التمرين 01:

I- احتل الماء والمحاليل المائية حيزاً مهما في حياتنا اليومية، حيث نقرا على ملصقات بعض القارورات للمياه المعدنية والمشروبات الأخرى ومواد التنظيف، معلومات تخص تركيز الأفراد الكيميائيّة الموجودة فيها، ونفس الشئ على ملصقات المحاليل الصيدلانية، والطبيبة مثل طلب بُيانات التحليل الدم والبول للتمكن من تشخيص المرض.

قبل تحضير أي محلول كيميائي يجب قراءة البُيانات المُعطاة على ملصقة العلب والقارورات الكيميائية.

1- ما هي الاحتياطات الأمنية الواجب اتخاذها في تحضير محلول بتركيز معين انطلاقاً من محلول تُجاري؟

II- تحضير محلول حمض الايثانويك انطلاقاً من محلوم تجاري:

نحضر حجما $V_s = 500\text{mL}$ من محلول مائي (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH، بتركيز $C_a = 0,1mol.L^{-1}$، انطلاقا من محلول تُجاري لحمض الإيثانويك تركيزه المولي الابتدائي C_0 وكثافته $d = 1,05$ ودرجة نقاوته $p = 71,4\%$.

1- إذا علمت أن عبارة تركيز محلول تعطى بالعلاقة: $C_0 = 10\cdot\dfrac{p.d}{M}$. حيث M الكتلة المولية الجزيئية.

بين أن حجم المحلول التجاري اللازم لتحضير المحلول (S) هو $V_0 = 4mL$.

2- ماذا نسمي هذه العملية؟ قَدِّمْ بروتوكولاً تجريبياً لها.

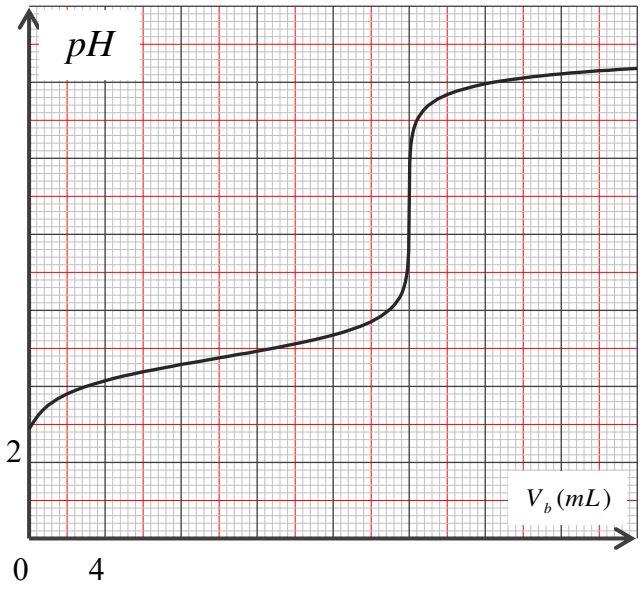
3- اكتب معادلة انحلال حمض الإيثانويك في الماء.

4- أنشئ جدولاً التقدم هذا التفاعل.

5- أعْطَى قياس pH المحلول (S) عند الدرجة $25^{\circ}C$ القيمة 2,9 ، أحسب τ_f نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل. ماذا تستنتج؟

III- معايرة محلول حمض الإيثانويك المُحَضَّر

سمحت معايَرة حجما $V_a = 20\text{mL}$ من المحلول (S) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+ + HO^-\right)$ ذي التركيز $C_b = 0,1mol.L^{-1}$ ، من رسم البيان الذي يعطي تغير قيمة pH المزيج بدلالة V_bحجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف.



1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

2- عين احداثي نقطة التكافؤ، واستنتج عندئذ قيمة التركيز المولي للمحلول (S).

3- بعد إضافة الحجم $V_b = 10mL$.

أ- عين بيانياً قيمة pka الثنائية $\left(CH_3COOH\ /CH_3COO^-\right)$.

ب- احسب كمية مادة شوارد HO^-.

ت- احسب قيمة التقدم النهائي x_f لتفاعل المعايرة ونسبة التقدم النهائي τ_f. ماذا تستنتج؟

يعطى: الكتلة المولية لحمض الإيثانويك: $M = 60g/mol$،

الكتلة الحجمية للماء: $\rho_e = 1Kg.L^{-1}$، $pK_e = 14$

التمرين 02:

كل المحاليل مأخوذة عند الدرجة 25^0C ، يعطي $K_a\left(HCOOH_{(aq)}\ /\ HCOO^-_{(aq)}\right) = 1,8\times10^{-4}$

1/ حضرنا محلولاً مائياً (S_a) لحمض الميثانويك $\left(H^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي C_a وقيمة الـ pH له 2,9.

أ- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لانحلال $HCOOH$ مع الماء.

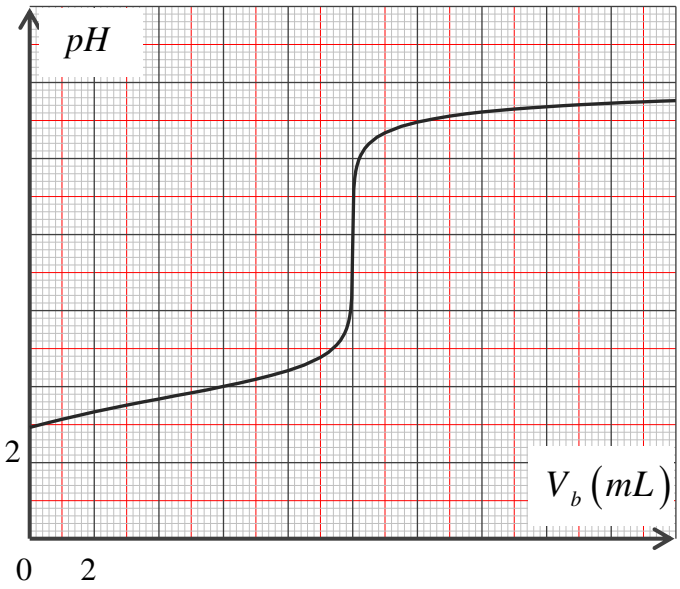
ب- أنشئ جدولاً لتقدم هذا التفاعل.

