

## المعايرة المباشرة Dosage direct

### I - مبدأ المعايرة

#### 1 - معايرة نوع كيميائي

معايرة نوع كيميائي في محلول ما هي تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول .  
مثال : معايرة أيونات الأكسيونيوم  $H_3O^+$  في محلول حمض الكلوريدريك - معايرة الكوليسترول في الدم .

#### 2 - المعايرة المباشرة

المعايرة المباشرة لنوع كيميائي A هي المعايرة باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر يأتي به محلول آخر ذي تركيز معروف .  
نسمي المحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي A ، المحلول المعيار . والمحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي ذي التركيز المعروف المحلول المعيار ( بكسر الياء )

#### 3 - تفاعل المعايرة والتكافؤ

##### أ - تفاعل المعايرة

التفاعل الحاصل بين النوعين الكيميائيين A ( المتفاعل المعيار ( بفتح الياء ) ) و B ( المتفاعل المعيار ( بكسر الياء ) ) يسمى بتفاعل المعايرة .  
ليكون التفاعل صالحا لإنجاز معايرة ما ، يجب أن تتوفر فيه الشروط التالية :

- \* أن يكون سريعا
- \* أن يكون تاما
- \* أن يكون مميزا للنوع الكيميائي A حيث لا يتفاعل B إلا مع النوع الكيميائي A وإن وجدت أنواع كيميائية أخرى في المحلول المعيار .

##### ب - التكافؤ

عند التكافؤ يكون المتفاعل المعيار والمتفاعل المعيار قد أستهلكا كليا .  
يمكن تعيين التكافؤ بأساليب وطرق مختلفة ، منها :  
\* تغير لون الخليط المتفاعل ، طريقة تستعمل في تفاعلات الأكسدة والإختزال .  
\* تغير لون كاشف ملون تتم إضافته في بداية المعايرة إلى المحلول المعيار . وهي طريقة تستعمل في تفاعلات حمض - قاعدة .

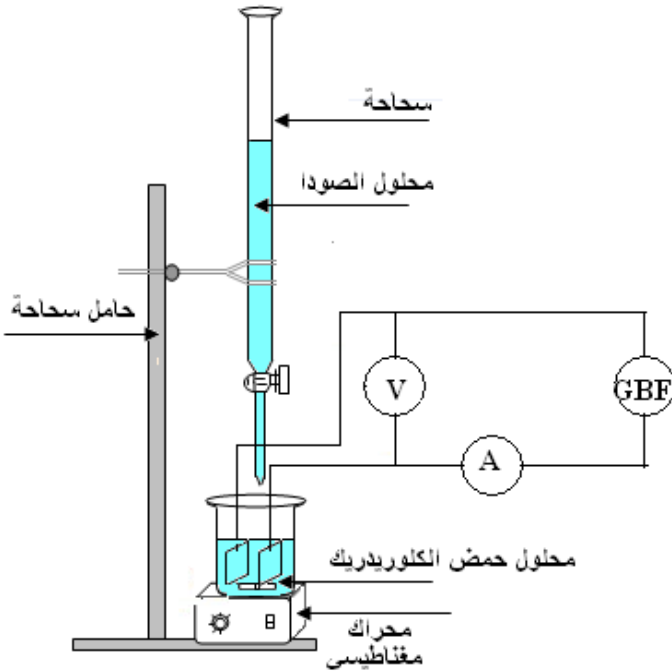
\* تتبع تطور مقدار فيزيائي مرتبط بتركيب الخليط المتفاعل ، حيث يتم خط المنحنى الممثل لتغيرات المقدار الفيزيائي بدلالة الحجم المضاف من المحلول المعيار . تم يتم استغلال المنحنى لتحديد  $V_{eq}$  وتدخل ضمن هذه المعادلات ، المعايرة بقياس المواصلة أو المعايرة بقياس pH المحلول .

