Le dosage direct المعايرة المباشرة

I. مبدأ المعايرة المباشرة

1. تعاريف

معايرة نوع كيميائي A مجهول التركيز (المحلول المعايَر) تكون باعتماد تفاعل كيميائي يحدث بينه وبين نوع كيميائي آخر B يأتي به محلول آخر ذو تركيز معروف (المحلول المعايِر).

التفاعل الحاصل بين A وB 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 المعايِر B إلا مع النوع المعايَر A.

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

2. تحديد التركيز المجهول

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

لننشئ الجدول الوصفي:

❖ قبل التكافؤ

حالة التفاعل	تقدم التفاعل	aA	+ bB	→ cC	+ dD
الحالة البدئية	x=0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
أثناء التفاعل	x	$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	c.x	d.x
الحالة النهائية	$x=x_{max}$	$n_i(A)-a.x_{max}$	0	$c.x_{max}$	$d.x_{max}$

❖ عند التكافؤ

حالة التفاعل	تقدم التفاعل	aA	+ bB	→ cC	+ dD
الحالة البدئية	x=0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
أثناء التفاعل	x	$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	c.x	d.x
الحالة النهائية	$x=x_{max}$	0	0	$c.x_{max}$	$d.x_{max}$

❖ بعد التكافؤ

حالة التفاعل	تقدم التفاعل	aA	+ bB	→ cC	+ dD
الحالة البدئية	x=0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
أثناء التفاعل	x	$n_i(A)-a.x$	$n_i(B)-b.x$	c.x	d.x
الحالة النهائية	$x=x_{max}$	0	$n_i(B)-b.x_{max}$	$c.x_{max}$	$d.x_{max}$

❖ استثمار الجدول الوصفي: عند التكافؤ

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

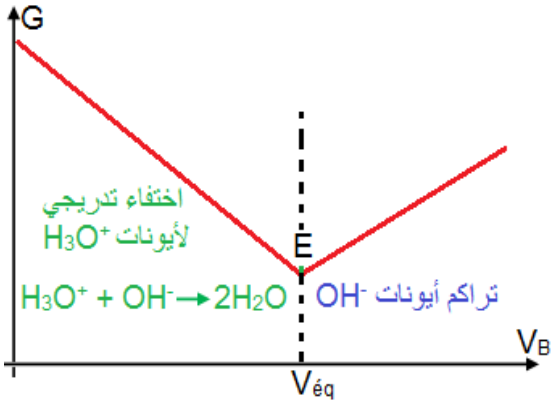
أي: $n_i(A)-a.x_{max}= n_i(B)-b.x_{max}=0$

نعلم أن: $n_i(A)=C_A.V_A$ و $n_i(B)=C_B.V_{Béq}$

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

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

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



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:

انطلاقا من المنحنى نحصل على نقطة التكافؤ E, وبالتالي الحجم المضاف عند التكافؤ هو: $V_{éq}$.

❖ لنحسب التركيز C_A

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

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

$\Longleftarrow$ $C_A.V_A=x_{max}$ و $C_B.V_{Béq}=x_{max}$

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

2. المعايرة الملوانية

نعاير محلول كبريتات الحديدII, تركيزه مجهول C_1, بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي تركيز معروف C_2.

في البداية يختفي اللون البنفسجي بعد اختلاطه مع كبريتات الحديدII, حيث يتحول إلى أيونات المنغنيز Mn^{2+} عديمة اللون, وفق المعادلة التالية:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

عند استهلاك كل أيونات Fe^{2+} لا تتفاعل أيونات MnO_4^- مما يفسر تلون الخليط.

❖ لنحسب التركيز المجهول C_1

حالة التفاعل	تقدم التفاعل	MnO_4^- + $5Fe^{2+}$ + $8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$					
الحالة البدئية	x=0	وفير	0	0	وفير	$n_i(Fe^{2+})$	$n_i(MnO_4^-)$
أثناء التفاعل	x	وفير	x	5.x	وفير	$n_i(Fe^{2+})$-5.x	$n_i(MnO_4^-)$- x
الحالة النهائية	$x=x_{max}$	وفير	x_{max}	$5.x_{max}$	وفير	$n_i(Fe^{2+})$-$5.x_{max}$	$n_i(MnO_4^-)$- x_{max}

عند التكافؤ: $n_i(MnO_4^-)- x_{max}=0$ و $n_i(Fe^{2+})-5.x_{max}=0$

$\Longleftarrow$ $C_1V_1=5.x_{max}$ و $C_2V_{2éq}=x_{max}$

وبالتالي: $C_1 = \frac{5C_2V_{2éq}}{V_1}$

III. دقة المعايرة

تتعلق دقة المعايرة بدقة قياس كل معطى, مثلا C_2, V_1, $V_{2éq}$.

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

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

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

❖ لنحسب مجال دقة التركيز C_1

لدينا: $C_1 = \frac{5C_2V_{2éq}}{V_1}$ $\Longleftarrow$ $C_{1m}=0.10mol.L^{-1}$

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

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