

حرف من نظري

12

المادة و تعولاتها

تعيين كمية المادة بالمعايرة

Tel : 0771 998109

fares_fergani@yahoo.fr

1- تفاعلات حمض-أساس :

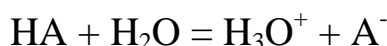
أ- مفهوم الحمض و الأساس :

* الحمض :

- حسب برنشتد الحمض HA هو كل فرد كيميائي جزئيا كان أم شارديا قادر على التخلي عن بروتون هيدروجين H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة :



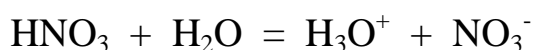
و بالتالي يمكن القول أن الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد H_3O^+ أثناء انحلاله في الماء .

- إذا كان الحمض HA تام الانحلال في الماء يقال عنه حمض قوي .

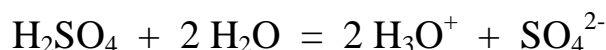
- أما إذا كان انحلاله في الماء جزئيا يقال عنه حمض ضعيف .

أمثلة :

• حمض الآزوت HNO_3 هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



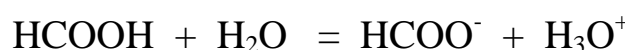
• حمض الكبريت H_2SO_4 هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



• حمض اليود HI ، حمض البروم HBr ، هما أيضا حمضين قويين .

• كل الأحماض التي من الشكل CH_3COOH هي أحماض ضعيفة ، مثل حمض النمل (حمض الميثانويك)

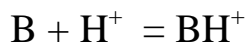
HCOOH الذي ينحل في الماء وفق المعادلة الكيميائية التالية :



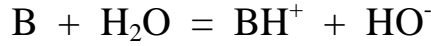
* الأساس :

- حسب برنشتد الأساس B هو كل فرد كيميائي جزئيا كان أم شارديا قادر على تثبيت بروتون هيدروجين H^+

أو أكثر خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الأساس B في الماء وفق المعادلة :



- و بالتالي يمكن القول أن الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد HO^- أثناء انحلاله في الماء .
 - إذا كان الأساس B تام الانحلال في الماء يقال عنه أساس قوي .
 - إذا كان انحلاله في الماء جزئياً يقال عنه أساس ضعيف .
 أمثلة :

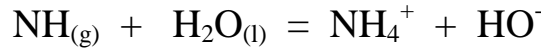
- هيدروكسيد الصوديوم NaOH هو أساس قوي ، ينحل وفق المعادلة :



- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH هو أساس قوي ينحل في الماء وفق المعادلة :

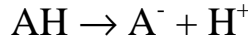


- غاز النشادر و جميع الأمينات هي أسس ضعيفة ، فمثلا بنحل النشادر NH_3 في الماء وفق المعادلة :



ب- مفهوم الثنائية (أساس/حمض) :

- في كل تفاعل يتخلى فيه حمض AH ، على بروتون H^+ ، نحصل على أساس A^- وفق المعادلة :



- في كل تفاعل يثبت فيه أساس A^- ، بروتون H^+ ، نحصل على حمض AH وفق المعادلة :



- تسمى الثنائية (AH/A^-) بالثنائية حمض - أساس .

- يمكن للماء H_2O أن يسلك سلوك حمض وذلك بتخليه عن بروتون حتى يتحول إلى شاردة الهيدروكسيد HO^- ، وفق المعادلة :



- كما يمكنه أيضا أن يسلك سلوك أساس و ذلك بتثبيته لبروتون حتى يتحول إلى شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ وفق المعادلة :

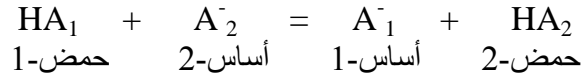


أمثلة لبعض الثنائيات :

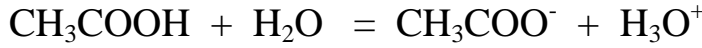
الحمض	الأساس	الثنائية (أساس/حمض)
H_2O	OH^-	(H_2O/HO^-)
HBr	Br^-	(HBr/Br^-)
NH_4^+	NH_3	(NH_4^+/NH_3)
CH_3COOH	CH_3COO^-	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
H_3O^+	H_2O	(H_3O^+/H_2O)

ب- مفهوم التفاعل حمض أساس :

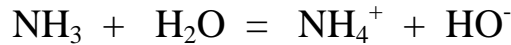
- حسب العالمين بروشند و لوري ، التفاعل حمض-أساس هو كل تفاعل يحدث فيه تبادل بروتوني حيث يتخلى الحمض-1 (HA_1) عن بروتون هيدروجين أو أكثر ، ليلتقطه الأساس-2 (A_2^-) ، و ينتج إثر ذلك الأساس-1 (A_1^-) المرافق للحمض-1 (HA_1) و الحمض-2 (HA_2) المرافق للأساس-2 (A_2^-) كما موضح في المعادلة التالية :



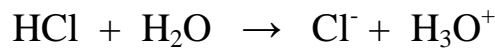
أمثلة :

• ينحل حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء وفق المعادلة :

