

المعايير المباشرة *Les dosages directs*

1- مبدأ المعايرة :

1-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

2- نقطة التكافؤ :

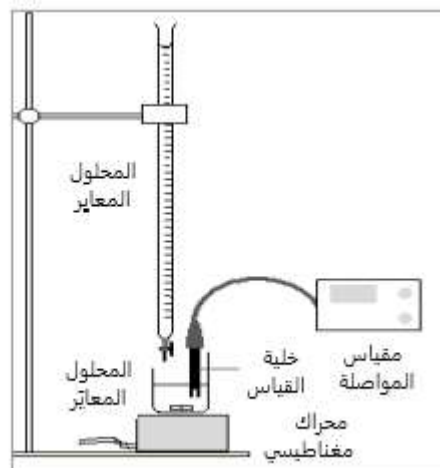
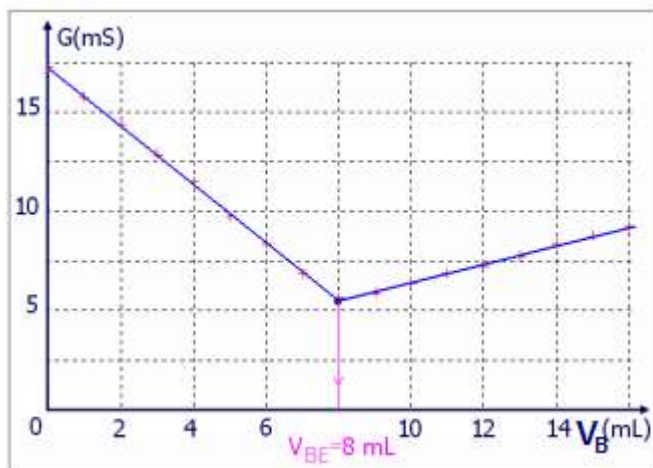
- يحصل التكافؤ عندما يمزج النوعان المعايير و المعايير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية ، حيث يختلف النوعان المتفاعلان معا وكليا .
- تمثل حالة التكافؤ نقطة تحول ابتداء منها تتغير طبيعة المتفاعل المحد :
- قبل التكافؤ يكون المتفاعل المحد هو النوع المعايير .
- بعد التكافؤ يصبح المتفاعل المحد هو النوع المعايير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

II- معايرة حمض-قاعدة

1- 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

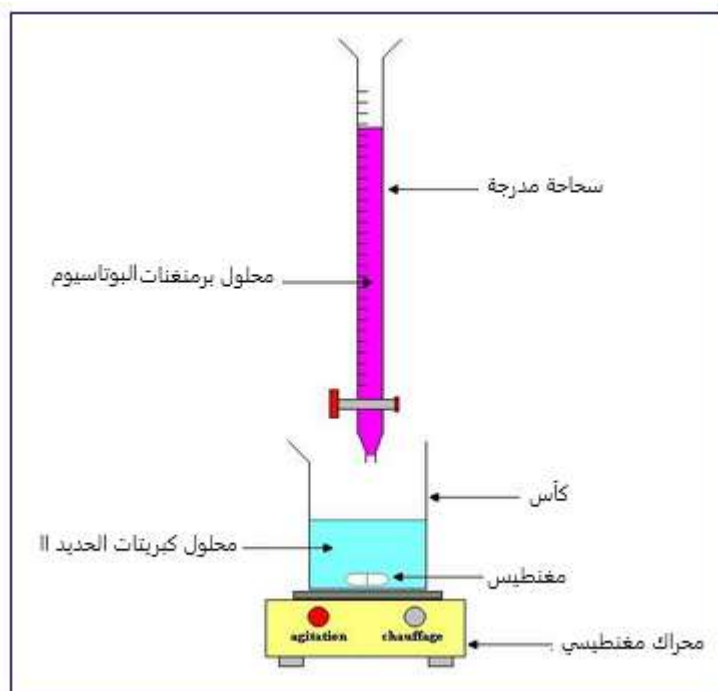
هذه النقطة نجد $V_{BE} = 8 \text{ mL}$.

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

II - معايرة أكسدة - اختزال

1- تجربة :

- نصب في كأس , بواسطة ماصة معايرة, حجما $V_{red} = 20 \text{ mL}$ 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 :

| معادلة التفاعل | | | | | | حالة المجموعة | |
|----------------------|-----------------------|-------|-------|--------|-------|---------------|-------------|
| كميات المادة ب (mol) | | | | | | التقدم | البداية |
| $n_i(MnO_4^-)$ | $n_i(Fe^{2+})$ | بوفرة | 0 | 0 | بوفرة | 0 | البداية |
| $n_i(MnO_4^-) - x$ | $n_i(Fe^{2+}) - 5x$ | 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 :

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