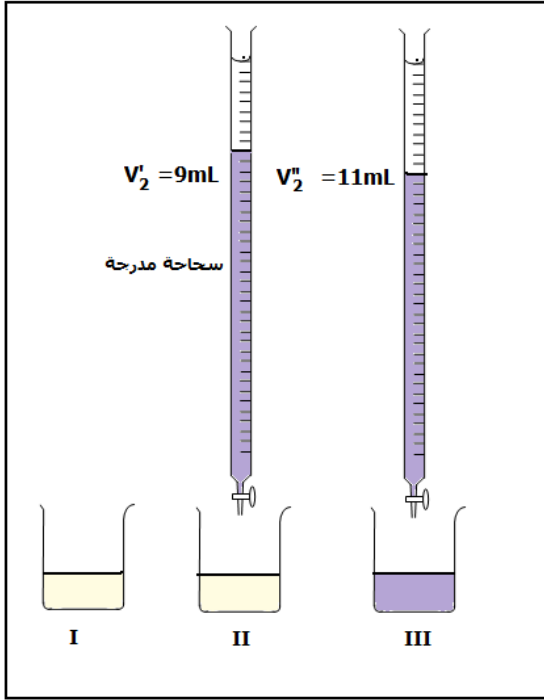


المعايرة المباشرة Dosage direct



I - كيف تتطور مجموعة كيميائية خلال إضافة أحد المتفاعلات ؟

1 - النشاط التجريبي : تقدم التفاعل

نأخذ ثلاث كؤوس I و II و III ، يحتوي كل كأس على حجم $V_1 = 25,0\text{mL}$

من محلول مائي محمض لكبريتات الحديد II $(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$

عديم اللون تركيزه $C_1 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

بواسطة سحاحة مدرجة ، تحتوي على محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم

$(\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}))$ تركيزه المولي $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ،

نضيف إلى الكأس II حجما $V'_2 = 9\text{mL}$ وإلى الكأس III $V''_2 = 11,0\text{mL}$.

بعد التحريك وبالمقارنة مع المحلول الذي يحتوي عليه الكأس I كشاهد ،

1 - ما هي الأنواع الكيميائية التي يحتوي عليها كل كأس والسحاحة في الحالة البدئية ؟

يتميز لون محلول برمنغنات البوتاسيوم بلونه البنفسجي والمحلول المائي لكبريتات الحديد II بعديم اللون .

في الحالة البدئية : يحتوي كل كأس على الأنواع الكيميائية التالية :

$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ أيونات الحديد II و $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ أيونات غير نشيطة

و $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ (المحلول محمض)

تحتوي السحاحة على الأنواع الكيميائية التالية :

أيونات البرمنغنات $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ و أيونات البوتاسيوم $\text{K}^+(\text{aq})$

2 - كيف نفسر اختلاف اللبونة التي تظهر في الخليط عند نهاية التفاعل ؟

في الكأس II : يبقى الخليط عديم اللون رغم إضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم أي أن كل الأيونات المضافة قد استهلكت كليا .

في الكأس III : يأخذ الخليط لونا بنفسجيا نتيجة احتوائه على أيونات البرمنغنات .

3 - أكتب المعادلة الكيميائية الحاصلة في كل كأس .

التفاعل الذي يحدث في الكأس I وفي الكأس II :

المزدوجتين المتدخلتين في هذا التفاعل هما : $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

المعادلة الكيميائية لهذا التفاعل هي : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$

4 - ما هي قيمة التقدم النهائي للتفاعل والمتفاعل المحد في الكأسين II و III ؟

الجدول الوصفي لهذا التفاعل :

حساب كمية المادة البدئية للمتفاعلات :

$$n(\text{Fe}^{2+})_0 = C_1 V_1 = 4 \times 10^{-2} \times 25 \times 10^{-3} = 1,00 \text{ mmol}$$

$$\text{في الكأس I : } n_1(\text{MnO}_4^-) = C_2 V'_2 = 0,18 \text{ mmol}$$

$$\text{في الكأس II : } n_2(\text{MnO}_4^-) = C_2 V''_2 = 0,22 \text{ mmol}$$

في المجموعة II :

المعادلة الكيميائية					
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$					
كميات المادة ب mmol					
الحالة	التقدم				
البدئية	0	0	0	1	0,18
خلال التفاعل	x	5x	x	1-5x	0,18-x
النهائية	x _f	5x _{max}	x _{max}	1-5x _{max}	0,18-x _{max}

المتفاعل المحد في هذه المجموعة الكيميائية :

