**I)** 1- أكتب معادلة التحلل البروتوني الذاتي للماء وأحسب الموصلية $\sigma_0$ للماء الخالص عند 25°C.

2- عند درجة الحرارة 25°C نقيس موصلية محلول مائي لحمض الفلوريدريك تركيزه $c=0,1\ mol/L$ ، ونجد: $\sigma = 0,324\ S/m$

2-1- أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث بين حمض الفلوريدريك HF والماء. أعط تعبير ثابتة الحمضية $K_a$ الموافقة.

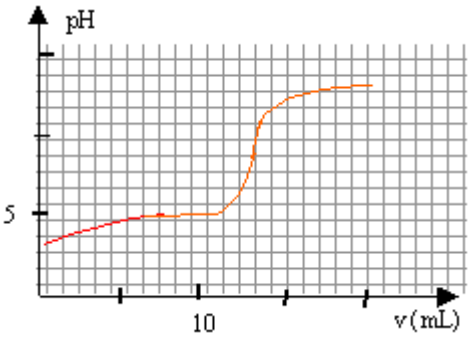
2-2- قارن: $\sigma$ و $\sigma_0$. ماذا تستنتج؟

2-3- عين قيمة نسبة التقدم النهائي لهذا التفاعل. ما قيمة pH المحلول.

2-4- أحسب قيمة المقدار $pK_a$ للمزدوجة $HF/F^-$ .

نعطي الموصلية المولية الأيونية $(mS\ m^2\ mol^{-1})$: $F^-$ : 5,5 ; $HO^-$ : 19,9 ; $H_3O^+$ : 35

**II)** لتعيين التركيز المولي لمحلول الخل التجاري، نحضر $V = 100\ mL$ لمحلول مخفف عشر مرات انطلاقا من المحلول الأصلي. نأخذ حجما $V_1 = 10\ mL$ من المحلول المخفف ونصبه في كأس. نضيف في الكأس كمية كافية من الماء المقطر لغمر مجس جهاز pH-متر بشكل ملائم. ننجز المعايرة بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_2 = 0,1\ mol.L^{-1}$ . نسجل تطور قيمة pH بدلالة الحجم V2 لهيدروكسيد الصوديوم المضاف. نحصل على المنحنى الممثل على الشكل جانبه.




نعطي: $pKa\ (CH_3COOH\ /\ CH_3COO^-) = 4,8$ و $pKe = 14$ عند 25°C.

1-أكتب معادلة التفاعل المقرون بهذه المعايرة.

2- أحسب ثابتة التوازن K لهذا التفاعل. هل تتعلق قيمتها بالحالة البدئية للمجموعة؟ علل جوابك.

3- عين مبيانيا إحداثيات نقطة التكافؤ. أوجد علاقة التكافؤ وأحسب التركيز المولي لمحلول الخل التجاري.

4- أنشئ جدول التطور لتفاعل المعايرة عند مرحلة إضافة حجم من محلول هيدروكسيد الصوديوم يساوي نصف حجم التكافؤ. أحسب قيمة pH الخليط الناتج. ماذا تستنتج؟

**III)** 1- يعود استعمال كاشف ملون في المعايرة الحمضية القاعدية لأول مرة إلى سنة 1767 من طرف لويس، وقد تم استخلاصه من سيقان عباد الشمس. قبل ذلك تم الاعتماد على بعض المستخلصات النباتية التي يتغير لونها حسب حمضية الوسط ومن أهمها مستخلص الكرنب الأحمر الذي يتغير لونه بوضوح حسب قيمة pH :

| pH | 0 - 3 | 4 - 6 | 7 - 8 | 9 - 12 | 13 - 14 |
|---|---|---|---|---|---|
| اللون | أحمر | بنفسجي | أزرق | أخضر | أصفر |

يستهلك الكرنب الأحمر طازجا أو مطها، وهو غني جدا بالألياف والفيتامينات. يأخذ الكرنب وماء الطهي لونا أزرقا. لاستعادة لونه البنفسجي نضيف إليه قليلا من عصير الليمون الحامض أو الخل. ونسجل تغيرا آخر في اللون عندما يتم التخلص من ماء الطهي في مغسلة الصحون التي تحتوي محلول مسحوق الغسيل؛ إذ يصير لون هذا الماء أخضرا.

