



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
رئاسة الجمهورية
المجلس الأعلى للغة العربية



الكيمياء التحليلية

حسن بوزيان



منشورات المجلس 2018

الكيمياء التحليلية

الأستاذ حسن بوزيان

- كتاب: الكيمياء التحليلية
- إعداد: المجلس الأعلى للغة العربية
- قياس الصفحة: 24 / 16
- عدد الصفحات: 336

منشورات المجلس

I.S.B.N: 1-15-681-9931-978

الإيداع القانوني: السادس الثاني 2018

المجلس الأعلى للغة العربية

شارع فرانكلين روزفلت - الجزائر

ص.ب 575 الجزائر _ ديدوش مورا

الهاتف: 021.23.07.24/25 الفاكس: 021.23.07.07

تم إخراج وطبع بـ :

دار الخلدونية للطباعة والنشر والتوزيع

05، شارع محمد مسعودي القبة القديمة-الجزائر

الهواتف: 021.68.86.49-021.68.86.48-05.42.72.40.22

البريد الإلكتروني: khaldou99_ed@yahoo.fr

محتويات الكتاب

الأول: المحاليل.....	11
1.I – مقدمة:	13
2.I – خواص المحاليل:	13
3.I – أنواع المحاليل:	15
4.I – التركيز ووحداته:	16
1 – التركيز النظامي (العياري):	16
2 – التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية):	18
3 – التركيز الجزيئي الوزني (المولالية):	19
4 – التركيز بالكسر الوزني (W_i):	19
5 – التركيز بالكسر الجزيئي (X_i):	20
تمارين وأجوبة الفصل الأول.....	21
الفصل الثاني: الحموض والأسس.....	37
1.II – مقدمة.....	39
2.II – المفاهيم الأساسية للحموض والأسس.....	39
1 – مفهوم أرهينيوس (Arrhenius):	39
2 – مفهوم برونستد (Bronsted) ولوري (Lowry):	40
3- مفهوم لويس (Lewis) – المفهوم الإلكتروني:	41
3.II – درجة تشرد الكهرليتات (α) ومفهوم ثابت التشرد (K).....	42
1 – تشرد الحموض الضعيفة الأحادية الوظيفة:	42
2 – تشرد الأسس الضعيفة الأحادية الوظيفة:	44
3 – تشرد الحموض الضعيفة المتعددة الوظيفة:	44
4.II – الجداء الشاردي للماء ومفهوم الـ pH.....	45
5.II – المحاليل الموقية Les solutions Tampons.....	49
1 – pH مزيج حمض ضعيف مع أحد أملاحه:	50
2 – pH مزيج أساس ضعيف مع أحد أملاحه:	51
6.II – المشعرات (الكواشف) Indicateurs.....	52

55	7.II pH – المحاليل الملحية
55	1 – pH ملح ناتج عن حمض قوي وأساس قوي:
56	2 – pH ملح ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي:
57	3 – pH ملح ناتج عن حمض قوي وأساس ضعيف:
58	4 – pH ملح ناتج عن حمض ضعيف وأساس ضعيف:
60	8.II – تفاعلات التعديل
60	1 – معايرة حمض قوي بأساس قوي:
63	2 – معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:
66	3 – معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:
69	4 – معايرة أساس ضعيف بحمض ضعيف:
73	تمارين وأجوبة الفصل الثاني
129	الفصل الثالث: الانحلالية (S) وجداء الانحلال (K_s)
131	1.III – مقدمة
131	2.III – الانحلالية – الذوبانية (S)
134	3.III – العوامل المؤثرة على الانحلالية
134	أ – درجة الحرارة:
135	ب – طبيعة الجسم المُحل:
136	ج – طبيعة الجسم المُحلل:
136	د – الضغط:
138	4.III – العلاقة بين جداء الانحلال K_s والانحلالية S
139	5.III – شروط ترسيب الملح
140	أ – انحلال أملاح الحموض الضعيفة في الحموض القوية:
140	ب – انحلال الهيدروكسيدات في الحموض القوية:
141	ج – انحلال بعض المركبات بوجود مواد معقدة في المحلول:
141	6.III – حلمهة الأملاح Hydrolyse des Sels
143	أ – حلمهة ملح لحمض ضعيف أحادي الوظيفة وأساس قوي أحادي الوظيفة:
147	ب – حلمهة ملح لحمض قوي أحادي الوظيفة وأساس ضعيف أحادي الوظيفة:
150	ج – حلمهة ملح لحمض ضعيف أحادي الوظيفة وأساس ضعيف أحادي الوظيفة:
155	تمارين وأجوبة الفصل الثالث

203	الفصل الرابع: تفاعلات الأكسدة والإرجاع
205	1.IV – مقدمة
205	1 – التفاعلات التي تجري بدون تغيير في درجة الأكسدة
206	2 – التفاعلات التي تجري بتغيير درجة الأكسدة في عدد من العناصر
207	2.IV – عدد الأكسدة وعدد التكافؤ
207	3.IV – تفاعلات الأكسدة والإرجاع
210	4.IV – حالات الأكسدة
211	5.IV – المؤكسدات والمرتجعات
212	1 – المؤكسدات
213	2 – المرتجعات
214	3 – ازدواجية الأكسدة والإرجاع
215	6.IV – موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع
215	1 – طريقة الأيون-الإلكترون الجزيئية في موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع
216	2 – طريقة حالة التأكد لموازنة معادلات الأكسدة والإرجاع
221	7.IV – تصنيف تفاعلات الأكسدة والإرجاع
221	1 – تفاعلات الأكسدة و الإرجاع ما بين الجزيئات
221	2 – تفاعلات الأكسدة والإرجاع الذاتية
222	3 – تفاعلات الأكسدة والإرجاع الداخلية
223	تمارين وأجوبة الفصل الرابع
233	الفصل الخامس: الكيمياء الكهربائية، كمون المسرى للعناصر
235	1.V – مقدمة
236	2.V – الخلايا الغلفانية
238	3.V – الخلايا الإلكتروليتيكية "خلايا التحلل الكهربائي"
241	4.V – طريقة تمثيل الخلايا الكهروكيميائية
241	5.V – كمون المسرى للعنصر – كمون المسرى القياسي "E°"
246	6.V – علاقة كمون المسرى بالتركيز "معادلة نرنست"
247	1 – معادلة نرنست للتفاعلات النصفية
251	2 – معادلة نرنست لتفاعلات الخلايا
253	7.V – العلاقة بين كمون الخلية القياسي E° وثابت التوازن K

255	8.V – العوامل المؤثرة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع.....
255	1 – تأثير عامل الـ pH على كمون المسرى :
256	2 – تأثير عامل الترسيب على كمون المسرى :
258	3 – تأثير عامل التعقيد على كمون المسرى:.....
261	تمارين وأجوبة الفصل الخامس.....
333	المراجع.....

الجداول

319	جدول رقم 1.....
320	جدول رقم 2.....
321	جدول رقم 3.....
322	جدول رقم 4.....
323	جدول رقم 5.....
325	جدول رقم 6.....
331	جدول رقم 7.....

مقدمة الكتاب

الحمد لله رب العالمين... والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد النبي العربي الصادق الأمين، وعلى آله وأصحابه والتابعين له بإحسان إلى يوم الدين، أما بعد:

سنوات عديدة مارست تدريس مبادئ الكيمياء التحليلية «كيمياء التوازنات في المحاليل المائية» لطلبة السنة الثانية «علوم دقيقة» بالمدرسة العليا للأساتذة بالقبة - الجزائر.

لقد لَمَسْتُ خلال تلك السنوات ما يعانيه الطلاب من صعوبات في استيعاب المفاهيم الكيميائية لهذا الموضوع، لا بسبب تعقيده ولكن لأنه كُتِبَ بلغة أجنبية، لقد أقدمت على هذا العمل المتواضع إسهامًا في إضافة لبنة جديدة إلى المكتبة العربية، واستجابة للاهتمام الخاص الذي توليه وزارة التعليم العالي والبحث العلمي لتعريب الدراسة في جامعاتنا.

تعرف الكيمياء التحليلية بأنها العلم الذي يبحث في طرائق التحليل الكيميائي للمواد، وتُقسم إلى قسمين رئيسيين:

1 - التحليل الكيفي (النوعي) "Analyse Qualitative":

يهدف إلى معرفة العناصر الداخلة في تركيب المادة عن طريق اللون أو الرائحة أو البناء البلوري.

2 - التحليل الكمي "Analyse Quantitative":

يهدف إلى تحديد كمية كل مكونات المادة المدروسة عند دراسة تركيب مادة مجهولة، تُصنّف طرائق التحليل الكمي إلى قسمين رئيسيين:

أ - الطرائق الكيميائية: والتي تقسم إلى قسمين:

1 - التحليل الوزني "Analyse Gravimétrique": يعتمد التحليل الوزني على

قياس أوزان المواد المراد معرفة مكوناتها من الناحية الكمية، وتشمل التحليل بالتطابير أو التصعيد والتحليل بالترسيب.

2 - التحليل الحجمي "Analyse Volumétrique": يقوم هذا التحليل على قياس الحجم اللازم من محلول، ذي تركيز معلوم للتفاعل كلياً مع المادة المراد تقديرها، وتشمل تفاعلات المعايرة بالتعديل (الحموض والأسس)، وتفاعلات المعايرة بالترسيب (الأملاح)، وتفاعلات المعايرة بالأكسدة والإرجاع، وتفاعلات المعايرة لتشكيل المعقدات.

ب - الطرائق الكيميائية الفيزيائية: والتي تقسم بدورها إلى أربعة أقسام:

1 - التحليل الإلكتروكيميائي.

2 - التحليل الطيفي.

3 - التحليل الإشعاعي.

4 - التحليل الكروماتوغرافي.

يشمل كتاب كيمياء التوازنات في المحاليل المائية على خمسة فصول، يحتوي الفصل الأول على مقدمة نظرية للمحاليل وأنواع التراكيز المختلفة لتحديد المحلول. أما الفصل الثاني يتطرق إلى المفاهيم الأساسية لتحديد الحمض والأساس، وكذلك درجة تفكك الكهرليونات ومفهوم ثابت التفكك، والجداء الأيوني للماء ومفهوم الـ pH، وفي آخر هذا الفصل تطرقنا إلى المحاليل الموقية ومختلف الكواشف الملونة. وفي الفصل الثالث بحثنا الانحلالية وجداء الانحلال وحلمهة الأملاح، أما الفصل الرابع تطرق إلى مفهوم تفاعلات الأكسدة والإرجاع في الأوساط الحمضية والأساسية والمعتدلة.

أما الفصل الخامس والأخير تطرقنا فيه إلى مبادئ الكيمياء الكهربية حيث عالجتنا كمون المسرى للعناصر والخلايا الكهربية الغلفانية منها، وخلايا التحلل الكهربي، ثم تطرقنا إلى علاقة كمون المسرى بالتركيز «علاقة نيرنست».

توخينا عند دراسة هذه المواضيع الابتعاد قدر الإمكان عن التفاصيل والتعقيدات التي لا تهم الطالب في هذا المستوى، حيث عولجت المواضيع ببسر وسهولة وبشكل مسلسل مترابط، حتى لا يملأ الطالب ويدرك الغرض من دراستها.

إن الوصول إلى الكمال أمر مستحيل، ومن طبيعة الإنسان أن عمله يشوبه النقص دائماً، فهو بحاجة ماسة لمن يسدّد خطاه ويصوّب عمله، ويضيف ما غفل عنه، متمنياً أن أكون قد وفيت الموضوع حقه، وأن يجد الطلاب الأعزّاء في دراسة الكيمياء التحليلية ذلك العلم الشيق.

أملّي كبير في أن لا يبخل عليّ أحد في إبداء أيّة ملاحظة أو تصويب.

والله وليّ التوفيق

المؤلف

حسن بوزيان

الجزائر في 1 نوفمبر 2015

الأول

المحاصيل

Les Solutions

1.I - مقدمة:

المحلول هو مزيج متجانس لمادتين أو أكثر تتغير نسبها ضمن حدود معينة، سواء كانت هذه المواد عناصر أم مركبات في الجملة الغازية أو السائلة أو الصلبة. إن أهم صفة من صفات المحلول هو تركيبه الذي يميزه، سواء من الناحية الكيفية "نوع المكونات التي يتألف منها المحلول"، أو الكمية "الكميات النسبية من هذا المكون أو ذاك الموجودة في المحلول".

يستخدم لتحديد تركيب المحلول مفهوم "التركيز"، وتراكيز المحلول هي كمية الجسم المنحل الموجود في جسم معين أو حجم معين من المحلول، تُسمّى المحاليل التي يكون فيها تركيز الجسم المنحل عالياً بالمحاليل المركزة، والمحاليل التي يكون فيها تركيز الجسم المنحل منخفضاً بالمحاليل الممددة.

2.I - خواص المحاليل:

ليست جميع الأجسام الخليطة محاليل، ويعود ذلك في الأساس إلى أن الأجسام الخليطة تختلف عن بعضها بحجم جسيمات أحد مكونات الخليط المبعثرة في المكون الآخر، فإذا خلطنا رملاً مع الماء نتبعثر حبيبات الرمل في الماء، بحيث تُرى هذه الحبيبات بالعين المجردة.

نُسمّي هذا الخليط خليطاً معلقاً، نلاحظ أن حبيبات الرمل تترسب بعد فترة من الزمن في القعر بفعل الجاذبية الأرضية، لنتخيل أننا أعدنا التجربة مستعملين حبيبات أصغر فأصغر، فعندما يكون حجم الحبيبات صغيراً إلى حدٍ كافٍ، فإنها لا تتوضع في القعر مهما انتظرنا، ويكون لدينا في هذه الحالة تبعثر غروي، ولا نستطيع في هذه الحالة أن نرى الحبيبات بالعين المجردة.

أما إذا حللنا سكرًا في الماء، فإن حبيبات السكر تختفي تماماً في الماء، ويتكون لدينا محلولاً متجانساً لا نستطيع أن نميزه بالعين المجردة ولا بأقوى المجاهر عن الماء النقي، وهذا محلول حقيقي تتبعثر فيه جزيئات السكر بين جزيئات الماء.

فصفة التجانس هي التي تميز المحلول الحقيقي عن الخليط، فالأجسام الخليطة تحتوي على مناطق متميزة ذات تراكيب وخواص مختلفة عن بعضها، أما خواص وتراكيب المحلول الحقيقي فهي متماثلة، طالما أن المحلول لم يفحص على مستوى الجزيئات.

هناك مواد يصعب تصنيفها بوضوح والقول بأنها محاليل حقيقية أو أجسام خليطة غير متجانسة، فلمحلول الصابون في الماء مظهر عكر نظراً لأنه يحتوي على تجمعات كثيرة من جزيئات الصابون معلقة في الماء، فهذه الجملة الغروية تقع بين التجانس وعدم التجانس، ولهذا فإنه لا يوجد خط فاصل واضح بين الأجسام الخليطة والمحاليل الحقيقية.

يستعمل عند مناقشة المحاليل التعبيران مُحل ومُحل (مُذاب ومُذيب)، تدعى عادة المادة الموجودة بكمية كبيرة بالمُحل، والمادة التي توجد بكمية صغيرة بالمنحل، إلا أنه يعتبر في بعض الأحيان المكوّن ذو الفعالية الكيميائية الأشد منحلاً، والمكونة ذو الفعالية الأخفض مُحلاً، ففي محلول من حمض الكبريت في الماء مثلاً يدعى حمض الكبريت منحلاً والماء محلاً حتى ولو كانت كمية الماء في المحلول أقل من كمية حمض الكبريت.

فالماء مثلاً يذيب السكر، لذلك نسمّي الماء مُحلاً (مُذيباً) والسكر منحلاً (مُذاباً)، ولا يمكن التمييز بين المحل والمنحل بشكل واضح، وإذا كانت مكونات المحلول أجساماً صلبة وسائلة، يعتبر السائل عادة هو المحل، وبصورة عامة فإن التمييز بين المحل والمنحل مسألة اختيارية وليست مطلقة.

3.I - أنواع المحاليل:

يشمل تعريفنا للمحلول كما رأينا عدة أشكال محتملة للأزواج (مُحل - مُحلل). فالمحاليل الغازية تنشأ بانحلال غاز في آخر، وبما أن الغازات تتخلط مع بعضها بجميع النسب، فكل خليط غازي يُكوّن جملة متجانسة، وهو بذلك محلول حقيقي، والصورة الحركية للمحلول الغازي تشبه صورة الغاز النقي، ماعدا أن الجزيئات في المحلول الغازي هي من أنواع مختلفة، وتتحرك الجزيئات الغازية بصورة مستقلة عن بعضها.

