

المعايرة المباشرة

I - مبدأ المعايرة

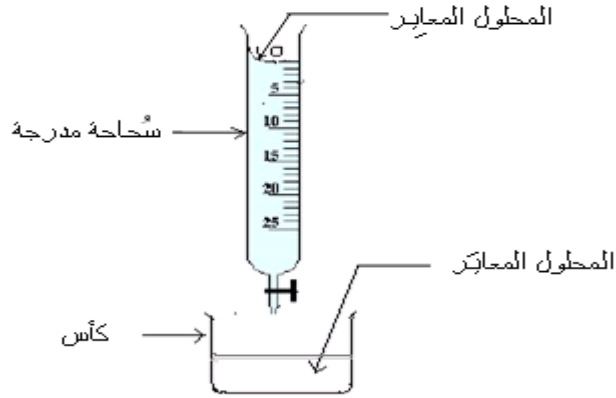
(1) تعريف المعايرة

المعايرة تقنية تجريبية تمكن من تحديد تركيز نوع كيميائي في محلول (يسمى بالمحلول المعايير) ويتم ذلك بالاعتماد على التفاعل بينه وبين محلول آخر ذي تركيز معروف (يسمى بالمحلول المعايير).
وبشروط في تفاعل المعايرة الحاصل بين النوع المعايير والنوع المعايير ما يلي :

- أن يكون كلياً (أي تاماً).
- أن يكون سريعاً. يختفي خلاله المتفاعل المحد بسرعة.
- أن يكون وحيداً. أي يجب ألا تكون هناك تفاعلات أخرى مشوشة خلال المعايرة.

(2) طريقة المعايرة

نصب في كأس بواسطة ماصة مدرجة حجماً معيناً من المحلول (ذي التركيز المجهول) المراد معايرته ثم نضيف إليه تدريجياً المحلول المعايير (ذي تركيز معروف) بواسطة سحاحة (وهي عبارة عن أنبوب مدرج مزود بصنوبر) إلى أن نحصل على التكافؤ.



