

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 الأكسيونيم 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 كلياً .

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} وتدخّل ضمن هذه المعايير ، المعايرة بقياس الموصلية أو المعايرة بقياس pH المحلول .

II - المعايرة حمض - قاعدة

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

النشاط التجريبي 1 تتبع شريط فيديو

العدة التجريبية : - خلية قياس الموصلية - سحاحة من فئة

25ml - كأس من فئة 250ml - مخبر 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

$C_A = 0,01 \text{ mol} / \ell$

المنولة

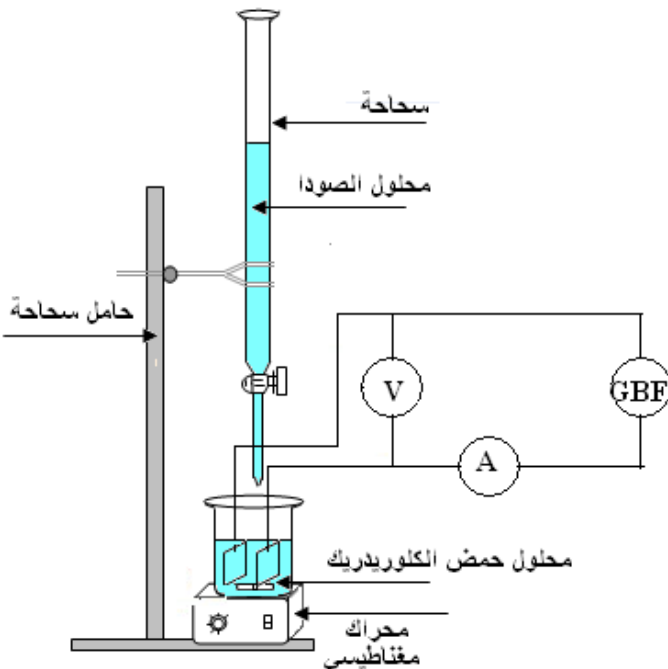
* نملأ السحاحة بحلول الصودا مع ضبط مستوى السائل على تدرج الصفر .

* بواسطة المخبر المدرج نقيس $V_A = 100,0 \text{ ml}$ من

محلول المائي لحمض الكلوريدريك ونضعها في الكأس .

* نغمر خلية قياس الموصلية في المحلول المائي لحمض

الكلوريدريك ونشغل المحرك . ثم نقيس الموصلية G



باستعمال العلاقة $G = \frac{I}{U}$.

* بواسطة السحاحة نضيف محلول الصودا بأحجام $V_B = 1\text{ml}$ وبعد كل إضافة نقيس الموصلة 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
$V_B(\text{ml})$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0

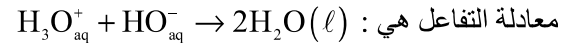
G(mS)	8,9	7,0	8,0	9,3	10,2	11,4	12,6	13,7
$V_B(\text{ml})$	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0

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 وحمض الكلوريدريك . ما نوع هذا التفاعل الكيميائي ؟



3 - أحسب كمية مادة أيونات الأوكسيونيم H_3O^+ الموجودة بدنيا في الكأس .

كمية المادة الموجودة بدنيا في الكأس هي :

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = C_A V_A = 1\text{mmol}$$

4 - أعط تعبير كمية المادة لأيونات الهيدروكسيد

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 نرمز له بالرمز

V_{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 :

حالة التفاعل	التقدم	$\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$
الحالة البدئية	0	وفير $n_i(\text{HO}^-)$ 1mmol
حالة مرحلية	x	وفير $n_i(\text{HO}^-) - x$ 1-x
الحالة النهائية	x_{max}	وفير 0 1- x_{max}

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 الموصلية 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 بدئياً 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.

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

للحصول على التكافؤ نقوم بخط المنحنى $G = f(V_B)$ وتمثل نقطة التقائهما E نقطة التكافؤ، وأفصولها هو الحجم المضاف V_{Beq} . في هذه الحالة يستهلك المتفاعلان $H_3O^+_{aq}$ و HO^-_{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 :**

بلاحظ 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 بدئياً في الكأس تم استهلاكها بشكل تام. وهذا يفسر تزايد الموصلية G في هذه المرحلة من المعايرة.

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

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

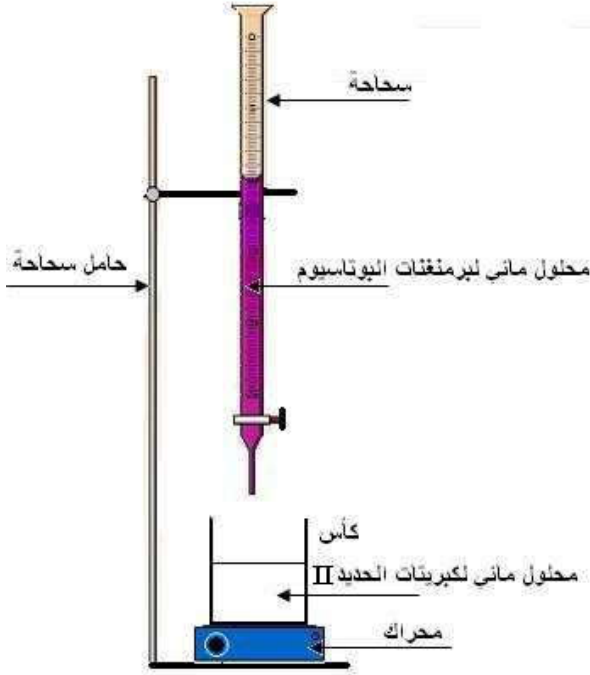
III - المعايرة الملوانية

النشاط التجريبي 2 :

1 - المعايرة الملوانية التقريبية

العدة التجريبية : سحاحة مدرجة من فئة 25ml - ورق - ماصة معيارية من فئة 20ml - حامل سحاحة - محراك مغناطيسي - محلول مائي لكبريتات الحديد II تركيزه $C_1 = 0,100 \text{ mol} / \ell$ - محلول مائي ليرمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_2 = 3,0.10^{-2} \text{ mol} / \ell$ - محلول مركز لحمض الكبريتيك.

المناقشة

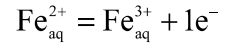
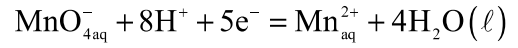


- * نملأ السحاحة بمحلول البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم .
- * بواسطة الماصة المعيارية نقيس $V_1 = 20\text{ml}$ من محلول كبريتات الحديد II ونضعها في الدورق ، ونضيف إليها 5ml من المحلول المركز لحمض الكبريتيك .
- * نشغل المحرك ، ثم نبدأ بإضافة محلول لبرمنغنات البوتاسيوم تدريجيا وبشكل متقطع ، حيث نضيف في كل مرة 1ml .
- * نوقف لإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم عندما نلاحظ تغير لون الخليط المتفاعل ، ونسجل قيمة الحجم المضاف V_2

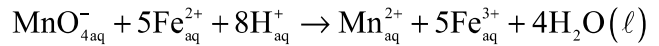
استثمار:

- 1 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات البوتاسيوم ؟
أيونات البرمنغنات MnO_4^-
- 2 - ما هي الأيونات المسؤولة عن اللون الأخضر الفاتح لمحلول كبريتات الحديد II ؟
أيونات الحديد II (Fe^{2+})
- 3 - كيف تفسر اختفاء اللون البنفسجي في الخليط في المراحل الأولى للمعايرة ؟
نتيجة تحول أيونات البرمنغنات MnO_4^- المسؤولة عن اللون البنفسجي إلى أيونات المنغنيز Mn^{2+} 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 (Fe^{2+}) بواسطة أيونات البرمنغنات MnO_4^- :



المعادلة الحاصلة للتفاعل هي :



- 5 - كيف تفسر تلون الخليط المتفاعل باللون البنفسجي عند إضافة الحجم V_2 ؟
لأن كل الأيونات (Fe^{2+}) الموجودة بدنيا في الكأس تفاعلت مع أيونات البرمنغنات ، وتبقى أيونات البرمنغنات التي لم تتفاعل بعد مما يبين أن الخليط ما زال بنفسجيا .
- 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 جيدا بالماء ونعيد التجربة بشكل مماثل لما سبق حتى يصل الحجم المضاف إلى القيمة $V_2 - 2\text{ml}$ انطلاقا 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_{2eq} .

استثمار

- 1 - أحسب $n_i(\text{Fe}^{2+})$ كمية مادة الأيونات Fe^{2+} الموجودة بدنيا 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 MnO_4^- الموجودة في الحجم المضاف V_{2eq} من محلول برمنغنات البوتاسيوم .

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_2 V_{2\text{eq}} = 3.10^{-2} \cdot 13,3.10^{-3} = 4.10^{-4} \text{ mol} \text{ وبالتالي } V_{2\text{eq}} = 10,0 \text{ ml}$$

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 - علما 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 $V_1, V_{2\text{eq}}$.

حالة التفاعل	التقدم	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$				
الحالة البدئية	0	وفير	0	0	وفير	$n_i(\text{MnO}_4^-)$ $n_i(\text{Fe}^{2+})$
حالة مرحلية	x	وفير	5x	x	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - x$
الحالة النهائية	x_{max}	وفير	$5x_{\text{max}}$	x_{max}	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5x = 0$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - x = 0$

$$n_i(\text{MnO}_4^-) = x_{\text{max}}$$

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = 5x_{\text{max}}$$

$$5n_i(\text{MnO}_4^-) = n_i(\text{Fe}^{2+})$$

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

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 .