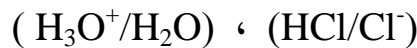
في هذا التفاعل يتخلى حمض الإيثانويك CH_3COOH (الحمض-1) على بروتون ليلتقطه جزيء الماء H_2O (أساس-2) ، فتننتج شاردة الإيثانوات CH_3COO^- (الأساس-1 المرافق للحمض-1) ، و شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ (الحمض-2 المرافق للأساس-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :

• ينحل النشادر NH_3 في الماء وفق المعادلة :

- في هذا التفاعل يلتقط النشادر NH_3 (أساس-1) البروتون الذي تخلى عنه جزيء الماء H_2O (حمض-2) ، فتننتج شاردة الأمونيوم NH_4^+ (الحمض-1 المرافق للأساس-1) و شاردة الهيدروكسيد HO^- (الأساس-2 المرافق للحمض-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :

• ينحل حمض كلور الهيدروجين HCl في الماء وفق المعادلة :

- في هذا التفاعل يتخلى حمض كلور الهيدروجين HCl (الحمض-1) على بروتون ليلتقطه جزيء الماء H_2O (أساس-2) ، فتننتج شاردة الكلور Cl^- (الأساس-1 المرافق للحمض-1) ، و شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ (الحمض-2 المرافق للأساس-2) ، إذن الثنائيتين حمض-أساس ، الداخلتين في التفاعل هما :

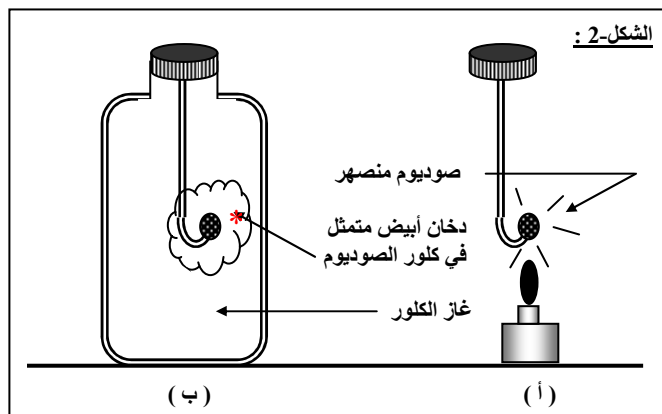


1- تفاعلات الأكسدة الإرجاعية :

أ- مفهوم تفاعل الأكسدة و الإرجاع و الأكسدة الإرجاعية :

مثال : تفاعل الصوديوم مع غاز الكلور :

ندخل بوتقة تحتوي على الصوديوم المسخن حتى الإنصهار في حوجة مملوءة بغاز الكلور كما مبين في (الشكل-2) التالي :

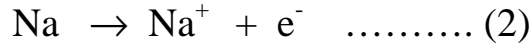


- بعد مدة زمنية نلاحظ اختفاء اللون الأصفر المخضر المميز لغاز الكلور وظهور دقائق بلورية بيضاء و التي هي عبارة عن حبيبات كلور الصوديوم NaCl ، هذا يعني أنه حدث تفاعل كيميائي بين الصوديوم و غاز الكلور فنتج كلور الصوديوم وفق المعادلة :



التفسير :

- نعلم أن كلور الصوديوم هو مركب شاردي يحتوي على الشاردين Na^+ ، Cl^- ، هذا يعني أنه خلال هذا التفاعل حدث تكون للشاردين Na^+ ، Cl^- بحيث تخلت كل ذرة صوديوم Na عن إلكترونها السطحي و فق المعادلة التالية :



- في حين تلتقط كل ذرة كلور Cl ناشئة عن تفكك جزيء غاز الكلور Cl_2 وفق المعادلة :



- التفاعل (2) يسمى تفاعل الأكسدة الإرجاعية ، كما يسمى الصوديوم في هذا التفاعل بـ المرجع .
- التفاعل (3) يسمى تفاعل الإرجاع و يسمى غاز الكلور في هذا التفاعل بـ المؤكسد .
- التفاعل (1) يسمى تفاعل الأكسدة الإرجاعية .

تعريف :

- الأكسدة الإرجاعية هو تفاعل كيميائي يحدث فيه انتقال إلكترون أو أكثر من فرد كيميائي (جزيء ، ذرة ، شاردة) إلى فرد كيميائي آخر .
- الأكسدة هو تفاعل كيميائي يحدث فيه فقدان إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- الإرجاع هو تفاعل كيميائي يحدث فيه اكتساب إلكترون أو أكثر من طرف فرد كيميائي .
- المرجع هو الفرد الكيميائي الذي يفقد الإلكترونات في تفاعل الأكسدة
- المؤكسد : هو الفرد الكيميائي الذي يكتسب الإلكترونات في تفاعل الإرجاع .