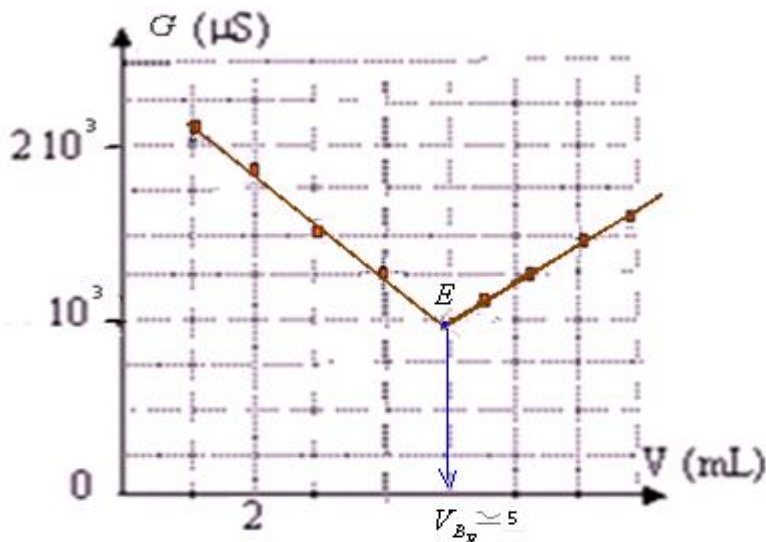
(3) تعريف التكافؤ

- قبل التكافؤ يكون النوع المعايير هو المحد (لأنه يختفي كلياً بمجرد إضافته في الكأس).
- مع استمرار إضافة النوع المعايير يتواصل استهلاك النوع المعايير الموجود في الكأس إلى أن تنعدم كمية مادته. وبذلك يكون النوع المعايير الموجود في الحجم المضاف عند التكافؤ والنوع المعايير الموجود في الكأس قد استهلك كلياً، (أي أن الخليط عند التكافؤ يصبح ستوكيوميترياً).
- بعد التكافؤ النوع المعايير هو المحد (لأنه قد اختفى كلياً من وسط التفاعل).
- الهدف الأساسي من الدراسة التجريبية للمعايرة هو تحديد نقطة التكافؤ وهناك عدة إمكانيات لتحقيق ذلك، بحيث يمكن معلمة التكافؤ بواسطة:
- تغير لون الخليط التفاعلي وهي طريقة تستعمل في تفاعلات الأكسدة-اختزال (المعايرة الملوانية).
- تغير لون كاشف ملون تتم إضافته في بداية المعايرة إلى المحلول المراد معايرته، وهي طريقة تستعمل في التفاعلات حمض-قاعدة.
- كما يمكن تحديد نقطة التكافؤ مبيانياً بدراسة تطور مقدار فيزيائي (مثل الموصلية أو الموصلية) خلال المعايرة بدلالة تغيرات المقدار المعايير، في هذه الحالة نقطة التكافؤ توافق نقطة انعطاف المنحنى.

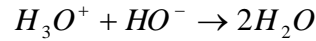
II - المعايرة المباشرة

(1) المعايرة بقياس الموصلية

نعايير محلولاً مائياً S_1 لحمض الكلوريدريك ($H_3O^+ + Cl^-$) بمحلول مائي للصودا ($Na^+ + HO^-$) ذات تركيز مولي $c_B = 10^{-2} mol/L$.
من أجل ذلك نصب حجماً $V_A = 25 mL$ من المحلول S_1 ونضيف إليه تدريجياً بواسطة سحاحة مدرجة محلول الصودا ونقيس تغيرات موصلية الخليط بدلالة تغيرات حجم الصودا المضاف.
نرسم المنحنى $G = f(V)$:



الأيونات Na^+ والأيونات Cl^- ليس لها أي طابع حمضي ولا قاعدي ، فهي لا تساهم في التفاعل بل تبقى "متفرجة" نقول أنها غير نشيطة .
بما أن الأيونات Na^+ والأيونات Cl^- غير نشيطة . فإن معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة تكتب كما يلي:



المنحنى المحصل عليه يتكون من قطعتين مستقيمتين تتقاطعان عند نقطة التكافؤ E الموافقة للحجم V_{BE} .
قبل التكافؤ توجد أيونات الأوكسونيوم بوفرة في الكأس ، وهذه الأخيرة مع استمرار المعايرة تتناقص وتعوّض بأيونات الكلورور ذات الموصلية الأيونية أضعف بكثير من موصلية أيونات الأوكسونيوم $\lambda_{(Cl^-)} < \lambda_{(H_3O^+)}$ وبذلك تتناقص موصلة المحلول خلال هذه المرحلة .
وبعد التكافؤ تكون الأيونات H_3O^+ قد اختفت كليا وبذلك تتراكم أيونات الهيدروكسيد في المحلول الشيء الذي ينتج عنه تزايد موصلة المحلول فيصبح المنحنى تصاعديا خلال هذه المرحلة من المعايرة .

$$\text{عند التكافؤ لدينا : } \frac{n_i(H_3O^+)}{1} = \frac{n_i(HO^-)}{1}$$

أي : علاقة التكافؤ $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{BE}$

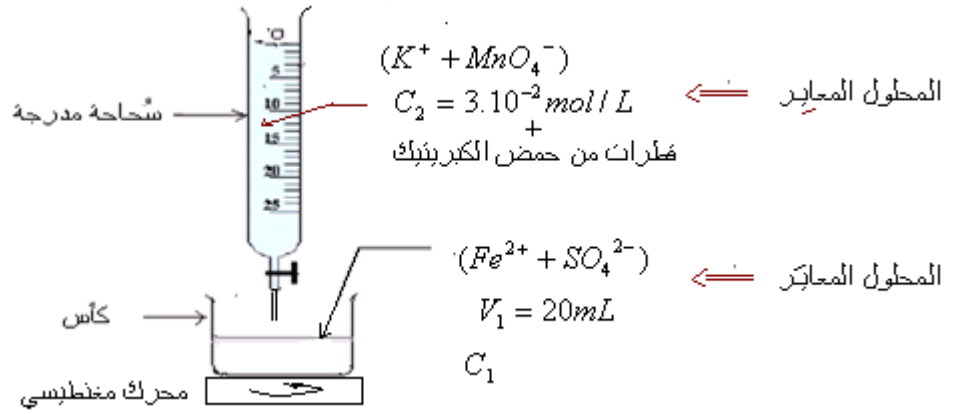
$$c_A = \frac{c_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{10^{-1} \times 5.10^{-3}}{25.10^{-3}} = 0,02 \text{ mol/L}$$

