

التمرين 01:

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

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

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

II- تحضير محلول حمض الإيثانويك انطلاقاً من محلول تجاري:

نحضر حجماً $V_s = 500\text{mL}$ من محلول مائي (S) لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، بتركيز $C_a = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ ، انطلاقاً من محلول تجاري 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: $C_0 = 10 \cdot \frac{p \cdot d}{M}$ ، حيث M الكتلة المولية الجزيئية.

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

2- ماذا نسي هذه العملية؟ قَدِّم بروتوكولاً تجريبياً لها.

3- اكتب معادلة انحلال حمض الإيثانويك في الماء.

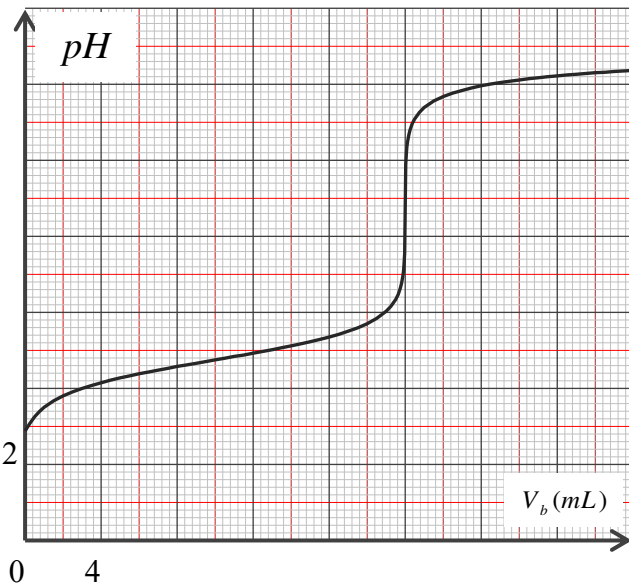
4- أنشئ جدولاً التقدم هذا التفاعل.

5- أعطى قياس pH المحلول (S) عند الدرجة 25°C القيمة 2,9، أحسب نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل. ماذا تستنتج؟

III- معايرة محلول حمض الإيثانويك المُحضَّر

سمحت معايرة حجماً $V_a = 20\text{mL}$ من المحلول (S) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ ذي

التركيز $C_b = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ ، من رسم البيان الذي يعطي تغير قيمة pH المزيج بدلالة V_b حجم 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 $V_b = 10\text{mL}$.

أ- عين بياناً قيمة pka الثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)$.

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: $M = 60\text{g/mol}$ ،

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

التمرين 02:

كل المحاليل مأخوذة عند الدرجة 25°C ، يعطي $K_a (\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}) = 1,8 \times 10^{-4}$

1/ حضرنا محلولاً مائياً (S_a) لحمض الميثانويك $(\text{H}^+_{(aq)} + \text{HCOO}^-_{(aq)})$ 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.

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

د- أحسب قيمة τ واستنتج قيمة C_a .

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

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 لتحويل المعايرة.

ب- حدد بيانياً حدثي نقطة التكافؤ.

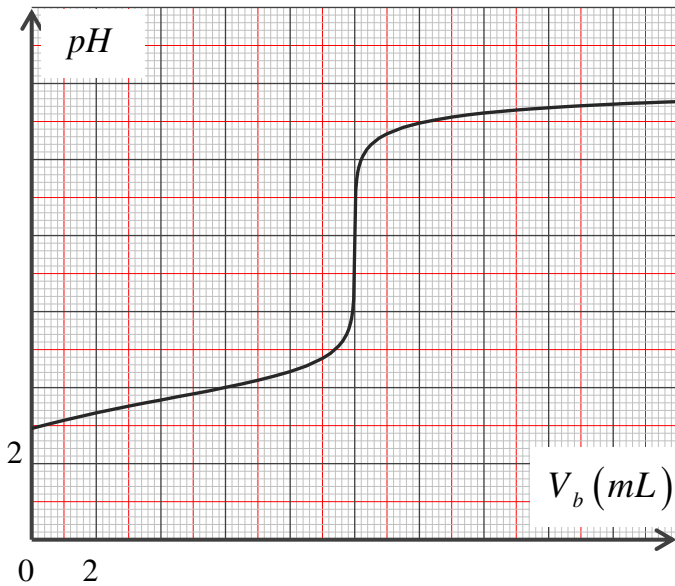
ت- استنتج قيمة C_a . هل تتوافق هذه القيمة مع النتيجة المتحصل

عليها سابقاً؟

3/ مزجنا حجماً $V_a = 10 \text{ mL}$ 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 $V_0 = 100 \text{ mL}$ كتلة m من حمض الميثانويك $HCOOH$ ثم نكمل الحجم إلى خط العيار بواسطة الماء المقطر وبعد الرج نحصل على محلول (S_0) لحمض الميثانويك تركيزه المولي $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

- 1- أحسب الكتلة m .
- 2- أكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء مبيناً الثنائيتين (أساس/حمض) المشاركتين في التفاعل.
- 3- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل.