1-1- ما هي الخاصية الأساسية لكاشف ملون حمضي-قاعدي؟

1-2- حدد معللا جوابك الطبيعة الحمضية أو القاعدية لكل من الخل ومحلول مسحوق الغسيل.

2- حاليا مافتئ استعمال الكواشف الملونة لإنجاز المعايرات الحمضية القاعدية ينتشر أكثر فأكثر. تتيح التقنية التي تعتمد تتبع تطور pH خلال المعايرة اختيار الكاشف الملون الملائم لهذه المعايرة. لمعايرة حمض الإيثانويك الموجود في خل تجاري عديم اللون مركز بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم المتوفر في المختبرات، نخفف الخل عشر مرات أكثر. لتحضير حجم $V=200mL$ من المحلول المخف نتوفر على الأدوات الزجاجية التالية:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| مخبار مدرج | 5 mL | 10 mL | 25 mL | 50 mL | 100 mL |
| ماصة معيارية | 1,0 mL | 5,0 mL | 10,0 mL | 20,0 mL | |
| دورق معياري | 150,0 mL | 200,0 mL | 250,0 mL | 500,0 mL | |

2-1- اختر معللا جوابك، الأدوات الزجاجية الملائمة لإنجاز هذه العملية.

2-2- لمعايرة هذا المحلول بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 1,0\ 10^{-1}\ mol/L$، نأخذ $V_A = 10,0\ mL$ من المحلول المخفف ونضيف إليه حجما $V_{eau} = 60\ mL$ لغمر مجس جهاز pH-متر بشكل ملائم. نحصل على منحنى المعايرة الممثل على الشكل أسفله:

أكتب معادلة التفاعل الذي حدث خلال هذه المعايرة. حدد المتفاعل المحد بعد إضافة حجم $V_B = 6,0\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم. ماقيمة التقدم الأقصى $x_{max}$ .

2-3- عين كمية مادة أيونات $HO^-$ المتواجدة في الخليط المتفاعل عند نهاية التحول. حدد نسبة التقدم النهائي. ماذا تستنتج؟

2-4- باستعمال طريقتين مختلفتين، عين مبيانيا إحداثيات نقطة التكافؤ. استنتج تركيز الخل التجاري.

3- ننجز المعايرة السابقة بالطريقة الملوانية باستعمال كاشف لأحد المستخلصين الطبيعيين(الخرشوف أو البنجر الأحمر) اللذين كانا يستعملان لهذا الغرض في القرن الثامن عشر. يأخذ الكاشف لون الصيغة انة( الحمضية أو القاعدية). نمثل المزدوجة قاعدة/حمض الموافقة لكل كاشف بالرمز $HInd/Ind^-$، ونميز كل مزدوجة بالمقدار $pK_i$ . نعطي: $(pK_i)_1 = 7,5$ بالنسبة لمستخلص الخرشوف و $(pK_i)_2 = 11,5$ بالنسبة لمستخلص البنجر عند 25°C.

| | خرشوف | بنجر |
|---|---|---|
| $pK_i$ | 7,5 | 11,5 |
| لون الصيغة الحمضية | عديم اللون | أحمر |
| لون الصيغة القاعدية | أصفر | أصفر |