#### II - المعايرة حمض - قاعدة

دراسة المعايرة بواسطة قياس المواصلة ، لمحلول حمض الكلوريدريك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

#### النشاط التجريبي 1 تتع شريط فيديو

- **العدة التحريسية** : - خلية قياس المواصلة - سحاحة من فئة 25ml - كأس من فئة 250ml - مخبار مدرج من فئة 100ml - محرك مغناطيسي - حامل سحاحة - محلول مائي لمحلول الصودا تركيزه  $C_B = 0,1 \text{ mol} / \ell$  - محلول مائي لحمض الكلوريدريك تركيزه  $C_A = 0,01 \text{ mol} / \ell$  .



## المناولة

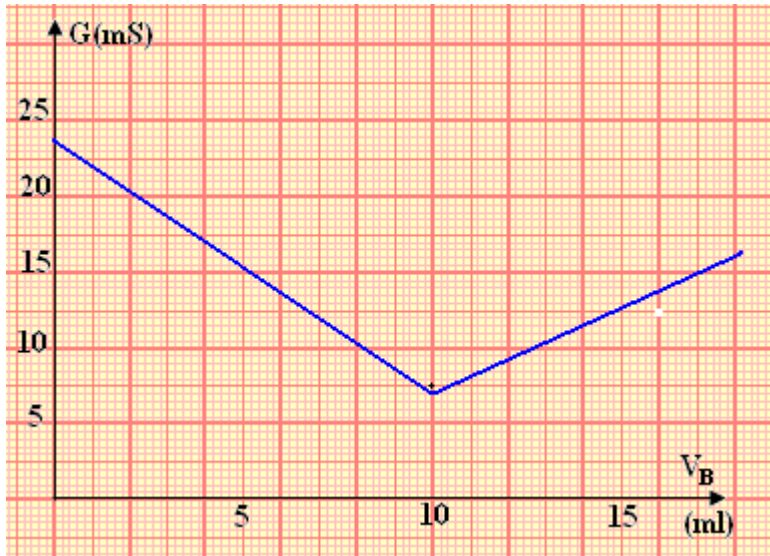
- \* نملأ السحاحة بحلول الصودا مع ضبط مستوى السائل على تدرجة الصفر .
  - \* بواسطة المخبر المدرج نقيس  $V_A = 100,0\text{ml}$  من محلول المائي لحمض الكلوريدريك ونضعها في الكأس .
  - \* نغمر خلية قياس المواصلة في المحلول المائي لحمض الكلوريدريك ونشغل المحرك . ثم نقيس المواصلة  $G$  باستعمال العلاقة  $G = \frac{I}{U}$  .
  - \* بواسطة السحاحة نضيف محلول الصودا بأحجام  $V_B = 1\text{ml}$  وبعد كل إضافة نقيس المواصلة  $G$ .
- ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

G(mS)	23,8	22,2	20,4	18,8	17,3	15,4	13,7	12,0	10,3
V <sub>B</sub> (ml)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0

G(mS)	8,9	7,0	8,0	9,3	10,2	11,4	12,6	13,7
V <sub>B</sub> (ml)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0

## استثمار:

- 1 - خط المنحنى  $G = f(V_B)$  باستعمال السلم  
 $1\text{cm} \leftrightarrow 5\text{mS}$   
 $1\text{cm} \leftrightarrow 2\text{ml}$
- 2 - أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين محلولي الصودا وحامض الكلوريدريك . ما نوع هذا التفاعل الكيميائي ؟  
معادلة التفاعل هي :  $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$