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

ب- يبين 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: $\sigma_f = 5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot m^{-1}$ في الدرجة $25^\circ C$.

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

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

المعطيات (في الدرجة $25^\circ C$): $K_a(HCOOH / HCOO^-) = 1,8 \times 10^{-4}$

$\lambda_{HCOO^-} = 5,46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

التمرين 04:

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

تعطى الثنائية (أساس/حمض) الموافقة لحمض اللاكتيك: $(C_3H_6O_{3(aq)} / C_3H_5O_{3(aq)}^-)$

1. تحديد قيمة pK_A للثنائية $(C_3H_6O_{3(aq)} / C_3H_5O_{3(aq)}^-)$

محلولاً مائياً لحمض اللاكتيك حجمه V ، تركيزه المولي $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times L^{-1}$ وقيمة الـ pH له عند درجة الحرارة $25^\circ C$ هي $pH = 2,95$.

أ- اكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل المنمذج للتحويل الحادث بين حمض اللاكتيك مع الماء .
ب- أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل .

ج- عرّعن τ_f نسبة التقدم النهائي للتفاعل بدلالة C و pH واحسب قيمتها . ماذا تستنتج ؟
د- احسب قيمة Q_{req} 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 $25^\circ C$ القيمة $pH = 6,7$.
حدّد من بين النوعين $C_3H_6O_{3(aq)}$ و $C_3H_5O_3^- (aq)$ الصفة الغالبة في هذا الحليب . برر إجابتك
3. مر اقية جودة الحليب:

تمت معايرة حمض اللاكتيك الموجود في عينة من الحليب حجمها $V_A = 40 \text{ mL}$ بواسطة محلول مائي (S_B) لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \right)$ $C_B = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times L^{-1}$.
أ- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحويل المعايرة .

(نعتبر أن حمض اللاكتيك هو الحمض الوحيد الموجود في الحليب المدروس).
ب- تم الحصول على نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{BE} = 30 \text{ mL}$ من المحلول (S_B) .
أوجد قيمة C_A التركيز المولي لحمض اللاكتيك الموجود في الحليب المدروس .
ج- بين فيما إذا كان الحليب المدروس صالحاً للاستهلاك أم لا ؟ برّر

التمرين 05:

القياسات مؤخوذة عند $25^\circ C$.

1- نُحَضِّرُ حجماً $V_b = 500 \text{ mL}$ لمحلول مائي (S_b) لإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ تركيزه المولي $C_b = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times L^{-1}$ ،
بإضافة حجم $V_e = 450 \text{ mL}$ من الماء المقطر الى حجم قدره $V_0 = 50 \text{ mL}$ من المحلول (S_0) لإيثيل أمين تركيزه المولي C_0 . أحسب قيمة C_0 .

2- نضع في بيشر حجماً $V_b = 30 \text{ mL}$ من المحلول (S_b) ونسكب عليه تدريجياً بواسطة سحاحة محلولاً مائياً (S_a) لحمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \times L^{-1}$.

نقيس pH المزيج بعد إضافة حجم V_a من المحلول (S_a) . الجدول التالي يُبرِّزُ 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 جزئياً في الماء .

ب- اكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحويل المعايرة .

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

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

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

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

التمرين 06:

كل القياسات أُخذت عند درجة الحرارة $25^\circ C$ حيث: $Ke = 10^{-14}$.

يعطى: $M(C) = 12 \text{ g} / \text{mol}$, $M(O) = 16 \text{ g} / \text{mol}$, $M(H) = 1 \text{ g} / \text{mol}$.

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. حضرنا 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: $pH_1 = 2,6$.

أولاً: 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 جدولاً 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 $(C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-)$

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

نضع في بيشر حجماً $V_a = 20mL$ من المحلول (S) ونضيف إليه حجماً $V_b = 10mL$ من محلول الصودا ذي التركيز المولي

$C_b = 5 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ ، فنجد أنه من أجل الحجم المضاف يأخذ pH المزيج القيمة $pH_2 = 3,7$.

1- اكتب معادلة التفاعل الممنذج لهذا التحول الكيميائي.

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

احسب قيمة τ_{2f} ، ماذا تستنتج؟

3- عند نقطة التكافؤ:

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

ب-اكتب عبارة K_{eq} 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 بـ 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: $Ke = 10^{-14}$ ، $Ka = 6,3 \times 10^{-5}$ ، $M(C_6H_5COOH) = 122g/mol$

1- اكتب معادلة التفاعل بين حمض البنزويك والماء.

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

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

II. لتحديد التركيز المولي C_0 ، نأخذ عينة من المحلول S_0 ونخففها 10 مرات لنحصل على المحلول S_A تركيزه المولي C_A بعد ذلك نأخذ حجماً $V_A = 20mL$ 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- أنشئ 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: $\tau_f = 1 - \frac{K_e \cdot 10^{pH}}{C_B} \left(1 + \frac{V_A}{V_B}\right)$

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

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

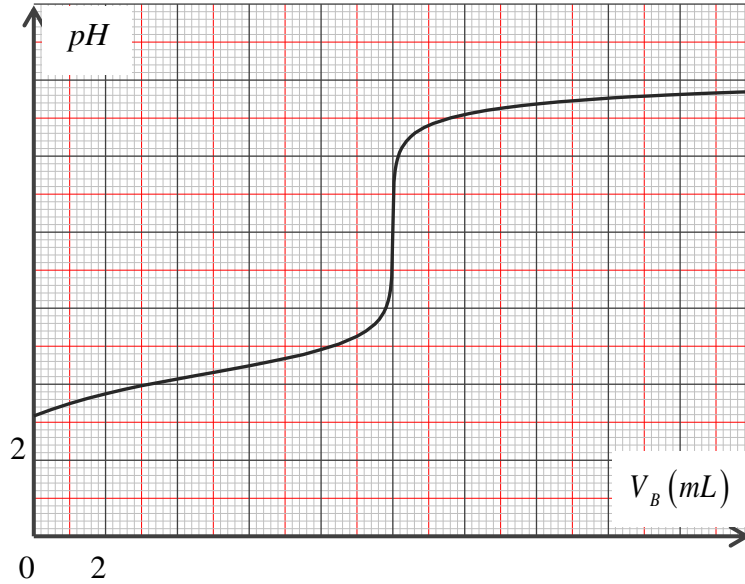
5- اعتمادا على البيان:

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

1- الاحتياطات الأمنية: ارتداء قفازات ونظارات وتهوية المخبر

II- تحضير محلول حمض الايثانويك انطلاقاً من معلوم تجاري:

1- حساب حجم المحلول V_0 :

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

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

2- تسمى عملية تمديد محلول.

البروتوكول التجريبي لعملية تحضير المحلول S :

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

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

4- جدول تقدم التفاعل:

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

5- حساب نسبة التقدم النهائي τ_f : $\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}}$

$$X_f = [H_3O^+] \cdot V \text{ و } X_{\max} = C V = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{ من جدول التقدم:}$$

$$\tau_f = \frac{10^{-3.9}}{0.1} = 1.26\% \text{ إذن: } \tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} \text{ ومنه:}$$

نستنتج أن التفاعل تام والحمض ضعيف

III- معايرة محلول حمض الايثانويك المُحضَّر

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

2- تعيين احداثيات نقطة التكافؤ:

$$pH_E = 8.8 \quad ; \quad V_{bE} = 20mL \text{ بيانيا وباستعمال طريقة المماسات نجد:}$$

- استنتاج قيمة التركيز المولي للمحلول S :

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

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

$$pH = pKa = 4,8 \text{ بيانيا نجد:}$$

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

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

$$n(HO^-) = 1.89 \times 10^{-11} \text{ mol} \Leftrightarrow n(HO^-) = (V_a + V_b) 10^{pH - pK_e} = (10 + 20) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{4,8-14}$$

ت- استنتاج قيمة التقدم النهائي X_f لتفاعل المعايرة ونسبة التقدم النهائي τ_f :

$$\Leftrightarrow X_f = C_b \cdot V_b - n(HO^-) \quad n(HO^-) = C_b \cdot V_b - X_f \quad \text{من جدول التقدم لدينا:}$$

$$X_f = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} - 1.89 \times 10^{-11} = 10^{-3} \text{ mol}$$

عند سكب الحجم $V_b = 10 \text{ mL}$ يكون: $C_b \cdot V_b < C_a \cdot V_a$ أي المتفاعل المحد هو HO^-

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}} = \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 1 \quad \text{إذن:} \quad X_{\max} = C_b \cdot V_b = 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{ومنه:}$$

- نستنتج أن تفاعل المعايرة تام.

التمرين 02:

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

ب/ جدول تقدم التفاعل:

حالة الجمله	التقدم: $x \text{ (mol)}$	$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الابتدائية	0	$n_0 = C_a \cdot V_a$	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$n_0 - x$		x	x
النائية	x_f	$n_0 - x_f$		x_f	x_f

$$\tau_f = \frac{K_a}{K_a + 10^{-pH}} \quad \text{ج/ التحقق من أن}$$

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

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

$$K_a = \tau_f (K_a + 10^{-pH}) \Leftrightarrow K_a - K_a \cdot \tau_f = 10^{-pH} \cdot \tau_f \Leftrightarrow$$

$$\tau_f = \frac{K_a}{K_a + 10^{-pH}} \quad \text{ومنه:}$$

$$\tau_f = 0,125 = 12,5 \% \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} pH = 2,9 \\ K_a = 1,8 \times 10^{-4} \end{array} \right. \quad \text{د/ حساب } \tau_f \text{ واستنتاج قيمة } C_a$$

$$C_a = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} pH = 2,9 \\ \tau_f = 0,125 \end{array} \right. \quad \text{ومنه:} \quad C_a = \frac{10^{-pH}}{\tau_f} \Leftrightarrow \tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_a} \quad \text{بالتعريف:}$$

2- أ/ معادلة التفاعل المنذج لتحويل المعايرة الحادث: $HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

ب/ احداثي نقطة التكافؤ: بياناً وبطريقة المماسين المتوازيين نجد: $E(V_{bE} = 10 \text{ mL}; pH_E = 7,6)$

$$C_a = C_b \cdot \frac{V_{bE}}{V_a} \quad \text{ومنه:} \quad C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \Leftrightarrow n_a = n_b \quad \text{عند التكافؤ:} \quad \text{ج/ قيمة } C_a$$

$$C_a = 10^{-2} \times \frac{10}{10} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Leftrightarrow \quad \text{نفس النتيجة المتحصل عليها سابقاً.}$$

التمرين 03:

$$m = C_0 \cdot M \cdot V_0 \Leftrightarrow C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m}{M \cdot V_0} \quad \text{1- الكتلة } m \text{ من الحمض } HCOOH$$

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

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

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

3- جدول تقدم التفاعل:

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

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

$$\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0} \Leftrightarrow \tau_f = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{x_{eq}/V_0}{x_{max}/V_0} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0}$$

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

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

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

$$Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f} \Leftrightarrow Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [H_3O^+]_f}{C_0 - [H_3O^+]_f} \text{ ومنه:}$$

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

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

$$\sigma_f = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}) [H_3O^+]_f \text{ ومنه:}$$

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

$$[H_3O^+]_f = 1,235 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \Leftrightarrow \begin{cases} \sigma_f = 5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \lambda_{HCOO^-} = 5,46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \text{ ت.ع:}$$

$$[H_3O^+]_f = 1,235 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ومنه:}$$

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

$$Q_{r,f} = 1,74 \times 10^{-4} \leftarrow \frac{[H_3O^+]_f = 1,235 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \quad Q_{r,f} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$$

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

التمرين 04:

1/ كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل بين حمض اللاكتيك والماء: $C_3H_6O_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = C_3H_5O_{3(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)}$

ب- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$C_3H_6O_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = C_3H_5O_{3(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)}$
----------	--

ح ابتدائية	CV	τ_f	0	0
ح إنتقالية	CV - x		x	x
ح نهائية	CV - x _f		x _f	x _f

ج- 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 : $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-2,95}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,112 = 11,2\%$

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

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

$$Q_{réq} = 1,41 \times 10^{-4}$$

هـ- استنتاج قيمة pKa: $pKa = -\log Ka = -\log Q_{réq} = -\log 1,41 \times 10^{-4} = 3,85$

2/ أ- تحديد النوع الكيميائي المتغلب: نلاحظ أن $pH > pKa$ و منه النوع الكيميائي المتغلب هو الاساس 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: $C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 30}{40}$

$$C_A = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times L^{-1}$$

ج- إثبات فيما إذا كان الحليب صالح للاستهلاك: نحسب أولاً التركيز الكتلي لحمض اللاكتيك في الحليب :

$$C_m = C_A \cdot M = 3,0 \times 10^{-2} \times 90 \xrightarrow{(\text{ال تركيز في g/L})} [C_m = 2,7 \text{ g} \times L^{-1}]$$

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

التمرين 05:

1- تحديد قيمة التركيز المولي C₀ للمحلول (S₀) حسب قانون التخفيف:

$$C_0 \cdot V_0 = C_b (V_0 + V_e) \Rightarrow C_0 = \frac{C_b (V_0 + V_e)}{V_0} \Rightarrow C_0 = 6 \times 10^{-1} \text{ mol} \times L^{-1}$$