3-1- أثبت العلاقة التالية: $[Ind^-]_{éq}/[HInd]_{éq} = 10^{pH-pKi}$

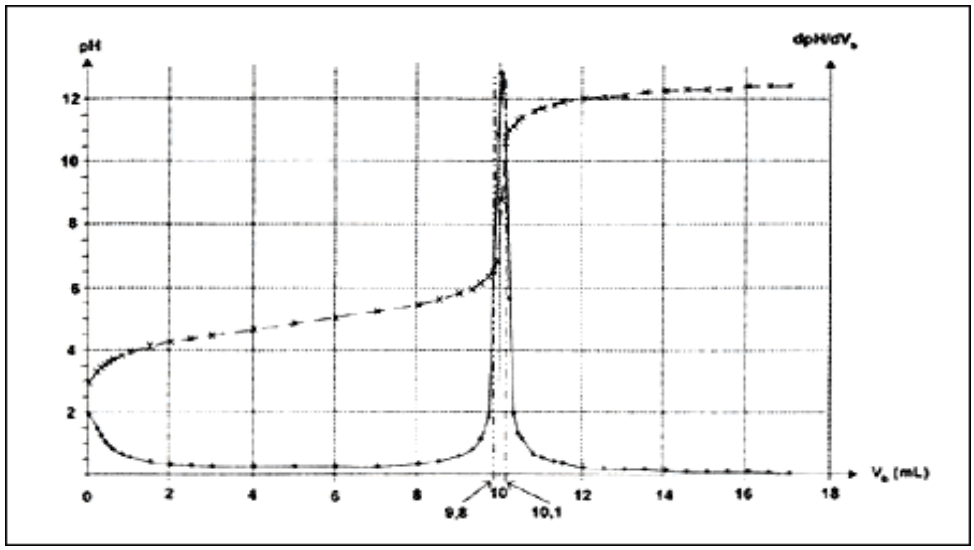
3-2- انطلاقا من منحنى المعايرة نجد أن pH الخليط الناتج بعد إضافة حجم $V_B = 9,8\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم هو $pH=6,5$ ، ويصبح $pH=10,5$ عند إضافة $V_B = 10,1\ mL$ . حدد بالنسبة لكل كاشف قيمة النسبة $[Ind^-]_{éq}/[HInd]_{éq}$ الموافقة لكل إضافة. دون النتائج المحصلة على الجدول أسفله.

3-3- ما اللون لذي يأخذه كل كاشف عند كل إضافة. دون النتائج في الجدول.

3-4- حدد معللا جوابك الكاشف الملائم لهذه المعايرة.

3-5- لماذا يتعين استعمال الخل عديم اللون في هذا النوع من المعايرات؟

| | الخرشوف | | البنجر | |
|---|---|---|---|---|
| $pK_i$ | $V_B$ =9,8 mL | $V_B$ =10,1 mL | $V_B$ =9,8 mL | $V_B$ =10,1 mL |
| $[Ind^-]_{éq}/[HInd]_{éq}$ | | | | |
| اللون | | | | |




**IV)** تقوم العصارة المعدية بدور أساسي في عملية الهضم، وهي شديدة الحموضة(pH من 1 إلى 2 )بسبب وجود حمض الكلوريدريك الذي تفرز منه المعدة لترا واحدا إلى لترين يوميا. عندما يتم إفرازه بكميات أكبر، يسبب آلاما والتهابات على مستوى المعدة والبلعوم. في هذه الحالة ينصح بتناول الأدوية المضادة للحموضة قصد التخلص من فائض الحمض، وهي تتكون أساسا من مواد قاعدية.

1- ذكر بتعريف قاعدة برونشتد.

2- يتجلى مفعول الأدوية المضادة للحموضة من خلال تعديل قيمة pH العصارة المعدية حتى تنحصر بين1و2. من بين الأدوية المتداولة نذكر "ألكاسيلتزر Alka Seltzer"، ويتكون أساسا من هيدروجينات الصوديوم $NaHCO_3$ ، الذي يتم إفرازه أيضا من طرف بعض الخلايا المكونة للغشاء المعدي لتخفيض حموضة العصارة. أكتب معادلة تفاعل ذوبان هيدروجينات الصوديوم الصلب في وسط مائي.

3- من بين سلبيات تناول هذا الدواء أن هيدروجينات الصوديوم يسبب انطلاق غاز ثاني أوكسيد الكربون في المعدة. أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث في المعدة إثر تناول هذا الدواء. أحسب ثابتة التوازن لهذا التفاعل. ماذا تستنتج؟ نعطي:

| المزدوجة | pKa |
|---|---|
| $H_3O^+/H_2O$ | 0 |
| $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ | 6,4 |
| $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ | 10,3 |
| $H_2O/HO^-$ | 14 |

4- بالإضافة إلى هيدروجينات الصوديوم يحتوي الدواء على حمض أسيتيلساليسيليك $CH_3COO-C_6H_4-COOH$ و قاعدته المرافقة $CH_3COO-C_6H_4-COO^-$ . نرمز للمزدوجة السابقة ب $AH/A^-$. عند إذابة قرص من الدواء السابق في الماء يتواجد النوعان AH و$HCO_3^-$ في المحلول الناتج. ماذا نلاحظ؟ علل جوابك. أحسب ثابتة التوازن لهذا التفاعل. pKa =3,5: