

المعايرة المباشرة Le dosage direct

1. مبدأ المعايرة المباشرة

1. تعاريف

معايرة نوع كيميائي A مجهول التركيز (المحلل المعايير) تكون باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر B يأتي به محلول آخر ذو تركيز معروف (المحلل 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 المتفاعل 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_{eq} .

2. تحديد التركيز المجهول

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

لننشئ الجدول الوصفي:

❖ قبل التكافؤ

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

❖ عند التكافؤ

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

❖ بعد التكافؤ

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

❖ استثمار الجدول الوصفي: عند التكافؤ

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

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

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

$C_B.V_{\text{Béq}}-b.x_{\max}=0$ و $C_A.V_A-a.x_{\max}=0 \iff$

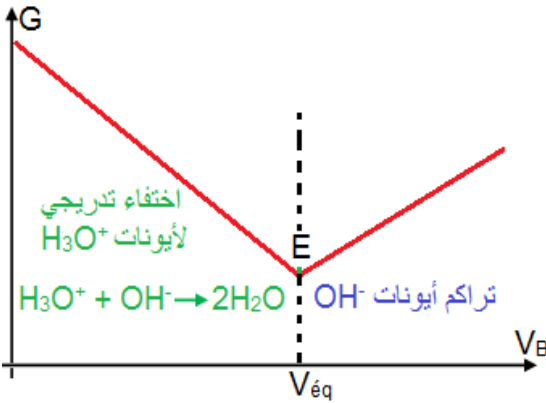
$x_{\max} = \frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_{\text{Béq}}}{b} \iff$

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

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

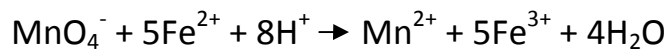
$C_B.V_{\text{Béq}}=x_{\max}$ و $C_A.V_A=x_{\max} \iff$

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

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

حالة التفاعل	تقدم التفاعل	وفير	0	وفير	وفير	وفير	وفير
الحالة البدئية	$x=0$	وفير	0	وفير	وفير	وفير	وفير
أثناء التفاعل	x	وفير	x	وفير	وفير	وفير	وفير
الحالة النهائية	$x=x_{\max}$	وفير	$x_{\max}$	وفير	وفير	وفير	وفير

عند التكافؤ: $n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5 \cdot x_{\max} = 0$ و $n_i(\text{MnO}_4^-) - x_{\max} = 0$

$$C_2 V_{2\text{eq}} = x_{\max} \quad \text{و} \quad C_1 V_1 = 5 \cdot x_{\max} \quad \Longleftarrow$$

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

III. دقة المعايرة

تتعلق دقة المعايرة بدقة قياس كل معطى، مثلا C_2 , V_1 , $V_{2\text{eq}}$.

✓ 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 $V_{2\text{eq}}$: تتعلق بدقة السحاحة. لنعتبر $V_{2\text{eqm}} = 13.30 \text{ mL}$, والدقة هي: $\pm 0.05 \text{ mL}$.

❖ لنحسب مجال دقة التركيز C_1

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

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

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