

المسألة الأولى : الكواشف الملونة الطبيعية

1 – تمديد الخل التجاري

نأخذ مخبارا مدرجا سعته 50 mL ونصب فيه 5 mL من الماء المقطر . نستعمل ماصة مزودة بإجاصة ونأخذ بواسطتها حجما $V_0 = 5 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك التجاري ونضيفه للمخبار . يجب أن يكون حجم المحلول النهائي $V = 10 V_0 = 10 \times 5 = 50 \text{ mL}$ لذلك نضيف الماء المقطر حتى التدرجة 50 mL في المخبار .

ملاحظة

أضفنا الماء المقطر (5 mL) في البداية لأن من أصول الكيمياء إضافة الحموض المركزة للماء وليس العكس تجنبا لتطاير الحمض .

2 – المعايرة



(ب) الحجم $V_B = 6 \text{ mL}$ ينتمي للجزء من البيان الذي يحدث فيه التفاعل ، أي أن المتفاعل المحد هو OH^- .

(ج) جدول التقدم :

| | CH_3COOH | $+$ | OH^- | $=$ | CH_3COO^- | $+$ | H_2O | |
|---------|--------------------------|-----|-----------------|-----|---------------------------|-----|----------------------|-------|
| $t = 0$ | $C_A V_A$ | | $C_B V_B$ | | 0 | | | بكترة |
| t | $C_A V_A - x$ | | $C_B V_B - x$ | | x | | | بكترة |
| t_f | $C_A V_A - x_f$ | | $C_B V_B - x_f$ | | x_f | | | بكترة |
| t_m | $C_A V_A - x_m$ | | $C_B V_B - x_m$ | | x_m | | | بكترة |

$$x_{m6} = C_B V_{B6} = 0,1 \times 6 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{التقدم الأعظمي} :$$

(د) كمية مادة OH^- : من البيان لدينا الحجم 6 mL يوافق $\text{pH} = 5$. وبالتالي $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ، ومن الجداء الأيوني

للماء نجد $[\text{OH}^-] = 10^{5-14} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. الحجم الكلي للوسط التفاعلي هو $V' = 70 + 6 = 76 \text{ mL}$

$$n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \times V' = 10^{-9} \times 76 \times 10^{-3} = 7,6 \times 10^{-11} \text{ mol} \quad \text{هي كمية مادة } \text{OH}^-$$

(هـ) من جدول التقدم لدينا $C_B V_{B6} - x_6 = 7,6 \times 10^{-11}$ ، ومنه $x_6 = C_B V_{B6} - 7,6 \times 10^{-11} = C_B V_{B6} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\tau = \frac{x_6}{x_{m6}} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4}} = 1 \quad \text{النسبة النهائية للتقدم}$$

ملاحظة : إذا وُجد متفاعل محد فإن هذا التفاعل تام .

3 - تعيين التركيز المولي لحمض الإيثانويك

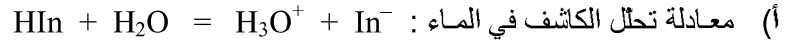
(أ) نقطة التكافؤ E هي نقطة انعطاف البيان $\text{pH} = f(V_B)$.

النهاية العظمى للدالة $g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$ لها نفس فاصلة نقطة الانعطاف E ، وبالتالي $V_{BE} = 10 \text{ mL}$

(ب) عند التكافؤ يكون $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$ ، وبالتالي $C_A V_A = C_B V_{BE}$ ، ومنه $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,1 \times 10}{70} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

التركيز المولي للمحلول المركز هو $C_{0A} = 10 C_A = 10 \times 1,4 \times 10^{-2} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

4 - الجانب النظري



عبارة ثابت الحموضة للثنائية HIn / In^- : $K_i = \frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]}$ ، ولدينا $pK_i = -\text{Log} K_i$ ، وبالتالي :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{pH - pK_i} \quad \text{ومنه} \quad pK_i = -\text{Log} \frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]} = -\text{Log} [H_3O^+] - \text{Log} \frac{[In^-]}{[HIn]} = pH - \text{Log} \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

(ب)

- بالنسبة للقرنون عند الحجم $V_B = 9,8 \text{ mL}$:

التركيز المولي لـ HIn يساوي 10 أضعاف التركيز المولي لـ In^- ، ومنه $[HIn] = 10 [In^-]$ ، وبالتالي $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{6,5 - 7,5} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$

لـ In^- ، وهو أقل حد ، إذن نشاهد لون جزئي الكاشف متغلبا عن لون شاردته ، أي المزيج يكون شفافا .

