

الأولى بكالوريا	المعايير المباشرة	كيمياء درس 08
-----------------	-------------------	---------------

الكفايات المستهدفة:

- استعمال معادلة تفاعل كيميائي كوسيلة لتحديد كميات المادة والتراكيز.
- استعمال الجدول الوصفي لمجموعة كيميائية أثناء المعايرة.
- تعريف التكافؤ.
- معايرة محلول ذي تركيز مجهول.

1- مفهوم المعايرة :

معايرة نوع كيميائي هي تحديد تركيزه المولي في المحلول. لهذا نتجز تفاعلا بين محلول لهذا النوع (المحلول المعاير/فتح الياء) مع محلول لنوع آخر (المحلول المعاير بكسر الياء) بحجم وتركيز معلومين.

يجب أن يكون تفاعل المعايرة :

- سريعا.

- تاما.

- الوحيد الذي يتم بين المتفاعلين .

2- المعايرة أكسدة - اختزال :

1-2 مبدأ المعايرة:

نريد تحديد تركيز أيونات $Fe^{2+}_{(aq)}$ في محلول من كبريتات الحديد II $FeSO_4$. لذلك، نجعل أيونات $Fe^{2+}_{(aq)}$ تتفاعل في وسط حمضي مع أيونات البرمنغنات $MnO_4^{-}(aq)$.

نضع في دورق المحلول المحمض لأيونات $Fe^{2+}_{(aq)}$ ، وهو المحلول المعاير (بفتح الياء) .

نضع في سحاحة محلول برمنغنات البوتاسيوم (المعاير بكسر الياء) .

معادلة تفاعل المعايرة :

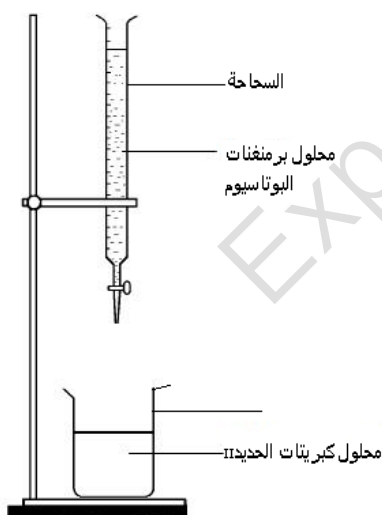


2-2 الدراسة الكمية :

لإبراز مبدأ المعايرة ، سوف نستعمل بصفة استثنائية محلولين بتركيزين معلومين.

نأخذ بواسطة ماصة الحجم $V_1=20\text{mL}$ من محلول $FeSO_4$ تركيزه $C_1=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ ، ونصبها في الدورق. نضيف كذلك الحجم 5mL من محلول مركز لحمض الكبريتيك بواسطة مخبر مدرج.

نملا السحاحة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ذي التركيز $C_2=4.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$.



نضع الجدول الوصفي التالي حيث نبين كميات المادة لكل إضافة للحجم V_2 من محلول البرمنغنات :

مثال : عند إضافة الحجم $V_2=1\text{mL}$ من محلول البرمنغنات ، نحسب كمية مادة Fe^{2+} المتبقية كالتالي:

$$n_f(Fe^{2+}) = C_1 V_1 - 5 C_2 V_2 = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} - 5 \times 4 \times 10^{-2} \times 10^{-3} = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

MnO_4^-	$+ 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)}$	$\longrightarrow$	$Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O$	تقدم التفاعل	الحالة	جدول التقدم
$C_2 \cdot V_2$	$C_1 \cdot V_1$	بوفرة	0	مذيب	البديّة	$V_2 = \dots\dots\dots$
$C_2 \cdot V_2 - x$	$C_1 \cdot V_1 - 5x$	بوفرة	x	مذيب	وسطيّة	
$n_f(MnO_4^-)$	$n_f(Fe^{2+})$	بوفرة		مذيب	نهائيّة	$X_{max} = \dots\dots\dots$

جدول تتبع تطور المجموعة الكيميائية في الدورق :

V_2 (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$n_f(MnO_4^-)$ (mol)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
$n_f(Fe^{2+})$ (mol)	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
المتفاعل المحد	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	MnO_4^-	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}
X_{max} (mol)	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$
اللون	بدون لون										بنفسجي							

3-2 (التكافؤ :

نسمى التكافؤ ، حالة المجموعة الكيميائية ، حيث المتفاعل المعايير (بفتح الياء) يصبح هو المتفاعل المحد. قبل التكافؤ ، يكون المتفاعل المعايير (بكسر الياء) هو المتفاعل المحد . عند التكافؤ ، يكون الخليط التفاعلي تناسيبا ، نسمى x_{eq} تقدم التفاعل عند التكافؤ.