أما المحاليل السائلة فإنها تنشأ بانحلال غاز أو سائل أو صلب في سائل، فإذا كان السائل هو الماء فيسمّى المحلول محلولاً مائياً، وفي الصورة الحركية لمحلول السكر في الماء، تتوزع جزيئات السكر بشكل عشوائي في كافة المحلول، ومن الواضح أنه على أساس هذا المقياس يعتبر هذا المحلول عملياً محلولاً متجانساً.

أما النوع الثالث من المحاليل فهي المحاليل الصلبة، وهي عبارة عن مزيج من أجسام صلبة أحد مكوناتها مبعثر بصورة عشوائية وبشكل ذري أو جزيئي ضمن المكوّن الآخر، تتصف المحاليل الصلبة بأهمية عملية كبيرة، فهي تؤلف جزءاً كبيراً من مجموعة المواد المسماة خلّائط.

تعرف الخليطة بأنها عبارة عن اتحاد عنصرين أو أكثر من العناصر ذات الخواص المعدنية، ففي النحاس الأصفر مثلاً الذي هو عبارة عن خليطة مؤلفة من النحاس والزنك، نجد محلولاً صلباً تحل فيه ذرات الزنك محل ذرات النحاس في البنية المكعبة المتمركزة الوجه.

ونورد في الجدول التالي أنواع المحاليل المختلفة مع بعض الأمثلة، وستقتصر دراستنا عموماً على المحاليل المائية.

جدول (1. I) : أنواع المحاليل

نوع المحلول	أمثلة
غاز في غاز	الهواء
سائل في غاز	ضباب، غيوم
صلب في غاز	دخان، غبار
غاز في سائل	المياه الغازية (محلول غاز الكربون في الماء)
سائل في سائل	الخل (محلول حمض الأسيتيك في الماء)
صلب في سائل	السكر في الماء
غاز في صلب	سبيكة الهيدروجين والبالاديوم
سائل في صلب	محلول الزئبق في الزنك
صلب في صلب	السبائك المعدنية (قطع النقود)

4.I - التركيز ووحداته:

يستعمل للدلالة على التركيز عدة طرق منها:

1 - التركيز النظامي (العياري) "N" "NORMALITE":

التركيز النظامي عبارة عن عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة والموجودة في لتر واحد من المحلول.

يرمز لهذا التركيز بالرمز (N)، ويدعى المحلول الذي يحتوي على مكافئ غرامي واحد من الجسم المنحل في لتر واحد من المحلول محلولاً نظامياً.

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{\text{مكافئ غرامي}}{\text{لتر}} \quad ; \quad N = \frac{\text{éq} \cdot \text{gr}}{\ell}$$

يستعمل هذا التركيز عادة في المعايرات الحجمية، وهو يعتمد على تحديد علاقة المكافئ الغرامي بالمول، وهذه العلاقة تتوقف على التفاعل الحاصل.

يُعرّف المكافئ الغرامي لحمض أو أساس بأنه الوزن الذي يُعطى أو يتفاعل مع مقدار من شوارد الهيدروجين مساوٍ إلى 1 غرام، وهكذا فمحلول 1 نظامي من حمض كلور الماء (HCl) هو المحلول الذي يحتوي على 36,5 غرام من حمض كلور الماء في 1 لتر من المحلول لأن محلولاً كهذا يُعطى 1 غرام من شوارد الهيدروجين. أما محلول 1 نظامي من حمض الكبريت (H_2SO_4) فهو المحلول الذي يحتوي على $\frac{98}{2} = 49$ غرام من هذا الحمض في 1 لتر من المحلول، وذلك لأنه يلزم فقط

نصف وزن صيغة حمض الكبريت لإعطاء 1 غرام من شوارد الهيدروجين.

كما يُعرّف المكافئ الغرامي في تفاعلات الأكسدة والإرجاع بدلالة عدد الإلكترونات التي رُبحت أو فُقدت في التفاعل المُعطى، فمثلاً نجد أن شاردة البرمنجنات (MnO_4^-) الموجودة في محلول حمضي يمكن أن ترجع إلى شاردة (Mn^{2+}) دالة على ربح قدره خمسة إلكترونات، وذلك لأن عدد الأكسدة للمغنيز قد تغير من (+7) إلى (+2)، ولذلك فالمكافئ الغرامي لبرمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) يساوي إلى الوزن الجزيئي مقسوماً على خمسة $\frac{158,03}{5} = 31,61$ ، وبالتالي فمحلول 1 نظامي من $KMnO_4$ المستعمل كعامل مؤكسد في وسط حمضي هو المحلول الذي يحتوي على 31,61 غرام من المادة المنحلة في 1 لتر من المحلول.

يساوي المكافئ الغرامي (الوزن المكافئ) K لأي عنصر من العناصر وزنه الذري

$$(A) \text{ مقسوماً على درجة أكسدته } (n) \text{ في التفاعل } K = \frac{A}{n}.$$

أمثلة:

$$23 \cong 22,98 = \frac{22,98}{1} = Na \quad \text{الوزن المكافئ للصوديوم}$$

$$12 \cong 12,16 = \frac{24,32}{2} = Mg \quad \text{الوزن المكافئ للمغنيزيوم}$$

$$\text{الوزن المكافئ للألومنيوم} \quad 9 \cong 8,99 = \frac{26,98}{3} = \text{Al}$$

أما الوزن المكافئ لأي مركب كيميائي فيساوي وزنه الجزيئي (M) مقسوماً على درجة أكسدته (n) : $K = \frac{M}{n}$.

أمثلة :

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{HNO}_3 = \frac{63}{1} = 63$$

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{Ca(OH)}_2 = \frac{74}{2} = 37$$

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{342}{3 \cdot 2} = \frac{342}{6} = 57$$

2 - التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) "M" "MOLARITE" :

التركيز المولاري عبارة عن عدد الجزيئات الغرامية "عدد المولات" من المادة المنحلة الموجودة في لتر واحد من المحلول.
يرمز لهذا التركيز بالرمز (M)، ويدعى المحلول الذي يحتوي على مول واحد من الجسم المنحل في لتر واحد من المحلول محلولاً مولارياً.

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المادة المنحلة}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \quad ; \quad M = \frac{\text{mole}}{\text{litre}}$$

يستعمل هذا التركيز عادة في الكيمياء التحليلية، ويرمز له بالرمز (M) مسبقاً بعدد يدل على التركيز الجزيئي الحجمي، أي عدد مولات المادة المنحلة المذابة في لتر واحد من المحلول.

إن استعمال التركيز الجزيئي الحجمي للتعبير عن تراكيز المحاليل مناسب جداً، إذ أن المحاليل التي لها نفس التركيز الجزيئي الحجمي تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات المنحلة في لتر واحد من المحلول.

فبعد تحضير محلولاً يحتوي على 6 جزيئات غرامية من حمض كلور الماء (HCl) في لتر واحد من الماء، هو محلول 6M من حمض كلور الماء، ويلاحظ أنه لتحضير مثل هذا المحلول تضاف الكمية اللازمة من المادة المنحلة، ثم يضاف الماء إليها إلى أن يصبح الحجم النهائي لتراً واحداً، أي :

((حجم المادة المنحلة + حجم الماء (المادة المنحلة) = لتر))

3 - التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) "M" "MOLALITE" :

التركيز المولالي عبارة عن عدد الجزيئات الغرامية "عدد المولات" من المادة المنحلة، مضافاً إليها 1000 غرام من المادة المحلّة.

يرمز لهذا التركيز بالحرف (m)، ويدعى المحلول الذي يحتوي على مول واحد من الجسم المنحل مع 1000 غرام من المادة المنحلة محلولاً مولالياً.

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات المادة المنحلة}}{\text{وزن المادة المحلّة بالكيلوغرام}} = \frac{\text{مول}}{\text{كلغ}} \quad ; \quad m = \frac{\text{mole}}{\text{kg}}$$

يستعمل هذا التركيز عادة في الكيمياء الفيزيائية، ويرمز له بالحرف (m) مسبقاً بعدد يدل على التركيز الجزيئي الوزني، أي يدل على عدد مولات المادة المنحلة في 1000 غرام من المادة المحلّة.

4 - التركيز بالكسر الوزني (W_i) :

الكسر الوزني هو عدد الغرامات لأحد مكونات المحلول، مقسوماً على الوزن الكلي لجميع مكونات المحلول.

للحصول على علاقة الكسور الوزنية نفترض أن المحلول يتألف من g₁ غرام من المكون الأول أو المادة المحلّة، ومن g₂ غرام من المكون الثاني أو المادة المنحلة.

عندئذ يُعطى الكسر الوزني للمكون الأول بالعلاقة :

$$W_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} = \frac{g_1}{g}$$

وكذلك يُعطى الكسر الوزني للمكوّن الثاني حسب العلاقة :

$$W_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} = \frac{g_2}{g}$$

وبجمع المعادلتين السابقتين، نحصل على العلاقة التالية :

$$W_1 + W_2 = \frac{g_1}{g} + \frac{g_2}{g} = \frac{g}{g} = 1$$

نرى من العلاقة السابقة أن مجموع الكسور الوزنية لجميع مكونات المحلول تساوي إلى الواحد.

5 - التركيز بالكسر الجزيئي (X_i) :

الكسر الجزيئي هو عدد الجزيئات الغرامية "عدد المولات" لأحد مكونات المحلول مقسوماً على العدد الكلي للجزيئات الغرامية لكل مكونات المحلول.

لإيجاد علاقة الكسر الجزيئي نفترض أن n_1 و n_2 هما عدد مولات المكونين الأول والثاني على الترتيب وأن x_1 و x_2 هما الكسور الجزيئية للمكونين الأول والثاني على الترتيب أيضاً.

يُعطى الكسر الجزيئي للمكون الأول وفق العلاقة :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}$$

كما يُعطى الكسر الجزيئي للمكون الثاني حسب العلاقة :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}$$

وبجمع العلاقتين السابقتين نحصل على العلاقة التالية :

$$x_1 + x_2 = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

نرى من العلاقة الأخيرة أن مجموع الكسور الجزيئية لجميع مكونات المحلول يساوي إلى الواحد.

تمارين وأجوبة

الفصل الأول

1.I- احسب حجم محلول من HCl تركيزه النظامي 0,1 الناتج عن تمديد 150 مل من محلول آخر لحمض كلور الماء تركيزه 0,24 N.

2.I- لتتظيم محلول من $Ba(OH)_2$ نعاير بمحلول HCl تركيزه 0,128 N، وقد لزم لمعايرة 31,76 مل من الأساس كمية من الحمض حجمها 46,25 مل. احسب نظامية محلول $Ba(OH)_2$.

3.I- احسب نظامية كل من المحاليل التالية :

أ - إذابة 12,6 غرام من NH_3 في اللتر.

ب - إذابة 26,5 غرام من Na_2CO_3 في اللتر.

4.I-

أ - ما وزن HCl الموجود في محلول حجمه 350 مل والتركيز المولاري 0,25؟
ب - ما وزن نترات الفضة الصلبة اللازمة لتحضير محلول حجمه 500 مل وبتركيز 0,15 M؟

5.I- لزم لمعادلة 42 مل من H_2SO_4 إضافة 14 مل من مادة أساسية تركيزها 0,3 نظامي. احسب التركيز الجزيئي الحجمي لـ H_2SO_4 .

6.I- كم يبلغ الحجمان الواجب مزجهما من محلولين من HCl تركيزهما 2 M و 6 M وذلك لتحضير 500 مل من محلول تركيزه 3 M. "يمكن إهمال التغير الذي يطرأ على الحجم أثناء الخلط".

7.I-

أ - احسب التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) والكسر الجزيئي للمادة المذابة في محلول من السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) تركيزه 67%.

ب - احسب التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) والتركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) ونظامية محلول من H_2SO_4 ، $\sigma = 1,1 \frac{gr}{ml}$ والذي يحتوي على 15% من الحمض الصافي.

8.I- إذا كان تركيز حمض الكبريت المركز 96% وكثافته 1,84 غرام/لتر. احسب

عدد غرامات الحمض الموجودة في :

أ - 10 غرام من المحلول المركز.

ب - 10 مل من المحلول المركز.

9.I- ما وزن Na_2CO_3 اللازم حلها في الماء، بحيث يكون الحجم النهائي 100

مل كي تكون مولارية المحلول الناتج 0,1؟ وما هي مولارية أيون الصوديوم في المحلول الناتج؟

10.I- كيف نحضر 250 مل من محلول تركيزه 0,1 مول/لتر من حمض الكبريت

باستخدام محلول مركز لنفس الحمض 96% وكثافته 1,84 غ/لتر؟

11.I- إذا مزج 200 مل من محلول 2 مول/لتر من NaOH مع 300 مل من

محلول 5 مول/لتر من NaOH. والمطلوب حساب مولارية المحلول الناتج.

12.I- احسب كم غراماً يترسب من PbI_2 نتيجة لإضافة كمية زائدة من محلول

يوديد البوتاسيوم إلى 50 مل من محلول تركيزه 1,5 مول/لتر من $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

13.I- احسب حجم غاز الهيدروجين بالتر في الشروط النظامية، المتحرر من

تفاعل 50 مل من محلول 0,5 مول/لتر من حمض الكبريت مع كمية زائدة من الزنك.

14.I- عند حرق 10 غرام من خليط مكون من H_2S و CS_2 في جو من

الأكسجين نتج لدينا خليط مكون من بخار الماء و 0,275 مول من SO_2 و

0,0774 مول من CO_2 . والمطلوب حساب كتلة H_2S الموجودة في الخليط الأصلي.

15.I- عند حرق 2 غرام من خليط مكون من الكبريت والكربون في جو من

الأكسجين نتج 6 غرام من خليط مكون من SO_2 و CO_2 . والمطلوب حساب كتلة

الكربون في الخليط الأصلي.

16.I- عند إضافة كمية زائدة من AgNO_3 على 1,62 غرام من خليط مكون من

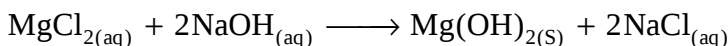
NaBr و NaI نتج لدينا 2,82 غرام من الخليط AgBr و AgI . والمطلوب حساب كتلة

NaI في الخليط الأصلي.

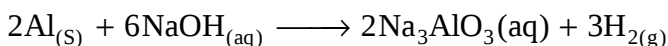
17.I - لديك 2,95 غراما من خليط مكون من CO_2 و SO_2 ، فإذا كان المجموع الكلي لمولات CO_2 و SO_2 في هذه الكمية يساوي $10.5,3 \times 10^{-2}$ مولا. والمطلوب حساب عدد مولات CO_2 في الخليط.

18.I - احسب كم ميليلترًا من محلول حمض الكبريت VI المركز (96,0 % M / M) الذي كثافته 1,84 غرام/مل اللازم لتحضير 500 مل من محلول 0,450 مولاري من الحمض.

19.I - احسب كتلة هيدروكسيد المغنزيوم المترسبة عند إضافة 50,0 مل من محلول 0,240 مولاري من كلوريد المغنزيوم إلى 50,0 مل من محلول 0,420 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم علما بأن الترسيب يحصل وفق المعادلة التالية:



20.I - احسب كم ميليلترًا من محلول 6,20 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم يلزم للتفاعل مع كمية زائدة من الألومنيوم لتحرير 2,40 لترًا من غاز الهيدروجين في الشروط المعيارية وفق المعادلة التالية:



الأجوبة

1.I - بتطبيق العلاقة المشهورة : $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$$0,1 \cdot V_1 = 0,24 \cdot 150 \Rightarrow V_1 = \frac{0,24 \cdot 150}{0,1} = 360 \text{ ml}$$

2.I - بتطبيق العلاقة : $N_{\text{Ba(OH)}_2} \cdot V_{\text{Ba(OH)}_2} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$

$$31,67 \cdot N_{\text{Ba(OH)}_2} = 46,25 \cdot 0,128 \Rightarrow N_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{46,25 \cdot 0,128}{31,67} = 0,18 \text{ N}$$

-3.I

أ - محلول 1 نظامي من HNO_3 تحتوي على 63 غرام من HNO_3 في 1 لتر.

