

## المعايير المباشرة *Les dosages directs*

### ١- مبدأ المعايرة :

#### ١-١ 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

#### ١-٢ نقطة التكافؤ :

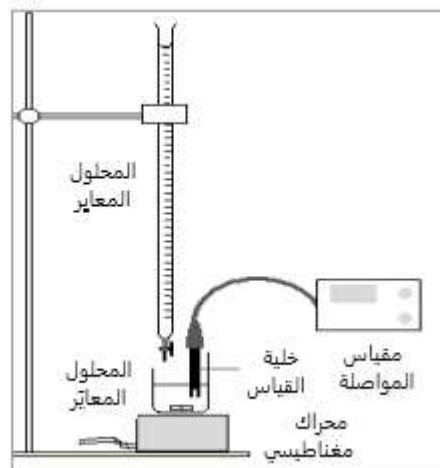
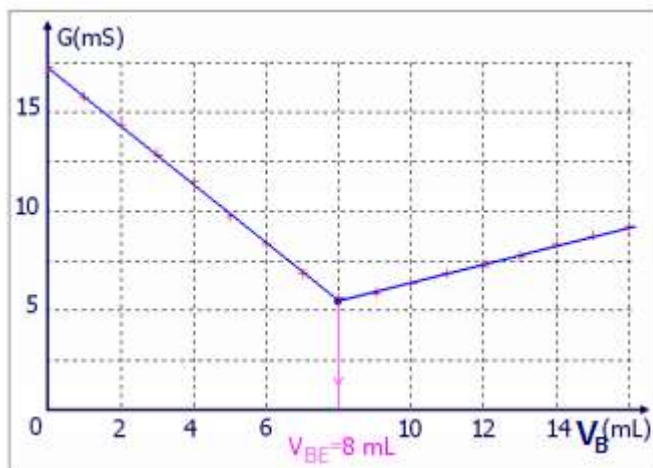
- يحصل التكافؤ عندما يمزج النوعان المعايير و المعايير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية ، حيث يختلف النوعان المتفاعلان معا وكليا .
- تمثل حالة التكافؤ نقطة تحول ابتداء منها تتغير طبيعة المتفاعل المحد :
- قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحد هو النوع المعايير .
- بعد التكافؤ يصبح المتفاعل المحد هو النوع المعايير .
- 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 .

### ١١- معايرة حمض-قاعدة

#### ١-١ 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  $\lambda_{Na^+} << \lambda_{H_3O^+}$  .

- عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بإفراط تكون أيونات الأوكسونيوم قد تفاعلت كليا 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 ،

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

نكتب :

## 3- تطبيق :

- تحديد تركيز  $C_A$  المحلول  $S_A$  لمحلول حمض الكلوريدريك تركيزه  $V_A = 10 \text{ mL}$ .

نعطي :  $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  تركيز المحلول  $S_B$  لمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

- مبياناً نقطة التكافؤ توافق أدنى قيمة للموصلية (تقاطع الجزأين المستقيمين) حيث يستنتج حجم التكافؤ  $V_{BE}$  بإسقاط

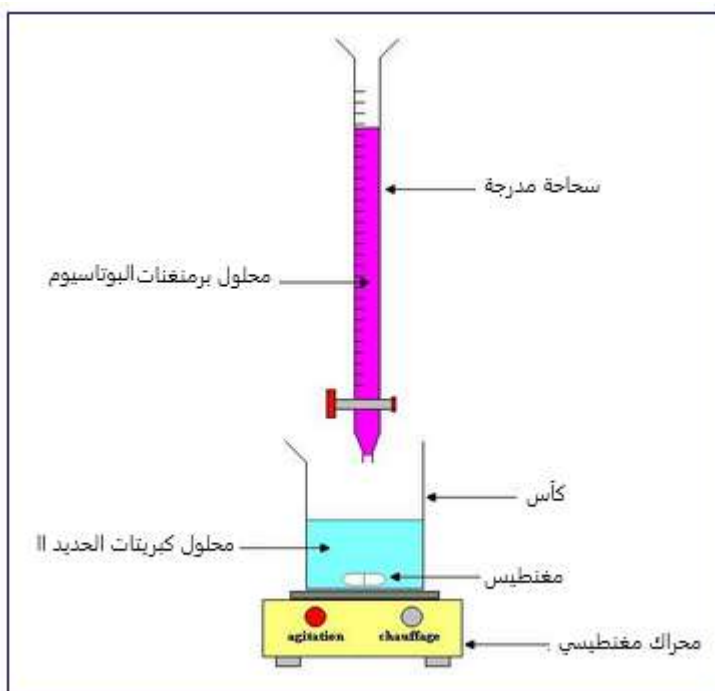
هذه النقطة نجد  $V_{BE} = 8 \text{ mL}$ .

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

## II - معايرة أكسدة - اختزال

### 1- تجربة :

- نصب في كأس , بواسطة ماصة معايرة, حتما  $V_{red} = 20 \text{ mL}$  من محلول كبريتات الحديد  $(Fe^{2+} + SO_4^{2-})$  تركزه  $C_{req}$  مجهول. نضيف قطرات من حمض الكبريتيك المركز, ثم نضع الكأس فوق المحرك المغنطيسي.
- نملاً سحاحة مدرجة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه معروف  $C_{ox} = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- نضيف, تدريجيا, محلول برمنغنات البوتاسيوم حتى أول قطرة يتحول عندها لون الخليط من أخضر فاتح إلى بنفسجي فاتح (أنظر الكؤوس الثلاث) حجم التكافؤ هو  $V_{oxE} = 15 \text{ mL}$ .



### 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 :

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