- بالنسبة للقرنون عند الحجم $V_B = 10,1 \text{ mL}$:

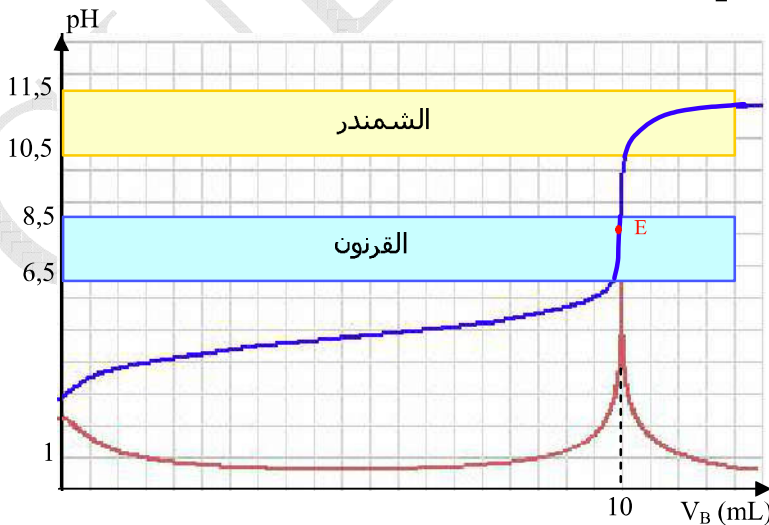
ومنه $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{10,1 - 7,5} = 10^{2,6} \approx 400$ ، وبالتالي نشاهد اللون الأصفر لـ In^- ، وبالتالي $[In^-] = 400 [HIn]$ ، وبالتالي نشاهد اللون الأصفر لـ In^- .

- بالنسبة للشمندر عند الحجم $V_B = 9,8 \text{ mL}$:

ومنه $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{6,5 - 11,5} = 10^{-5}$ ، وبالتالي نشاهد لون HIn الأحمر .

- بالنسبة للشمندر عند الحجم $V_B = 10,1 \text{ mL}$:

ومنه $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{10 - 11,5} = 10^{-1,5} = 0,03$ ، وبالتالي نشاهد دائما اللون الأحمر .



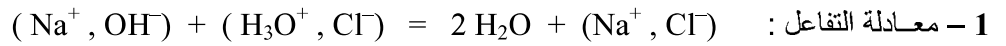
(ج) بما أن الشمندر لا يتغير لونه عند نقطة التكافؤ فإنه لا يصلح لهذه المعايرة . طبعاً لا ننسى أن $9,8 \text{ mL} < V_{BE} < 10,1 \text{ mL}$ ، القرنون يصلح لهذه المعايرة

الكاشف الأنسب للمعايرة هو الذي تغير لونه يشمل نقطة التكافؤ .

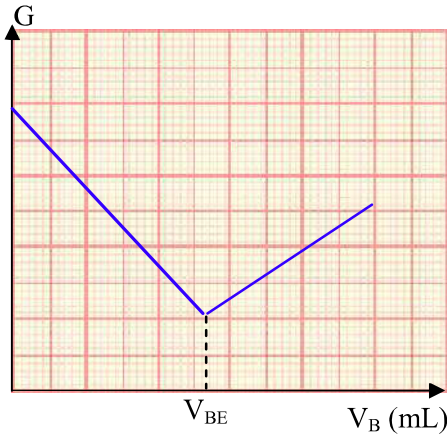
مجال تغير اللون هو $[pK_i - 1 , pK_i + 1]$

(د) نستعمل خلا شفافا حتى نتمكن من مشاهدة تغير لون الكاشف الملون داخله .

المسألة الثانية : معايرة محلول حمض كلور الماء (محلول حمض كلور الهيدروجين)



2 - حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ هو $V_{BE} = 11 \text{ mL}$ ، حيث أن من أجل هذا الحجم تمر الناقلية بنهايتها الصغرى ، أي ناقلية الشاردين Na^+ و Cl^- فقط .



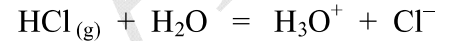
3 - عند التكافؤ يكون : $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$ ، أي $C_1 V_1 = C_B V_{BE}$

$$C_1 = \frac{0,1 \times 11}{100} = 11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

تصحيح : التركيز المولي للمحلول الأساسي هو $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$C_0 = 1000 C_1 = 1000 \times 11 \times 10^{-3} = 11 \text{ mol.L}^{-1} \quad - 4$$

5 - معادلة انحلال غاز كلور الهيدروجين في الماء :



من هذا التفاعل لدينا $n_{HCl} = n_{H_3O^+} = C_0 V = 11 \times 1 = 11 \text{ mol}$

$$m_0 = n_{HCl} \times M_{HCl} = 11 \times 36,5 = 401,5 \text{ g}$$
 ولدينا

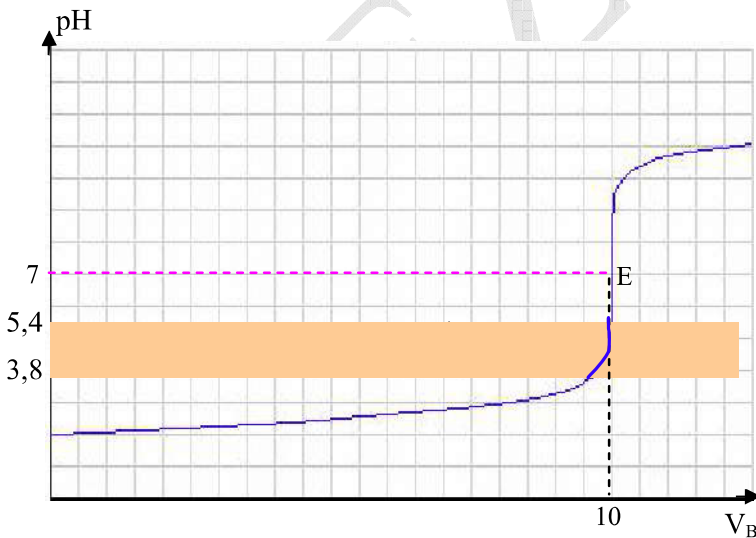
$$m = \rho_0 \times V = 1160 \times 1 = 1160 \text{ g} \quad - 6$$

7 - يوجد في 1160 g من المحلول الحمضي $401,5 \text{ g}$ من HCl النقي

يوجد في 100 g من المحلول الحمضي $x \text{ g}$ من HCl النقي

وبالقاعدة الثلاثية نستنتج $x = 34,6 \text{ g}$ ، ومنه النسبة المئوية للحمض النقي هي $34,5\%$. هذه النتيجة توافق المعلومة المكتوبة على البطاقة في حدود التجربة .

الدقة في هذه التجربة هي $\frac{34,5 - 33}{33} = 0,04$ ، أي 4% (تعتبر التجربة دقيقة)



8 - لما نضع هذا الكاشف في المحلول الحمضي يتلون المحلول

بالأحمر ، ولما نشرع في إضافة المحلول الأساسي ، يشرع

الـ pH في الازدياد ابتداء من القيمة 2 ، ولما يصبح pH المزيج

مساويا للقيمة 3,8 يشرع الكاشف في تغيير لونه ، ويصبح لون

المحلول أزرق ابتداء من $pH = 5,4$.

9 - الكاشف الأنسب للمعايرة هو الكاشف الذي مجال تغير

لونه يشمل نقطة التكافؤ E .

نعين E بواسطة طريقة المماسين المتوازيين ، فنجد $pH_E = 7$.