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{N} \longrightarrow 63\text{gr} \\ x\text{N} \longrightarrow 12,6\text{gr} \end{array} \right\} \Rightarrow x = \frac{1 \cdot 12,6\text{gr} /}{63\text{gr} / \text{eq} \cdot \text{gr}} = 0,2 \frac{\text{eq} \cdot \text{gr}}{\text{gr}} = 0,2 \text{ N}$$

ب - الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم هو نصف الوزن الجزيئي وبالتالي تكون نظامية المحلول :

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{N} \longrightarrow \frac{106}{2}\text{gr} \\ x\text{N} \longrightarrow 26,5\text{gr} \end{array} \right\} \Rightarrow x = \frac{1 \cdot 26,5\text{gr} /}{53\text{gr} / \text{eq} \cdot \text{gr}} = 0,5 \frac{\text{eq} \cdot \text{gr}}{\text{gr}} = 0,5 \text{ N}$$

-4.I

أ - الوزن الجزيئي لـ HCl هو 36,5 غرام فيكون وزن HCl اللازم في 1 لتر للحصول على محلول تركيزه 0,25 M.

$$36,5 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \cdot 0,25 \frac{\text{mole}}{\text{mole}} = 9,125 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

ومن أجل حجم 350 مل يكون :

$$9,125 \cdot \frac{350}{1000} = 3,19 \text{ gr}$$

ب - الوزن الجزيئي لـ AgNO_3 هو 170 غرام فيكون وزن AgNO_3 اللازم في 1 لتر للحصول على محلول تركيزه 0,15 M هو :

$$170 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \cdot 0,15 \frac{\text{mole}}{\ell} = 25,6 \frac{\text{gr}}{\ell}$$

ومن أجل 500 مل يكون وزن نترات الفضة :

$$\frac{25,6}{2} = 12,8 \text{ gr}$$

5.I - بتطبيق العلاقة : $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$$N_1 \cdot 42 = 0,3 \cdot 14 \Rightarrow N_1 = \frac{0,3 \cdot 14}{42} = 0,1N$$

وللتحويل من التركيز النظامي إلى التركيز المولاري نطبق العلاقة:

$$N = n M$$

$$\therefore M = \frac{N}{n} = \frac{0,1}{2} = 0,05 M \quad \text{حيث } n \text{ رقم التكافؤ}$$

6.I - في 500 مل من المحلول ذو التركيز 3 M يوجد :

$$\text{HCl من مول } 1,5 = 3 \cdot 0,5$$

لنرمز الآن إلى الحجم اللازم من المحلول ذو التركيز 6 M بـ x لتر، عندئذ يكون الحجم اللازم من المحلول ذو التركيز $2M (0,5 - x)$ لتر.

وفي x لتر من المحلول ذو التركيز 6 M يوجد 6 x مول من HCl، كما يوجد في $(0,5 - x)$ لتر من المحلول ذو التركيز $2M (0,5 - x)$ مول HCl.

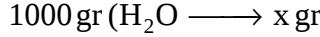
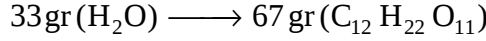
$$\therefore 6x + 2(0,5 - x) = 1,5$$

$$\therefore x = 0,125 \text{ litre}$$

وبالتالي لتحضير هذا المحلول يجب أخذ 125 مل من محلول 6 M و 375 مل من محلول 2 M.

-7.I

أ -



$$\therefore x = \frac{67 \cdot 1000}{33} = 2030 \text{ gr / kg}$$

ولما كانت الكتلة الجزيئية الغرامية للسكروز تساوي 342 غ/مول، لذا فإن التركيز الجزيئي الوزني (m) :

$$\frac{2030 \text{ gr / kg}}{340 \text{ gr / mole}} = 5,96 \text{ mole / kg}$$

أما الكسر الجزيئي للمادة المذابة فتحسب من العلاقة :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ففي 100 غرام من المحلول يوجد 67 غرام سكروز و 33 غرام ماء :

$$n_2 = \frac{67}{342} = 0,196 \quad , \quad n_1 = \frac{33}{18} = 1,83$$

∴ الكسر الجزيئي للمادة المذابة :

$$x_2 = \frac{0,196}{1,83 + 0,196} = 0,097$$

ب - لحساب المولالية نتعامل مع الأوزان :

كل 85 غرام من H₂O ← 15 غرام من H₂SO₄ الصافي

وكل 1000 غرام من H₂O ← x غرام من H₂SO₄ الصافي

$$\therefore x = \frac{1000 \cdot 15}{85} = 176,5 \text{ gr / kg}$$

ولما كانت الكتلة الجزيئية الغرامية لـ H₂SO₄ = 98 غرام/مول.

$$\therefore \text{المولالية} = \frac{176,5}{98} = 1,8 \text{ مول/كـلـغ.}$$

أما لحساب المولارية (M) والنظامية (N) :

كل 100 مل من المحلول ← يحتوي على 15 مل من H_2SO_4 الصافي
و كل 1100 مل من المحلول ← يحتوي على x مل من H_2SO_4 الصافي

$$ك = الكثافة \times الحجم = 1,1 \times 150 = 165 \text{ غرام}$$

$$\therefore \text{المولارية} = \frac{165}{98} = 1,68 \text{ مول/لتر.}$$

$$\therefore \text{النظامية} = \frac{165}{49} = 3,37 \text{ مكافئ/لتر.}$$

-8.I

أ - عدد غرامات الحمض الموجودة في 10 غرام من المحلول :

$$9,6 = \frac{96 \cdot 10}{100} \text{ غرام}$$

ب - كتلة المحلول بالغرام = كثافته $\times$ الحجم بالمل.

$$\therefore \text{الكتلة} = 10 \cdot 1,84 = 18,4 \text{ غرام}$$

$\therefore$ عدد غرامات الحمض الموجودة في 10 مل من المحلول :

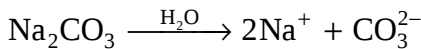
$$17,7 = \frac{96 \cdot 18,4}{100} \text{ غرام}$$

9.I- يحتوي هذا المحلول على 0,1 مول من Na_2CO_3 في اللتر $\therefore \frac{100 \cdot 0,1}{1000}$

مول من Na_2CO_3 في 100 مل من المحلول. أي يجب إذابة 0,01 مول من

Na_2CO_3 في الماء وإكمال الحجم إلى 100 مل، وبالتالي يكون وزن Na_2CO_3

المطلوب : $1,06 = 106 \times 0,01$ غرام.



من المعادلة يتضح أن مولاً واحداً من Na_2CO_3 يعطي مولين من شوارد

الصوديوم ومولاً واحداً من شوارد الكربونات.

$\therefore$ مولارية Na^+ هي 0,2 M ومولارية CO_3^{2-} 0,1 M

10.I - لدينا القانون :

$$\frac{\text{كتلة الحمض الصافي} \times 100}{\text{كتلة محلول الحمض}} = \text{النسبة المئوية الكتلية}$$

$$\frac{\text{النسبة المئوية الكتلية} \times \text{كتلة محلول الحمض}}{100} = \text{كتلة الحمض الصافي}$$

∴ وبالتالي كتلة الحمض الصافي في 1000 مل من المحلول المركز :

$$1766 \text{ غرام} = \frac{1000 \cdot 1,84 \cdot 96}{100}$$

$$\therefore \text{مولارية محلول الحمض المركز} = \frac{1766}{98} = 18 \text{ مول/لتر}.$$

وبتطبيق معادلة التمديد نحصل على :

$$V_1 = \frac{0,1 \cdot 250}{18} = 1,39 \text{ ml}$$

وهكذا نأخذ 1,39 مل من المحلول المركز ونمددها إلى 250 مل بالماء لنحصل على محلول ذو التركيز 0,1 مول/لتر.

11.I - المحلولين الممزوجين إلى 500 مل من نفس الطبيعة، وبالتالي يمكن حساب

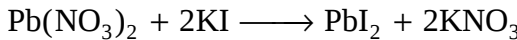
مولارية كل محلول بعد التمديد، وبجمعهما نحصل على مولارية المحلول الممدد :

$$\text{المحلول الأول} : 0,8 = \frac{200 \cdot 2}{500} \text{ مول/لتر}$$

$$\text{المحلول الثاني} : 3 = \frac{300 \cdot 5}{500} \text{ مول/لتر}$$

$$\text{مولارية المحلول الناتج} = 0,8 + 3 = 3,8 \text{ مول/لتر}$$

12.I - من معادلة التفاعل الموزونة :



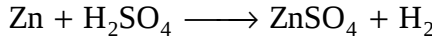
النسبة المئوية للمادة المترسبة إلى المادة المتفاعلة =

$$1 = \frac{\text{PbI}_2 \text{ من مول } 1}{\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ من مول } 1}$$

عدد مولات PbI_2 المترسبة = المولارية $\times$ الحجم باللتر $\times 1$

$\therefore$ كتلة PbI_2 المترسبة $= 461 \cdot 0,05 \cdot 1,5 = 34,6$ غرام

13.I - من معادلة التفاعل :

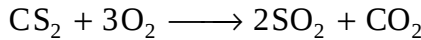
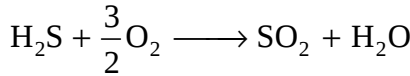


$$1 = \frac{\text{H}_2 \text{ من مول } 1}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ من مول } 1} = \text{النسبة المولية للتفاعل}$$

عدد مولات H_2 المتحررة = المولارية $\times$ الحجم باللتر $\times 1$

$$= 22,4 \cdot 0,05 \cdot 0,5 = 0,56 \text{ لترًا}$$

14.I - من معادلتى التفاعل :



نستنتج :

كل 1 مول من $\text{H}_2\text{S} \leftarrow$ 1 مول من SO_2

وكل 1 مول من $\text{CS}_2 \leftarrow$ 2 مول من SO_2 و 1 مول من CO_2

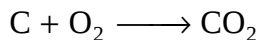
$\therefore$ عدد مولات CS_2 في الخليط $= 76,2 \times 0,0774 = 5,90$ غرام

$\therefore$ كتلة H_2S في الخليط $= 10 - 5,9 = 4,1$ غرام

15.I - نفترض أن كتلة الكربون في الخليط = س غرام، فتكون كتلة الكبريت في

الخليط الأصلي = $(2 - \text{س})$ غرام.

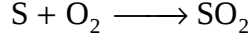
من معادلة احتراق الكربون :



كل 12 غرام كربون $\leftarrow$ 44 غرام من CO_2

وكل س غرام كربون $\leftarrow \frac{44 \cdot \text{س}}{12}$ غرام من CO_2

ومن معادلة احتراق الكبريت :



كل 32 غرام كبريت $\leftarrow$ 64 غرام من SO_2

وكل (س - 2) غرام كبريت $\leftarrow \frac{64 \cdot (\text{س} - 2)}{32}$ غرام من SO_2

ولما كان مجموع كتلتي CO_2 و SO_2 الناتجين تساوي 6 غرام، لذلك يمكن أن

نكتب :

$$6 = \frac{64 \cdot (\text{س} - 2)}{32} + \frac{44 \cdot \text{س}}{12}$$

بحل هذه المعادلة نجد أن س = 1,2 غرام

وهو وزن الكربون في الخليط الأصلي.

16.I- يتفاعل AgNO_3 مع مكونات الخليط الأصلي وفق المعادلتين :



نفرض أن كتلة NaI في الخليط تساوي س غرام، وكتلة NaBr في الخليط تساوي

ص غرام.

$$\therefore \text{س} + \text{ص} = 1,62 \text{ غرام}$$

يتضح من المعادلة (1) أن :

$$\text{كتلة AgI} \times \frac{235}{150} = \text{كتلة NaI} \times \frac{235}{150} \text{ س} \dots\dots (3)$$

وبنفس الطريقة من المعادلة (2) نجد :

$$\text{كتلة AgBr} \times \frac{188}{103} = \text{كتلة NaBr} \times \frac{188}{103} \text{ ص} \dots\dots (4)$$

ومن معطيات التمرين أيضًا :

$$\text{كتلة AgBr} + \text{كتلة AgI} = 2,82 \text{ غرام} \dots\dots (5)$$

وبالتعويض من (3) و (4) في (5) ينتج :

$$(6) \dots\dots 2,82 = \left(\text{ص} \cdot \frac{188}{103} \right) + \left(\text{س} \cdot \frac{235}{150} \right)$$

$$\text{ولدينا س} + \text{ص} = 1,62 \dots\dots (7).$$

بحل المعادلتين (6) و (7) نحصل :

$$\text{س} = 0,563 \text{ غرام من NaI} ، \text{ ص} = 1,06 \text{ غرام من NaBr}$$

17.I - نفرض أن كتلة CO_2 = س غرام وكتلة SO_2 = ص غرام

$$\text{س} + \text{ص} = 2,95 \text{ غرام} \dots\dots (1)$$

كما يمكن إيجاد المعادلة المولية وفق الشكل التالي :

$$\text{المجموع الكلي للمولات} = \text{عدد مولات } \text{CO}_2 + \text{عدد مولات } \text{SO}_2$$

$$\therefore \frac{\text{ص}}{64} + \frac{\text{س}}{44} = 10 \cdot 2^{-1} \dots\dots (2)$$

بحل المعادلتين : الكتلية (1) والمولية (2) نحصل على :

$$\text{س} = 1 \text{ غرام} ، \text{ ص} = 1 - 2,95 = 1,95 \text{ غرام}$$

$$\therefore \text{عدد مولات } \text{CO}_2 = \frac{1}{44} = 10 \cdot 2^{-1} \cdot 2,3 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ مول}.$$

18.I - لدينا القانون :

$$\frac{\text{كتلة الحمض الصافي} \times 100}{\text{كتلة محلول الحمض}} = \text{النسبة المئوية الكتلية}$$

$\therefore$ كتلة الحمض الصافي في 1000 مل من المحلول المركز :

$$= \frac{1000 \times 1,84 \times 96}{100} = 1766 \text{ غرام}.$$

$$\therefore \text{مولارية محلول الحمض المركز} = \frac{1766}{98} = 18 \text{ مول/لتر}.$$

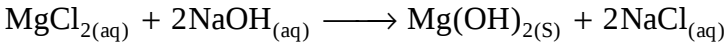
وبتطبيق معادلة التمديد نحصل :

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 N_2 \Rightarrow V_1 \cdot 18 = 500 \times 0,45$$

$$\therefore V_1 = \frac{500 \times 0,45}{18} = 12,5 \text{ ml}$$

وهكذا نأخذ 12,5 مل من المحلول المركز ونمددها إلى 500 مل بالماء المقطر،
لنحصل على محلول ذو التركيز 0,45 مول/لتر.

19.I - لدينا معادلة التفاعل :



$$n_{(\text{MgCl}_2)} = V_{(\text{MgCl}_2)} \cdot C_{(\text{MgCl}_2)} = 0,05 \cdot 0,24 = 0,012 \text{ mole}$$

$$n_{(\text{NaOH})} = V_{(\text{NaOH})} \cdot C_{(\text{NaOH})} = 0,05 \cdot 0,42 = 0,021 \text{ mole}$$

من المعادلة يتضح أن كل 1 مول من MgCl_2 يتفاعل مع 2 مول من NaOH
ويعطي 1 مول من Mg(OH)_2 .

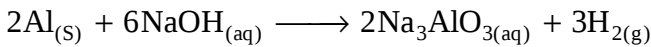
$\therefore$ عدد المولات الناتجة أو المترسبة من Mg(OH)_2 هو :

$$n_{(\text{NaOH})} = \frac{n}{2} [\text{Mg(OH)}_2] = \frac{0,021}{2} = 0,0105 \cong 0,01 \text{ mole}$$

$$m = n \cdot M = 0,0105 \cdot 58 = 0,61 \text{ gr}$$

$$\therefore m_{\text{Mg(OH)}_2} = 0,61 \text{ gr}$$

20.I - لدينا معادلة التفاعل :



لحساب حجم محلول NaOH نطبق العلاقة :

عدد المولات = التركيز المولاري $\times$ الحجم (باللتر)

$$n = C \cdot V \Rightarrow V_{(\text{NaOH})} = \frac{n_{(\text{NaOH})}}{C_{(\text{NaOH})}}$$

وحسب المعادلة فإن كل 6 مول من NaOH تتفاعل مع 2 مول من الألومنيوم
لو تعطي 3 مول من غاز الهيدروجين.

∴ كل n مول من NaOH بعد التفاعل يعطي $\frac{n}{2}$ مول من الهيدروجين. ولما كانت

الشروط نظامية، فكل 1 مول من غاز الهيدروجين يحتوي على 22,4 لتر.

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole} \longrightarrow 22,4 \\ \therefore \frac{n}{2} \text{ mole} \longrightarrow 2,4 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{n}{2} = \frac{1 \times 2,4}{22,4} = 0,11 \text{ mole}$$

$$n_{(\text{NaOH})} = 2 \cdot 0,11 = 0,22 \text{ mole}$$

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{n_{(\text{NaOH})}}{C_{(\text{NaOH})}} = \frac{0,22}{6,20} = 0,0355$$

$$\therefore V_{(\text{NaOH})} = 35,5 \text{ ml}$$

الفصل الثاني

الحموض والأسس

Les Acides et les Bases

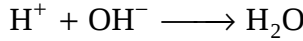
1.II - مقدمة

كان روبرت بويل (1663) أول من وصف الأحماض بأنها مواد تضيف اللون الأحمر على بعض الأصباغ النباتية مثل عباد الشمس، ثم بنى لافوازييه (1773) اعتقاده بأن الأكسجين يدخل في تركيب كل الأحماض على أساس أن أكاسيد عناصر الكربون والنيتروجين والكبريت لها خواص الأحماض. وظل هذا الاعتقاد سائدا إلى أن أوضح دافي (1810) أن حمض كلور الماء HCl لا يحتوي على عنصر الأكسجين، وأن كل الأحماض تحتوي على عنصر الهيدروجين، ثم عرف لبيك (1838) الأحماض بأنها مواد تحتوي على عنصر الهيدروجين والذي يمكن استبدالها بالفلزات.

2.II - المفاهيم الأساسية للحموض والأسس

1 - مفهوم أرهينيوس (ARRHENIUS):

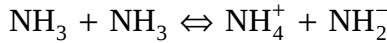
جاء مفهوم أرهينيوس عام (1884) على شكل جزء من نظرية عامة عن التفكك الكهربائي، وفيها تعد الحموض بأنها المواد التي تعطي شاردة الهيدروجين (H^+)، والأسس بأنها المواد التي تعطي شاردة الهيدروكسيل (H^-) وذلك عند انحلالها في الماء، ومن ثم فإن تعادل الأحماض مع الأسس يرجع إلى التفاعل التالي:



وعلى الرغم من أن هذا المفهوم كان وما زال مفيدا إلا أن هناك ما يحده، فهذا التعريف يصلح فقط للمحاليل المائية.

من الصعوبات التي واجهت نظرية أرهينيوس ما يلي:

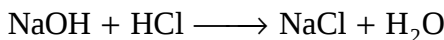
أ - أخذ الماء كوسط عام للتفاعل خاصة وأنه توجد مذيبات كثيرة غير مائية، بمعنى هناك تفاعلات لا تحدث في المحلول المائي، ويمكن توضيح هذا بتشرد الأمونيا السائلة:



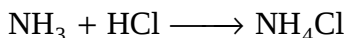
لذا فإن NH_4Cl هو ملح حمضي و $NaNH_2$ هو ملح قاعدي في الأمونيا السائلة

نظرا إلى أنهما يحتويان على الشاردين NH_4^+ و NH_2^- .

ب - هناك تفاعلات تجرى بين الحمض والأساس في غياب الوسط المائي، وهذه الحالة لم يفسرها أرهينيوس كالتفاعل :



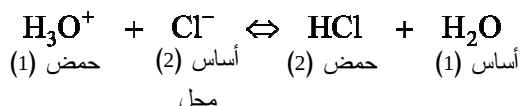
ج - تفاعل بين حمض وأساس ولكن هذا الأساس لا يعطي شاردة الهيدروكسيل كالتفاعل التالي :



2 - مفهوم برونستد (BRONSTED) ولوري (LOWRY) :

في عام (1923) عرّف كل من برونستد (الدانمارك) ولوري (أنجلترا) الحمض بأنه المادة القادرة على إعطاء بروتون إلى مادة أخرى، والأساس بأنه المادة التي تميل لأخذ بروتون.

يتضمن التعريف السابق كما نرى وجود علاقة بين الحمض والأساس، إذ عندما يفقد بروتونا فإن ما يتبقى منه يميل لضم البروتون إليه، ولذلك فهو أساس، وهكذا يمكن كتابة العلاقة التالية :

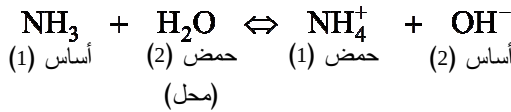


يدعى الحمض والأساس اللذان يختلفان عن بعضهما بروتون واحد، ويرتبطان مع بعضهما بعلاقة مشابهة لما سبق بالزوج المترافق، وهكذا يجب أن يكون لكل حمض أساسه المرافق ولكل أساس حمضه المرافق، وإذا وفق هذا التعريف تمثل : NH_4^+ و HCl و HCO_3^- أسسها المرافقة هي على التوالي: NH_3 و Cl^- و CO_3^{2-} ، أي يمكن أن تكون الحموض والأسس شوارد أو جزيئات، إلا أنه يجب أن يكون أحد أفراد الزوج المترافق على الأقل ذو صفات شاردة.

يلاحظ من المعادلة السابقة أيضا أن شاردة الهيدروجين في المحاليل المائية لا تكون بشكل بروتون حر H^+ ، وإنما تكون بشكل شاردة هيدرونيوم H_3O^+ ، كذلك يمكن أن نلاحظ نتيجة هامة هي أن التأثير المتبادل بين الحمض HCl والأساس

H_2O يؤدي إلى تشكل حمض آخر هو H_3O^+ وإلى تشكل أساس آخر هو Cl^- مرافق للحمض HCl .

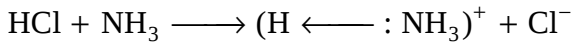
نجد في المواقع أن الماء والمحاليل المشابهة تملك خواصا حمضية وأساسية معا، لذلك تستطيع الحموض والأسس التثرد في الماء، فمثلا تثرد الأمونيا الأساسية كما يلي:



حيث يلاحظ أن شاردة NH_4^+ هي الحمض المرافق للأساس NH_3 وأن OH^- هو الأساس المرافق للحمض H_2O .

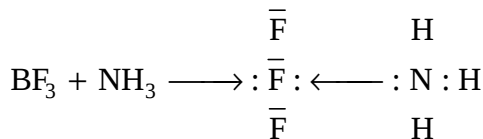
3- مفهوم لويس (LEWIS) - المفهوم الإلكتروني:

شرح لويس النظرية الإلكترونية للحموض والأسس، وعرف الحمض بأنه المادة التي يمكنها قبول زوج من الإلكترونات، والأساس بأنه المادة التي يمكنها تقديم زوج من الإلكترونات، وميزة هذه النظرية هي أن مفهوم الحمض والأساس يمكن أن يشمل عدة تفاعلات عضوية ولا عضوية لا تحتوي على بروتون. ففي تفاعل حمض كلور الماء مع غاز النشادر ينتج :

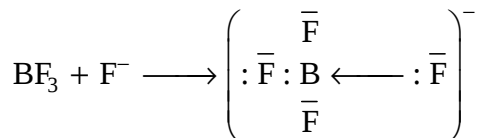


حيث شارك بروتون HCl جزئية الأمونيا في زوج الكترونها المنفرد معطيا.... وبذلك يكون HCl حمضا و NH_3 أساسا، يتضح من التفاعل السابق أن عملية المشاركة في زوج الإلكترونات هي عملية مقصورة على البروتونات، وقد عمم لويس هذا المفهوم وبذلك يتلخص تفاعل الحمض مع الأساس في مشاركة الحمض للأساس في زوج من إلكتروناتها، وتكون عملية التعادل هي تكوين رابطة تناسقية كما يتضح من المثال التالي:

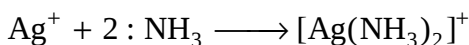
أ - تفاعل مركب بحاجة إلى زوج إلكترونات مع مركب عنده زوج إلكترونات غير مشترك :



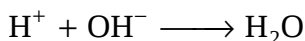
أ - تفاعل أيون سالب مع مركب متعادل بحاجة إلى زوج من الإلكترونات :



ج - تفاعل مركب متعادل عنده زوج من الإلكترونات غير مشترك مع أيون موجب :



د - تفاعل أيون موجب مع أيون سالب :



3.II - درجة تشرد الكهليليات (α) ومفهوم ثابت التشرد (K)

إن درجة تشرد الكهليليات والتي يرمز لها بالرمز (α)، عبارة عن الجزء من الكهليليت المنحل الذي يتفكك إلى شوارد، أو هي نسبة عدد الجزيئات المتفككة إلى شوارد إلى عدد الجزيئات الكلي في المحلول.

1 - تشرد الحموض الضعيفة الأحادية الوظيفية :

عند وضع حمض ضعيف (حمض الخل مثلاً) في الماء، فإن قسماً منه سيتشرد معطياً H_3O^+ و CH_3COO^- ، والتي بإمكانها الاتحاد مع بعضها من جديد لإعطاء الجزيئة غير المتشردة والماء وفق التفاعل التالي :



وبتطبيق قانون التوازن الكيميائي على التفاعل المتوازن السابق، نحصل على ثابت التشرّد (K).

$$K = \frac{[H_3O^+].[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH].[H_2O]}$$

يمكن عادة بقصد التسهيل استعمال الرمز H^+ بدلا من H_3O^+ شريطة، أن يفهم بوضوح أن ذلك الرمز لا يدل إطلاقا على بروتون حر، وإنما يدل على شاردة الهيدروجين بالشكل الذي توجد في المحلول، فإذا أخذنا بعين الاعتبار هذا التسهيل بالاضافية إلى تركيز الماء مساويا قيمة ثابتة في حالة المحلول الممدد، لأمكن كتابة العلاقة السابقة على الشكل التالي :

$$K_\alpha = [H_2O].K = \frac{[H^+].[CH_3COO^-]}{CH_3COOH}$$

كما يمكننا بسهولة كتابة علاقة أخرى لثابت التشرّد، ففي مثالنا نجد أن عدد الجزيئات المتفككة إلى شوارد يساوي إلى عدد H^+ أو عدد شوارد CH_3COO^- وتركيز CH_3COOH هو C مول (جزئي) في اللتر وأن درجة تشرّده هي α ، فإن عدد الجزء غير المتشرّد من الحمض فيساوي عندئذ إلى $C(1-\alpha)$ والتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$K_a \frac{C_\alpha \cdot C_\alpha}{C(1-\alpha)}$$

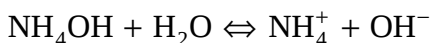
$$K_a \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$$

تعرف هذه العلاقة بقانون التمديد لاوستوالد "Oswald"، فهي تمثل العلاقة بين درجة التشرّد والتركيز في الكهرليات الضعيفة، إذا كان الكهرليت ضعيفا للغاية، ومحلوله ليس ممددا، فإن درجة تشرّده تكون صغيرة وبالتالي فإن $1-\alpha$ تكون قريبة من الواحد، في هذه الحالة يمكن أن نكتب: $1 \geq \alpha \geq 0$

$$C\alpha^2 = K_a \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

2 - تشرد الأسس الضعيفة الأحادية الوظيفة:

يعالج التوازن الشاردي للأسس الضعيفة بصورة مشابهة لما سبق، فإذا افترضنا أن الأسس الضعيف هو NH_4OH ، نجد أن توازن هذا الأسس في محلول مائي يمثل بالمعادلة التالية :



لذلك يعطي ثابت التشرد للأسس بالعلاقة الآتية:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

وبنفس المعالجة نجد أن عدد الجزئيات المتفككة إلى شوارد، يجب أن يساوي إلى عدد شوارد OH^- أو عدد شوارد NH_4^+ المتشكلة، وإذا فرضنا أن تركيز NH_4 هو C مول (جزئي) في اللتر وأن درجة تشرده هي α ، وأن عدد المولات المتفككة للأمونيا في لتر من المحلول يجب أن يساوي αC ، وتركيز الجزء غير المتشرد من الأسس يساوي عندئذ إلى $C(1-\alpha)$ ، وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد ما يلي :

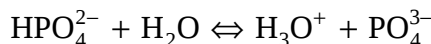
$$K_b = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}$$

3 - تشرد الحموض الضعيفة المتعددة الوظيفة:

الحموض المتعددة الوظيفة هي الحموض التي تتفاعل مع الماء، معطية أكثر من بروتون واحد من الجزئية الواحدة، ومن أمثلة ذلك حمض الكربون وحمض الكبريت وحمض الفوسفور.

مثلا، يتشرد حمض الفوسفور على ثلاث مراحل كالتالي:



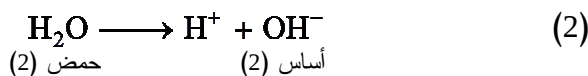
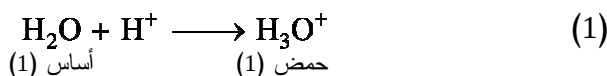
وتعطى ثوابت تشرد المراحل الثالث لحمض الفوسفور وفق العلاقات التالية :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} ; K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

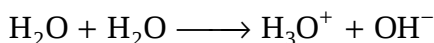
$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

4.II - الجداء الشاردي للماء ومفهوم الـ PH

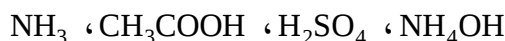
إن التفاعلات المستخدمة في الكيمياء التحليلية تجري في أكثر الحالات في محاليل مائية، ويسلك سلوك الحمض والأساس معا حيث أن جزيئة واحدة من الماء تقوم بمهمة الأساس والأخرى بمهمة الحمض، إن هذا النوع من التوازن يدعى بالتشرد الذاتي للماء:



وبالجمع ينتج :



وهناك أمثلة أخرى للمذيبات وتتمتع أيضا بالتشرد الذاتي منها :



إن مقدار تشرد الماء يمكن حسابه من الناقلية الكهربائية للمحلول، وقد وجدت بقيمة منخفضة جدا، حيث يساوي عند حرارة الغرفة (25°م) 10^{-7} مول من H_2O في اللتر من الماء.

وهكذا يمكن أن نعتبر الماء كهـرليـتـا ضعيفـا جداً، كما يمكن أن نطبق قانون فعل الكتلة عند التوازن كالتالي:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

حيث:

$$K = 3,24 \cdot 10^{-18}$$

يمكن كتابة العلاقة السابقة على الشكل التالي:

$$[H_3O^+][OH^-] = K \cdot [H_2O]^2$$

إذا قارنا عدد الجزيئات المتفككة من H_2O مع العدد الكلي للجزيئات غير المتفككة، نجد أن العدد المتفكك صغير جداً، يعني ذلك عملياً أن جزيئات H_2O لم يتغير كثيراً، أي يمكن اعتبار تركيزها ثابتاً، لذلك سيكون الطرف الأيمن من العلاقة السابقة ثابتاً ونرمز له بـ K_{H_2O} ، ويسمى الطرف الأيسر بالجداء الشاردي للماء، ومن ذلك نكتب:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

لنحسب الآن قيمة K_{H_2O} أو K_w ، حيث K_w التـشـرد الذاتـي للماء. لنأخذ الآن ليترًا من الماء فيكون وزنه 997,8 غرام ونعلم أن وزن الجزيئة الواحدة للماء 18,02 غرام فيكون عدد مولات الماء في الليتر هو :

$$\frac{997,8}{18,02} = 55,37 \text{ mol / l } H_2O$$

ومنه:

$$K_w = 3,24 \cdot 10^{-18} \times (55,37)^2 = 10^{-14}$$

إذن:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

ومنه في حالة الوسط المعتدل يكون عدد شوارد H^+ و OH^- متساوية:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

تبرز أهمية التوازن بين الماء وشوارده، في حساب تركيز شوارد الهيدرونيوم أو شوارد الهيدروكسيد في المحاليل المائية، حيث يكون الجداء الشاردي للماء ثابتاً عملياً في حالة الماء النقي أو حالة أي محلول ممدد.

أي عند أية كمية من حمض ما (قوي)، فإن تركيز شوارد H_3O^+ سوف يزداد عن قيمة (10^{-7}) وبالمقابل فإن تركيز شوارد OH^- سوف تنخفض عن القيمة (10^{-7})، أي في محلول حمضي نكتب :

$$[H_3O^+] > 10^{-7} ; [OH^-] < 10^{-7}$$

ومنه:

$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

وبنفس المناقشة بالنسبة لوسط أساسي نجد :

$$[H_3O^+] < 10^{-7} ; [OH^-] > 10^{-7}$$

ومنه:

$$[H_3O^+] < [OH^-]$$

ولقد اقترح سونرنسن "Sørensen" عام 1909 لتجنب استعمال الأس السالب وإدخال سلم خاص للتعبير عن تركيز شاردة الهيدرونيوم، دعي هذا السلم بالسلم pH وهو بالتعريف اللوغاريتم العشري السالب لتركيز شاردة الهيدرونيوم، أي:

$$pH = -\log[H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

وبتطبيق العلاقة السابقة نجد أن pH الماء النقي وجميع المحاليل المعتدلة يجب أن يساوي القيمة 7، بينما يكون pH المحاليل الحمضية أقل من القيمة 7 والمحاليل القلوية أكبر من القيمة 7.