- 3 - أحسب كمية مادة أيونات الأوكسيونيم  $\text{H}_3\text{O}^+$  الموجودة بدنيا في الكأس .  
كمية المادة الموجودة بدنيا في الكأس هي :  $n_i(\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+) = C_A V_A = 1\text{mmol}$
- 4 - أعط تعبير كمية المادة لأيونات الهيدروكسيد  $\text{HO}^-$  الموجودة في الحجم المضاف  $V_B$  بدلالة  $V_B$  والتركيز  $C_B$  .  
 $n_i(\text{HO}_{\text{aq}}^-) = C_B V_B$
- 5 - نلاحظ أن المنحنى  $G = f(V_B)$  يتكون من قطعتي مستقيمين تلتقيان في النقطة E . حدد الحجم  $V_B$  الموافق لهذه النقطة والذي نرسم له بالرمز  $V_{\text{Beq}}$  .  
نسمي الحالة التي يكون عليها الخليط المتفاعل في هذه النقطة : حالة التكافؤ .  
 $V_{\text{Beq}} = 10,0\text{ml}$
- 6 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور التفاعل قبل التكافؤ ، محددا المتفاعل المحد والتقدم الأقصى في هذه الحالة .  
قبل التكافؤ :

$H_3O_{aq}^+ + HO_{aq}^- \rightarrow 2H_2O(\ell)$	التقدم	حالة التفاعل
1mmol $n_i(HO^-)$ وفير	0	الحالة البدئية
1-x $n_i(HO^-) -x$ وفير	x	حالة مرحلية
1- $x_{max}$ 0 وفير	$x_{max}$	الحالة النهائية

في هذه الحالة يكون المتفاعل المحد هو  $HO_{aq}^-$  في هذه الحالة يحتوي الخليط على الأيونات  $H_3O_{aq}^+$  و  $Na_{aq}^+$  التي تعوض أيونات  $H_3O_{aq}^+$  المتفاعلة مع  $HO_{aq}^-$  وأيونات  $Cl_{aq}^-$ . وبما أن موصلية الأيونات  $H_3O_{aq}^+$  أكبر بكثير من موصلية الأيونات  $Na_{aq}^+$  فهذا يفسر تنازل المواصلة G في هذه الحالة .

7 \_ أنشئ الجدول الوصفي للتفاعل عند التكافؤ . أحسب كمية مادة الأيونات  $HO^-$  المضافة عند التكافؤ وقارنها مع كمية مادة الأيونات  $H_3O^+$  التي كانت موجودة بدئيا في الكأس . ماذا تستنتج ؟ ما هي العلاقة بين  $V_A, C_A$  و  $V_B, C_B$  عند حالة التكافؤ ؟ تسمى هذه العلاقة بعلاقة التكافؤ .

$H_3O_{aq}^+ + HO_{aq}^- \rightarrow 2H_2O(\ell)$	التقدم	حالة التفاعل
1mmol $n_i(HO^-)$ وفير	0	الحالة البدئية
1-x $n_i(HO^-) -x$ وفير	x	حالة مرحلية
0 0 وفير	$x_{max}$	الحالة النهائية

للحصول على التكافؤ نقوم بخط المنحنى  $G = f(V_B)$  وتمثل نقطة التقائهما E نقطة التكافؤ ، وأصولها هو الحجم المضاف  $V_{Beq}$  . في هذه الحالة يستهلك المتفاعلان  $HO_{aq}^-$  و  $H_3O_{aq}^+$  بشكل تام .

$$n_i(H_3O_{aq}^+) - x_{max} = n_i(HO_{aq}^-) - x_{max} = 0$$

$$n_i(H_3O_{aq}^+) = n_i(HO_{aq}^-)$$

$$C_A V_A = C_B V_{Beq}$$

### \* بعد التكافؤ :

بلا حظ أن المنحنى تصاعدي وهذا راجع لتراكم الأيونات  $HO_{aq}^-$  و  $Na_{aq}^+$  التي يأتي بها الحجم  $V_B$  المضاف من محلول الصودا . حيث أن الأيونات التي كانت بدئيا في الكأس تم استهلاكها بشكل تام . وهذا يفسر تزايد المواصلة G في هذه المرحلة من المعايرة .