جـ- بيّن أنه يمكن كتابة عبارة نسبة التقدم النهائي للتفاعل من الشكل: $\tau = \frac{K_a}{K_a + 10^{-PH}}$.

د- أحسب قيمة τ و استنتج قيمة C_a.

2 / للتأكد من قيمة C_a المحسوبة سابقاً عايرنا حجماً $V_a = 10\ mL$ من المحلول (S_a) بواسطة محلول ماءات الصوديوم $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي $C_b = 1{,}0\times10^{-2} mol\times L^{-1}$.

سمحت عملية متابعة تغير pH المزيج بدلالة V_b حجم المحلول الأساسي المضاف من رسم المنحنى البياني: $pH = f(V_b)$



أ- أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول المعايرة.

ب- حدد بيانياً احداثي نقطة التكافؤ.

ت- استنتج قيمة C_a . هل تتوافق هذه القيمة مع النتيجة المتحصل عليها سابقاً ؟

3 / مزجنا حجما $V_a = 10\ mL$ من المحلول (S_a) مع حجم V_b' من محلول هيدروكسيد الصوديوم فكانت قيمة pH المزيج $pH = 4$ ، ثم استنتج قيمة V_b'.

التمرين 03:

نضع في حوجلة عيارية سعتها $V_0 = 100\ mL$ كتلة m من حمض الميثانويك $HCOOH$ ثم نكمل الحجم الى خط العيار بواسطة الماء المقطر وبعد الرج نحصل على محلول (S_0) لحمض الميثانويك تركيزه المولي $C_0 = 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$.

1- أحسب الكتلة m.

2- أكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء مبيناً الثنائيتين (أساس/حمض) المشاركتين في التفاعل.

3- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

4- أ- أكتب عبارة النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل بدلالة $\left[H_3O^+\right]_f$ و C_0.

ب- بيّن أن كسر التفاعل النهائي $Q_{r,f}$ يكتب على الشكل التالي: $Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$

5- قياس الناقلية النوعية σ للمحلول (S_0) في حالة التوازن أعطى القيمة: $\sigma_f = 5\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$ في الدرجة $25°C$.

أ- أكتب عبارة σ_f بدلالة الناقليات النوعية المولية الشاردية λ_i للشوارد الموجودة في المحلول و $\left[H_3O^+\right]_f$ ثم استنتج قيمة $\left[H_3O^+\right]_f$ (يهمل تشرد الماء).

ب- أحسب قيمة $Q_{r,f}$، ثم قارن القيمة المتحصل عليها مع قيمة ثابت الحموضة K_a.

المعطيات (في الدرجة $25°C$): $K_a\left(HCOOH\ /\ HCOO^-\right) = 1{,}8\times10^{-4}$

$\lambda_{H_3O^+} = 35\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$ ؛ $\lambda_{HCOO^-} = 5{,}46\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

التمرين 04:

يحتوي الحليب على حمض اللاكتيك(حمض اللبن) $(C_3H_6O_3)$ الذي تزداد كميته عندما لاتُحْتَرَمْ شروط الحفظ ، حيث يعتبر الحليب غير صالح للاستهلاك إذا تجاوز التركيز الكتلي لحمض اللاكتيك فيه الحد $1,8\ g\times L^{-1}$.

تعطى الثنائية (اساس/حمض) الموافقة لحمض اللاكتيك : $\left(C_3H_6O_{3(aq)}\ /\ C_3H_5O_3^-{}_{(aq)}\right)$

1. **تحديد قيمة pK_A للثنائية $\left(C_3H_6O_{3(aq)}\ /\ C_3H_5O_3^-{}_{(aq)}\right)$:**

محلولا مائياً لحمض اللاكتيك حجمه V ، تركيزه المولي $C = 1,0\times10^{-2} mol\times L^{-1}$ وقيمة الـ pH له عند درجة الحرارة 25^0C هي $pH = 2,95$.

أ- اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل المنمذج للتحول الحادث بين حمض اللاكتيك مع الماء .

ب-أَنْشِيء جدولا لتقدم التفاعل .

جـ- عَبِّرعن τ_f نسبة التقدم النهائي للتفاعل بدلالة C و pH واحسب قيمتها . ماذا تستنتج ؟

د- احسب قيمة $Q_{re'q}$ كسر التفاعل عند حالة التوازن .

هـ - استنتج قيمة pK_A للثنائية $\left(C_3H_6O_{3(aq)}/C_3H_5O_3{}^-{}_{(aq)}\right)$.

2- **تحديد النوع الكيميائي المتغلب في هذا الحليب** :

أعطى قياس pH الحليب عند درجة الحرارة $25\ ^0C$ القيمة $pH = 6,7$.