مثال:

1 - احسب pH المحلول عندما يكون تركيز شوارد الهيدروجين 10^{-4} شاردة غرامية/لتر.

الحل:

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

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} = 4$$

2 - احسب pH المحلول عندما يكون تركيز شوارد الهيدروجين $5 \cdot 10^{-10}$ شاردة غرامية/لتر.

الحل:

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

$$\text{pH} = -\log 5 \times 10^{-10} = 9,3$$

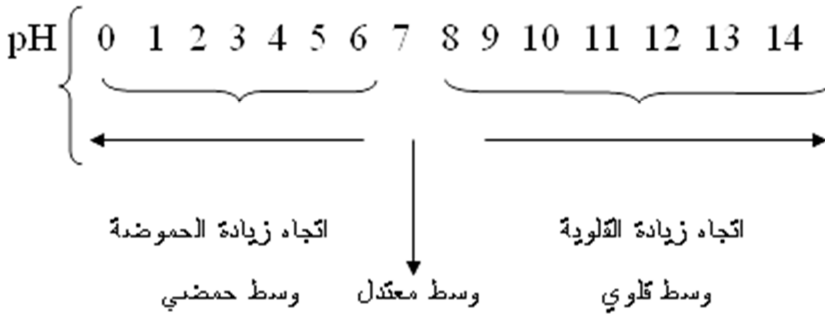
من المثالين السابقين نجد أن الأول وسط حمضي لأن تركيز شوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ أكبر من 10^{-7} ، أما الثاني فهو وسط قلوي لأن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ أصغر من 10^{-7} :

الوسط الحمضي $\text{pH} < 7$

الوسط المعتدل $\text{pH} = 7$

الوسط القلوي $\text{pH} > 7$

ويمكن أن تشمل كافة الأوساط لقيم pH بالمخطط التالي:



كذلك الأمر بالنسبة لشوارد الهيدروكسيل (OH^-)، مثل شوارد الهيدروجين السابقة عند استعمالها أحيانا يستعاض عنها بقيمة اللوغاريتم السالب ويرمز لها بالرمز pOH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

من المعادلة:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وبتغيير الإشارة نجد:

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-] = \log 10^{-14}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}$$

بالتعويض:

$$-\log = \text{p}$$

نجد:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

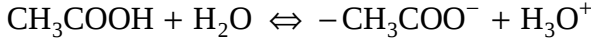
هذه النتيجة مأخوذة في درجة الحرارة 25°م.

5.II - المحاليل الموقية LES SOLUTIONS TAMPONS

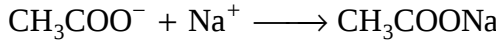
المحلول الموقي هو المحلول الذي يقاوم تغير تركيز شاردة الهيدرونيوم، إذا ما أضيف إليه كمية معتبرة من حمض قوي أو أساس قوي. وهو إما حمض قوي مركز، أساس قوي مركز، أو محلول يحتوي على حمض ضعيف (أو أساس ضعيف) مع أحد أملاحه.

1 - PH مزيج حمض ضعيف مع أحد أملاحه:

ليكن لدينا محلول يحتوي على مزيج من حمض الخل وخلات الصوديوم، إن حمض الخل يتفكك جزئياً لأنه كهروليت ضعيف وفق التفاعل التالي:



أما ملح خلّات الصوديوم فيتشرد كلياً وفق التفاعل التالي:



فإذا طبقنا قانون فعل الكتلة على التفاعل المميز لتوازن المحلول نجد:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ويكون بذلك تركيز شوارد الهيدرونيوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ معطى بالعلاقة:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ولكن سبق أن ذكرنا أن حمض الخل هو حمض ضعيف تشرده منخفضة، وإضافة أحد أملاحه التي تحتوي على نفس الشاردة (CH_3COO^-) المشتركة سيقلل أكثر من درجة تشرده، لذلك يمكن أن نعتبر عملياً أن تركيز الحمض CH_3COOH الموجود في المحلول يعبر عن التركيز الكلي أي:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_a$$

ومن ناحية أخرى فإن جزيئة CH_3COONa تنتشرد كلياً، لذلك يمكن إهمال عدد شوارد CH_3COO^- الناتجة من تفكك الحمض أمام العدد الهائل المتفكك من الملح، ويعتبر تركيز الخلّات يساوي إلى تركيز الملح أي:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_s$$

مما سبق تصبح العلاقة كما يلي:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

وبأخذ لو غاريتم الطرفين وتغيير الإشارة نجد:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

ومنه:

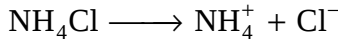
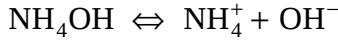
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_a}{C_s}$$

أو

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_s}{C_a}}$$

2 - PH مزيج أساس ضعيف مع أحد أملاحه:

لنأخذ مزيجا من NH_4OH و NH_4Cl ، في هذه الحالة يكون تشرّد الأساس ضعيفا جدا أما الملح فهو ذو تشرّد كلي:



ومن تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل المميز لتوازن المحلول نجد:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

ويكون بذلك تركيز الهيدروكسيل معطاة بالعلاقة:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

وبنفس المناقشة التي اتبعت في الفقرة السابقة يكون لدينا:

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_s ; [\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_b$$

وبتعويض ذلك في العلاقة السابقة نجد :

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

وبأخذ لو غاريتم الطرفين وتغيير الإشارة نحصل على:

$$pOH = pH_b - \log \frac{C_b}{C_s}$$

ولدينا سابقا علاقة بين pH و pOH هي: $pOH + pH = 14$ ، وبالتعويض

نجد قيمة pH :

$$pH = 14 - pH_b - \log \frac{C_b}{C_s}$$

أو:

$$pH = 14 - pH_b - \log \frac{C_s}{C_b}$$

6.II - المشعرات (الكواشف) INDICATEURS

إن المشعرات مواد عضوية معقدة التركيب، وقليل من المشعرات مواد عضوية. إن المشعرات العضوية يتغير لونها بتغير قيمة الـ pH للمحلول أي بتغير تركيز شوارد H_3O^+ ، تزودنا المشعرات بأبسط طريقة لتقدير قيمة الـ pH لأي محلول، وللمعشرات أنواع ثلاثة:

أ - مشعرات الـ pH.

ب - مشعرات المعادن.

ج - مشعرات الأكسدة والإرجاع.

مشعرات الـ pH (الكواشف الملونة):

إن تحديد pH الوسط يكون على درجة كبيرة من الأهمية في تفاعلات الكيمياء التحليلية، ويوجد طرق مختلفة لتحديد قيمة الـ pH، أكثر الطرق دقة تتطلب أجهزة خاصة، لكن في التحليل الكيفي لا نحتاج إلى دقة عالية في تحديد الـ pH.

وهذه الكواشف في معظمها عبارة عن مركبات طبيعية توافق أي جملة (حمض-أساس) آخر، والتي يكون فيها لون شكل الحمض (I_a) مخالفا للون شكل الأساس المرافق (I_b)، وليكن توازن جملة مثل هذه الثنائية كالتالي:



ويكون ثابت التوازن (K_i) للتفاعل السابق:

$$K_i = \frac{[I_b] \cdot [H_3O^+]}{[I_a]}$$

حيث:

$$K_i = K \cdot [H_2O]$$

ولما كان الكاشف الملون هو إلكتروليت ضعيف بكمية قليلة، لذا فإن الشوارد المحررة بالحلمهة تكون مهملة أمام تلك الموجودة في الوسط، وبذلك فإن تركيز $[H_3O^+]$ في المحلول هو الذي يفرض التوازن السابق وكذلك نسبة التركيزين (I_b / I_a) للشكلين الملونين. ويكون لدينا:

$$pH = pK_i + \log \frac{[I_b]}{[I_a]}$$

- عند القيم الضعيفة لـ pH يكون الشكل I_a بكمية كبيرة أمام I_b ، ويكون لون المحلول بلون الحمض.

- عند القيم العالية لـ pH يكون العكس، ويكون لون الأساس هو الغالب.

اللون الحساس "اللون المعتدل":

في هذه الحالة لا يتغلب أي من اللونين على الآخر أي:

$$[I_a] = [I_b] \Leftrightarrow pH = pK_i$$

مجال الانقلاب:

أو منطقة تغير لون المشعر أو نسميه pH انقلاب المشعر، والتي لا يكون فيها اللون خاصا بالحمض ولا بالأساس، وتحدد بحساسية العين لنسبة اللونين.

وفي الحقيقة فإن العين لا يمكنها تتبع ملاحظة تغير اللون من أجل نسبة التركيزين:

$$pH = pK_i + 1 \text{ أو } [I_a]/[I_b] \text{ أكبر من } 10 \text{ واللذان يوافقهما}$$

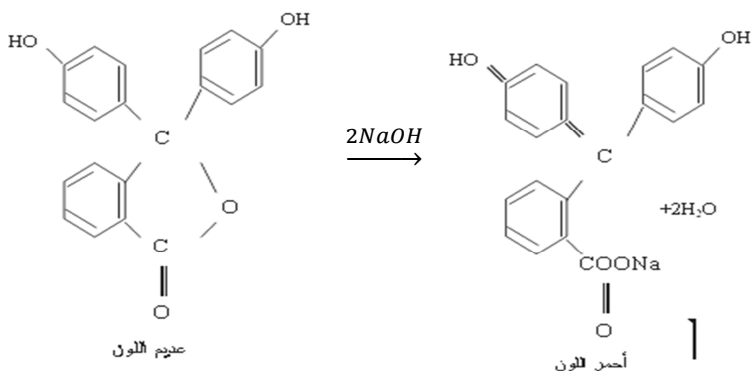
أي أنه يمكن للعين المجردة، وضمن مجال محدد يقدر بوحدين لـ pH استخدام مشعر ملون للإستدلال على الـ pH.

والجدول التالي يوضح مميزات بعض كواشف الـ pH، مرتبة وفق الـ pH مرتبة الـ pK ومجالات انقلابها.

المشعر	مجال تغير الـ PH	تغير اللون	
		حمض	أساس
أزرق التيمول	2,8 – 1,2	أحمر	أصفر
برتقالي المثيل	4,4 – 3,1	أحمر	برتقالي
أحمر المثيل	6,2 – 4,2	أحمر	أصفر
أحمر الفينول	8,4 – 6,4	أصفر	أحمر
أحمر معتدل	8,6 – 6,8	أحمر	أصفر بني
أزرق التيمول	9,6 – 8,0	أصفر	أزرق
فينول فتالين	10 – 8,0	عديم اللون	أحمر
ثيمول فتالين	10,6 – 9,4	عديم اللون	أزرق
النيلة الزرقاء	11,2 – 10,2	أزرق	أحمر
أليزارين الأصفر	12,0 – 10,2	أصفر	بنفسجي

ولنأخذ فكرة عن بنية جزيئات المشعرات المذكورة في الجدول أعلاه، نذكر مثلاً

مشعر الفينول فتالين والذي يتفكك وفق المعادلة التالية:



7.II PH - المحاليل الملحية

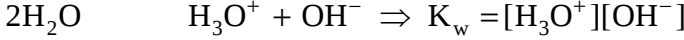
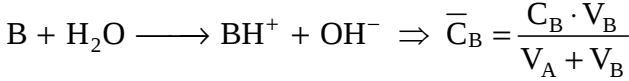
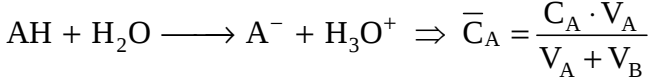
تتعلق شدة حموضة هذه المحاليل بنوع الأيونات الناتجة عن التفكك التام للملح، ومن هذه الأنواع :

1 - PH ملح ناتج عن حمض قوي وأساس قوي:

مثال : محلول ملح NaCl الناتج عن الحمض HCl والأساس NaOH.



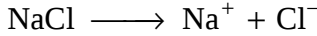
وبصفة عامة نجد:



حسب انحفاظ الكتلة : $[\text{BH}^+] = \bar{C}_B$; $[\text{A}^-] = \bar{C}_A$; $[\text{B}] = 0$; $[\text{AH}] = 0$.

حسب التعادل الكهربائي : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$.

يتفكك الملح NaCl وفق المعادلة التالية:



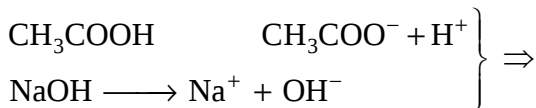
ولكن الأيونات Na^+ و Cl^- لا تشارك في انتقال البروتونات، أي أن هذه الأيونات عديمة التفاعل مع الماء، وبالتالي هذا النوع من المحاليل يسلك سلوك الماء أي معتدلة كهربائياً، ومنه:

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

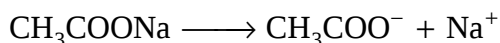
$$\boxed{\text{pH} = 7} \quad (1)$$

2 - PH ملح ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي:

مثال: محلول ملح CH_3COONa الناتج عن الحمض CH_3COOH والأساس NaOH .



يتفكك الملح CH_3COONa أ وفق المعادلة التالية:



لدينا الأيون Na^+ عديم التفاعل مع الماء، بينما الأيون CH_3COO^- يتفاعل مع الماء وفق المعادلة:



وبالتالي الأيون CH_3COO^- هو أساس مرفق للحمض الضعيف CH_3COOH ، ومنه pH هذا الملح أساسي أت من الأساس الضعيف CH_3COO^- ، حيث:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

حسب انحفاظ الكتلة:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_b = C_s \quad (3)$$

$$[\text{Na}^+] = C_b$$

حسب التعادل الكهربائي:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\cancel{\text{CH}_3\text{COO}^-}] + [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\cancel{\text{CH}_3\text{COO}^-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

ولما كان الوسط أساسي، يكون $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ ومنه:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \quad (4)$$

لما كان $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ أساس ضعيف، ومنه نستطيع أن نكتب:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b \quad (5)$$

وبتعويض (4) و (5) في (2) نجد:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C_b)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C_b)$$

$$\text{pK}_b = 14 - \text{pK}_a \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(14 - \text{pK}_a - \log C_b)$$

ومنه:

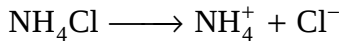
$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_a + \log C_b}{2}} \quad (6)$$

3 - PH ملح ناتج عن حمض قوي وأساس ضعيف:

مثال : محلول ملح NH_4Cl الناتج عن الحمض HCl والأساس NH_4OH .



يتفكك الملح NH_4Cl وفق المعادلة:



لدينا الأيون Cl^- عديم التفاعل مع الماء، بينما الأيون NH_4^+ يتفاعل مع الماء

وفق المعادلة التالية:



وبالتالي الأيون NH_4^+ هو حمض مرفق للأساس الضعيف NH_3 ، ومنه pH هذا

الملح حمضي آت من الحمض الضعيف NH_4^+ ، حيث:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (7)$$

حسب انحفاظ الكتلة : (8) $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_a = [\text{Cl}^-]$

حسب التعادل الكهربائي : $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$

$$[\text{NH}_3] + [\cancel{\text{NH}_4^+}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\cancel{\text{NH}_4^+}]$$

ولما كان الوسط حمضي، يكون $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ ، ومنه :

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (9)$$

لما كان تفكك $[\text{NH}_4^+]$ ضعيفا، فهو يمثل أساسا ضعيفا وحمضه المرافق $[\text{NH}_3]$ ، وبالتالي نستطيع أن نكتب:

$$[\text{NH}_3] = C_a \quad (10)$$

نعوض (8) و (9) في (7) نجد:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$$

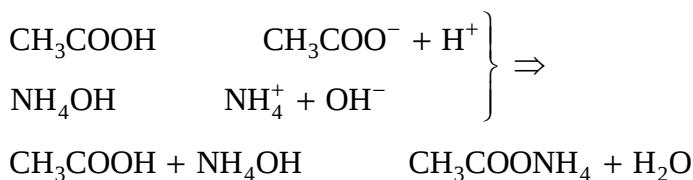
ومنه:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a) \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{1}{2}(14 - \text{p}K_b - \log C_a) \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \log C_a)} \quad (11)$$

4 - PH ملح ناتج عن حمض ضعيف وأساس ضعيف:

مثال: محلول ملح $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ الناتج عن الحمض الضعيف CH_3COOH والأساس NH_4OH .



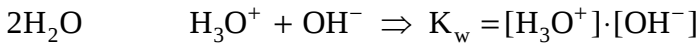
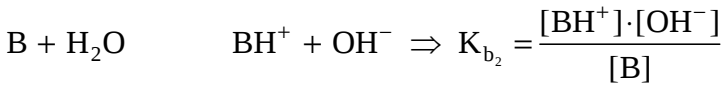
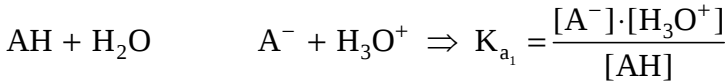
يتفكك الملح $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ وفق المعادلة :



لدينا الأيونين CH_3COO^- و NH_4^+ يتفاعلان مع الماء وفق :



وبصفة عامة يكون لدينا :



حسب انحفاظ الكتلة:

$$\bar{C}_A = [\text{AH}] + [\text{A}^-] ; \bar{C}_B = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (12)$$

حسب التعادل الكهربائي:

$$[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (13)$$

ولما كانت الأيونات $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ تشكل الماء، نستطيع أن نكتب:

$$[\text{A}^-] = [\text{BH}^+]$$

في حالة $\bar{C}_A = \bar{C}_B$ يكون لدينا:

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{A}^-] = [\text{BH}^+] \\ [\text{AH}] = [\text{B}] \end{array} \right\} \quad (14)$$

ولدينا من ناحية أخرى:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{BH}^+] \cdot [\text{AH}]} \quad (15)$$

وبالتعويض (14) في (15) نحصل على:

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2})} \quad \text{ومنه:}$$

$$\text{pK}_{b_2} + \text{pK}_{a_2} = 14 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a_1} + 14 - \text{pK}_{b_2})$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \left(\frac{\text{pK}_{a_1} - \text{pK}_{b_2}}{2} \right)} \quad (16)$$

8.II - تفاعلات التعديل

عندما نقوم بتعديل حمض بأساس، نفرض أنه لدينا حجم (V_A) لمحلول حمضي بتركيز ابتدائي (C_A). ولدينا أيضا حجم (V_B) لمحلول أساسي بتركيز ابتدائي (C_B)، المضاف إلى الحمض قطرة قطرة.

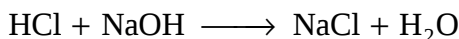
بعد مزج الحجمين تتغير التراكيز C_A و C_B حسب قانون التمديد لأوستوالد وتصبح التراكيز كالتالي:

$$\bar{C}_A = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad ; \quad \bar{C}_B = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

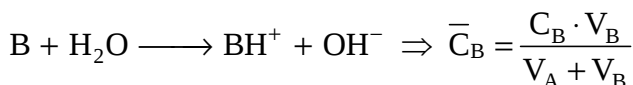
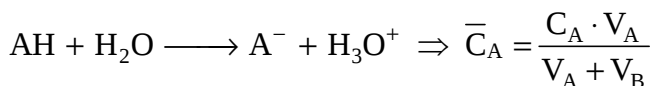
من تفاعلات التعديل التي سندرسها ما يلي:

1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي:

مثال : معايرة (HCl) بـ (NaOH) حسب التفاعل التالي:



وبصفة عامة لدينا:



الموازنة الكتلية: $\bar{C}_A = [A^-] ; \bar{C}_B = [BH^+]$

الموازنة الكهربائية: $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$\frac{\text{محلول السحاحة}}{\text{محلول الحويلة}} = x = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A} \quad \text{لنضع الآن:}$$

في هذا النوع من المعايرة نميز أربعة حالات هي:

أ - قبل إضافة الأساس: يكون لدينا:

$$V_B = 0 \Rightarrow x = 0$$

في هذه الحالة الـ pH المدروس هو pH الحمض فقط.

$$\boxed{pH = -\log C_A} \quad (18)$$

ب - قبل نقطة التعديل: يكون لدينا:

$$C_B V_B < C_A V_A \Rightarrow 0 < x < 1$$

من الموازنة الكتلية والموازنة الشحنة نجد:

$$\frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + [OH^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + [H_3O^+]$$

ولما كان الوسط وسطاً حمضياً يكون: $[OH^-] < [H_3O^+]$.

$$[H_3O^+] = \bar{C}_A - \bar{C}_B = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(\bar{C}_A - \bar{C}_B) = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$$

لنكتب هذه العلاقة بدلالة x : $x = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$

$$pH = \log \frac{V_A + V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = \log \frac{\frac{V_A + V_B}{C_A \cdot V_A}}{\frac{C_A V_A - C_B V_B}{C_A \cdot V_A}}$$

$$\text{pH} = \log \left(\frac{\frac{V_A + V_B}{C_A \cdot V_A}}{1 - x} \right) \quad \text{ولما كان } (V_B < V_A)$$

ينتج لدينا:

$$\text{pH} = \log \left[\frac{\frac{V_A}{C_A \cdot V_A}}{1 - x} \right] = \frac{1}{1 - x}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\log C_A - \log(1 - x)} \quad (19)$$

ج - عند نقطة التعديل:

عند نقطة التعديل كل شوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ الناتجة قد نفذت باتحادها مع شوارد $[\text{OH}^-]$ الناتجة عن الأساس المضاف.

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = 0 \\ \bar{C}_A = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \bar{C}_A = \bar{C}_B$$

يتعلق الـ pH هنا بتواجد شوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ الناتجة عن تفكك الماء فقط.

$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7} \quad (20)$$

د - بعد نقطة التعديل:

بعد نقطة التعديل يكون لدينا:

$$C_B V_B > C_A V_A \quad \text{ومنه } x > 1$$

ولما كان الوسط وسطا أساسيًا يكون : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \bar{C}_B - \bar{C}_A$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} = 14 + \log(\bar{C}_B - \bar{C}_A)$$

لنكتب هذه العلاقة بدلالة x : $x = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{x-1}{\frac{1}{C_A} + \frac{x}{C_B}} \right) \quad (\text{لما كان } V_B > V_A)$$

ينتج لدينا:

$$\boxed{\text{pH} = 14 + \log (x-1) + \log C_A} \quad (21)$$

منحنى التعديل (منحنى المعايرة):

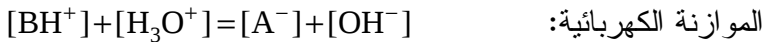
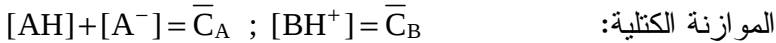
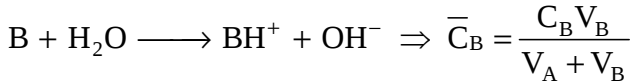
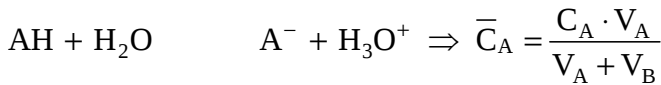
عند معايرة HCl بـ NaOH نحصل على منحنى.

إما نظرياً بحساب: $\text{pH} = f(\bar{C}_A - \bar{C}_B)$

أو عملياً بقياس الـ pH : $\text{pH} = f(V_{\text{Base}})$

2 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

مثال : معايرة CH_3COOH بـ NaOH حسب التفاعل التالي :



في هذا النوع من المعايرة نميز أربع حالات هي:

أ - قبل إضافة الأساس: يكون لدينا:

$$x = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} \quad \text{حيث} \quad V_B = 0 \Leftrightarrow x = 0$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A)} \quad (22)$$

ب - قبل نقطة التعديل: يكون لدينا:

$$C_B V_B < C_A V_A \Rightarrow 0 < x < 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (23)$$

لدينا من الموازنة الكهربائية:

$$[\text{OH}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [A^-] \text{ et } [\text{BH}^-]$$

$$[A^-] = [\text{BH}^-] \quad (24)$$

$$[A^-] = \bar{C}_B = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad ; \quad [AH] = \bar{C}_A - \bar{C}_B = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \quad (25)$$

وبتعويض (25) (23) نجد:

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}} \quad (26)$$

ومنه نقسم ما داخل القوسين على $(C_A V_A)$:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{\frac{C_B V_B}{C_A V_A}}{\frac{C_A V_A}{C_A V_A} - \frac{C_B V_B}{C_A V_A}} \right)$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)} \quad (27)$$

عند نقطة نصف التعديل يكون لدينا:

$$x = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} = \frac{1}{2}$$

بالتعويض عن قيمة x في العلاقة (27) نجد:

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a} \quad (28)$$

ج - عند نقطة التعديل:

لما كان المحلول محلولاً ملحياً لـ CH_3COONa الناتج عن الحمض الضعيف والأساس القوي فهو ملح غير معتدل، ويلاحظ أنه ذو صفات أساسية ضعيفة، أي:
 $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

ولدينا عند هذه النقطة : $C_A V_A = C_B V_B \Leftarrow x = 1$

وتبقى في المحلول الشاردة A^- التي تتحد مع الماء:



وبالتالي تكون قيمة pH عند هذه النقطة كالتالي:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \right) \quad (29)$$

لدينا V_A ، V_B ، وبنفس المناقشة التي أجريناها في العلاقة (6) نجد:

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_A)} \quad (30)$$

د - بعد نقطة التعديل:

لدينا: $C_B V_B > C_A V_A \Leftarrow x > 1$

وتوجد في المحلول شوارد $[\text{OH}^-]$ المضافة من الأساس فقط، لأننا أهملنا شوارد $[\text{OH}^-]$ الناتجة عن تفكك الماء أمام العدد الهائل من شوارد $[\text{OH}^-]$ الناتجة عن تفكك الأساس المضاف NaOH، وبالتالي:

$$[\text{OH}^-] = \bar{C}_B - \bar{C}_A \quad (31)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \right) \quad (32)$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{x-1}{\frac{1}{C_A} + \frac{x}{C_B}} \right) \quad : V_B > V_A \text{ ولما كان}$$

ينتج لدينا:

$$\boxed{\text{pH} = 14 + \log(x-1) + \log C_A} \quad (33)$$

منحنى التعديل (منحنى المعايرة):

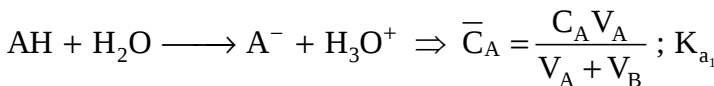
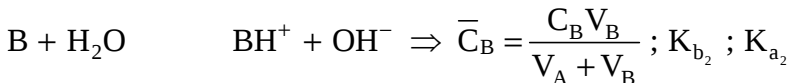
عند معايرة CH_3COOH بـ NaOH، نحصل على منحنى :

$$\text{pH} = f(\bar{C}_A - \bar{C}_B) \quad \text{إما نظريًا بحساب}$$

$$\text{pH} = f(V_{\text{Base}}) \quad \text{أو عمليًا بقياس}$$

3 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

مثال: معايرة NH_4OH بـ HCl حسب التفاعل التالي:



الموازنة الكتلية: $[B] + [BH^+] = \bar{C}_B$ ؛ $[A^-] = \bar{C}_A$

الموازنة الكهربائية: $[BH^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

في هذا النوع من المعايرة نميز أربع حالات هي:

أ - قبل إضافة الحمض:

لدينا: $V_A = 0 \Leftarrow x = 0$ ولدينا: $x = \frac{C_A V_A}{C_B V_B}$.

وبالتالي يُعطى pH الأساس الضعيف كالتالي:

$$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a_2} + \log C_B)} \quad (34)$$

ب - قبل نقطة التعديل: يكون لدينا:

$$C_A V_A < C_B V_B \Leftarrow 0 < x < 1$$

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (35)$$

من الموازنة الكهربائية:

$$[H_3O^+] \text{ et } [OH^-] \quad [A^-] \text{ et } [BH^+]$$

$$[A^-] = [BH^+] \quad (36)$$

ومن الموازنة الكتلية نستنتج:

$$[BH^+] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad ؛ \quad [B] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} \quad (37)$$

بتعويض العلاقة (37) في العلاقة (35) نجد:

$$pH = pK_{a_2} + \log \left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} \right)$$

ثم نقسم ما داخل القوسين على $C_B V_B$:

$$pH = pK_{a_2} + \log \left(\frac{\frac{C_B V_B}{C_B V_B} - \frac{C_A V_A}{C_B V_B}}{\frac{C_A V_A}{C_B V_B}} \right)$$

$$\boxed{pH = pK_{a_2} + \log \left(\frac{1-x}{x} \right)} \quad (38)$$

عند نقطة نصف التعديل يكون لدينا: $x = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = \frac{1}{2}$

وبالتعويض في العلاقة (38) نجد:

$$\boxed{pH = pK_{a_2}} \quad (39)$$

ج - عند نقطة التعديل:

لما كان المحلول محلولاً ملحيًا لـ NH_4Cl الناتج عن الأساس الضعيف والحمض القوي فهو ملح غير معتدل، كما نلاحظ عند هذه النقطة أن كل جزيئات الأساس الضعيف قد تحولت إلى حمض مرفق $[BH^+]$.

ولدينا هنا أيضًا: $C_B V_B = C_A V_A \Leftrightarrow x = 1$

وتبقى في المحلول الشاردة $[BH^+]$ التي تتحد مع الماء.



وبالتالي تكون قيمة pH عند هذه النقطة هي نفسها قيمة الـ pH لحمض ضعيف:

$$pH = \frac{1}{2} \left(pK_a - \log \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \right) \quad (40)$$

لدينا $V_A = V_B$ ، وبنفس المناقشة التي أجريناها في العلاقة (6) فنجد:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_B)} \quad (41)$$

د - بعد نقطة التعديل:

$$C_A V_A > C_B V_B \Leftrightarrow x > 1 \quad \text{لدينا:}$$

والأساس يتفكك كلياً إلى شوارد $[BH^+]$ ، ويكون لدينا فائض من الحمض، أي:
 $[OH^-] \quad [H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = [A^-] - [BH^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} - \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$pH = -\log \left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \right) = -\log (\bar{C}_A - \bar{C}_B) \quad (42)$$

نقسم ما داخل القوس على $C_B V_B$:

$$pH = \log \left(\frac{\frac{x}{C_A} + \frac{1}{C_B}}{x - 1} \right)$$

$$pH = \log \left(\frac{x}{C_B} \right) - \log (x - 1) \quad : V_A \quad V_B \text{ لما كان}$$

$$\boxed{pH = -\log C_B - \log (x - 1)} \quad (43)$$

في حالة $pH = -\log C_B \Leftrightarrow x = 2$.

4 - معايرة أساس ضعيف بحمض ضعيف:

مثال : معايرة NH_4OH بـ CH_3COOH حسب التفاعل التالي:



$$B + H_2O \quad BH^+ + OH^- \Rightarrow \bar{C}_B = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} ; K_{b_2} ; K_{a_2}$$

$$AH + H_2O \quad H_3O^+ + A^- \Rightarrow \bar{C}_A = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} ; K_{a_1}$$

أ - قبل إضافة الحمض:

$$V_A = 0 \quad ; \quad x = 0 \quad \text{لدينا:}$$

لنعتبر أن:

$$x = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = \frac{\text{محلول السحاحة المضاف}}{\text{المحلول الموجود في الحوجة}}$$

في هذه الحالة لدينا في الحوجة الأساس الضعيف لوحده، وبالتالي يُعطى pH الأساس الضعيف كالتالي:

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pKa}_2 + \log C_B)} \quad (44)$$

ب - قبل نقطة التعديل: يكون لدينا:

$$C_A V_A < C_B V_B \Leftrightarrow 0 < x < 1$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (45)$$

من الموازنة الكهربائية:

$$[A^-] + [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$$

$$[OH^-] \text{ et } [H_3O^+] \quad [A^-] \text{ et } [BH^+]$$

$$[A^-] = [BH^+] \quad (46)$$

ومن الموازنة الكتلية نستنتج:

$$[BH^+] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \Rightarrow [B] = \bar{C}_B - [BH^+]$$

$$[B] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad (47)$$

بتعويض العلاقة (47) في العلاقة (45) نجد:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A V_A} \right)$$

ثم نقسم ما داخل القوسين على $C_B V_B$ نجد:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \left(\frac{1-x}{x} \right) \quad (48)$$

$$x = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = \frac{1}{2} \quad \text{عند نقطة نصف التعديل يكون لدينا:}$$

وبالتعويض في العلاقة (48) نجد :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} \quad (49)$$

ج - عند نقطة التعديل:

لما كان المحلول محلولاً ملحياً ناتج عن الأساس الضعيف NH_4OH والحمض الضعيف CH_3COOH وبالتالي التفاعل يحصل بين الأساس والحمض كالتالي:



و pH هذا المحلول يكون حسب العلاقة (15) السابقة:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}) \quad (50)$$

د - بعد نقطة التعديل:

$$C_A V_A > C_B V_B \Leftrightarrow x > 1 \quad \text{لدينا في هذه الحالة:}$$

الأساس الضعيف هنا يتفكك كلياً بواسطة الحمض المضاف ويكون لدينا فائض من الحمض حيث: $[BH^+] = \bar{C}_B$.

