

المعايير المباشرة *Les dosages directs*

1- مبدأ المعايرة :

1-تعريف :

- معايرة نوع كيميائي في محلول هي تحديد تركيزه المولى في هذا محلول . وذلك يجعله يتفاعل مع نوع كيميائي آخر يكون تركيزه معروفا .
- تتمثل المعايرة المباشرة في إجراء تفاعل بين محلول المراد معايرته ومحلول يحتوي على النوع المعاير تركيزه معروف .
- يشترط في تفاعل المعايرة أن يكون :
 - سريعا
 - كليا (تاما)
 - وحيدا

2-نقطة التكافؤ :

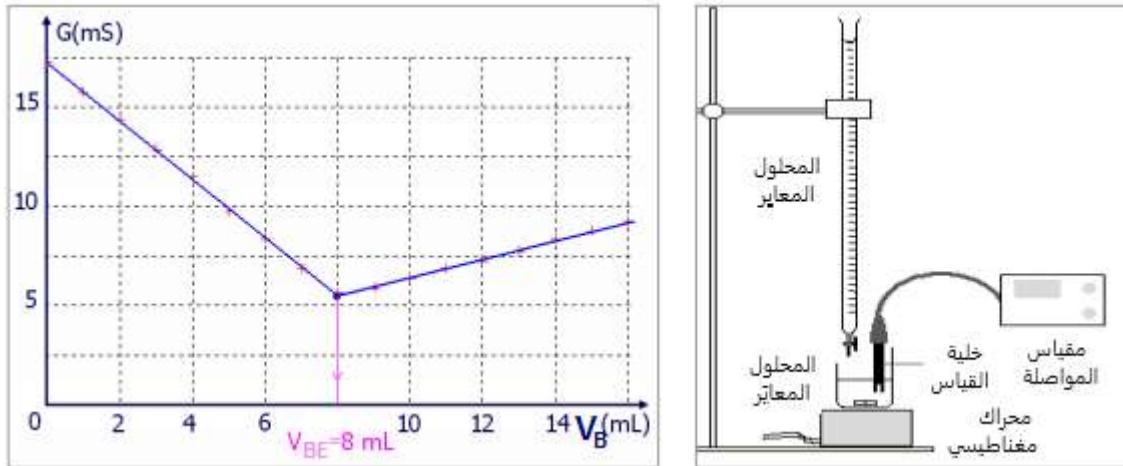
- يحصل التكافؤ عندما يمزج النوعان المعاير و المعاير بنسبي موافقة للمعاملات التناصبية ، حيث يختفي النوعان المتفاعلان معا وكليا .
- تمثل حالة التكافؤ نقطة تحول ابتداء منها تتغير طبيعة المتفاعل المحد :
 - قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحد هو النوع المعاير .
 - بعد التكافؤ يصبح المتفاعل المحد هو النوع المعاير .
- تحدد علاقة التكافؤ بإنشاء الجدول الوصفي لتقدير تفاعل المعايرة .
- يمكن تعريف التكافؤ بطرق مختلفة :
 - تغيير لون الخليط المتفاعل .
 - تغيير لون كاشف ملون تمت إضافته مسبقا إلى الوسط التفاعلي .
 - استغلال منحنى تطور المواصلة G للوسط التفاعلي .

II- معايرة حمض-قاعدة

1-تحليل المنحنى :

- أثناء المعايرة تتفاعل أيونات الهيدروكسيد مع أيونات الأوكسونيوم الموجودة في الكأس فتحتوي هذه الأخيرة ، مما يقلص موصولة الخليط، و رغم ازدياد أيونات الصوديوم في الخليط فإن مواصلته G تنقص و السبب أن لها موصولة مولية أيونية ضعيفة مقارنة مع أيونات الأوكسونيوم $\lambda_{Na^+} < \lambda_{H_3O^+}$.

- عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بفراط تكون أيونات الأوكسونيوم قد تفاعلت كلية وأيونات الهيدروكسيد التي لم تتفاعل تسبب ازدياد موصولة الخليط من جديد.



2-حدول التقدم :

معادلة التفاعل			حالة المجموعة	تقدم التفاعل
كميات المادة (mol)			الحالة البدئية	
$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	بوفرة	0	
$C_A \cdot V_A - x$	$C_B \cdot V_B - x$	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^- لقاعدة في الحجم V_{BE} للقاعدة المضاف ،

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

3-تطبيق :

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

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

- مبيانيا نقطة التكافؤ توافق أدنى قيمة للموصولة (نقاطع الجزاين المستقيميدين) حيث يستنتج حجم التكافؤ V_{BE} بإسقاط

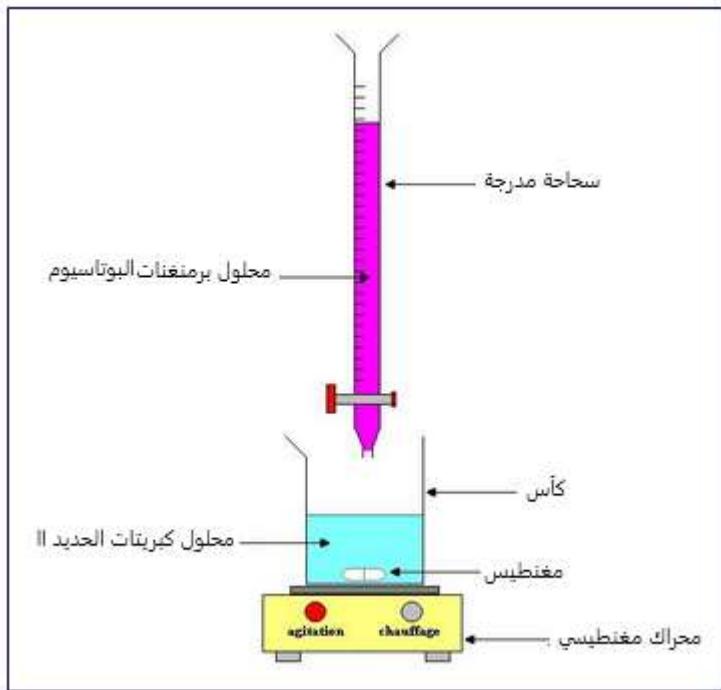
$$\text{هذه النقطة نجد } V_{BE} = 8 \text{ mL} .$$

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

II - معايرة أكسدة - اختزال

1- تجربة :

- نصب في كأس ، بواسطة ماصة معيارية، حجما $V_{red} = 20 \text{ mL}$ من محلول كبريتات الحديد $(Fe^{2+} + SO_4^{2-})$ تركيزه C_{red} مجهول. نضيف قطرات من حمض الكبريتيك المركز، ثم نضع الكأس فوق المحرaka المغناطيسي.
- نملأ ساحة مدرجة بمحلول برمونجنات البوتاسيوم تركيزه معروف $C_{ox} = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- نضيف، تدريجيا، محلول برمونجنات البوتاسيوم حتى أول قطرة يتحول عندها لون الخليط من أخطر فاتح إلى بنفسجي فاتح (أنظر الكؤوس الثلاث) حجم التكافؤ هو $V_{oxE} = 15 \text{ mL}$.



2- حدول التقدم :

معادلة التفاعل						حالات المجموعة	البلدية
كميات المادة ب (mol)							
$n_i(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	بوفرة	0	0	بوفرة	0	البلدية
$n_i(MnO_4^-) - x$	$n_i(Fe^{2+}) - 5x$	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	النهاية

3-علاقة التكافؤ:

- عند نقطة التكافؤ تختفي كل من أيونات الحديد (II) (Fe^{2+}) وأيونات البرمنغمانات (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 :

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