حَدِّد من بين النوعين $C_3H_6O_{3(aq)}$ و $C_3H_5O_3{}^-{}_{(aq)}$ الصفة الغالبة في هذا الحليب . برر إجابتك

3. **مراقبة جودة الحليب**:

تمت معايرة حمض اللاكتيك الموجود في عينة من الحليب حجمها $V_A = 40\,mL$ بواسطة محلول مائي (S_B) لهيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ تركيزه المولي $C_B = 4,0\times10^{-2} mol\times L^{-1}$.

أ- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول المعايرة .

(نعتبر أن حمض اللاكتيك هو الحمض الوحيد الموجود في الحليب المدروس).

ب- تم الحصول على نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{BE} = 30\,mL$ من المحلول (S_B).

أوجد قيمة C_A التركيز المولي لحمض اللاكتيك الموجود في الحليب المدروس .

جـ- بين فيما إذا كان الحليب المدروس صالحا للاستهلاك أم لا ؟ بَرِّر

التمرين 05:

القياسات مؤخوذة عند 25^0C .

1- نُحَضِّر حجماً $V_b = 500mL$ لمحلول مائي (S_b) لإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ تركيزه المولي $C_b = 6,0\times10^{-2} mol\times L^{-1}$ ، بإضافة حجم $V_e = 450mL$ من الماء المقطر الى حجم قدره $V_0 = 50mL$ من المحلول (S_0) لإيثيل أمين تركيزه المولي C_0 . أحسب قيمة C_0.

2- نضع في بيشر حجماً $V_b = 30mL$ من المحلول (S_b) ونسكب عليه تدريجيا بواسطة سحاحة محلولا مائيا (S_a) لحمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 1,0\times10^{-1} mol\times L^{-1}$.

نقيس pH المزيج بعد إضافة حجم V_a من المحلول (S_a). الجدول التالي يُبْرِزُ النتائج التجريبية المتحصل عليها .

$V_A\,(mL)$	0	5	9	15	18	20	25
pH	11,8	11,2	10,8	10,1	6,1	2,4	1,9

أ- بالاعتماد على الجدول بين أن الأساس $C_2H_5NH_2$ يتفكك جزئيا في الماء.

ب- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول المعايرة .

جـ-حَدِّد V_{AE} حجم المحلول (S_a) المضاف للحصول على نقطة التكافؤ. ما طبيعة المحلول الناتج ؟

د- استنتج قيمة pK_A الثنائية $\left(C_2H_5NH_3{}^+{}_{(aq)}/C_2H_5NH_{2(aq)}\right)$ ، ثم حدد النوع الكيميائي الغالب لهذه الثنائية في المزيج بعد إضافة حجم $V_a = 20mL$ من المحلول (S_a).

3- من بين الكواشف التالية ما هو الكاشف الذي تراه مناسباً لعملية المعايرة ؟

أحمر الكلوروفينول $[5,2-6,8]$ والهيليانتين $[3,1-4,4]$.

التمرين 06:

كل القياسات أُخِذت عند درجة الحرارة $25°C$ حيث: $Ke = 10^{-14}$.

يعطى: $M(C) = 12g/mol$, $M(O) = 16g/mol$, $M(H) = 1g/mol$

حمض البنزويك C_6H_5COOH جسم صلب أبيض، يستخدم بشكل واسع في المستحضرات التجميلية والأغذية والأشكال الصيدلانية كمادة حافظة و تظهر فعاليته العظمى من أجل قيم الـ pH في المجال: $(2,5-4,5)$ ، واستخدم كذلك منذ أمد بعيد كمضاد فطري .

حضّرنا حجماً $V_s = 100mL$ من محلول (S) لحمض البنزويك تركيزه المولي C_a، بإذابة كتلة $m = 1,22\,g$ منه في الماء المقطر، فكانت قيمة الـ pH له: $pH_1 = 2,6$.

أوّلاً: دراسة تفاعل حمض البنزويك مع الماء:

1- اكتب معادلة انحلال هذا الحمض في الماء، وبين أن تفاعله مع الماء هو تفاعل حمض-أساس.

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

3- احسب قيمة C_a واستنتج عندئذ قيمة τ_{1f} نسبة التقدم النهائي. ماذا يمكن قوله عن هذا الحمض؟

4- اكتب عبارة Q_{rf} كسر التفاعل عند التوازن بدلالة pH_1 و C_a واستنتج قيمة الـ pKa للثنائية $(C_6H_5COOH\ /C_6H_5COO^-)$

ثانيا: دراسة تفاعل حمض البنزويك مع محلول الصودا $(Na^+(aq)+HO^-(aq))$:

نَضَع في بيشر حجما $V_a = 20mL$ من المحلول (S) ونضيف إليه حجما $V_b = 10mL$ من محلول الصودا ذي التركيز المولي $C_b = 5\times10^{-2}\,mol.L^{-1}$، فنجد أنه من أجل الحجم المضاف يأخذ pH المزيج القيمة $pH_2 = 3,7$.

1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول الكيميائي.

2- بين أن عبارة τ_{2f} نسبة التقدم النهائي في هذه الحالة يمكن كتابتها على الشكل: $\tau_{2f} = 1-\dfrac{10^{pH_2-14}(V_a+V_b)}{C_bV_b}$.

احسب قيمة τ_{2f} ، ماذا تستنتج؟

3- عند نقطة التكافؤ:

أ-ما هو حجم محلول الصودا الذي يجب إضافته للبيشر لبلوغ نقطة التكافؤ؟.

ب-أكتب عبارة $K_{éq}$ ثابت التوازن عندئذ واحسب قيمته.

ج-ما هي الطرق التجريبية المناسبة لتحديد نقطة التكافؤ.