وبالتالي تركيز المحلول المعاير :

2) المعايرة الملوانية (أي المعايرة بتغيير اللون)



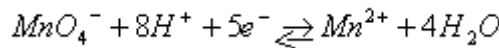
لمعايرة محلول مائي لكبريتات الحديد II بواسطة محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)$ ، نصب بواسطة ماصة حجما $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول كبريتات الحديد II تركيزه C_1 مجهول ثم نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة مدرجة محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم ذي تركيز $C_2 = 3.10^{-2} \text{ mol/L}$ والمحمض بإضافة قطرات من حمض الكبريتيك .
نستعمل محركا مغناطيسيا لتحريك الخليط باستمرار خلال المعايرة .



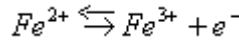
نستمر في إضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم حتى بداية بروز اللون البنفسجي في الكأس فنسجل حجم المحلول المضاف $V_{eq} = 13,3 \text{ mL}$.
معادلة التفاعل الحاصل خلال المعايرة :

بداية:

في بداية المعايرة بمجرد إضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)$ في الكأس يختفي لونه لأنه يتحول إلى أيونات المنغنيز Mn^{2+} العديمة اللون في المحاليل المائية وذلك وفق نصف المعادلة التالية :



وهذا التحول ناتج عن كون أيونات البرمنغنات تتفاعل مع أيونات الحديد II التي تتحول بدورها إلى Fe^{3+} وذلك وفق نصف المعادلة التالية :



عند التكافؤ تختفي كل الأيونات Fe^{2+} الموجودة في الكأس ويظهر فجأة اللون البنفسجي بمجرد إضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم .
إذن بعد التكافؤ تكون كل أيونات الحديد II التي كانت موجودة في البداية في الكأس قد استهلكت وبذلك الأيونات MnO_4^- المضافة بعد التكافؤ تبقى على طبيعتها الشيء الذي يفسر تلون الخليط التفاعلي باللون البنفسجي .

جدول تقدم:

جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل						الحالة	التقدم
$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$							
كميات المادة							
$n_i(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	بوفرة	0	0	بوفرة	0	البداية
$n_i(MnO_4^-) - x_{eq}$	$n_i(Fe^{2+}) - 5 \cdot x_{eq}$	بوفرة	x_{eq}	$5 \cdot x_{eq}$	بوفرة	x_{eq}	التكافؤ

عند التكافؤ تختفي كل من أيونات الحديد II وأيونات البرمنغنات MnO_4^- ، إذن كل منهما محد بالنسبة للتقدم $x = x_{\acute{e}q}$.
 $x_{\acute{e}q}$ تعني x Équivalent وهو الحجم المضاف عند التكافؤ. \grave{a} l'équivalence.

$$\frac{n_i(Fe^{2+})}{5} = n_i(MnO_4^-) \quad \text{ومنه:} \quad \begin{cases} x_{\acute{e}q} = \frac{n_i(Fe^{2+})}{5} \\ x_{\acute{e}q} = n_i(MnO_4^-) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} n_i(Fe^{2+}) - 5x_{\acute{e}q} = 0 \\ n_i(MnO_4^-) - x_{\acute{e}q} = 0 \end{cases}$$

إذن لدينا : $n_i(Fe^{2+}) - 5x_{\acute{e}q} = 0$
ولدينا : $n_i(MnO_4^-) - x_{\acute{e}q} = 0$

$$C_1.V_1 = 5.C_2.V_{\acute{e}q} \quad \text{ومنه:} \quad \frac{C_1.V_1}{5} = C_2.V_{\acute{e}q}$$

$$C_1 = \frac{5.C_2.V_{\acute{e}q}}{V_1} = \frac{5 \times 3.10^{-2} \times 13,3}{20} = 9,97.10^{-2} \approx 0,1 \text{ mol/L} \quad \text{وبالتالي:} \quad C_1.V_1 = 5.C_2.V_{\acute{e}q}$$