نرمز للحجم المضاف عند التكافؤ ب V_{eq}

نتعرف على التكافؤ بتغير لون الخليط التفاعلي : نقول إن المعايرة هي معايرة أكسدة واختزال ملوانية. إذا علمنا الحجم المضاف من المحلول المعايير (بكسر الياء) وتركيزه ، يمكن بواسطة الجدول الوصفي ، تحديد كمية المادة البدئية للمتفاعل المعايير (بفتح الراء) وتركيزه. عند التكافؤ :

$$n_i(MnO_{4(aq)}^-) - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = n_i(MnO_{4(aq)}^-)$$

$$n_i(Fe_{aq}^{2+}) - 5x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = \frac{n_i(Fe_{aq}^{2+})}{5}$$

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

يمكن إذا تحديد تركيز المحلول المعايير (بفتح الياء) أي $[Fe_{aq}^{2+}]$.

3- المعايرة حمض-قاعدة :

1-3 (معادلة تفاعل المعايرة :

نعاير محلولاً لحمض الكلوريدريك بمحلول الصودا. محلول الصودا هو المعايير (بكسر الياء) ، ونضعه في السحاحة. محلول حمض الكلوريدريك هو المعايير (بفتح الياء) و نضعه في الكأس. معادلة التفاعل : $H_3O^+ + OH_{(aq)}^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ الأيونات $Na_{(aq)}^+$ و $Cl_{(aq)}^-$ لا تشارك في هذا التفاعل.

2-3 (الدراسة النظرية لتتبع موصلية المحلول في هذه المعايرة :

ندرس تغيرات قيمة موصلية المحلول خلال معايرة حمض-قاعدة.

تركيز محلول حمض الكلوريدريك $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{molL}^{-1}$ (في الكأس) وحجمه $V_A = 100 \text{mL}$.

تركيز محلول حمض الصودا $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{molL}^{-1}$ (في السحاحة) .

لكل حجم مضاف V_B من محلول الصودا ، نضع جدولاً لتطور التفاعل ، ونحسب القيمة النهائية لموصلية الخليط ، ونجمع النتائج في جدول.

جدول تقدم التفاعل :

للحجم $V_B = \dots\dots\dots$

H_3O^+	+	$OH_{(aq)}^-$	$\rightarrow$	$2H_2O_{(l)}$		
$C_A \cdot V_A$		$C_B \cdot V_B$		مذيب	$x=0 \text{mol}$	الحالة البدئية
$C_A \cdot V_A - x$		$C_B \cdot V_B - x$		مذيب	x	حالة وسطية
$n_f(H_3O^+)$		$n_f(OH_{(aq)}^-)$		مذيب	$x_{\text{max}} = \dots\dots\dots$	الحالة النهائية

بتم حساب التركيز النهائي للأيونات المتواجدة في المحلول بوحدة molL^{-1} ثم حساب موصلية المحلول النهائي :

$$[H_3O^+] = \frac{n_f(H_3O^+)}{V_A + V_B} \quad [OH_{(aq)}^-] = \frac{n_f(OH_{(aq)}^-)}{V_A + V_B} \quad [Cl_{(aq)}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad [Cl_{(aq)}^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$\Rightarrow \sigma = \dots\dots\dots$$

جدول تتبع تطور المجموعة الكيميائية:

V_B (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$n_f(H_3O^+)$ (mol)	$9,00.10^{-4}$	$8,00.10^{-4}$	$7,00.10^{-4}$	$6,00.10^{-4}$	$5,00.10^{-4}$	$4,00.10^{-4}$	$3,00.10^{-4}$	$2,00.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$n_f(OH_{(aq)}^-)$ (mol)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1,00.10^{-4}$	$2,00.10^{-4}$	$3,00.10^{-4}$	$4,00.10^{-4}$	$5,00.10^{-4}$	$6,00.10^{-4}$	$7,00.10^{-4}$	$8,00.10^{-4}$
المتفاعل المحد	$OH_{(aq)}^-$									H_3O^+								
x_{max} (mol)	$1,00.10^{-4}$	$2,00.10^{-4}$	$3,00.10^{-4}$	$4,00.10^{-4}$	$5,00.10^{-4}$	$6,00.10^{-4}$	$7,00.10^{-4}$	$8,00.10^{-4}$	$9,00.10^{-4}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$
σ (S.m ⁻¹)	$3,92.10^{-1}$	$3,59.10^{-1}$	$3,26.10^{-1}$	$2,94.10^{-1}$	$2,63.10^{-1}$	$2,32.10^{-1}$	$2,02.10^{-1}$	$1,73.10^{-1}$	$1,43.10^{-1}$	$1,15.10^{-1}$	$1,36.10^{-1}$	$1,57.10^{-1}$	$1,78.10^{-1}$	$1,98.10^{-1}$	$2,18.10^{-1}$	$2,38.10^{-1}$	$2,57.10^{-1}$	$2,76.10^{-1}$

جدول النتائج النهائي :

$V_B (mL)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$[H_3O^+_{(aq)}] \times 10^3$	8,91	7,84	6,80	5,77	4,76	3,77	2,80	1,85	0,92	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[HO^-_{(aq)}] \times 10^3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,90	1,79	2,65	3,51	4,35	5,17	5,98	6,0
$[Na^+_{(aq)}] \times 10^3$	0,99	1,96	2,91	3,85	4,76	5,66	6,54	7,41	8,26	9,09	9,91	10,7	11,5	12,3	13,0	13,8	14,5	15,3
$[Cl^-_{(aq)}] \times 10^3$	9,90	9,80	9,71	9,62	9,52	9,43	9,35	9,26	9,17	9,09	9,01	8,93	8,85	8,77	8,70	8,62	8,55	8,47

$$\lambda_{Na^+} = 50,1.10^{-4} Sm^2 mol^{-1}$$

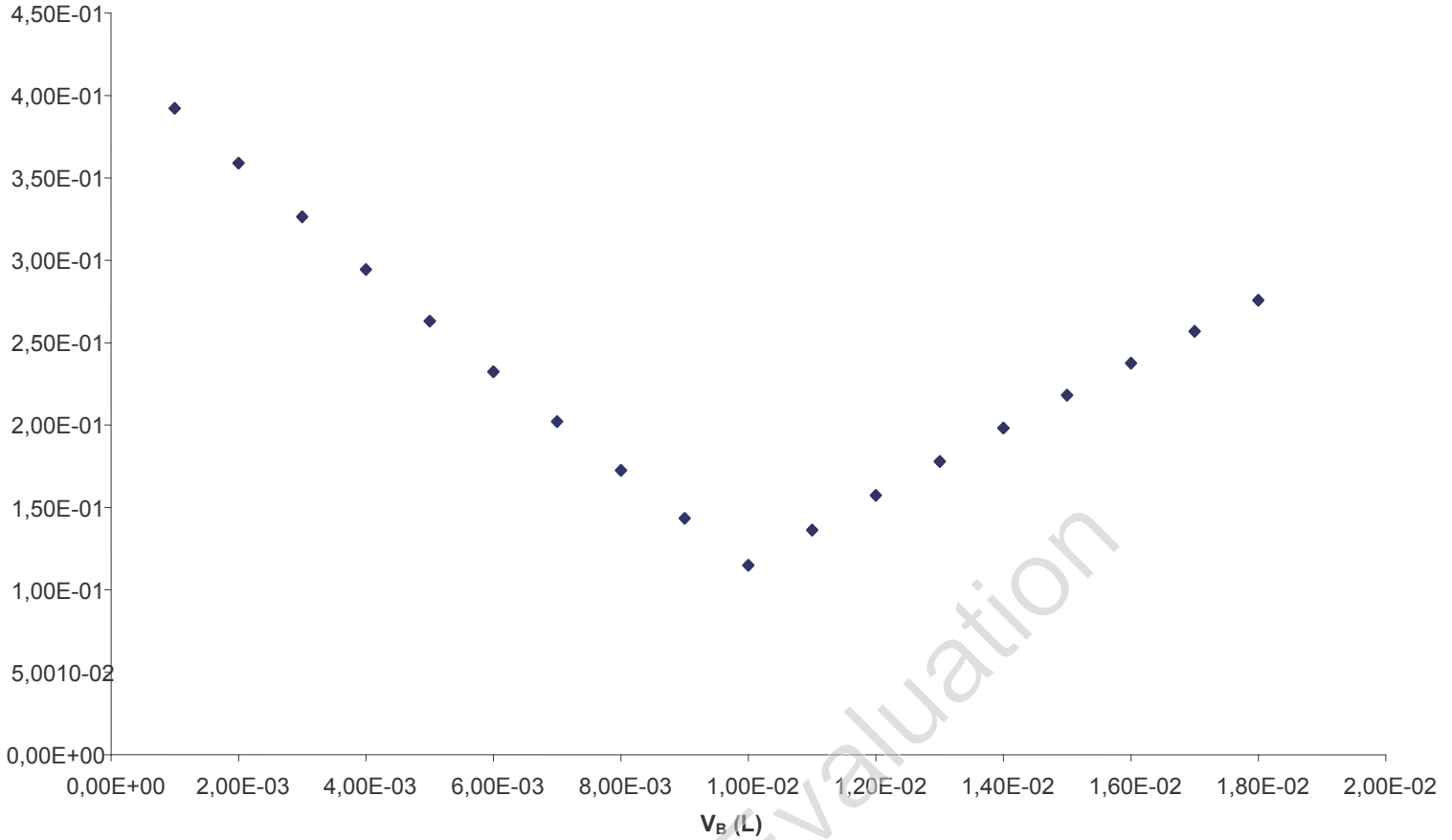
$$\lambda_{H_3O^+} = 349,8.10^{-4} Sm^2 mol^{-1}$$