التمرين 07:

يستعمل حمض البنزويك C_6H_5COOH كمادة حافظة في صناعة المواد الغذائية وخاصة المشروبات الغازية ويرمز له ب $E\,210$ وهو جسم أبيض اللون.

I. نقوم بتحضير محلول S_0 لحمض البنزويك ذي التركيز المولي C_0 وذلك بإذابة الكتلة m من حمض البنزويك في حجم $V = 100mL$ من الماء المقطر، أعطى قياس pH المحلول القيمة $pH = 2,61$.

يعطى: $M(C_6H_5COOH) = 122g/mol$ ، $Ka = 6,3\times10^{-5}$ ، $Ke = 10^{-14}$.

1- اكتب معادلة التفاعل بين حمض البنزويك والماء.

2- أنشيء جدول تقدم التفاعل.

3- بين أن نسبة التقدم النهائي τ_f لهذا التفاعل تكتب على الشكل: $\tau_f = \dfrac{[H_3O^+]_f}{C_0}$.

II. لتحديد التركيز المولي C_0 ، نأخذ عينة من المحلول S_0 ونخففها 10مرات لنحصل على المحلول S_A تركيزه المولي C_A بعد ذلك نأخذ حجما $V_A = 20mL$ من المحلول S_A، ونعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)_{(aq)}$ تركيزه المولي $C_B = 0,02mol/L$. يمثل الشكل -1- منحنى تغير pH المحلول بدلالة حجم المضاف V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم .

1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

2- احسب ثابت التوازن K. ماذا تستنتج؟

3- أنشيء جدول تقدم تفاعل المعايرة.

4- عند إضافة الحجم V_B من محلول هيدروكسيد الصوديوم أصغر من حجم التكافؤ V_{BE}:

أ- بين أن عبارة نسبة التقدم النهائي تكتب على الشكل: $\tau_f = 1-\dfrac{K_e\cdot10^{pH}}{C_B}\left(1+\dfrac{V_A}{V_B}\right)$

ب- عند إضافة حجم $V_B = 7mL$، احسب τ_f. ماذا تستنتج؟

ت- بين أن: $pH = pka + \log\frac{C_B V_B}{C_B V_B + C_A V_A}$.

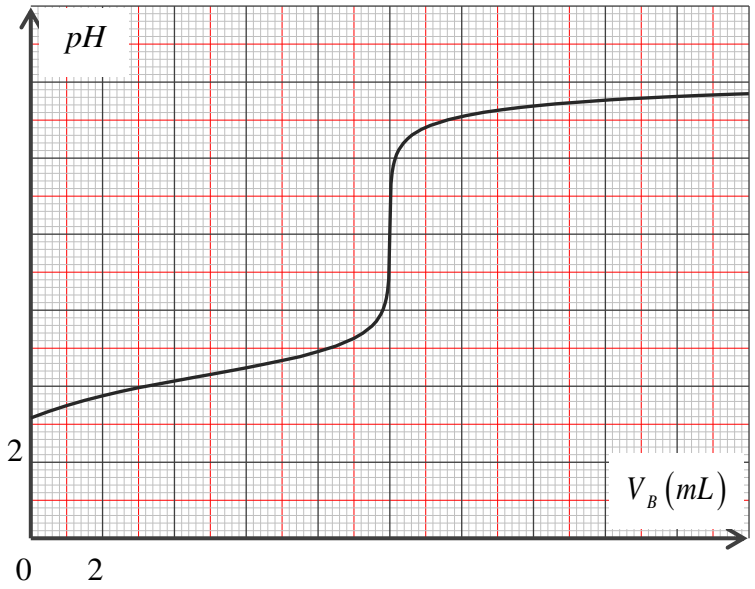
5- اعتمادا على البيان:

أ- حدد إحداثيات نقطة التكافؤ.

ب- احسب التركيز C_A للمحلول S_A. ثم استنتج التركيز C_0.

ت- تحقق أن حمض البنزويك حمض ضعيف.

ث- استنتج قيمة الكتلة m.



التصحيح النموذجي

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

التمرين 01:

I- الإحتياطات الأمنية: ارتداء قفازات ونظارات وتهوية المخبر

II- تحضير محلول حمض الايثانويك انطلاقاً من محلول تجاري:

1- حساب حجم المحلول V_0:

لدينا: $C_0 = 10 \cdot \frac{p.d}{M}$ ومن قانون التمديد نجد: $C_0.V_0 = C.V \Rightarrow V_0 = \frac{C.V}{C_0.V_0}$

ومنه: $V_0 = \frac{C.V.M}{p.d.10} = \frac{0.1 \times 500 \times 10^{-3} \times 60}{71,4 \times 1.05 \times 10} = 0,004L = 4mL$

2-تسمى عملية تمديد محلول.

البروتوكول التجريبي لعملية تحضير المحلول S:

نأخذ بواسطة ماصة $V_0 = 4\mathbf{mL}$ من محلول الحمض التجاري و نضعها في حوجلة عيارية ذات حجم $V = 500\mathbf{mL}$ ونضيف إليها كمية من الماء المقطر ثم نقوم بالرج بعد ذلك نكمل بالماء المقطر الى غاية خط العيار.

3-معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء: $CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} + CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

4- جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	المعادلة	$CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} + CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
	التقدم $\mathbf{X}$	كميات المادة بالمول			
حالة ابتدائية	$\mathbf{X} = 0$	$C.V$	بزيادة	0	0
حالة نهائية	$\mathbf{X}_f$	$C.V - \mathbf{X}_f$		$\mathbf{X}_f$	$\mathbf{X}_f$

5- حساب نسبة التقدم النهائي τ_f: $\tau_f = \frac{\mathbf{x}_f}{\mathbf{x_{max}}}$

من جدول التقدم: $\mathrm{X}_{\max} = C.V = 5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$ و $\mathrm{X}_f = \left[H_3O^+\right] \cdot V$

ومنه: $\tau_f = \frac{\mathbf{x}_f}{\mathbf{x_{max}}} = \frac{\left[H_3O^+\right]_f}{C} = \frac{10^{-\mathbf{pH}}}{C}$ إذن: $\tau_f = \frac{10^{-3.9}}{0.1} = 1.26\%$

نستنتج أن التفاعل تام والحمض ضعيف

III- معايرة محلول حمض الإيثانويك المُحَضَّر

1- معادلة تفاعل المعايرة: $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

2- تعيين احداثيات نقطة التكافؤ:

بيانيا وباستعمال طريقة المماسات نجد: $\mathbf{pH}_E = 8.8$; $\mathbf{V}_{bE} = 20\mathbf{mL}$

- استنتاج قيمة التركيز المولي للمحلول S:

عند التكافؤ: $C_a.V_a = C_b.V_b$ ومنه: $C_a = \frac{C_b.V_{bE}}{V_a} = \frac{10^{-1} \times 20}{20} = 0.1\mathbf{mol/L}$

3-أ- قيمة pka الثنائية $\left(CH_3COOH\ /CH_3COO^-\right)$: عند حجم نصف التكافؤ: $V_{E/2} = \frac{V_{bE}}{2} = \frac{20}{2} = 10mL$

بيانيا نجد: $pH = pKa = 4,8$

ب- احسب كمية مادة شوارد HO^- عند إضافة الحجم $V_b = 10\mathbf{mL}$:

$$n(HO^-) = \left[HO^-\right].(V_a + V_b) = \frac{K_e}{\left[H_3O^+\right]}(V_a + V_b)$$

$$n(HO^-) = 1.89\times10^{-11}\,\mathbf{mol} \Leftarrow n(HO^-) = (V_a + V_b)10^{pH - pK_e} = (10+20)\cdot10^{-3}\cdot10^{4,8-14}$$

ت- استنتاج قيمة التقدم النهائي $\mathbf{X_f}$ لتفاعل المعايرة ونسبة التقدم النهائي τ_f :

من جدول التقدم لدينا: $n(HO^-) = C_b.V_b - X_f$ $\Leftarrow X_f = C_b.V_b - n(HO^-)$

$$X_f = 0.1\times10\times10^{-3} - 1.89\times10^{-11} = 10^{-3}\,\mathbf{mol}$$

عند سكب الحجم $V_b = 10\mathbf{mL}$ يكون: $C_b.V_b < C_a.V_a$ اي المتفاعل المحد هو HO^-

ومنه: $\mathbf{X_{max}} = C_b.V_b = 10^{-3}\mathbf{mol}$ إذن: $\tau_f = \dfrac{\mathbf{x}_f}{\mathbf{x_{max}}} = \dfrac{10^{-3}}{10^{-3}} = 1$

- نستنتج أن تفاعل المعايرة تام.

التمرين 02:

1- أ/ معادلة التفاعل $HCOOH$ في H_2O : $(*)\ldots.\ HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ب/ جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	التقدم: $x\,(mo\ell)$	$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الابتدائية	0	$n_0 = C_a\cdot V_a$	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$n_0 - x$		x	x
النهائية	x_f	$n_0 - x_f$		x_f	x_f

ج/ التحقق من أن $\tau_f = \dfrac{K_a}{K_a + 10^{-PH}}$:

معادلة التفاعل $(*)$: $K_a = Q_{r,f} = \dfrac{\left[HCOO^-\right]_f\cdot\left[H_3O^+\right]_f}{\left[HCOOH\right]_f}$

$$K_a = \frac{10^{-pH}\cdot x_f/V}{(n_0 - x_f)/V} = \frac{10^{-pH}\cdot x_f/n_0}{(1 - x_f/n_0)} = \frac{10^{-pH}\cdot\tau_f}{(1-\tau_f)} \Leftarrow$$

$$K_a = \tau_f\left(K_a + 10^{-pH}\right) \Leftarrow K_a - K_a\cdot\tau_f = 10^{-pH}\cdot\tau_f \Leftarrow$$

و منه: $\tau_f = \dfrac{K_a}{K_a + 10^{-PH}}$.

د/ حساب τ_f و استنتاج قيمة C_a: $\tau_f = 0,125 = 12,5\ \%$ $\Leftarrow \begin{cases} pH = 2,9 \\ K_a = 1,8\times10^{-4} \end{cases}$

بالتعريف: $\tau_f = \dfrac{10^{-pH}}{C_a}$ $\Leftarrow$ $C_a = \dfrac{10^{-pH}}{\tau_f}$ ومنه : $C_a = 0,01\ mol\cdot L^{-1}$ $\Leftarrow \begin{cases} pH = 2,9 \\ \tau_f = 0,125 \end{cases}$

2- أ/ معادلة التفاعل المنمذج لتحول المعايرة الحادث: $HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

ب/ إحداثي نقطة التكافؤ: بيانيا و بطريقة المماسين المتوازيين نجد: $E\,(V_{bE} = 10mL\ ;\ pH_E = 7,6)$

جـ/ قيمة C_a: عند التكافؤ: $n_a = n_b \Leftarrow C_a\cdot V_a = C_b\cdot V_{bE}$ و منه: $C_a = C_b\cdot\dfrac{V_{bE}}{V_a}$

$C_a = 10^{-2}\times\dfrac{10}{10} = 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$ $\Leftarrow$ نفس النتيجة المتحصل عليها سابقاً.

التمرين 03:

1- الكتلة m من الحمض $HCOOH$: $C_0 = \dfrac{n_0}{V_0} = \dfrac{m}{M\cdot V_0}$ $\Leftarrow$ $m = C_0\cdot M\cdot V_0$

$$m = 46\ mg \xleftarrow{C_0=10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}\ ;\ M=46\ g\cdot mol^{-1}\ ;\ V_0=0,1\ L}$$

2- معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء: $HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ ..... $(*)$

الثنائيتين (أساس/حمض) المشاركتين في التفاعل السابق: $\left(HCOOH_{(aq)} / HCOO^-_{(aq)}\right)$ و $\left(H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(\ell)}\right)$

3- جدول تقدم التفاعل:

حالة الجملة	التقدم: $x\ (mol)$	$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الابتدائية	0	$C_0\cdot V_0 = 10^{-3}$	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$10^{-3} - x$		x	x
النهائية	$x_{éq}$	$10^{-3} - x_{éq}$		$x_{éq}$	$x_{éq}$

4- أ/ عبارة النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل بدلالة $\left[H_3O^+\right]_f$ و C_0:

$$\tau_f = \frac{\left[H_3O^+\right]_f}{C_0} \Leftarrow \tau_f = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{x_{éq}/V_0}{x_{max}/V_0} = \frac{\left[H_3O^+\right]_f}{C_0}$$

ب/ التحقق من أن كسر التفاعل النهائي $Q_{r,f}$ يكتب بالشكل: $Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$

معادلة التفاعل $(*)$: $Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f \cdot \left[HCOO^-\right]_f}{[HCOOH]_f}$

من جدول التقدم: $[H_3O^+]_f = \left[HCOO^-\right]_f$ و $[HCOOH]_f = C_0 - [HCOO^-]_f$

و منه: $Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [H_3O^+]_f}{C_0 - [H_3O^+]_f} \Leftarrow Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$

5- أ/ عبارة σ_f بدلالة λ_i و $\left[H_3O^+\right]_f$:

بإهمال التفكك الذاتي للماء: $\sigma_f = \lambda_{H_3O^+}\cdot\left[H_3O^+\right]_f + \lambda_{HCOO^-}\cdot\left[HCOO^-\right]_f$

و منه: $\sigma_f = \left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}\right)\left[H_3O^+\right]_f$

قيمة $\left[H_3O^+\right]_f$: مما سبق، ينتج: $\left[H_3O^+\right]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}}$

ت.ع: $\begin{cases}\sigma_f = 5\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}\\ \lambda_{H_3O^+} = 35\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\\ \lambda_{HCOO^-} = 5,46\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\end{cases} \Leftarrow \left[H_3O^+\right]_f = 1,235\ mol\cdot m^{-3}$

و منه: $\left[H_3O^+\right]_f = 1,235\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$

ب/ حساب قيمة $Q_{r,f}$ و مقارنة النتيجة مع قيمة $K_a\left(HCOOH / HCOO^-\right)$: لدينا مما سبق:

$$Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f} \xleftarrow[C_0=10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}]{\left[H_3O^+\right]_f=1,235\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}} Q_{r,f} = 1,74\times10^{-4}$$

نلاحظ أن: $Q_{r,f} = K_a\left(HCOOH / HCOO^-\right)$ (في حدود أخطاء التجربة).

التمرين 04:

1/ أ- كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل بين حمض اللاكتيك و الماء: $C_3H_6O_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_3H_5O_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ب- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$C_3H_6O_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_3H_5O_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

ح إبتدائية	CV	بزيادة	0	0
ح إنتقالية	$CV - x$		x	x
ح نهائية	$CV - x_f$		x_f	x_f

جـ- عبارة نسبة التقدم النهائي τ_f بدلالة C و pH : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]V}{C.V} = \frac{10^{-pH}}{C}$

حساب قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f : $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-2,95}}{1,0.10^{-2}} = 0,112 = 11,2\%$

نستنتج أن التحول غير تام و أن حمض اللاكتيك حمض يتأين جزئياً في الماء .

د- حساب قيمة كسر التفاعل عند حالة التوازن : $Q_{réq} = \frac{[H_3O^+]_{éq}.[C_3H_5O_3^-]_{éq}}{[C_3H_6O_3]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{C - [H_3O^+]_{éq}}$

$$Q_{réq} = 1,41\times10^{-4}$$

هـ-استنتاج قيمة pKa : $pKa = -\log Ka = -\log Q_{réq} = -\log 1,41\times10^{-4} = 3,85$

2/ أ- تحديد النوع الكيميائي المتغلب :نلاحظ أن $pH \succ pKa$ و منه النوع الكيميائي المتغلب هوالاساس المرافق $C_3H_5O_3^-(aq)$.

3/ أ- معادلة التفاعل المنمذج للتحول الحاصل خلال المعايرة : $C_3H_6O_{3(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow C_3H_5O_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

ب- حساب C_A تركيز حمض اللاكتيك في الحليب المدروس : $C_AV_A = C_BV_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_BV_{BE}}{V_A} = \frac{4,0\times10^{-2}\times30}{40}$

$$C_A = 3,0\times10^{-2} mol\times L^{-1}$$

جـ- إثبات فيما اذا كان الحليب صلاح للاستهلاك : نحسب أولا التركيز الكتلي لحمض اللاكتيك في الحليب :

$C_m = C_A.M = 3,0\times10^{-2}\times90 \xrightarrow{\text{(الـ تركـ يزالـ كـ دَلـ ـي)}} \boxed{C_m = 2,7g\times L^{-1}}$

نتيجة : . نلاحظ أن التركيز الكتلي لحمض اللاكتيك في الحليب قد تجاوزالحد المسموح به و بالتالي فإن الحليب غير صالح للاستهلاك .

التمرين 05:

1- تحديد قيمة التركيز المولي C_0 للمحلول (S_0) :حسب قانون التخفيف :

$$C_0\cdot V_0 = C_b(V_0+V_e) \Rightarrow C_0 = \frac{C_b(V_0+V_e)}{V_0} \Rightarrow C_0 = 6\times10^{-1} mol\times L^{-1}$$

2-أ-إثبات أن $C_2H_5NH_2$ أساس ضعيف: $C_2H_5NH_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_2H_5NH_3^+{}_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[HO^-]}{C_b} \Rightarrow \tau_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]\cdot C_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-11.8}\times6\times10^{-2}} = 0,11$$

بما أن $\tau_f \langle 1$ فإن $C_2H_5NH_2$ أساس يتأين جزئياً في الماء .

ب- معادلة تفاعل المعايرة: $C_2H_5NH_{2(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow C_2H_5NH_3^+{}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

جـ- قيمة الحجم V_{AE}: عند التكافؤ $C_a\cdot V_{ae} = C_b\cdot V_b \Rightarrow V_{ae} = \frac{C_bV_b}{C_a} = 18mL$

طبيعة المحلول الناتج عند التكافؤ: بما أن $pH_e = 6,1 \langle 7$ فالمحلول الناتج حمضي

د- قيمة pK_A : عند نقطة نصف التكافؤ: $V_{a\left(éq\frac{1}{2}\right)} = 9mL \Rightarrow pH = pK_A = 10,8$

تحديد النوع الكيميائي الغالب عند إضافة $V_A = 20mL$

لدينا : $pH - pK_A = 2,4 - 10,8 = -8,4$ ومنه $\log\frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} \langle\langle 1$ $\frac{[C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} \approx 4\times10^{-9}$

وبالتالي النوع الغالب هو $C_2H_5NH_3^+$.

3-الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة هو أحمر الكلوروفينول لأن مجال تغيره اللوني يشمل قيمة الـ $pH_e = 6,1$

التمرين 06:

أولا: دراسة تفاعل حمض البنزويك مع الماء:

1-معادلة انحلال هذا الحمض في الماء: $C_6H_5COOH(aq)+H_2O(l)=C_6H_5COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$

بيان أنه تفاعل حمض –أساس: $C_6H_5COOH(aq)=C_6H_5COO^-(aq)+H^+(aq)$

$H_2O(l)+H^+(aq)=H_3O^+(aq)$

حدث تبادل للبروتونات بين حمض الثنائية الأولى $(C_6H_5COOH(aq)/C_6H_5COO^-(aq))$ وأساس الثنائية الثانية $(H_3O^+(aq)/H_2O(l))$ فهو تفاعل حمض – أساس

2- جدول تقدم التفاعل :

المعادلة	$C_6H_5COOH(aq)+H_2O(l)=C_6H_5COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$			
ح إ	C_AV_A	بوفرة	0	0
ح ن	$C_AV_A-x_{eq}$		x_{eq}	xeq

3-قيمة Ca التركيز المولي: $Ca=\frac{n}{V}=\frac{m}{M\,V}=\frac{1,22}{122\times0,1}=0,1mol/L$.

استنتاج قيمة τ_{1f} النسبة النهائية لتقدم التفاعل: $\tau_{1f}=\frac{x_f}{x_{\max}}=\frac{[H_3O^+]_f}{C_a}=0,0251\Rightarrow\tau_{1f}(\%)=2,51\%$

نقول أن الحمض ضعيف، انحلاله جزئي في الماء.

4- عبارة كسر التفاعل عند التوازن Q_{rf} بدلالة pH_1 و C_a : لدينا: $Q_{rf}=\frac{[H_3O^+]_f[C_6H_5COO^-]_f}{[C_6H_5COOH]_f}$

$$[H_3O^+]_f=[C_6H_5COO^-]_f=\frac{x_f}{V}=10^{-pH_1}$$

ولدينا: $[C_6H_5COOH]_f=C_a-[H_3O^+]_f=C_a-10^{-pH_1}$ ومنه: $Q_{rf}=\frac{10^{-2pH_1}}{C_a-10^{-pH_1}}$

استنتاج قيمة الـ pKa للثنائية $(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$: $Q_{rf}=\frac{10^{-2pH_1}}{C_a-10^{-pH_1}}=6,5\times10^{-5}$

لدينا: $Q_{rf}=K_A(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$ ومنه: $pka(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)=-\log ka=4.2$

ثانيا - معايرة حمض البنزويك بمحلول الصودا :

1- معادلة تفاعل المعايرة: $C_6H_5COOH(aq)+OH^-(aq)=C_6H_5COO^-(aq)+H_2O(l)$

المعادلة	$C_6H_5COOH(aq)+OH^-(aq)=C_6H_5COO^-(aq)+H_2O(l)$			
ح إ	C_aV_a	C_bV_b	0	0
ح ن	$C_AV_A-x_f$	$C_bV_b-x_f$	x_f	x_f

2-بيان أن عبارة τ_{2f} نسبة التقدم النهائي تكتب بالشكل: $\tau_{2f}=1-\frac{10^{pH_2-14}(V_a+V_b)}{C_bV_b}$

لدينا: $[OH^-]_f=\frac{n_f(HO^-)}{V_b+V_a}=\frac{C_bV_b-x_f}{V_b+V_a}$ ومنه: $x_f=C_bV_b-[OH^-]_f(V_b+V_a)=C_bV_b-10^{pH-14}(V_b+V_a)$

ولدينا: $x_{max}=C_bV_b$ ومنه: $\tau_{2f}=\frac{x_f}{x_{max}}=1-\frac{10^{pH_2-14}(V_a+V_b)}{C_bV_b}$

حساب قيمته: $\tau_{2f}=1$ ومنه نستنتج أن: تفاعل المعايرة تام.

3 أ-ايجاد حجم محلول الصودا الواجب إضافته لحدوث التكافؤ: $C_aV_a=C_bV_{beq}\longrightarrow V_{beq}=\frac{C_aV_a}{C_b}\rightarrow V_{beq}=40ml$

ب-كتابة عبارة $K_{éq}$ ثابت التوازن: $K_{éq}=\frac{\left[C_6H_5COO^-\right]_{éq}}{\left[C_6H_5COOH\right]_{éq}\left[HO^-\right]_{éq}}=\frac{\left[C_6H_5COO^-\right]_{éq}}{\left[C_6H_5COOH\right]_{éq}\left[HO^-\right]_{éq}}\times\frac{\left[H_3O^+\right]_{éq}}{\left[H_3O^+\right]_{éq}}=\frac{Ka}{Ke}$

حساب قيمته: $K_{éq}=6,5\times10^9$

ج-الطرق التجريبية المناسبة لتحديد نقطة التكافؤ: المعايرة الـ pH مترية ، المعايرة عن طريق قياس الناقلية.

التمرين 07:

I-1 – معادلة تفاعل :

$$C_6H_5COOH+H_2O=C_6H_5COO^-+H_3O^+$$

2- تبيان أن :

$$\tau_f=\frac{x_f}{x_{max}}=\frac{\left[H_3O^+\right]_fV}{C_0V}=\frac{\left[H_3O^+\right]_f}{C_0}$$

II-1- معادلة تفاعل المعايرة: $C_6H_5COOH+HO^-=C_6H_5COO^-+H_2O$

2- حساب ثابت التوازن K :

$$K=\frac{\left[C_6H_5COO^-\right]_f\cdot1}{\left[C_6H_5COOH\right]_f\cdot\left[HO^-\right]_f}\cdot\frac{\left[H_3O^+\right]_f}{\left[H_3O^+\right]_f}=\frac{Ka}{Ke}=\frac{Ka}{10^{-14}}$$

$K=6,3\times10^9\succ10^4$ تفاعل المعايرة تام.

$$K=\frac{6,3\times10^{-5}}{10^{-14}}=6,3\times10^9$$

3-تبيان أن: $\tau_f=1-\frac{K_e\cdot10^{pH}}{C_B}\left(1+\frac{V_A}{V_B}\right)$

جدول التقدم:

المعادلة	$C_6H_5COOH(aq)+OH^-(aq)=C_6H_5COO^-(aq)+H_2O(l)$			
$x=0$	C_aV_a	C_bV_b	0	بوفرة
x_f	$C_AV_A-x_f$	$C_bV_b-x_f$	x_f	بوفرة

حسب التعريف $\tau_f=\frac{x_f}{x_{max}}.....(1)$ وعند حجم $V_B=7mL\prec V_{BE}$

إذن المتفاعل المحد هو HO^- إذن: $x_{max}=C_BV_B.....(2)$

من جدول التقدم: $n\left(HO^-\right)=C_BV_B-x_f$

$$\Rightarrow\left[HO^-\right]\left(V_A+V_B\right)=C_BV_B-x_f\Rightarrow x_f=C_BV_B-\left[HO^-\right]\left(V_A+V_B\right)$$

ولدينا: $Ke=\left[HO^-\right]\left[H_3O^+\right]\Rightarrow\left[HO^-\right]=\frac{Ke}{\left[H_3O^+\right]}$

ومنه: $x_f = C_B V_B - \frac{Ke}{10^{-pH}}(V_A + V_B)$.....(3)

نعوض في (2) و(3) في (1) نجد: $\tau_f = 1 - \frac{Ke \cdot 10^{pH}}{C_B}\left(1 + \frac{V_A}{V_B}\right)$

ب-ت.ع: $\tau_f = 1 - \frac{10^{-14} \cdot 10^5}{0,02}\left(1 + \frac{20}{7}\right) = 0,999 = 1$ ومنه $\tau_f = 1$ تفاعل المعايرة تام.

4-أ-احداثيات نقطة التكافؤ: $E \begin{cases} pH_E = 8 \\ V_{BE} = 10mL \end{cases}$

ب- حساب التركيز المولي C_A: عند نقطة التكافؤ المزيج ستيكيومتري: $\frac{C_A V_A}{1} = \frac{C_B V_{BE}}{1}$

$$\Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,02 \cdot 10}{20} = 0,01mol/L$$

استنتاج التركيز المولي C_0: $C_0 = 10C_A \Rightarrow C_0 = 10 \cdot 0,01$ ومنه $\Rightarrow C_0 = 0,1mol/L$

ت- تحقق أن حمض البنزويك حمض ضعيف: $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0} = \frac{10^{-PH}}{C_0} = \frac{10^{-2,61}}{0,1} = 2,45 \times 10^{-2} \prec 1$

$\tau_f \prec 1$ التفاعل غير تام وحمض البنزويك حمض ضعيف.

استنتج قيمة الكتلة m: $C_0 = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = M \cdot V \cdot C_0$

ت ع: $m = 122 \cdot 0,1 \cdot 100 \times 10^{-3} = 1,22g$