

المعايرة المباشرة Le dosage direct

1. مبدأ المعايرة المباشرة

1. تعاريف

معايرة نوع كيميائي A مجهول التركيز (المحلل المعايير) تكون باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر B يأتي به محلول آخر ذو تركيز معروف (المحلل المعايير).
التفاعل الحاصل بين A و B يسمى **تفاعل المعايرة**, ويجب أن تتوفر فيه الشروط التالية:
✓ كليا أو تاما: يُستهلك المتفاعل الحدي كليا.
✓ سريعا: ينتهي التفاعل لحظيا أو في وقت وجيز.
✓ انتقائيا: لا يتفاعل النوع المعايير B إلا مع النوع المعايير A.

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

2. تحديد التركيز المجهول

نعتبر معادلة المعايرة التالية: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

لننشئ الجدول الوصفي:

❖ قبل التكافؤ

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم 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

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم 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

$aA + bB \rightarrow cC + dD$				تقدم 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

❖ استثمار الجدول الوصفي: عند التكافؤ

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

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

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

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

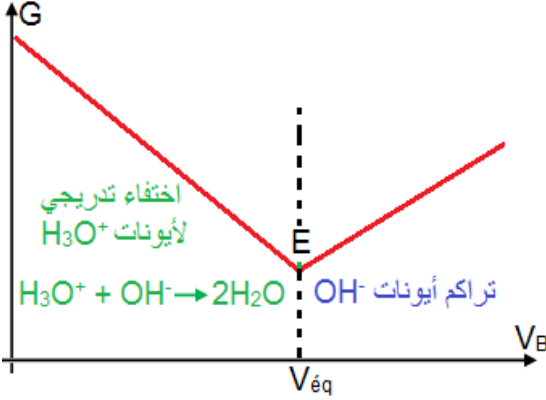
$$x_{\max} = \frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_{\text{Béq}}}{b} \quad \Longleftarrow$$

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

II. طرق المعايرة المباشرة

1. المعايرة بقياس المواصلة - تطبيق

نتتبع تطور مواصلة جزء من محلول مائي لحمض الكلوريدريك، 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:

$$V_{\text{éq}}$$

❖ لنحسب التركيز C_A

H_3O^+	+	OH^-	$\rightarrow$	$2H_2O$	تقدم التفاعل	حالة التفاعل
$n_i(H_3O^+)$		$n_i(OH^-)$		وفير	$x=0$	الحالة البدئية
$n_i(H_3O^+)-x$		$n_i(OH^-)-x$		وفير	x	أثناء التفاعل
$n_i(H_3O^+)-x_{\max}$		$n_i(OH^-)-x_{\max}$		وفير	$x=x_{\max}$	الحالة النهائية

$$\text{عند التكافؤ: } n_i(OH^-)-x_{\max}=0 \quad \text{و} \quad n_i(H_3O^+)-x_{\max}=0$$

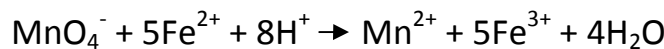
$$C_B \cdot V_{\text{Béq}} = x_{\max} \quad \text{و} \quad C_A \cdot V_A = x_{\max} \quad \Longleftarrow$$

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

2. المعايرة الملوانية

نعاير محلول كبريتات الحديد II، تركيزه مجهول C_1 ، بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي تركيز معروف C_2 .

في البداية يختفي اللون البنفسجي بعد اختلاطه 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.

❖ لنحسب التركيز المجهول C_1

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

عند التكافؤ: $n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5.x_{\max} = 0$ و $n_i(\text{MnO}_4^-) - x_{\max} = 0$

$$C_2 V_{2\text{éq}} = x_{\max} \quad \text{و} \quad C_1 V_1 = 5.x_{\max} \quad \Longleftarrow$$

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

III. دقة المعايرة

تتعلق دقة المعايرة بدقة قياس كل معطى، مثلاً $V_1, C_2, V_{2\text{éq}}$.

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

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

✓ دقة $V_{2\text{éq}}$: تتعلق بدقة السحاحة. لنعتبر $V_{2\text{éqm}} = 13.30 \text{ mL}$ والدقة هي: $\pm 0.05 \text{ mL}$.

❖ لنحسب مجال دقة التركيز C_1

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

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

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