من خلال الملاحظة فإن المتفاعل المحد هو $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ أي أن $0,18 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 0,18 \text{ mmol}$

الحصيلة النهائية :

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0 \text{ mmol}; n(\text{Mn}^{2+}) = 0,18 \text{ mmol}$$

$$n(\text{K}^+) = 0,18 \text{ mmol}; n(\text{Fe}^{2+}) = 0,10 \text{ mmol}; n(\text{Fe}^{3+}) = 0,90 \text{ mmol}$$

بالنسبة ل $n(\text{SO}_4^{2-})$ و $n(\text{H}^+)$ فهي وفيرة

في المجموعة III

المعادلة الكيميائية						كميات المادة ب mmol	
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} (\ell)$						التقدم	الحالة
0,22	وفير	1	0	0	وفير	0	البدئية
$0,22 - x$	وفير	$1 - 5x$	x	$5x$	وفير	x	خلال التفاعل
$0,22 - x_{\text{max}}$	وفير	$1 - 5x_{\text{max}}$	x_{max}	$5x_{\text{max}}$	وفير	x_f	النهائية

المنفاعل المحد في هذه المجموعة الكيميائية :

من خلال الملاحظة فإن المتفاعل المحد هو $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ أي أن $x_{\text{max}} = 0,22 \text{ mmol}$

الحصيلة النهائية :

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,020 \text{ mmol}; n(\text{Mn}^{2+}) = 0,200 \text{ mmol}$$

$$n(\text{K}^+) = 0,220 \text{ mmol}; n(\text{Fe}^{2+}) = 0 \text{ mmol}; n(\text{Fe}^{3+}) = 1,0 \text{ mmol}$$

بالنسبة ل $n(\text{SO}_4^{2-})$ و $n(\text{H}^+)$ فهي وفيرة

خلاصة : تتغير طبيعة المتفاعل المحد حسب قيمة الحجم V_2 لمحلول برمنغنات البوتاسيوم المضافة .

5 - ما هي قيمة الحجم المضاف من محلول برمنغنات البوتاسيوم عند تغير المتفاعل المحد ؟
من خلال الجدول الوصفي السابق يتغير المتفاعل المحد عند إضافة كمية من أيونات البرمنغنات اللازمة لكي تتفاعل كل أيونات الحديد II الموجودة في الكأس أي أن : $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} - 5x_{\text{max}} = 0$ و $n(\text{MnO}_4^-)_{\text{final}} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}} - x_{\text{max}} = 0$

$$\frac{C_1 V_1}{5} = C_2 V_{2E} \Rightarrow V_{2E} = \frac{C_1 V_1}{5 C_2} = 10,0 \text{ mL} \text{ ومنه فإن } \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}}}{5} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}} \text{ أي أن}$$

2 - مفهوم التكافؤ

يمكن أن نعمم هذه النتيجة على الشكل التالي :

عندما نضيف تدريجياً محلول برمنغنات البوتاسيوم على كمية ما من أيونات الحديد II يمكن أن ننظر في ثلاث حالات :

الحالة الأولى :

استهلاك كلي لأيونات البرمنغنات المضافة وبالتالي فهي المتفاعل المحد . المحلول عديم اللون

$$n(\text{MnO}_4^-)_{\text{final}} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{initial}} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_f = x_{\text{max}} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{initial}}$$

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{final}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} - 5x_f > 0 \Rightarrow n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} > 5n(\text{MnO}_4^-)_{\text{initial}}$$

الحالة الثانية

الاستهلاك الكلي للمتفاعلين ، هذه الحالة توافق التكافؤ E ويكون المحلول عديم اللون

$n(\text{Fe}^{2+})_f = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} - 5x_{\text{max}} = 0$ و $n(\text{MnO}_4^-)_f = n(\text{MnO}_4^-)_E - x_{\text{max}} = 0$ حيث $n(\text{MnO}_4^-)_E$ كمية مادة أيونات البرمنغنات

المضافة عند التكافؤ .

نرمز للتقدم النهائي عند التكافؤ ب x_E حيث أن

$$x_E = x_{\text{max}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}}}{5} = n(\text{MnO}_4^-)_E$$

الحالة الثالثة

استهلاك كلي لأيونات الحديد II وبالتالي فهي المتفاعل المحد

و يأخذ الخليط لونا بنفسجياً .

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{final}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} - 5x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}}}{5}$$

$$n(\text{MnO}_4^-)_{\text{final}} = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}} - x_f > 0 \Rightarrow n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé}} > \frac{n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}}}{5}$$

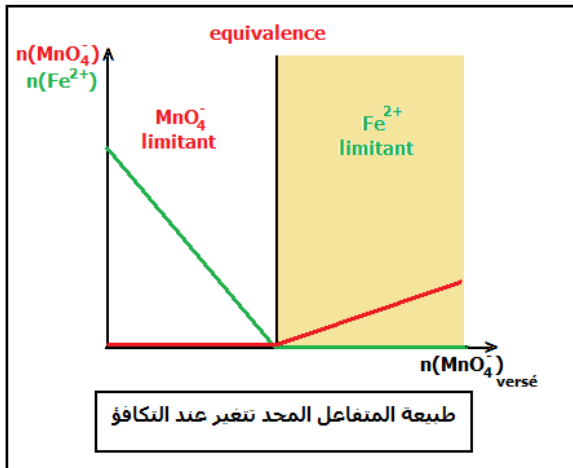
تعميم :

عند التكافؤ يكون الخليط ستوكيومترياً ويتغير المتفاعل المحد .

II - المعايرة المباشرة

1 - معايرة نوع كيميائي

1 - النشاط التجريبي 2 : المعايرة الملوانية



العدة التحريية : سحاحة مدرجة من فئة 25mL – دورق – ماصة معيارية من فئة 20mL – حامل سحاحة – محرك مغناطيسي – محلول مائي لكبريتات الحديد II تركيزه مجهول – محلول مائي لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه $C_2 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ – محلول مركز لحمض الكبريتيك .

المناولة

- * 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 إضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم عندما نلاحظ تغير لون الخليط المتفاعل ، ونسجل قيمة الحجم المضاف V_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 $V_{2E} = 13,3\text{mL}$.
- ونحدد التركيز المجهول بتطبيق العلاقة التالية :

$$C_1 = \frac{5C_2 V_{2E}}{V_1} = 0,100 \text{ mol/L}$$

ملحوظة : دقة المعايرة الملوانية

تتعلق دقة المعايرة الملوانية بدقة قياس المعطيات التجريبية كدقة التركيز والتي تتعلق بدورها بالطريقة المتبعة في التحضير والأدوات المستعملة
دقة الحجم تتعلق بدقة الماصة المعيارية المستعملة والحجم المضاف بدقة السحاحة المستعملة . إضافة إلى الأخطاء الناجمة عن سوء استعمال الأدوات والأجهزة .

2 – تعاريف

معايرة نوع كيميائي في محلول ما هي تحديد تركيزه المولي في هذا المحلول .
مثال : معايرة أيونات الأوكسيونيوم $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ في محلول كبريتات الحديد II – معايرة الكوليسترول في الدم .

2 – 1 المعايرة المباشرة

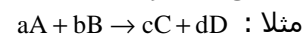
المعايرة المباشرة لنوع كيميائي A هي المعايرة باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر يأتي به محلول آخر ذي تركيز معروف .

نسمي المحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي A ، المحلول المعايير .
والمحلول الذي يحتوي على النوع الكيميائي ذي التركيز المعروف المحلول المعايير (بكسر الياء)

2 – 2 تفاعل المعايرة والتكافؤ

أ – تفاعل المعايرة

التفاعل الحاصل بين النوعين الكيميائيين A (المتفاعل المعايير (بفتح الياء)) و B (المتفاعل المعايير (بكسر الياء)) يسمى بتفاعل المعايرة .



ليكون التفاعل صالحا لإنجاز معايرة ما ، يجب أن تتوفر فيه الشروط التالية :

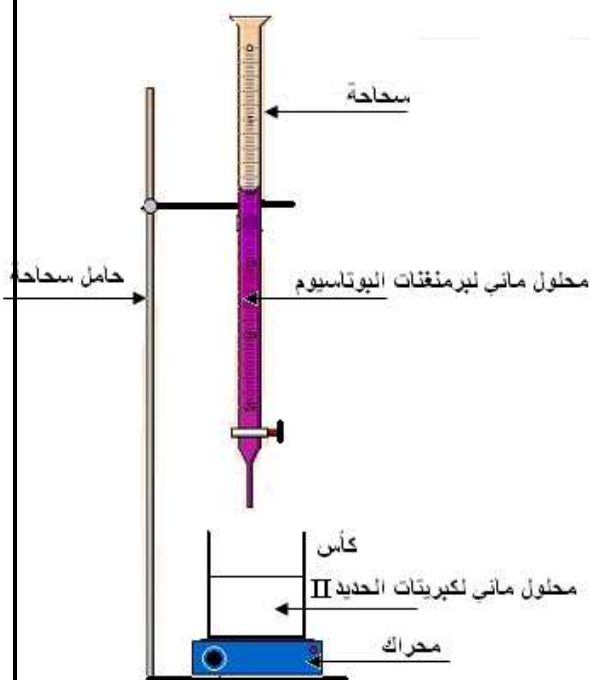
- * أن يكون سريعا
- * أن يكون تاما
- * أن يكون مميزا للنوع الكيميائي A حيث لا يتفاعل B إلا مع النوع الكيميائي A وإن وجدت أنواع كيميائية أخرى في المحلول المعايير .