ب- مفهوم الثنائية مؤكسد – مؤجع (مر/مؤ) :

تجربة (1)

- نغمس صفيحة نحاس Cu في محلول نترات الفضة ذي اللون الأزرق ، والذي صيغته الشاردية $(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-)$.
- نلاحظ بعد مدة زمنية ترسب الفضة على الصفيحة و تلون المحلول باللون الأزرق دلالة على تشكل شوارد النحاس Cu^{2+} وفق المعادلة الكيميائية التالية :

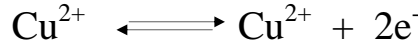


تجربة (2) :

- نغمس صفيحة زنك Zn في محلول كبريتات النحاس ذي اللون الأزرق ، و الذي صيغته الشاردية $(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ - نلاحظ بعد مدة زمنية ترسب طبقة حمراء من النحاس على الصفيحة المعدنية مع الاختفاء التدريجي للون الأزرق أثناء ذلك ، مما يدل على اختفاء شوارد النحاس Cu^{2+} التي تحولت إلى ذرات النحاس وفق المعادلة الكيميائية التالية :



- نستنتج من التجريبتين السابقتين أنه يمكن لذرات النحاس Cu أن تتحول إلى شوارد النحاس Cu^{2+} ، كما يمكن أيضا لشوارد النحاس Cu^{2+} أن تتحول إلى ذرات النحاس Cu . يمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة ذات الشكل التالي :



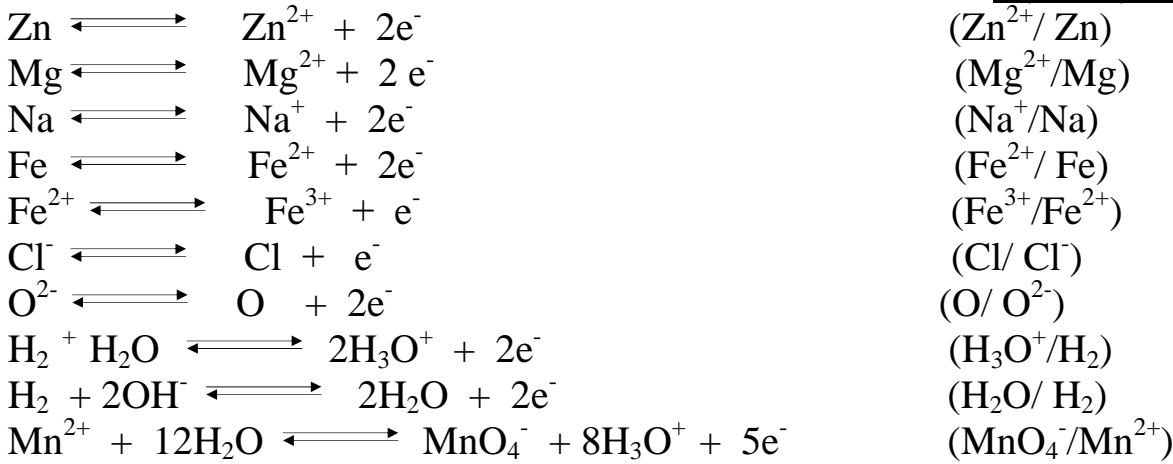
-تسمى هذه المعادلة بـ **المعادلة النصفية الإلكترونية** للثنائية (Cu ، Cu⁺²) (نحاس ، شاردة نحاس)
- تسمى الثنائية (Cu ، Cu⁺²) بالثنائية مؤكسد - مرجع يرمز لها بـ (Cu⁺² / Cu) حيث Cu⁺² هو المؤكسد ،
و Cu هو المرجع

نتيجة - تعميم :

في الحالة العامة يرمز للثنائية مؤكسد - مرجع بالرمز (مؤ / مر) حيث مر هو المرجع ، و مؤ هو المؤكسد وهذه الثنائية توافقها معادلة نصفية إلكترونية تكون من الشكل :



ج - أمثلة عن الثنائيات (مر/ مؤ) :



ملاحظة :

إن حدوث الأكسدة الإرجاعية الواردة في الأمثلة الثلاثة الأخيرة لا تتم وفق ذلك إلا في وجود وسط حمضي أو أساسي ، لذا ظهرت في المعادلة النصفية الإلكترونية الشاردة OH⁻ أو الشاردة H₃O⁺ حيث تظهر الشاردة OH⁻ إذا كان الوسط أساسيا ، و تظهر الشاردة H₃O⁺ إذا كان الوسط حمضيا .

د- تفاعلات الأكسدة الإرجاعية في وسط حمضي :

● كيفية كتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية :

- لكتابة معادلة الأكسدة الإرجاعية في وسط حمضي نتبع الخطوات التالية :
- نقسم معادلة الأكسدة الإرجاعية إلى معادتين نصفيتين إحداها أكسدة و الأخرى إرجاع
 - نوازن الذرات التي عانت الأكسدة و الذرات التي عانت الإرجاع
 - نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الأوكسجين و ذلك بإضافة جزيء ماء واحد مقابل ذرة أوكسجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الأوكسجين.
 - نوازن في كل معادلة نصفية ذرات الهيدروجين و ذلك بإضافة شاردة هيدرونيوم (H₃O⁺) واحدة، مقابل ذرة كل هيدروجين ناقصة في الطرف الذي يحتوي على العدد الأصغر من ذرات الهيدروجين. ونفس الوقت المقابل نضيف جزيئات الماء إلى الطرف الآخر بحيث يكون عدد جزيئات الماء المضافة في المرة الأخيرة مساويا لعدد شوارد الهيدرونيوم المضافة قبل قليل.
 - لتحقيق مبدأ إنحفاظ الشحنة (مجموع الشحنات قبل التفاعل مساوي لمجموع الشحنات بعد التفاعل) ، نوازن في كل معادلة نصفية الشحنات و ذلك بإضافة الإلكترونات في الطرف الذي يحتوي على أكبر شحنة موجبة.
 - بهدف الحصول على عدد الإلكترونات المفقودة في تفاعل الأكسدة المساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة في تفاعل الإرجاع نضرب طرفي معادلة الأكسدة في عدد مناسب و طرفي معادلة الإرجاع في عدد مناسب آخر.

