

المعايير المباشرة Le dosage direct

١. مبدأ المعايير المباشرة

١. تعريف

معايير 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 المعايير**, ويجب أن تتوفر فيه الشروط التالية:

- ✓ كلياً أو تماماً: يُستهلك المتفاعل الحدي كلياً.
- ✓ سريعاً: ينتهي التفاعل لحظياً أو في وقت وجيز.
- ✓ انتقائياً: لا يتفاعل النوع المعايير B إلا مع النوع المعايير A.

مع إضافة محلول المعايير B يتواصل استهلاك المتفاعل المعايير A حتى تتعدم كمية مادته, في هذه الحالة يكون قد تم استهلاك المتفاعلان A و B معاً. نقول إن المعايرة وصلت إلى **نقطة التكافؤ**, ونسمي الحجم المضاف من محلول المعايير للوصول إلى التكافؤ, **الحجم عند التكافؤ**, ونرمز له بـ V_{eq} .

٢. تحديد التركيز المجهول

نعتبر معادلة المعايرة التالية:

للتنشئ الجدول الوصفي:

❖ قبل التكافؤ

aA	+	bB	\rightarrow	cC	+	dD	تقدير 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
$n_i(A)-a.x_{\max}$		0		$c.x_{\max}$		$d.x_{\max}$	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

❖ عند التكافؤ

aA	+	bB	\rightarrow	cC	+	dD	تقدير 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		$c.x_{\max}$		$d.x_{\max}$	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

❖ بعد التكافؤ

aA	+	bB	\rightarrow	cC	+	dD	تقدير 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		$n_i(B)-b.x_{\max}$		$c.x_{\max}$		$d.x_{\max}$	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

❖ استئنار الجدول الوصفي: عند التكافؤ

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

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

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

$$C_B \cdot V_{\text{Béq}} - b \cdot x_{\max} = 0 \quad \text{و} \quad C_A \cdot V_A - a \cdot x_{\max} = 0 \quad \Longleftarrow$$

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

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

II. طرق المعايرة المباشرة

1. المعايرة بقياس المواصلة – تطبيق

نتتبع تطور مواصلة جزء من محلول مائي لحمض الكلوريد里ك, 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:

$$. V_{\text{éq}}$$

❖ انحساب التركيز C_A

H_3O^+	$+\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	تقدير التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$	$n_i(\text{OH}^-)$	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)-x$	$n_i(\text{OH}^-)-x$	x	أثناء التفاعل
$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)-x_{\max}$	$n_i(\text{OH}^-)-x_{\max}$	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

$$\text{عند التكافؤ: } n_i(\text{OH}^-)-x_{\max}=0 \quad \text{و} \quad n_i(\text{H}_3\text{O}^+)-x_{\max}=0$$

$$C_B \cdot V_{\text{Béq}}=x_{\max} \quad \text{و} \quad C_A \cdot V_A=x_{\max} \quad \Longleftarrow$$

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

2. المعايرة الملوانية

معايير محلول كبريتات الحديد II, تركيزه مجهول C_1 , بواسطة محلول برمغنتات البوتاسيوم ذي تركيز معروف C_2 .

في البداية يختفي اللون البنفسجي بعد احتلاطه 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.

❖ انحسب التركيز المجهول C_1

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

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

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

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

III. دقة المعايرة

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

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

✓ دقة V_1 : تتعلق بدقة الماصة المعايرية. لنتعتبر $V_{1m}=20.00\text{mL}$ ، والدقة هي: $\pm 0.02\text{mL}$.

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

❖ انحسب مجال دقة التركيز C_1

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

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

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