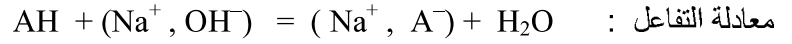
وبالتالي الكاشف الأنسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموثيمول

. $[6,0 - 7,6]$.

المسألة الثالثة : دراسة الفيتامين C

1 - المعايرة عن طريق التفاعل حمض - أساس

1-1 - محلول الصود هو (Na^+, OH^-) .



1-2 - التكافؤ هو حالة المزيج حين تستهلك كل كمية مادة النوع الكيميائي الذي نعايره .

1-3 - بواسطة طريقة المماسين المتوازيين نجد $V_{BE} = 9 \text{ mL}$.

1-4 - التركيز المولي للمحلول الحمضي :

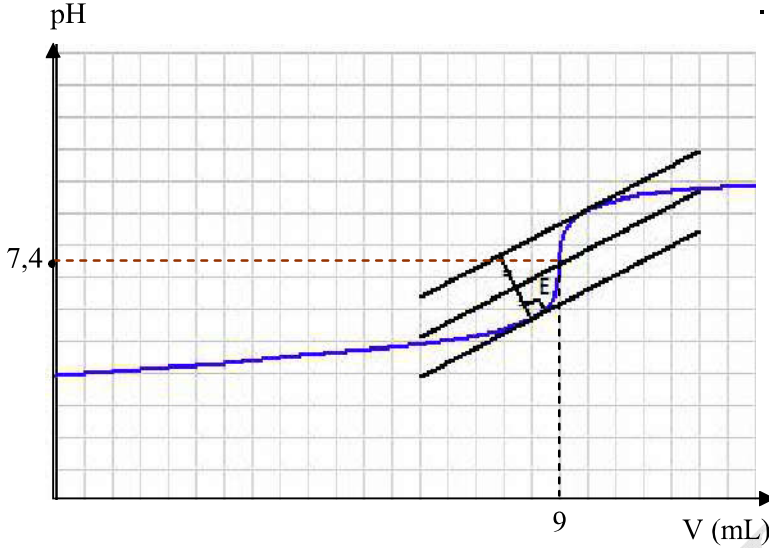
$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{5 \times 10^{-4} \times 9}{10} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 - المعايرة عن طريق الأكسدة الإرجاعية

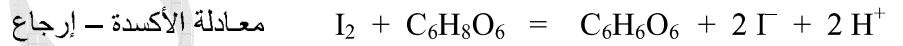
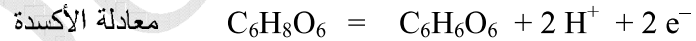
2-1 - نستعمل مصاصتين إحداهما بسعة 10 mL والأخرى

بسعة 20 mL .



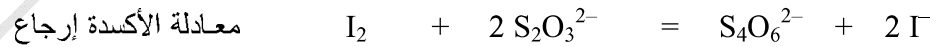
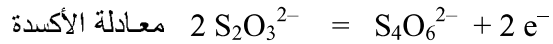
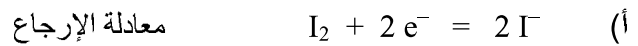
2-2

(أ) معادلة الأكسدة الإرجاعية :



$$n(I_2) = C_2 V_2 = 10^{-3} \times 0,02 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad \text{(ب)}$$

3-2



$$n'(I_2) \quad n(S_2O_3^{2-}) \quad 0 \quad 0$$

$$n'(I_2) - x \quad n(S_2O_3^{2-}) - 2x \quad x \quad 2x$$

$$\text{(ب) لدينا من جدول التقدّم} : n'(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2} C_3 V_E = 0,5 \times 2,4 \times 10^{-3} \times 0,0129 = 1,55 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

4-2

(أ) من معادلة الأكسدة - إرجاع الأولى لدينا : (كمية المادة المتفاعلة) $n_A = n(I_2)$ ، وهو كمية مادة اليود الكلية - الباقية ،

$$\text{أي} \quad n_A = C_2 V_2 - \frac{1}{2} C_3 V_E$$

$$\text{(ب)} \quad n_A = 2 \times 10^{-5} - 1,55 \times 10^{-5} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_1 = \frac{4,5 \times 10^{-6}}{10 \times 10^{-3}} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{وبالتالي ، } n_A = C_1 V_1 \text{ لدينا}$$