- نجمع المعادلتين الناتجتين طرفاً إلى طرف ونكون بذلك قد تحصلنا على معادلة الأكسدة الإرجاعية.

● أمثلة عن تفاعلات الأكسدة الإرجاعية في وسط حمضي :

مثال- 1 : إرجاع شاردة فوق المنغناات MnO_4^- بواسطة شاردة الحديد الثلاثي Fe^{3+} :

تجربة :

نضع قطرة قطرة من محلول فوق منغناات البوتاسيوم ذي اللون البنفسجي الناتج عن الشوارد MnO_4^- ، في كأس يحتوي على محلول حمض الكبريت المركز لكبريتات الحديد الثنائي ذات اللون الأخضر الناتج عن الشوارد Fe^{2+} .

الملاحظة :

نلاحظ بعد إضافة كمية مناسبة من محلول فوق منغناات البوتاسيوم زوال اللون البنفسجي مما يدل على اختفاء شوارد المنغناات MnO_4^- التي تحولت إلى شوارد المنغنيز Mn^{2+} ، وفي نفس الوقت يتغير لون المحلول في الكأس من الأخضر إلى البرتقالي ، دلالة على تحول شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} إلى شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} ذات اللون البرتقالي .

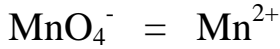
- وفي النهاية يمكن الكشف على شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} ، وذلك بإضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول ، حيث يتكون راسب أصفر هو ماءات الحديد الثلاثي $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- تفسير التفاعل وكتابة معادلته :

- في هذا التفاعل تأكسدت شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} إلى شوارد الحديد الثلاثي وفق معادلة الأكسدة التالية :



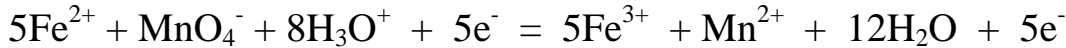
- في الوقت الذي تتأكسد فيه شوارد الحديد الثنائي ، ترجع شوارد المنغناات MnO_4^- إلى شوارد المنغنيز Mn^{2+} وفق معادلة الإرجاع ذات الخطوات التالية :



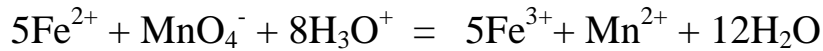
- بضرب طرفي معادلة الأكسدة في العدد (5) و طرفي معادلة الإرجاع في العدد (1) نجد :



- بجمع المعادلتين الناتجتين طرف إلى طرف نجد :



و باختزال عدد الإلكترونات نحصل على معادلة الأكسدة الإرجاعية التالية :



مثال- 2 : إرجاع شوارد ثاني الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، إلى شاردة الكروم Cr^{3+} ، بواسطة الحديد الثنائي Fe^{2+} :

تجربة :

نضع في كأس بيشر حجم معين من محلول كبريتات الحديد الثنائي $(\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ ، المحمض بحمض الكبريت $(2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-})$ ، ثم نضيف إليه 1 سم³ من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم الذي صيغته $(2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$.
ذي اللون البرتقالي المميز لشوارد ثاني الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

الملاحظة :

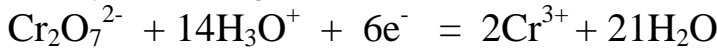
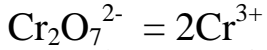
نلاحظ أنه بمجرد امتزاج المحلولين ، يختفي اللون البرتقالي ، و يتلون المحلول الناتج باللون الأخضر المميز لشوارد

الكروم Cr^{3+} . وهذا يدل على اختفاء شوارد ثاني الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ التي تحولت إلى شوارد الكروم Cr^{3+} .
- وفي النهاية يمكن الكشف على شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} ، وذلك بإضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول ، حيث يتكون راسب أصفر هو ماءات الحديد الثلاثي $Fe(OH)_3$.
تفسير التفاعل وكتابة معادلته :

- في هذا التفاعل تأكسدت شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} إلى شوارد الحديد الثلاثي وفق معادلة الأكسدة التالية :

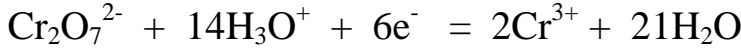
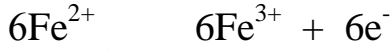


- في الوقت الذي تتأكسد فيه شوارد الحديد الثنائي ترجع شوارد ثاني الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ إلى شوارد الكروم Cr^{3+} وفق معادلة الإرجاع ذات الخطوات التالية :

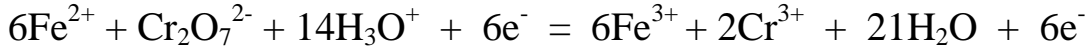


معادلة الأكسدة الإرجاعية :

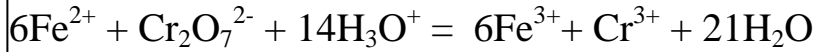
- بضرب طرفي معادلة الأكسدة في العدد (6) و طرفي معادلة الإرجاع في العدد (1) نجد :



- بجمع المعادلتين الناتجتين طرف إلى طرف نجد :



و باختزال عدد الإلكترونات ، نحصل على معادلة التفاعل الأكسدة الإرجاعية التالية :



مثال-3 : (إرجاع شاردة الهيدرونيوم H_3O^{+} إلى جزيء غاز الهيدروجين H_2 بواسطة الألمنيوم Al)

تجربة :

نضع في أنبوب اختبار محلولاً ممدداً من حمض كلور الماء الذي صيغته $(H_3O^{+} + Cl^{-})$ ، ثم نضيف له مسحوق من الألمنيوم Al .

الملاحظة :

نلاحظ انطلاق فقاعات غازية في الأنبوب ، و عند تقريب عود ثقاب مشتعل إلى فوهة الأنبوب ، تحدث فرقة خفيفة مما يدل على أن الغاز المنطلق هو غاز الهيدروجين .

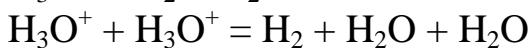
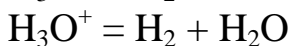
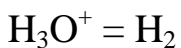
و عند إضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول الناتج في الأنبوب ، نلاحظ تشكل راسب هلامي هو هيدروكسيد الألمنيوم الذي صيغته $Al(OH)_3$ ، الشيء الذي يدل على وجود شوارد الألمنيوم Al^{3+} في المحلول .

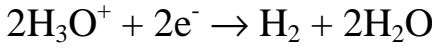
- تفسير التفاعل وكتابة معادلته :

- في هذا التفاعل تأكسدت ذرات الألمنيوم Al إلى شوارد الألمنيوم Al^{3+} وفق معادلة الأكسدة التالية :

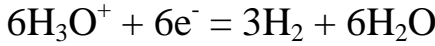


- في الوقت الذي تتأكسد فيه ذرات الألمنيوم ترجع شوارد الهيدرونيوم H_3O^{+} متحولة إلى غاز الهيدروجين H_2 وفق معادلة الإرجاع ذات الخطوات التالية :





- بضرب طرفي معادلة الأكسدة في العدد (2) ، و طرفي معادلة الإرجاع في العدد (3) ، نحصل على المعادلتين :



- بجمع المعادلتين الناتجتين طرف إلى طرف و اختزال الإلكترونات نحصل على معادلة الأكسدة الإرجاعية التالية :



مثال- 4 : (إرجاع شوارد النترات NO_3^- إلى جزيء غاز الآزوت NO بواسطة النحاس :

تجربة :

نضع في أنبوب اختبار يحتوي على حمض الآزوت الممدد كمية من خرطة النحاس .

الملاحظة :

نلاحظ انطلاق غاز هو غاز أول أكسيد الآزوت NO العديم اللون ، والذي يعطي غاز ثاني أكسيد الآزوت NO_2 ، ذي اللون الأحمر النارجي ، عند ملامسته الهواء ، كما نلاحظ تلون المحلول بعد ذلك بلون أزرق دلالة على تكون شوارد النحاس Cu^{2+} .

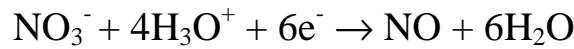
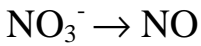
تفسير التفاعل و كتابة معادلته :

- في هذا التفاعل تأكسدت ذرات النحاس Cu إلى شوارد النحاس Cu^{2+} ذات اللون الأزرق و فق معادلة الأكسدة التالية :



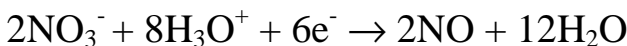
معادلة الإرجاع :

- في الوقت الذي تأكسدت فيه ذرات النحاس ، ترجع شوارد النترات NO_3^- متحولة إلى غاز أول أكسيد الآزوت NO و فق معادلة الإرجاع ذات الخطوات التالية :

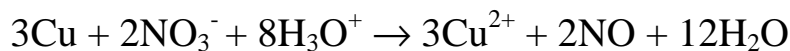


معادلة الأكسدة الإرجاعية :

- بضرب طرفي معادلة الأكسدة في العدد (3) ، و طرفي معادلة الإرجاع في العدد (2) نحصل على :



- بجمع المعادلتين الناتجتين طرف إلى طرف و اختزال الإلكترونات نحصل على المعادلة :

