{aq}$  المضافة (ajoutées) .

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

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

إذن:



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

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

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

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:

### III - معايرات أكسدة - اختزال: Dosage oxydo - réduction

#### نشاط تجريبي:

نصب حجما  $V_{red} = 20ml$  من محلول كبريتات الحديد II  
( $Fe^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$ ) تركيزه  $C_{red}$  مجهول، ومحمض بـ حمض الكبريتيك المركز، في كأس (لون المحلول في الكأس أخضر).  
نملا سحاحة مدرجة بمحلول بنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم  
( $K^+_{aq} + MnO_4^-_{aq}$ ) تركيزه  $C_{ox} = 0,02mol/l$  .  
نصب تدريجيا محلول برمنغنات البوتاسيوم في الكأس إلى أن يبق اللون البنفسجي بارزا.

#### استثمار

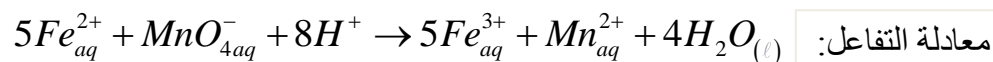
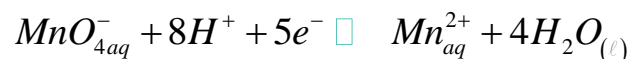
- 1 - كيف تفسر اللونين الذين يأخذهما المحلول في الكأس؟
- 2 - ما التفاعل الذي يحدث؟ اكتب معادلته.
- 3 - علما أن حالة الخليط عند لحظة تغير اللون هي حالة التكافؤ، باعتماد الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ أوجد العلاقة التي تربط  $V_{red}$ ،  $V_e$  و  $C_{red}$ ،  $C_{ox}$  أجوبة:

- 1 - 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 كلها فيحدث التكافؤ.

2 - نوع التفاعل الكيميائي الحاصل هو تفاعل أكسدة - اختزال بين المزدوجتين:  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  ,  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

نصفي معادلة الأكسدة والاختزال:



معادلة التفاعل:

3 - الجدول الوصفي:

المعادلة الكيميائية						حالة المجموعة	
كميات المادة بالمول						تقدم التفاعل	
$n_i(Fe^{2+})$	$n_a(MnO_4^-)$	3	0	0	3	الحالة البدئية	
$n_i(Fe^{2+}) - 5x_{eq}$	$n_a(MnO_4^-) - x_{eq}$	3			3	الحالة النهائية	

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

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

**ملحوظة:**

- يوافق التكافؤ الخليط الستوكيومترى للمتفاعلات المتدخلة في التفاعل؛

- عند التكافؤ يحدث تغيير المتفاعل المحد.