III - دقة القياس

تتعلق دقة قياس تركيز المحلول المعايير بدقة قياس كل معطى من المعطيات التجريبية المعتمدة لانجاز هذا القياس.
فبالنسبة لهذه الدراسة تتعلق دقة القياس بدقة قياس تركيز المحلول المعايير (الذي تم تحضيره قبل المعايرة) و دقة قياس الحجمين V_1 و $V_{\acute{e}q}$.

- دقة قياس التركيز C_2 للمحلول المعايير : تتعلق بالطريقة المتبعة لتحضيره والأدوات المستعملة لانجازه .
نعتبر أن هذه الدقة هي : $\pm 0,001 \text{ mol/L}$.

$$0,0029 \leq C_2 = 0,03 \leq 0,0031 \quad \text{إذن:}$$

- دقة قياس الحجم V_1 للمحلول المراد معايرته : تتعلق بدقة الماصة وتكون هذه الدقة مسجلة على الماصة وهي : $0,02 \text{ mL}$.

$$19,98 \leq V_1 = 20 \text{ mL} \leq 20,02 \quad \text{إذن:}$$

- دقة قياس الحجم $V_{\acute{e}q}$: تتعلق بدقة السحاحة المدرجة المستعملة وتكون هذه الدقة مسجلة عليها وهي : $0,05 \text{ mL}$.

$$13,25 \leq V_{\acute{e}q} = 13,3 \text{ mL} \leq 13,35 \quad \text{إذن:}$$

ومن خلال دقة هذه المعطيات الثلاثة يمكن تحديد مجال دقة قياس تركيز المحلول المعايير C_1 وذلك يتأطير قيمته على النحو التالي :

$$0,0096 \leq C_1 = \frac{5.C_2.V_{\acute{e}q}}{V_1} \leq 0,0103 \text{ mol/L} \quad \text{أي:} \quad \frac{5 \times 0,0029 \times 13,25}{19,98} \leq C_1 = \frac{5.C_2.V_{\acute{e}q}}{V_1} \leq \frac{5 \times 0,031 \times 13,35}{20,02}$$

المعايير المباشرة.

- التفاعل الكيميائي كإداة لتحديد كميات المادة.
- استعمال جدول يصف تطور مجموعة خلال المعايرة.
- التكافؤ أثناء المعايرة.

○ يقترح في هذا المستوى، المعايير التي تتدخل فيها الإلكترونات القوية (التي تتفكك كليا) لا غير.

<ul style="list-style-type: none"> 4.3 - المعايير المباشرة. التفاعل الكيميائي كإداة لتحديد كميات المادة؛ استعمال جدول يصف تطور مجموعة خلال المعايرة؛ التكافؤ أثناء المعايرة . 	<ul style="list-style-type: none"> استعمال قياس المواصلة لمعايرة مطح بواسطة محلول الصودا أو لمعايرة مسلك حوض المطبخ بواسطة محلول كلورور الهيدروجين؛ معايرة أيونات الحديد (II) بواسطة أيونات البرمنغنات في وسط حمض، أو ثنائي الهيدروجين؛ معايرة أيونات التيوكبريتات؛ مجال الثقة لقياس قصد تقدير دقة المعايرة. 	<ul style="list-style-type: none"> معرفة كتلة معادلة تفاعل أكسدة - اختزال؛ معرفة تعريف التكافؤ خلال معايرة واستنتاج كمية مادة التفاعل؛ تقدير دقة القياس (تعمل على عدد الأرقام المعبرة المستعملة).
---	--	--

Abdelkrim SBIRO
(Pour toutes observations contactez mon email)
sbiabdou@yahoo.fr

المملكة المغربية

الله ولي التوفيق

لا تنسوننا من صالح دعائكم

تذكر وصية الرسول صلى الله عليه وسلم (لا تغضب لا تغضب)