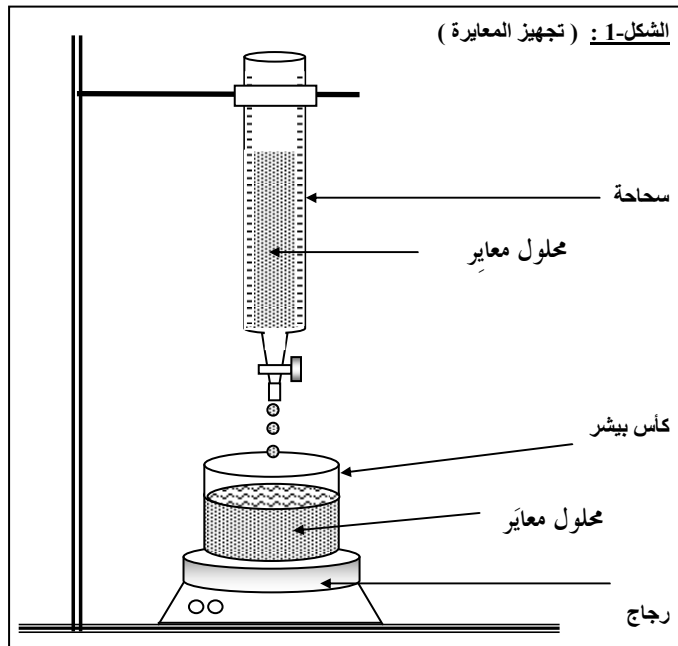


3- المعايرة اللونية :**أ- الهدف من المعايرة :**

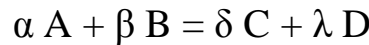
- تهدف طريقة المعايرة بصفة عامة إلى تحديد التركيز المولي لأحد المحاليل التالية : محلول حمضي ، محلول أساسي ، محلول مؤكسد ، محلول مرجع ، و بتحديد التركيز المولي لأحد هذه المحاليل يمكننا تحديد كمية مادة النوع الكيميائي (حمض ، أساس ، مؤكسد ، مرجع) المنحل في هذا المحلول (هدف الدرس) .
- إن استعمال طريقة المعايرة في تحديد كمية المادة لا بد أن تتوفر فيها بعض الشروط . مثل الأنية في التفاعل عند مزج المحلولين أي أن التفاعل يجب أن يحدث بسرعة بمجرد التقاء المتفاعلين ، و الشرط الثاني أن يكون التفاعل تام و كلي أي أن كل أفراد المتفاعلات تشارك في التفاعل و لا تبقى كميات أخرى في حالة توازن (غير متفاعلة) .

ب- تقنية المعايرة :

- يوضح (الشكل-1) التجهيز المستعمل للمعايرة ، و المتكون أساسا من :
 - كأس بيشر يحتوي المحلول المراد معايرة و الذي يسمى محلول معاير .
 - سحاحة تحتوي على المحلول المستعمل في المعايرة و الذي يسمى محلول معاير .
 - رجاج أو مخلوط مغناطيسي يستعمل لخلط المزيج المتحصل عليه في كأس بيشر .



- أثناء المعايرة نضيف تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول المعاير إلى المحلول المعاير الموجود بالبيشر إلى غاية بلوغ ما يسمى نقطة التكافؤ ، و عند التكافؤ يكون التفاعل المنمذج للمعايرة للمعايرة في الشروط الستوكيوتية ، أي تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المنحل في المحلول المعاير المضاف .
- نعتبر أن التفاعل المنمذج للمعايرة من الشكل :



نمثل جدول التقدم لتفاعل المعايرة :

المرحلة	التقدم	αA	$+$	βB	$=$	δC	$+$	λD
ابتدائية	$x = 0$	n_A		n_B		0		0
انتقالية	x	$n_A - \alpha x$		$n_B - \beta x$		δx		λx
تكافؤ	$x = x_E$	$n_A - \alpha x_E$		$n_{BE} - \beta x_E$		δx_E		λx_E

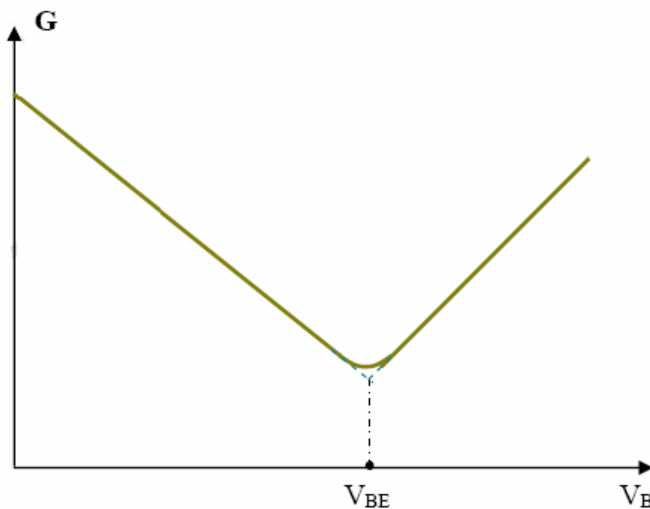
حيث : x_E هو مقدار التقدم عند حدوث التكافؤ ، n_A هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعيار ، n_A هي كمية مادة النوع الكيميائي المنحلة في المحلول المعيار .
- بما أن عند التكافؤ يكون التفاعل في الشروط الستوكيومترية يكون :

$$n_A - \alpha x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_A}{\alpha}$$

$$n_{BE} - \beta x_E = 0 \rightarrow x_E = \frac{n_{BE}}{\beta}$$

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_{BE}}{\beta} \rightarrow \frac{[A]C_A}{\alpha} = \frac{[B]C_B}{\beta}$$