3 - الخلاصة

3 - 1 - حصلنا على نفس النتيجة بالطريقتين ، أي بالمعايرة حمض - أساس وبالمعايرة أكسدة - إرجاع .

$$3 - 2 - \text{ التركيز الكتلي : } C_{Am} = C_A \times M = 4,5 \times 10^{-4} \times 176 = 7,9 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$

المسألة الرابعة : حمض النمل

- 1

$$1 - 1 - \text{ كتلة حمض النمل : } m = n \times M = C_0 V_0 M = 10^{-2} \times 0,1 \times 46 = 4,6 \times 10^{-2} \text{ g}$$



1 - 3 - جدول التقدم :

| | HCOOH | + | H ₂ O | = | HCOO ⁻ | + | H ₃ O ⁺ |
|---------|-----------------|---|------------------|---|-------------------|---|-------------------------------|
| $t = 0$ | $C_0 V_0$ | | كثير | | 0 | | 0 |
| t | $C_0 V_0 - x$ | | كثير | | x | | x |
| t_f | $C_0 V_0 - x_f$ | | كثير | | x_f | | x_f |
| t_m | $C_0 V_0 - x_m$ | | كثير | | x_m | | x_m |

$$1 - 4 - \text{ نسبة التقدم : } \tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_0 V_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_0}{C_0 V_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$$

$$1 - 5 - \quad (1) \quad Q_{rf} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HCOO}^-]_f}{[\text{HCOOH}]_f}$$

مبدأ انحفاظ الشحنة في المحلول : $[\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ، وبإهمال $[\text{OH}^-]$ في محلول حمضي نكتب

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(2) \quad Q_{rf} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f} \quad \text{مبدأ انحفاظ المادة : } [\text{HCOOH}]_f = C - [\text{HCOO}^-]_f \quad \text{، وبالتعويض في العلاقة (1) نجد}$$

$$2 - \quad \sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{HCOO}^-]_f \times \lambda_{\text{HCOO}^-}$$

3 - ننزع << ثم >> من هذه العبارة .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-}} = \frac{0,05}{40,46 \times 10^{-3}} = 1,23 \text{ mol / m}^3 = 1,23 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$Q_{rf} = \frac{(1,23 \times 10^{-3})^2}{10^{-2} - 1,23 \times 10^{-3}} = 1,7 \times 10^{-4} \quad \text{ : بالتعويض في العبارة (2)}$$

في حدود أخطاء التجربة يكون $Q_{rf} = K_A$ بدقة قدرها $\frac{(1,8-1,7) \times 10^{-4}}{1,8 \times 10^{-4}} = 0,05$ أي 5%

$$4 - \text{نحسب } [H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}} = \frac{0,17}{40,46 \times 10^{-3}} = 4,2 \text{ mol} / \text{m}^3 = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{L} : [H_3O^+]_f$$

$$\text{نسبة التقدم النهائية : } \tau_2 = \frac{4,2 \times 10^{-3}}{0,1} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ ، أي } 4,2 \%$$

$$\text{نسبة التقدم النهائية في الحالة الأولى } \tau_1 = \frac{1,23 \times 10^{-3}}{0,01} = 1,23 \times 10^{-1} \text{ ، أي } 12,3 \%$$

كلما خففت الحمض تزداد نسبة التقدم النهائية . الحمض يتفاعل مع الماء ، فكلما أكثرنا من الماء يزداد تفاعل الحمض وبالتالي يزداد التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم في الحجم الجديد ، وبما أن التركيز المولي ينقص إذن نسبة التقدم النهائي تزداد .
حالة التوازن لا تتأثر (نفس قيمة Q_{rf}) . $Q_{rf} = K$ وثابت التوازن يتأثر فقط بدرجة الحرارة في التفاعلات الحرارية .