حالة التفاعل	التقدم	$H_3O^+_{aq} + HO^-_{aq} \rightarrow 2H_2O(l)$
الحالة البدئية	0	وغير $n_i(HO^-)$ $1mmol$
حالة مرحلية	x	وغير $n_i(HO^-) - x$ $1-x$
الحالة النهائية	$x_{max}$	وغير $n_i(HO^-) - x_{max}$ $0$

في هذه الحالة يكون المتفاعل المحد هو أيونات الأوكسيونوم  $H_3O^+_{aq}$

### III - المعايرة الملوانية

#### النشاط التجريبي 2 :

#### 1 - المعايرة الملوانية التقريبية

**العدة التجريبية :** سحاحة مدرجة من فئة  $25ml$  - دورق - ماصة معيارية من فئة  $20ml$  - حامل سحاحة - محرك مغناطيسي - محلول مائي لكبريتات الحديد II تركيزه  $C_1 = 0,100mol/l$  - محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه  $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-2} mol/l$  - محلول مركز لحمض الكبريتيك .

#### المناولة

\* نملأ السحاحة بمحلول البنفسجي

لبرمنغنات البوتاسيوم .

\* بواسطة الماصة المعيارية نقيس

$V_1 = 20ml$  من محلول كبريتات الحديد II

ونضعها في الدورق ، ونضيف إليها  $5ml$  من

المحلول المركز لحمض الكبريتيك .

\* نشغل المحرك ، ثم نبدأ بإضافة محلول

لبرمنغنات البوتاسيوم تدريجياً وبشكل متقطع ،

حيث نضيف في كل مرة  $1ml$  .

\* نوقف لإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم

عندما نلاحظ تغير لون الخليط المتفاعل ،

ونسجل قيمة الحجم المضاف  $V_2$

#### استثمار :

1 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون

البنفسجي لمحلول البرمنغنات البوتاسيوم ؟

أيونات البرمنغنات  $MnO^-_{4aq}$

2 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون

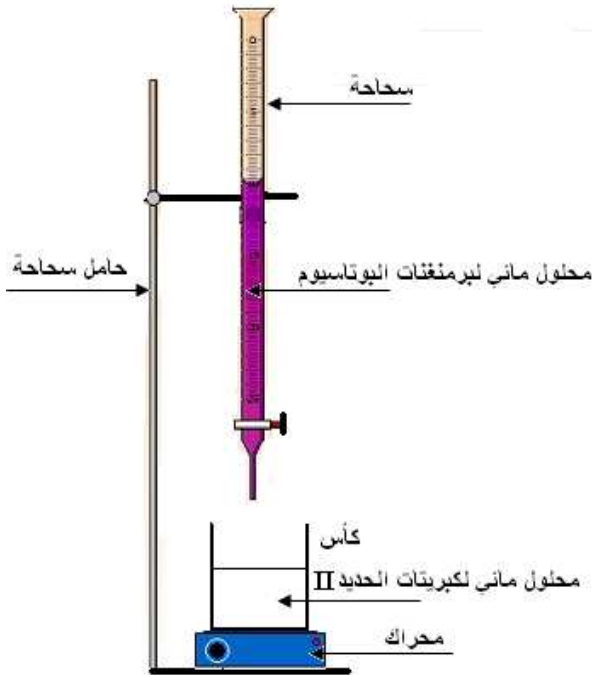
الأخضر الفاتح لمحلول كبريتات الحديد II ؟

أيونات الحديد II  $(Fe^{2+})_{aq}$

3 - كيف تفسر اختفاء اللون البنفسجي في الخليط في المراحل الأولى للمعايرة ؟

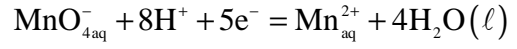
نتيجة تحول أيونات البرمنغنات  $MnO^-_{4aq}$  المسؤولة عن اللون البنفسجي إلى أيونات المنغنيز

$Mn^{2+}_{aq}$  العديمة اللون بسبب تفاعل المعايرة .