حيث : V_A هو حجم المحلول المعيار ، و V_{BE} هو حجم المحلول المعيار .
- هناك أنواع من المعايرة نتطرق في درسنا هذا إلى نوعين هما : المعايرة اللونية و المعايرة بواسطة الناقلية .
- في المعايرة اللونية نضيف للمحلول المعيار كاشف ملون مناسب يغير لونه عند بلوغ التكافؤ ، ثم نضيف تدريجياً بواسطة السحاحة المحلول المعيار ، حتى يتغير اللون (حدوث التكافؤ) .
- في المعايرة بواسطة الناقلية نقوم بإيجاد ناقلية المزيج المتواجد في البيشر في كل إضافة للمحلول المعيار ، ثم نرسم البيان $G = f(V_B)$ الذي يعبر عن تغيرات ناقلية المزيج بدلالة حجم المحلول المعيار . و عند التكافؤ تبلغ الناقلية قيمة حدية (الشكل-2) .



تطبيق-1:

نريد معايرة محلول كبريتات الحديد الثنائي ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ($K^+ + MnO_4^-$) ذو اللون البنفسجي ، لذلك نضع في كأس بيشر محلولاً من كبريتات الحديد الثنائي ذي اللون الأخضر حجمه $V_1 = 100 \text{ mL}$ وتركيزه المولي $C_1 = 0.1 \text{ mol/L}$ ، نحض المحلول بحمض الكبريت المركز ، ثم نقطر قطرة قطرة عليه بواسطة سحاحة محلول فوق منغنات البوتاسيوم ذي اللون البنفسجي و التركيز C_2 المجهول .

- نلاحظ بعد إضافة حجم معين $V_2 = 10 \text{ mL}$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم تغير لون محلول كبريتات الحديد الثنائي من الأخضر إلى البرتقالي .

كما نلاحظ أيضاً أثناء عملية المعايرة وجود ثلاث مراحل هي :

المرحلة الأولى (قبل التكافؤ):

في هذه المرحلة يظهر اللون البنفسجي في الكأس ثم يختفي مباشرة ، و يبقى في النهاية اللون الأخضر .

المرحلة الثانية (عند التكافؤ):

في هذه المرحلة تصبح محتويات الكأس ذات لون برتقالي .

المرحلة الثالثة (بعد التكافؤ):

في هذه المرحلة تصبح محتويات الكأس ذات لون بنفسجي و يبقى هذا اللون ثابت حتى لو أكملنا إضافة محلول فوق منغنات البوتاسيوم

التفسير:

يمكن تفسير المراحل السابقة كما يلي :

- قبل التكافؤ تختفي كل الشوارد MnO_4^- المضافة حيث ترجع جميعها إلى شوارد Mn^{2+} الشيء الذي أدى اختفاء اللون البنفسجي كلما أضفنا محلول فوق منغنات البوتاسيوم (المرحلة الأولى) .

- عند نقطة التكافؤ تستهلك كل الشوارد Fe^{2+} الموجودة في الكأس و الشوارد MnO_4^- المضافة. وعندها يصبح الكأس يحتوي فقط على الشوارد Fe^{3+} ذات اللون البرتقالي ، و الشوارد Mn^{2+} و هو الشيء الذي جعل محتويات الكأس تأخذ اللون البرتقالي في هذه المرحلة (الثانية) .

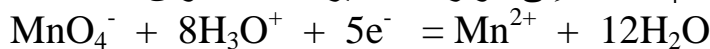
- عند تجاوز نقطة التكافؤ يصبح المحلول لا يحتوي على الشوارد Fe^{2+} التي من المفروض أن تتفاعل مع شوارد فوق المنغنات المضافة . وبالتالي عند إضافة محلول فوق منغنات البوتاسيوم ذي اللون البنفسجي لا يحدث شيء ، هذا يجعل لون المحلول يأخذ اللون البنفسجي للمحلول المضاف (المرحلة الثالثة)

• إيجاد تركيز المحلول المؤكسد :

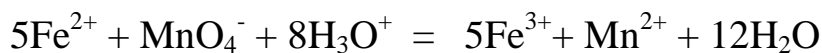
- أثناء هذا التفاعل تتأكسد شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} إلى شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} وفق المعادلة :



في حين ترجع شوارد المنغنات MnO_4^- إلى شوارد المنغنيز Mn^{2+} وفق المعادلة :



بجمع معادلة الأكسدة و الأرجاع بعد ضرب طرفي معادلة الأكسدة في العدد(1) وطرفي معادلة الأرجاع في العدد(5) نجد :



- عند التكافؤ يكون :

$$\frac{n(Fe^{2+})}{5} = \frac{n_E(MnO_4^-)}{1} \rightarrow \frac{[Fe^{2+}]V_1}{5} = \frac{[MnO_4^-]V_{2E}}{1}$$