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (51)$$

$$[A^-] = [BH^+] = \bar{C}_B = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad (52)$$

$$\bar{C}_A - \bar{C}_B = [AH] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \quad (53)$$

ثم نقسم ما داخل القوس على $C_B V_B$ نجد:

$$pH = pK_{a_1} + \log \left(\frac{C_B V_B}{C_A V_A + C_B V_B} \right) = pK_{a_1} + \log \left(\frac{1}{x-1} \right) \quad (54)$$

في حالة $x = 2 \Leftarrow pH = pK_{a_1}$

منحنى التعديل (منحنى المعايرة):



تمارين وأجوبة

الفصل الثاني

-1.II

- أ - احسب درجة التفكك وتراكيز الأيونات NH_4^+ و OH^- في محلول 0,1N من NH_4OH ، إذا علمت أن ثابت التفكك لهذا المحلول هو $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$.
- ب - اوجد تركيز أيونات الهيدروجين في محلول H_2S تركيزه 0,1M، إذا علمت أن $K_{a_1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$.
- ج - تساوي درجة التفكك لحمض الخل في محلول تركيزه 0,1M ($\alpha = 1,32 \cdot 10^{-2}$)، احسب ثابت التفكك لهذا الحمض K_a وكذلك قيمة pK_a .
- د - احسب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول من حمض تحت الكلوري HOCl ($K_a = 5 \cdot 10^{-8}$) وتركيزه المولاري 0,1.

-2.II

- أ - في تجربة بمخبر (ك231)، تبين أن درجة التفكك الكهرليتي لمحلول حمض الخل ذي التركيز 0,1 نظامي $\alpha = 1,34 \cdot 10^{-2}$.
- والمطلوب حساب ثابت التفكك لهذا الحمض.
- ب - احسب pH محلول 0,2 مول/لتر من حمض الخل، ثم قارنه مع pH محلول آخر يحتوي على 0,2 مول/لتر من حمض الخل و 0,3 مول/لتر من خلاص الصوديوم.
- يُعطى:** $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$

-3.II

- أ - استخرج قيمة pH لمحلول حمض ضعيف.
- ب - لدينا محلول من حمض سيانيد الهيدروجين HCN تركيزه 0,1M ومحلول آخر من H_2S تركيزه 0,1M. احسب pH لكل من المحلولين علماً بأن K_a لـ HCN يساوي $7,2 \cdot 10^{-10}$ وأن K_1 لحمض H_2S يساوي $5,7 \cdot 10^{-8}$.
- ج - استخرج علاقة pH لمحلول أساسي ضعيف.
- د - احسب pH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه النظامي 0,4 علماً بأن ثابت التفكك يساوي $1,79 \cdot 10^{-5}$.

-4.II

تبلغ درجة تفكك محلول الأمونيا 4,3% وتركيزه 0,01 مول/لتر عند درجة الحرارة 25°م. والمطلوب حساب:

- أ - تركيز أيونات OH^- و NH_4^+ وجزيئات الأمونيا.
- ب - ثابت التفكك K_b للمحلول المائي للأمونيا.
- ج - احسب OH^- بعد إضافة $9 \cdot 10^{-3}$ مول من NH_4Cl إلى لتر واحد من المحلول السابق.
- د - أحسب تركيز OH^- لمحلول تم تحضيره بإذابة 0,01 مول من NH_3 و 0,005 مول من HCl في كل لتر من الماء.

-5.II

- 1 - اوجد درجة التفكك لمحلول حمض الخل تركيزه 0,1 مول/لتر في الحالات التالية:
 - أ - باستعمال الحساب التقريبي.
 - ب - باستعمال الحساب الدقيق.
 - ج - ماذا تستنتج؟
- 2- نفس السؤال إذا كان تركيز المحلول 10^{-3} مول/لتر، علما بأن $(K_a = 1,8 \cdot 10^{-5})$.

-6.II

- 1 - احسب pH لمحلول يحتوي على 0,1 مول من حمض الخل و 0,1 مول من خلات الصوديوم، ثم اوجد تغير الـ pH في لتر واحد من المحلول الموقفي السابق عند إضافة:
 - أ - 0,01 جزيء من HCl .
 - ب - 0,01 جزيء من NaOH .
 - ج - الماء حتى يمتد المحلول بمقدار مئة مرة.
- علما أن ثابت تفكك حمض الخل يساوي $1,82 \cdot 10^{-5}$.

2 - ما قيمة الـ pH لمحلول موفي من NH_4OH و NH_4Cl يحتوي على 0,1 مول من كل منهما، احسب تغيّر الـ pH للمحلول في الحالات التالية:

- أ - إضافة 0,01 مول من HCl إلى لتر من المزيج.
- ب - إضافة 0,01 مول من NaOH إلى لتر من المزيج.
- ج - بتمديد المحلول عشر مرات بالماء علماً أن $\text{pK}_b = 4,75$.

7.II - محلول مائي لحمض الفورميك $\text{H} - \text{COOH}$ تركيزه $2 \cdot 10^{-2}$ مول/لتر له $\text{pH} = 2,7$. والمطلوب:

- أ - احسب ثابت تفكك هذا الحمض.

- ب - ما هو عدد مولات $\text{H} - \text{COONa}$ اللازم إضافتها إلى 500 مل من المحلول السابق للحصول على محلول موفي له $\text{pH} = 3,7$ ؟
- ج - ما هو عدد مولات NaOH اللازم إضافتها إلى 500 مل من المحلول الموفي السابق لكي يصبح الـ pH يساوي 4؟

8.II - حمض كلور الماء التجاري له كتلة حجمية تساوي 1,19 يحتوي على 17% من الحمض الصافي. والمطلوب:

- أ - ما هي نظامية ومولارية هذا المحلول؟
- ب - ما هو حجم المحلول الواجب أخذه لتحضير 10 لتر من محلول 1 نظامي؟

نضيف إلى 20 مل من محلول NH_4OH (1 نظامي) حجم V_a من المحلول الحمضي المحضر سابقاً والمطلوب:

احسب pH المحلول في الحالات التالية:

- (1) قبل إضافة الحمض.
- (2) بعد إضافة 10 مل من الحمض.

9.II- إن النشادر NH_3 والهيدروكسيل أمين NH_2OH والهيدرازين N_2H_4 تعتبر أسسها ضعيفة، وقيم الـ pK_a لمحاليل أحماضها المرافقة في الماء على الترتيب 8، 6، 2، 9. والمطلوب:

أ - حدد الحمض المرافق لكل من هذه الأسس، ثم رتب هذه الأسس تبعا لزيادة قوة أساسيتها.

ب - أحسب pH المحلول المائي لكل أساس بتركيز 0,1 مول/لتر. ثم ناقش النتائج المتحصل عليها.

ج - ما هو حجم المحلول المائي لحمض الآزوت HNO_3 بتركيز 0,05 مول/لتر اللازم للتعديل الكلي لـ 10 مل من المحلول المائي لكل من الأسس السابقة.

10.II-

ليكن لدينا المحلول المائي لحمض الخل بتركيز 0,2 مول/ل.

- 1 - اكتب معادلة التفكك لهذه المحلول، ثم أعط عبارة ثابت الحموضة.
- 2 - احسب pH المحلول، ثم أعط نسبة حمض الخل المتفككة في الماء.
- 3 - نأخذ 25 مل من المحلول الأصلي ونضيفه إلى 500 مل من الماء، في هذه الحالة احسب pH المحلول ودرجة التفكك.
- 4 - نأخذ 1 لتر من المحلول الأصلي ونضيف له خلاص الصوديوم، ما كمية خلاص الصوديوم المضافة لكي نحصل على محلول موقفي pH له يساوي 4,3؟ حيث: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

11.II-

لدينا المركب الأميني $\text{R}-\text{NH}_2$ وحمضه المرافق $\text{R}-\text{N}^+\text{H}_3$ ، قيمة الـ pK_a للشائية $\text{R}-\text{N}^+\text{H}_3 / \text{R}-\text{NH}_2$ تساوي 8,1. والمطلوب:

- 1 - اكتب معادلة التوازن حمض - أساس لهذا المركب الأميني في الماء.
- 2 - ما هي قيمة النسبة $\frac{\text{R}-\text{NH}_2}{\text{R}-\text{N}^+\text{H}_3}$ كي تكون القوة الموقفية للمحلول المائي الناتج أعظمية.

3 - يساوي التركيز الكلي للمحلول الموقى المكون من الأمين وحمضه المرافق 0,35 مول/لتر وقيمة الـ pH له 7,7.

احسب تركيز كل من $R-NH_2$ و $R-N^+H_3$ في هذا المحلول.

4 - أدى تفاعل أنزيمي، أُجري في المحلول المعروف في السؤال (3) إلى تحرير 0,03 مول/لتر من شوارد H_3O^+ . والمطلوب:

أ - كيف يؤثر تحرير شوارد H_3O^+ على التوازن حمض - أساس المعروف في السؤال (1).

ب - احسب التركيزين الجديدين لـ $R-NH_2$ و $R-N^+H_3$.

ج - استنتج القيمة الجديدة للـ pH.

د - ما هي قيمة الـ pH لو أُجري نفس التفاعل الأنزيمي في الماء النقي؟ ماذا تستنتج؟

5 - ما هي قيمة تركيز شوارد H_3O^+ التي يحررها التفاعل الأنزيمي المعروف في السؤال (3) كي نحصل على محلول pH له يساوي 7.

-12.II

1 - كيف نحضر محلولاً حجمه 500 مل وتركيزه 0,15 نظامي من محلول ابتدائي لحمض الكبريت (H_2SO_4) المركز، بنسبة 96% وبكثافة تساوي 1,84. ثم احسب pH المحلول الناتج.

2 - احسب قيمة الـ pH للمحلول الناتج عند مزج 100 مل من HCl 0,15 مولاري مع 200 مل من محلول آخر يحتوي على 3,18 غ من Na_2CO_3 . ما هي طبيعة المحلول المتحصل عليه ولماذا؟

3 - ما هو حجم HCl 0,15 مولاري، الواجب إضافته لكي نحصل على النسبة

$$100 = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

ما هي قيمة الـ pH عندئذ (بين أنه يمكن حسابها بطريقتين). ما هي طبيعة المحلول المتحصل عليه ولماذا؟

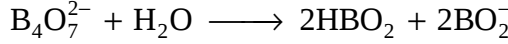
المعطيات:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g} ; pK_{a_1(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)} = 6,4 ; pK_{a_2(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})} = 10,4$$

-13.II

في وسط مائي، يتفكك ملح البوراكس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) إلى حمض الميثابوريك HBO_2 وملح ميثابورات الصوديوم NaBO_2 يساوي تركيز محلول البوراكس المستعمل إلى 0,2 مول/ل.

1 - احسب pH محلول البوراكس هذا، إذا علمت أنه يتفكك وفق التفاعل التالي:



ماذا نلاحظ عن هذا المحلول ولماذا؟

2 - نضيف إلى 20 مل من محلول البوراكس، كمية من الصودا، بحيث نحصل

على محلول يحتوي على NaBO_2 فقط. احسب:

- كتلة الصودا المضافة.

- pH المحلول الناتج.

3 - نضيف كذلك إلى 30 مل من محلول البوراكس، حجما v من حمض كلور الماء

HCl بتركيز 0,1 مول/ل.

أ - اكتب عبارة الـ pH بدلالة الحجم v .

ب - احسب قيمة الحجم v عند pH يساوي 7,8.

ج - عيّن قيمة الحجم (v) اللازم للحصول على محلول يحتوي على الحمض

HBO_2 فقط.

المعطيات:

الكتلة الذرية: $\text{Na} = 23 ; \text{O} = 16 ; \text{H} = 1$

$$pK_{a(\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-)} = 9,3$$

-14.II

I - لدينا محلول حمض اللاكتيك ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) تركيزه 0,05 مول/لتر، وثابت حموضته $K_a = 10^{-3,86}$. والمطلوب:

1 - اوجد درجة التفكك α لهذا الحمض.

2 - احسب قيمة الـ pH لهذا المحلول.

II - لمعايرة 100 سم³ من محلول حمض اللاكتيك السابق، نضيف حجوما مختلفة

V_b من محلول البوتاس (KOH) ذي التركيز 0,05 مول/لتر، ثم نراقب تغيرات الـ

pH عند كل حجم ونسجل النتائج في الجدول التالي:

150	125	100	75	50	25	V_b حجم البوتاس بـ سم ³
						pH

1 - أكمل الجدول السابق بحساب قيمة الـ pH عند كل حجم مضاف من البوتاس.

2 - ارسم المنحنى البياني الذي يمثل تغيرات الـ pH بدلالة V_b (حجم البوتاس

المضاف) $\text{pH} = f(V_b)$.

3 - استنتج بيانياً قيمة الـ pH للمحلول الناتج عند نقطة التكافؤ.

4 - اذكر طبيعة المحلول الناتج عند منتصف نقطة التكافؤ. علّل ذلك.

-15.II

I - نقرأ على زجاجة تحتوي على حمض الفوسفور H_3PO_4 المعلومات التالية:

درجة النقاوة 50%، الكثافة 1,33. والمطلوب:

1 - ما كتلة 1 لتر من هذا المحلول؟.

2 - احسب التركيز المولاري والنظامي لهذا المحلول.

3 - انطلاقاً من هذا المحلول المركز نريد تحضير 250 مل لمحلول تركيزه 1

مكافئ غرامي/لتر. ما هي طريقة التحضير؟.

4 - ما هو pH المحلول المحضّر؟.

II - لدراسة تعديل هذا الحمض ثلاثي الوظيفة، نأخذ 60 مل من المحلول المحضّر ونضيف له محلول 1 نظامي من NaOH. والمطلوب:

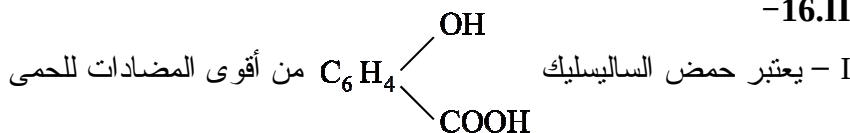
- 1 - اكتب معادلات تعديل هذا الحمض.
- 2 - ما هو حجم الصودا اللازم للتعديل الكلي للحمض؟
- 3 - بعد تعريف أهم النقاط التي يمرّ بها التعديل، أعط مكوّنات المحلول لكل نقطة ثم علاقة الـ pH الموافقة لكل نقطة.
- 4 - احسب بعد ذلك قيمة الـ pH عند مختلف هذه النقاط وارسم منحنى التعديل:

$$pH = f(V_{NaOH})$$

المعطيات:

$$pK_{a_1} = 2,12 ; pK_{a_2} = 7,21 ; pK_{a_3} = 11,66$$

-16.II



والأوجاع بأنواعها. نرمز له بـ AH.

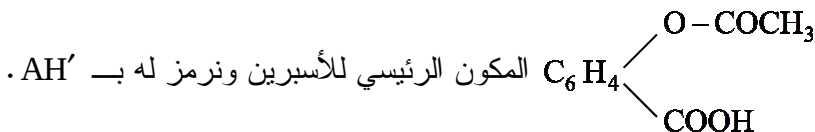
نذيب 276 مع من هذا الحمض في لتر واحد من الماء.

- 1 - احسب معامل التفكك α للحمض، علماً بأن K_a له يساوي إلى $10^{-3} \times 1,06$ المتعلق بالوظيفة $(-COOH)$.

2 - عيّن pH المحلول الناتج.

3 - كم تصبح قيمة الـ pH و α عندما نمدد المحلول بمقدار 10 مرات.