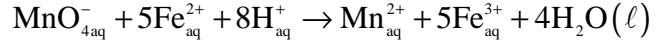


4 - أثناء المعايرة ، يحدث تفاعل أكسدة - اختزال بين المزدوجتين  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  . أكتب معادلة هذا التفاعل .

هناك أكسدة أيونات  $(\text{Fe}^{2+})$  بواسطة أيونات البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$  :



المعادلة الحصيلة للتفاعل هي :



5 - كيف تفسر تلون الخليط المتفاعل باللون البنفسجي عند إضافة الحجم  $V_2$  ؟ لأن كل الأيونات  $(\text{Fe}^{2+})$  الموجودة بدئياً في الكأس تفاعلت مع أيونات البرمنغنات ، وتبقى أيونات البرمنغنات التي لم تتفاعل بعد مما يبين أن الخليط ما زال بنفسجياً .

6 - لماذا سميت هذه المعايرة بالتقريبية ؟ لكون أنها تعرفنا على القيمة التقريبية للحجم المضاف من أيونات البرمنغنات للحصول على التكافؤ .

## 2 - المعايرة الملوانية الدقيقة

نغسل الدورق جيداً بالماء ونعيد التجربة بشكل مماثل لما سبق حتى يصل الحجم المضاف إلى القيمة  $V_2 - 2\text{ml}$

انطلاقاً من هذه القيمة ، نبدأ بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم قطرة قطرة وببطء . نوقف الإضافة عند أول قطرة يتغير عندها لون الخليط ولا يختفي باستمرار التحريك . نسجل الحجم المضاف  $V_{2\text{eq}}$  .

## استثمار

1 - أحسب  $n_i(\text{Fe}^{2+})$  كمية مادة الأيونات  $\text{Fe}^{2+}$  الموجودة بدئياً في الحجم  $V_1$  من محلول كبريتات الحديد II .

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = C_1 V_1 = 2\text{mmol}$$

2 - أحسب  $n_i(\text{MnO}_4^-)$  كمية مادة الأيونات  $\text{MnO}_4^-$  الموجودة في الحجم المضاف  $V_{2\text{eq}}$  من محلول برمنغنات البوتاسيوم .

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_2 V_{2\text{eq}} = 3.10^{-2} \cdot 13,3 \cdot 10^{-3} = 4.10^{-4} \text{ mol} \text{ وبالتالي } V_{2\text{eq}} = 13,3\text{ml}$$

3 - أحسب النسبة  $\frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{n_i(\text{MnO}_4^-)}$  وبين أنها توافق المعاملات التناسبية لمعادلة التفاعل .

$$\frac{n_i(\text{Fe}^{2+})}{n_i(\text{MnO}_4^-)} = \frac{2.10^{-3}}{4.10^{-4}} = 5 \Rightarrow n_i(\text{Fe}^{2+}) = 5n_i(\text{MnO}_4^-)$$

4 - علماً أن حالة الخليط عند لحظة تغير اللون هي حالة التكافؤ ، باعتماد الجدول الوصفي لتفاعل المعايرة عند التكافؤ أوجد العلاقة التي تربط  $C_1, C_2$  و  $V_1, V_{2\text{eq}}$  .

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

$$n_i(MnO_{4aq}^-) = x_{max}$$

$$n_i(Fe_{aq}^{2+}) = 5x_{max}$$

$$5n_i(MnO_{4aq}^-) = n_i(Fe_{aq}^{2+})$$

$$5C_2 V_{2eq} = C_1 V_1$$

5 - فسر كيف يمكن اعتماد هذه المعايرة لتحديد تركيز مجهول لكبريتات الحديد II .  
 بمعرفة  $V_{eq}$  يتم التوصل إلى تحديد التركيز المجهول باستعمال علاقة تستخرج من الجدول الوصفي للتفاعل عند التكافؤ ونطبق علاقة التكافؤ .