- في المحلول ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) يكون : $[Fe^{2+}] = C_1$ و في المحلول ($K^+ + MnO_4^{2-}$) يكون :

$$[M_2O_4^-] = C_2$$

$$\frac{C_1 \cdot V_1}{5} = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{1} \rightarrow C_1 V_1 = 5 C_2 V_{2E} \rightarrow C_2 = \frac{C_1 V_1}{5 V_{2E}} \quad \text{ومنه يصبح :}$$

$$C_2 = \frac{0.1 \cdot 0.01}{5 \times 0.01} = 0.2 \text{ mol/L}$$

تطبيق-2 :

نريد معايرة محلول حمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) بواسطة المعايرة اللونية ، لذلك نضع حجم $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي C_a مجهول في بيشر و نضيف له قطرات من كاشف أزرق البروموتيمول الذي يلون المحلول باللون الأصفر ، ثم نضيف تدريجياً بواسطة سحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0.2 \text{ mol/L}$ ، نلاحظ أن لون المحلول الموجود بالبيشر يتغير لونه من الأصفر إلى الأزرق عند إضافة 20 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم .
التفاعل المنمذج للمعايرة هو : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

- يدل تغير لون المحلول المتواجد في البيشر على بلوغ التكافؤ .

- نبحث عن قيمة C_a :

- عند التكافؤ يكون :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{HO}^-) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] V_a = [\text{HO}^-] V_{bE} .$$

- في المحلول ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) يكون : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ و في المحلول ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) يكون : $[\text{HO}^-] = C_b$:
ومنه يصبح :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{0.2 \cdot 0.02}{0.01} = 0.4 \text{ mol/L}$$

تطبيق-3 :

نريد معايرة محلول حمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) بواسطة المعايرة عن طريق الناقلية ، لذلك نضع حجم $V_a = 100 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي C_a مجهول في بيشر ، ثم نملأ السحاحة حتى الصفر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0.01 \text{ mol/L}$.

نغمر في البيشر خلية قياس الناقلية و نضبط التوتر المنتج على القيمة $U = 1 \text{ V}$ ، نضيف تدريجياً بواسطة السحاحة

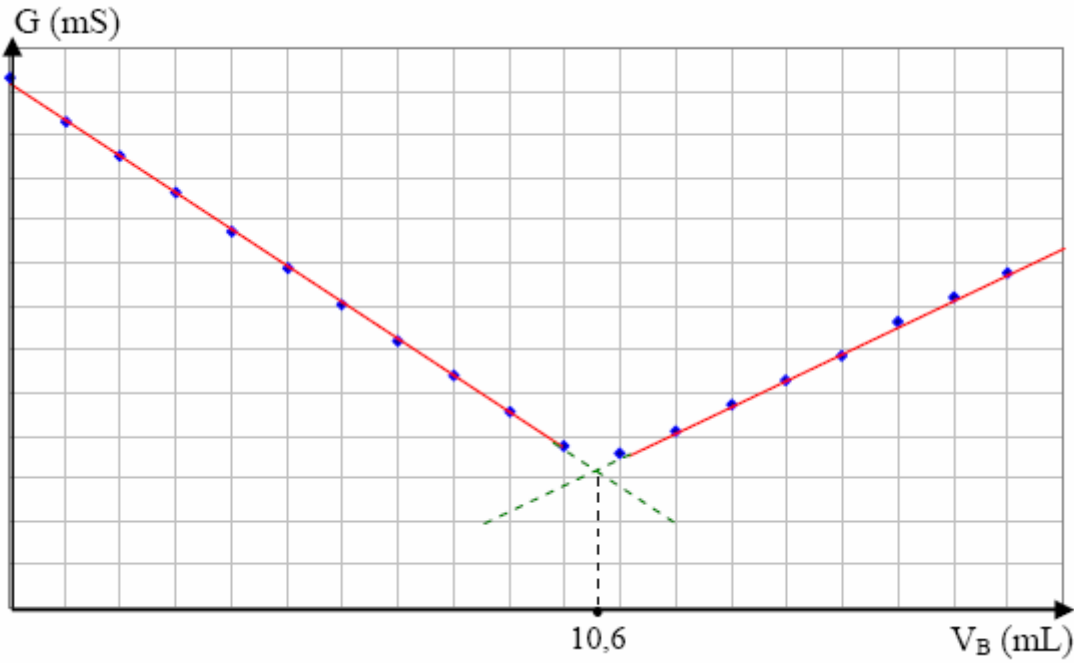
محلول هيدروكسيد الصوديوم ونقرأ في كل إضافة الشدة المنتجة للتيار ، نحسب قيمة الناقلية من العبارة $G = \frac{I}{U}$ ،

و ندون النتائج في جدول حيث حصلنا على الجدول التالي :

$V_B(\text{mL})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$G(\text{ms})$	24.6	22.6	21.0	19.3	17.5	15.8	14.1	12.4	10.8

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
9.1	7.5	7.1	8.2	9.4	10.6	11.7	13.3	14.4	15.4

نرسم البيان ($G = f(V_b)$) فنحصل على البيان التالي :



- عند التكافؤ و بنفس الطريقة السابقة يكون :

$$C_B V_A = C_B V_{BE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 10.6 \cdot 10^{-3}}{0.1} = 1.06 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

**** الأستاذ : فرقاني فارس ****

ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم

الخراب - قسنطينة

Fares_Fergani@yahoo.Fr

Tel : 0771998109