ب – التكافؤ

عند التكافؤ يكون المتفاعل المعايير والمتفاعل المعايير قد أستهلكا كليا .

يمكن تعيين التكافؤ بأساليب وطرق مختلفة ، منها :

- * تغير لون الخليط المتفاعل ، طريقة تستعمل في تفاعلات الأوكسدة والإختزال .
- * تغير لون كاشف ملون تتم إضافته في بداية المعايرة إلى المحلول المعايير . 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 المواصلة أو المعايرة بقياس pH المحلول .

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b} \quad \text{ومنه فإن } n_0(B) - bx_E = 0 \quad \text{و } n_0(A) - ax_E = 0$$

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

النشاط التجريبي 1 تتبع شريط فيديو

العدة التجريبية : - خلية قياس المواصلة - سحاحة من فئة 25mL - كأس من

فئة 250mL - مخيار مدرج من فئة 100mL - محرك مغناطيسي - حامل سحاحة

- محلول مائي لمحلول الصودا تركيزه $C_B = 0,1 \text{ mol/L}$ - محلول مائي لحمض الكلوريدريك

تركيزه $C_A = 0,01 \text{ mol/L}$.

المناقشة

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

* بواسطة المخبار المدرج نقيس $V_A = 100 \text{ mL}$ من محلول المائي لحمض الكلوريدريك

ونضعها في الكأس .

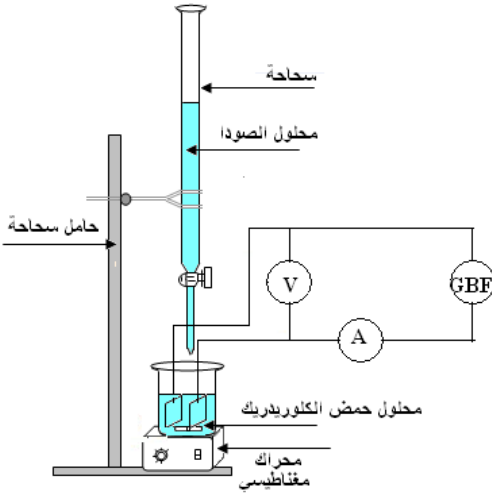
* نغمر خلية قياس المواصلة في المحلول المائي لحمض الكلوريدريك ونشغل المحرك .

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_B (ml)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0

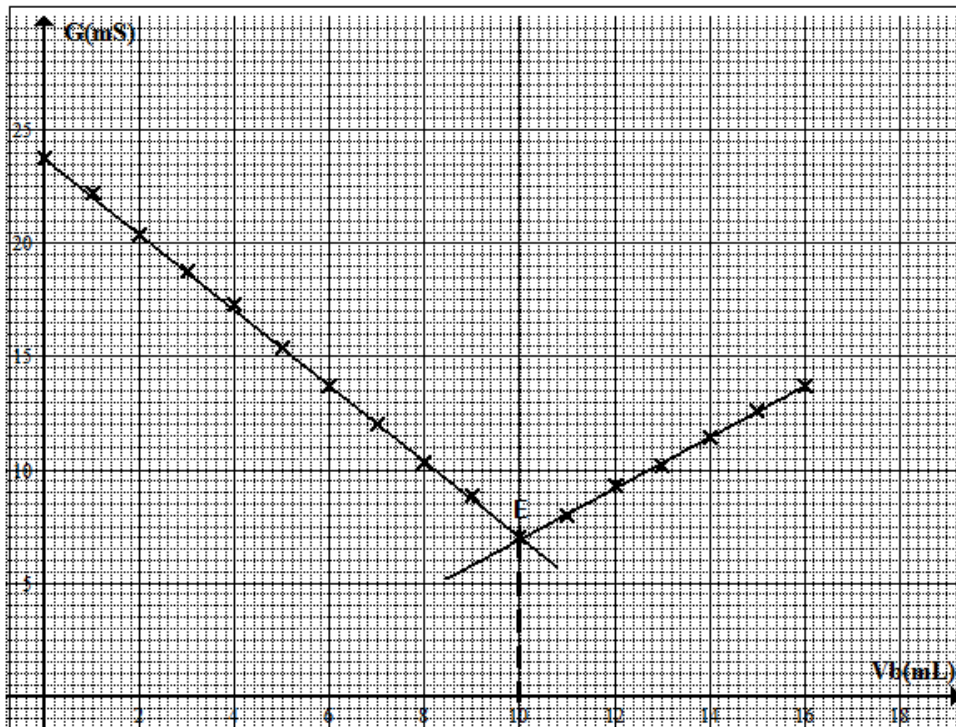
G(mS)	8,9	7,0	8,0	9,3	10,2	11,4	12,6	13,7
V_B (ml)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0

استثمار:

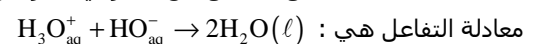
1 - خط المنحنى $G = f(V_B)$ باستعمال السلم

1cm \leftrightarrow 5mS

1cm \leftrightarrow 2mL



2 - أكتب معادلة التفاعل الحاصل بين محلولي الصودا وحمض الكلوريدريك . ما نوع هذا التفاعل الكيميائي ؟



3 - أحسب كمية مادة أيونات الأوكسيونيوم $H_3O^+(aq)$ الموجودة بدنيا في الكأس .

كمية المادة الموجودة بدنيا في الكأس هي : $n_1(H_3O^+_{aq}) = C_A V_A = 1mmol$

4 - أعط تعبير كمية المادة لأيونات الهيدروكسيد HO^- الموجودة في الحجم المضاف V_B بدلالة V_B والتركيز C_B .

$$n_1(HO^-_{aq}) = C_B V_B$$

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_{BE} . نسمي الحالة التي يكون عليها الخليط المتفاعل في هذه النقطة : حالة التكافؤ .

$$V_{BE} = 10mL$$

6- أنشئ الجدول الوصفي لتطور التفاعل ، محددا في كل حالة المتفاعل المحد والتقدم الأقصى.

معادلة التفاعل		$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$		
الحالة	التقدم	كميات المادة mmol		
البدئية	0	$C_A V_A = 1mmol$	$n_0(HO^-) = C_B V_B$	وفير
$V_B < V_{BE}$ الحالة النهائية	x_{max}	$C_A V_A - x_{max} > 0$	$C_B V_B - x_{max} = 0$	وفير
$V_B = V_{BE}$ الحالة النهائية	x_E	$C_A V_A - x_E = 0$	$C_B V_{BE} - x_E = 0$	وفير
$V_B > V_{BE}$ الحالة النهائية	x_{max}	$C_A V_A - x_{max} = 0$	$C_B V_B - x_{max} > 0$	وفير

عند التكافؤ :

لدينا $C_A V_A - x_E = 0$ و $C_B V_{BE} - x_E = 0$ أي أن $x_E = C_A V_A = C_B V_{BE}$ ومنه فإن $V_{BE} = \frac{C_A V_A}{C_B} = 10,0mL$

قبل التكافؤ :

في هذه الحالة يكون المتفاعل المحد هو $HO^-(aq)$

في هذه الحالة يحتوي الخليط على الأيونات $H_3O^+(aq)$ و $Na^+(aq)$.

مواصلة المحلول في هذه الحالة هي : $G = K(\lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-])$

خلال إضافة $HO^-(aq)$ ، تتفاعل مع أيونات $H_3O^+(aq)$ وبالتالي فإن $H_3O^+(aq)$ تنقص والتي تعوض بأيونات $Na^+(aq)$ وبما أن $\lambda_{Na^+} < \lambda_{H_3O^+}$ مما يجعل مواصلة المحلول تنقص وهذا ما يلاحظ قبل التكافؤ .

بعد التكافؤ :

تستهلك أيونات الأوكسونيوم $H_3O^+(aq)$ كليا ، تكون المتفاعل المحد

في هذه الحالة تزداد كمية أيونات الهيدروكسيد $HO^-(aq)$ وأيونات الصوديوم $Na^+(aq)$ وحسب علاقة مواصلة المحلول في هذه

الحالة $G' = K(\lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-])$ ، فإن هذه الأخيرة تزداد وهذا ما يلاحظ بعد التكافؤ .

خلاصة :

خلال المعايرة بقياس المواصلة ، المنحنى المحصل عليه خلال تطور مواصلة المحلول بدلالة المتفاعل المضاف تتكون من جزئين مستقيمين .

يوافق التكافؤ نقطة تقاطع المستقيمين والذي يحدد مبيانيا الحجم المضاف عند التكافؤ .