الموصلية المولية الأيونية للأيونات المتواجدة

$$\lambda_{Cl^-} = 76,3.10^{-4} Sm^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_{OH^-} = 198,6.10^{-4} Sm^2 mol^{-1}$$

الموصلية بوحدة (S/m)



(3-3) دراسة مبيان المعايرة

المبيان المحصل عليه يتكون من نصف-مستقيمين بميلين مختلفين.

إلمبيان المحصل عليه يتكون من نصف-مستقيمين بميلين مختلفين. ، تتناقص قيمة موصلية المحلول (أو المواصلة) ، وهذا يفسر باختفاء أيونات H_3O^+ حيث تتفاعل مع أيونات $OH^-_{(aq)}$ حسب المعادلة : $H_3O^+ + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O$. المحلول يحتوي على الأيونات H_3O^+ ، $Cl^-_{(aq)}$ و $Na^+_{(aq)}$. أيونات $Na^+_{(aq)}$ التي تأتي مع محلول الصودا تعوض أيونات H_3O^+ المختفية . لكن الموصلية المولية الأيونات $Na^+_{(aq)}$ ضعيفة أمام موصلية H_3O^+ ، ما يسبب تناقصا في موصلية المحلول. ، تتزايد قيمة موصلية المحلول . أيونات H_3O^+ اختفت كليا ، أيونات $OH^-_{(aq)}$ القادمة مع محلول الصودا لا تتفاعل . أيونات $OH^-_{(aq)}$ و $Na^+_{(aq)}$ تعمل على زيادة موصلية المحلول.

(4-3) التكافؤ :

نقطة تلاقي نصف-المستقيمين تمثل نقطة التكافؤ. في هذه الحالة $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$.

عند التكافؤ : $n_i(H_3O^+) - x_{\text{éq}} = 0$

$n(OH^-_{\text{aq}}) - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow n_i(H_3O^+) = n(OH^-_{\text{aq}}) = x_{\text{éq}}$

ثم نستنتج علاقة التكافؤ حمض- قاعدة في هذه الحالة : $C_A V_A = C_B V_B$.

(5-3) المعايرة حمض- قاعدية الملوانية :

نستعمل قطرات من كاشف ملون ، في هذه الحالة نستعمل أزرق البروموتيمول BBT . عند التكافؤ، يتغير لون الكاشف .

كاشف BBT يكون لونه أصفر في المحلول الحمضي (قبل التكافؤ) بينما يصبح أزرقا في المحلول القاعدي (بعد التكافؤ).

(6-3) تعميم :

نتعرف على التكافؤ بتغير لون المحلول أو بالموصلية الدنوية للمحلول . عند التكافؤ ، يكون الخليط التفاعلي ستوكيومتريا . يحدد التركيز المجهول بواسطة جدول تتبع تطور التفاعل.