2- أ- إثبات أن C₂H₅NH₂ أساس ضعيف: $C_2H_5NH_{2(aq)} + H_2O(\ell) = C_2H_5NH_3^+(aq) + HO^-(aq)$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[HO^-]}{C_b} \Rightarrow \tau_f = \frac{K_e}{[H_3O^+] \cdot C_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-11,8} \times 6 \times 10^{-2}} = 0,11$$

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

ب- معادلة تفاعل المعايرة: $C_2H_5NH_{2(aq)} + H_3O^+(aq) \rightarrow C_2H_5NH_3^+(aq) + H_2O(\ell)$

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

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

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

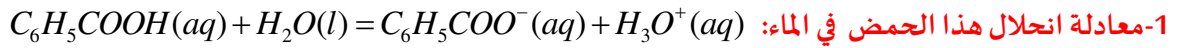
تحديد النوع الكيميائي الغالب عند اضافة V_A = 20 mL

$$\log \left[\frac{C_2H_5NH_2}{C_2H_5NH_3^+} \right] \approx 4 \times 10^{-9} \text{ ومنه } \log \left[\frac{C_2H_5NH_2}{C_2H_5NH_3^+} \right] = pH - pK_A = 2,4 - 10,8 = -8,4$$

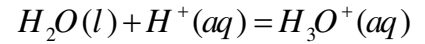
وبالتالي النوع الغالب هو $C_2H_5NH_3^+$

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

أولاً: دراسة تفاعل حمض البنزويك مع الماء:



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



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 !	$C_A V_A$	بوفرة	0	0
ح ن	$C_A V_A - x_{eq}$		x_{eq}	x_{eq}

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

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

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

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

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

ثانياً - معايرة حمض البنزويك بمحلول الصودا:



المعادلة	$C_6H_5COOH(aq) + OH^-(aq) = C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l)$			
ح !	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	0
ح ن	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f	x_f

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

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

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

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

$$C_a V_a = C_b V_{beq} \longrightarrow V_{beq} = \frac{C_a V_a}{C_b} \rightarrow V_{beq} = 40 \text{ ml} \quad \text{3 أ- ايجاد حجم محلول الصودا الواجب اضافته لحدوث التكافؤ:}$$

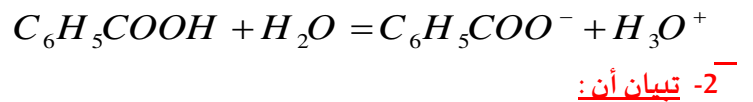
$$K_{eq} = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq}}{[C_6H_5COOH]_{eq} [HO^-]_{eq}} = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq}}{[C_6H_5COOH]_{eq} [HO^-]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_a}{K_e} \quad \text{ب- كتابة عبارة } K_{eq} \text{ ثابت التوازن:}$$

$$\text{حساب قيمته: } K_{eq} = 6,5 \times 10^9$$

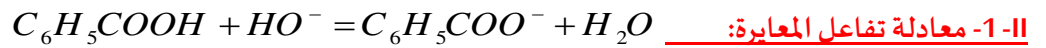
ج- الطرق التجريبية المناسبة لتحديد نقطة التكافؤ: - المعايرة الـ pH مترية - المعايرة عن طريق قياس الناقلية.

التمرين 07:

1-1 - معادلة تفاعل:



$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f V}{C_0 V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_0}$$



2- حساب ثابت التوازن K :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]_f \cdot 1}{[C_6H_5COOH]_f \cdot [HO^-]_f} \cdot \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{K_a}{10^{-14}}$$

$K = 6,3 \times 10^9 > 10^4$ تفاعل المعايرة تام.

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

$$\tau_f = 1 - \frac{K_e \cdot 10^{pH}}{C_B} \left(1 + \frac{V_A}{V_B} \right) \quad \text{3- تبيان أن:}$$

جدول التقدم:

المعادلة	$C_6H_5COOH(aq) + OH^-(aq) = C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l)$			
$x = 0$	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	بوفرة
x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f	بوفرة

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

$$x_{\max} = C_B V_B \text{ (2) إذن: } HO^- \text{ هو}$$

$$n(HO^-) = C_B V_B - x_f \quad \text{من جدول التقدم:}$$

$$\Rightarrow [HO^-](V_A + V_B) = C_B V_B - x_f \Rightarrow x_f = C_B V_B - [HO^-](V_A + V_B)$$

$$K_e = [HO^-][H_3O^+] \Rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad \text{ولدينا:}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\tau_f < 1 \text{ التفاعل غير تام وحمض البنزويك حمض ضعيف.}$$

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

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