II - عوّض حمض الساليسليك منذ 1900م بالأسيتيل ساليسليك



قرص صيدلاني واحد من الأسبرين يحتوي على 250 مغ من AH' ثابت حموضته $K_a = 10^{-4}$ في درجة 25م°، نذيب ربع قرص من هذا الحمض في 25 مل من الماء النقي. احسب لهذا المحلول:

- 1 - نسبة تأين AH' وقيمة الـ pH للمحلول الناتج.
 - 2 - كم تصبح نسبة التفكك عندما نمدد المحلول بمقدار 40 مرة؟ . ناقش.
 - III - يحتوي قرص الأسبرين على بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) بحيث عندما ينحل (أي القرص) في الماء يبقى الـ pH مساويا إلى 7,3.
- علماً بأن:

$$(CO_{2aq} / HCO_3^-) = 6,4 \text{ و } pK_{a_2} (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,4$$

$$\text{أو } pK_{a_1} (H_2CO_3 / HCO_3^-)$$

- 1 - اكتب معادلة التفاعل الكمي بين AH' و ($NaHCO_3$) عند الانحلال. دَعِّم إجابتك كميًا.

- 2 - ما هي الحالة (الحمضية أو الأساسية) الأكثر وفرة في المحلول بالنسبة لـ $\frac{AH'}{A^{-1}}$ ؟ . علّل إجابتك.

$$3 - \text{ما هي قيمة النسبة } \frac{|HCO_3^-|}{|CO_{2aq}|} \text{ ؟.}$$

- 4 - هل يمكن اعتبار المحلول محلولاً موقياً؟. وضّح هذا الاعتبار كميًا.

-17.II

- 1.I - احسب كتلة الملح Na_2HAsO_4 التي يجب وزنها لتحضير 250 مل من محلول تركيزه النظامي 0,4، مع العلم أن درجة نقاوته 75%.

- 2 - اعط علاقة الـ pH للمحلول المحضّر (مع التعليل المختصر) واحسب قيمتها)، مع العلم أن الملح ينحل كلياً في الماء.

- II - نعاير 50 مل من المحلول المحضّر ($C_b, V_b = 50 \text{ ml}$) بإضافة حجوم مختلفة من محلول HCl ذي التركيز ($C_a = 0,2 \text{ M}$). والمطلوب:

1 - اكتب معادلتَي التفاعل للتعديل الناتج.

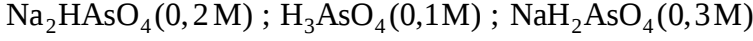
2 - اذكر أهم مكونات المحلول الناتج: طبيعته، علاقة الـ pH وقيمتها عند إضافة

الحجوم التالية من HCl: 150 ; 100 ; 75 ; 50 ; 12,5 . $V_{a(ml)}$

III - نريد تحضير 100 مل من محلولين موقيين:

الأول pH له تساوي 2,25 والثاني له pH تساوي 6,77، وذلك باختيار مزيج مكون

من محلولين من المحاليل التالية:



والمطلوب:

1 - ما هما المحلولان الذي وقع عليهما الاختيار لتحضير المحلول الموقى الأول؟

ولماذا؟

2 - احسب الحجمين V_1 و V_2 بالمل للمحلولين الذي يجب أخذهما.

3 - ما هما المحلولان الذي وقع عليهما الاختيار لتحضير المحلول الموقى الثاني؟

ولماذا؟

4 - احسب الحجمين V_3 و V_4 بالمل للمحلولين الذي يجب أخذهما.

المعطيات:

$$M_{Na_2HAsO_4} = 186gr / mole$$

$$H_3AsO_4 : pKa_1 = 2,25 ; pKa_2 = 6,77 ; pKa_3 = 11,5$$

-18.II

نريد تعديل محلول أساسي ضعيف B ($V_b = 20$ مل، $C_b = 0,05$ مول/لتر)

بإضافة محلول حمضي قوي ($V_a = ?$ ، $C_a = 0,1$ مول/ل).

والمطلوب:

1 - اكتب معادلة التعديل، ثم بين بالحساب لماذا نعتبر هذا التفاعل تفاعل تعديل.

2 - نريد دراسة تغيرات الـ pH بدلالة (x) حيث:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{\text{عدد مولات AH المضافة}}{\text{عدد مولات B الابتدائية}} = x$$

نأخذ لـ x القيم التالية:

$$x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5$$

وهي المراحل المختلفة للتعديل.

أ - أوجد علاقة x بدلالة V_a ، V_b ثم احسب الحجم V_a المضاف في كل مرحلة.

ب - أوجد علاقة الـ pH بدلالة x ، C_a ، C_b و K_a وقيمة الـ pH في كل

مرحلة، ثم أعط مكونات المحلول عند النقاط السابقة لـ x . دوّن النتائج في جدول.

3 - من بين الكواشف التالية:

- أزرق البروموفينول $\leftarrow 3,0 - 4,6$

- أزرق البرموتيمول $\leftarrow 6,0 - 7,6$

- فينول فتالين $\leftarrow 8,0 - 9,8$

ما هي الكواشف المناسبة لتعيين نقطة التعديل والـ (pK_a) .

4 - نريد تحضير 500 مل من محلول موقى ($pH = 9,1$) بطريقتين انطلاقاً من

المحلول الأساسي الضعيف B ومادة كيميائية حمضية ($V_a = ?$ ، $C_a = 0,05$ مول/لتر).

أ - اعط تعريفاً للمحلول الموقى.

ب - حسب المادة A المستعملة، أعط الطريقتين لتحضير المحلول الموقى

السابق. ما هي المادة المستعملة مع الأساس الضعيف B في كل طريقة، برّر إجابتك.

اكتب في كل حالة علاقة الـ pH بدلالة pK_a ، C_a ، C_b ، V_a ، V_b .

ج - عيّن كميات الحجم لازم مزجها (V_a ، V_b) للحصول على المحلول

الموقى بطريقة واحدة.

د - احسب تغيرات الـ pH عند إضافة:

- 10^{-3} مول من حمض قوي HCl إلى المحلول الموقى.

- 10^{-3} مول من أساس قوي NaOH إلى المحلول الموقى.

يُعطى:

$$pK_{a(BH^+)} = 8,5$$

-19.II

يعتبر ثاني أكسيد الكربون، المنحل في الماء، حمضا ثنائي الوظيفة المتميز بالثابتين:

$$pK_{a_1}(H_2CO_3 ; / HCO_3^-) = 6,4 ; pK_{a_2}(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,3$$

1 - عيّن مجالات الـ pH التي يسود فيها مختلف مكونات هذين الزوجين حمض - أساس.

2 - نضيف تدريجيًا، ثاني أكسيد الكربون إلى محلول 0,1 مولاري الصودا (NaOH).

أ - اكتب التفاعلين (بين المكونات المنحلة) المتتاليين اللذان يحدثان أثناء إضافة CO_2 .

ب - احسب ثابت التوازن لكل من هذين التفاعلين.

ج - ما هي قيمة الـ pH المحلول قبل إضافة CO_2 وبعد إضافة $5 \cdot 10^{-2}$ مول من CO_2 .

د - ما هي كمية CO_2 الكلية التي نضيفها إلى محلول الصودا الابتدائي، بحيث يكون الـ pH مساويًا إلى 10,3.

3 - تعطي الشوارد Ni^{2+} و Mn^{2+} مع شوارد CO_3^{2-} أملاحًا قليلة الانحلال متميزة بجداءات انحلالية مختلفة:

$$K_{S(NiCO_3)} = 10^{-6} ; K_{S(MnCO_3)} = 10^{-10}$$

نحضر محلولاً يحتوي في البداية على هذه الشوارد بتركيزات مختلفة:

$$[Ni^{2+}] = [Mn^{2+}] = 10^{-3} M ; [CO_3^{2-}] = 10^{-1} M$$

أ - احسب تركيزي Ni^{2+} و Mn^{2+} عند التوازن.

ب - عبّر كيفيا عما نلاحظه عندما نضيف حمضا قويًا إلى المحلول المحضر.

ج - احسب تراكيز كل من: H_2CO_3 ؛ HCO_3^- ؛ CO_3^{2-} ؛ Ni^{2+} ؛ Mn^{2+} عند $pH = 8$.

-20.II

دراسة الخواص الحمضية والأساسية لحمض الأوكساليك ($H_2C_2O_4$).

لدينا محلول من حمض الأوكساليك بتركيز 0,25 مولاري:

- I - قارن بين الحمضية الأولى والثانية لهذا الحمض، ثم احسب pH المحلول.
- II - نريد دراسة تغير pH المحلول وذلك بإضافة NaOH بتركيز 0,1 مولاري:
- 1 - بيّن لماذا نعتبر التفاعل في هذه الحالة تفاعل تعديل؟.

2 - عيّن قيم الـ pH عند النقاط المهمة التالية:

أ - نقطة نصف التعديل الأولى. وما هي الخاصية المميزة للمحلول الناتج؟

ب - نقطة التعديل الأولى. وعلّل لماذا تكون عبارة الـ pH مستقلة عن

تراكيز محونات المحلول؟

ج - نقطة نصف التعديل الثانية، واذكر الخاصية المميزة للمحلول الناتج.

د - نقطة التعديل الثانية، عندما يكون $3 = \frac{[NaOH]}{[H_2C_2O_4]}$

III - نضيف إلى المحلول الناتج عند نقطة التعديل الثانية، محلولاً يحتوي على

شوارد Mg^{2+} و Pb^{2+} بتركيز 10^{-4} مول/ل.

1 - استنتج عبارة انحلالية (S) بدلالة تركيز $[H^+]$ و K_s والثابتين K_{a_1} و

K_{a_2} . بيّن بأن تركيز $[C_2O_4^{2-}]$ الكلي $[C_2O_4^{2-}]$ المتبقي في المحلول

2 - بيّن إمكانية إهمال تأثير $[H^+]$ على الانحلالية في هذه النقطة (أي نقطة

التعديل الثانية). في هذه الحالة، أي الشاردين تترسب الأولى. علّل ذلك.

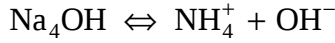
المعطيات:

$$K_{s(PbC_2O_4)} = 3,2 \cdot 10^{-11} ; K_{s(MgC_2O_4)} = 8,6 \cdot 10^{-5}$$

الأجوبة

-1.II

أ - يتفكك NH_4OH وفق التفاعل التالي:



تساوي النظامية التركيز المولي: $C = 0,1\text{M}$

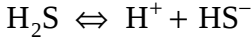
بإهمال تشتت الأساس:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}$$

أما تراكيز الشوارد NH_4^+ و OH^- في المحلول فتحسب:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha C = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ ion} \cdot \text{g/l}$$

ب - يتفكك حمض كبريت الهيدروجين وفق المعادلة:

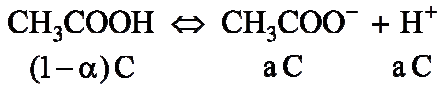


$$K_{\text{al}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{\text{H}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 7,55 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha C = \left(\frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{0,1} \right)^{1/2} \cdot 0,1 = 7,55 \cdot 10^{-5} \text{ ion.g/l}$$

ج - لدينا:

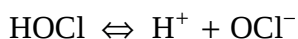


$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1-0,0132} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

لحساب قيمة pK ، لدينا العلاقة: $pK = -\log K$.

$$pK = -\log (1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75$$

د - يتفكك الحمض وفق:

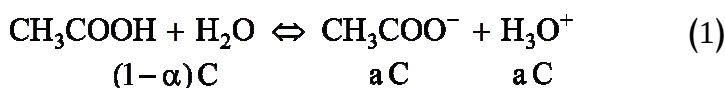


$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{0.1}} = 7 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ ion} \cdot \text{g/l}$$

-2.II

أ - يتفكك حمض الخل وفق المعادلة التالية:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{(1,34 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1-1,34 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

ب - لدينا pH_1 للمحلول الأول:

$$pH_1 = \frac{pK_a - \log C}{2}$$

$$pH_1 = \frac{4,73 - (-1)}{2} = 2,86$$

أما pH_2 للمحلول الثاني وهو محلولاً موقياً فيعطي حسب العلاقة:

$$pH_2 = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} = 4,73 + \log \frac{0,3}{0,2} = 4,92$$

نستنتج أن: $pH_1 \cong \frac{1}{2} pH_2$ وهذا راجع لانزياح التوازن (1) في الاتجاه المعاكس

عند إضافة الملح، فينخفض تركيز H_3O^+ .

-3.II

أ - لاستنتاج علاقة قيمة pH لمحلول حمض ضعيف، نرمز لأي حمض ضعيف بالصيغة يتفكك هذا الحمض وفق المعادلة التالية:



وفي حالة توازن التفاعل السابق نطبق قانون فعل الكتلة:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ولما كان عدد شوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ يساوي إلى عدد شوارد $[\text{A}^-]$ في المحلول السابق، نستطيع أن نكتب العلاقة السابقة كالتالي:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

ولما كان الحمض ضعيفا، يكون عمليا الجزيئات المتفككة بالمقارنة مع عدد جزيئات الحمض الكلية صغير جدا، لذلك نعتبر أن تركيز $[\text{HA}]$ غير المتفكك يساوي تقريبا إلى تركيز الحمض الكلي، ومنه:

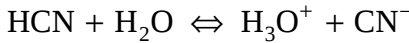
$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين:

$$\log [\text{H}^+] = \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C}{2}$$

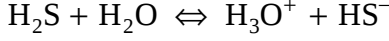
ب - لحساب pH للحمض HCN:



$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log (7,2 \cdot 10^{-10}) = 9,14$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C}{2} = \frac{9,14 - (-1)}{2} = \frac{10,14}{2} = 5,07$$

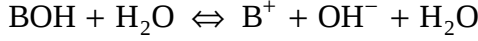
ولحساب pH الحمض H_2S :



$$pK_{a_1} = -\log K_{a_1} = -\log(5,7 \cdot 10^{-8}) = 7,24$$

$$pK = \frac{pK_{a_1} - \log C}{2} = \frac{7,24 - (-1)}{2} = \frac{8,24}{2} = 4,12$$

ج - لنرمز لأي أساس ضعيف بالصيغة العامة BOH، ويكون تفكك هذا الأساس وفق المعادلة التالية:



وعند التوازن للتفاعل السابق نطبق قانون فعل الكتلة:

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

ولما كان عدد شوارد $[OH^-]$ يساوي إلى عدد شوارد $[B^+]$ في المحلول السابق، نستطيع أن نكتب العلاقة السابقة كالتالي:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[BOH]}$$

ولما كان الأساس ضعيفا، نجد عمليا عدد الجزيئات المتفككة ضئيل جدا بالمقارنة مع عدد الجزيئات الكلية للأساس، لذلك نعتبر تركيز $[BOH]$ ثابت تقريبا ويساوي إلى تركيز الأساس الكلي C منه:

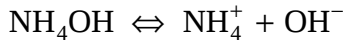
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين:

$$\log [OH^-] = \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log C$$

$$pOH = \frac{pK_b - \log C}{2} \Rightarrow pH = 14 - \frac{pK_b - \log C}{2}$$

د - حساب قيمة pH للأساس الضعيف NH_4OH ، والذي يتفكك:



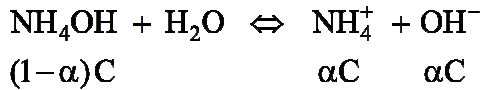
$$\text{pK}_b = -\log K_b = -\log (1,79 \cdot 10^{-5}) =$$

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_b - \log C}{2} = 14 - \frac{4,75 - (-0,4)}{2}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{5,15}{2} = 11,42$$

$$10^{-8} \cdot 1,62 = 108 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \text{ غرام.}$$

4.II - يتفكك محلول الأمونيا وفق المعادلة التالية:



أ - حساب تركيز شوارد $[\text{OH}^-]$ و $[\text{NH}_4\text{OH}]$ جزيئات المونيا:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha C = 0,043 \cdot 0,01 = 0,00043 \text{ ion} \cdot \text{g/l}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = (1-\alpha) \cdot C = (1-0,043) \cdot 0,01 = 0,00957 \text{ mol/l}$$

ب - حساب ثابت التفكك K_b للمحلول المائي للأمونيا:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(0,00043)^2}{0,00957} = 1,93 \cdot 10^{-5}$$

ج - لحساب تركيز شوارد $[\text{OH}^-]$ بعد إضافة $9 \cdot 10^{-3}$ مول من NH_4Cl إلى

لتر واحد من المحلول السابق، لدينا العلاقة:

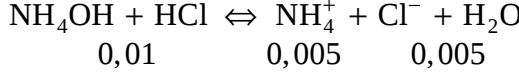
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,93 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00957}{0,009} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

د - لحساب تركيز شوارد $[\text{OH}^-]$ لمحلول تم تحضيره بإذابة 0,01 مول من

NH_3 و 0,005 مول من HCl في لتر من الماء.

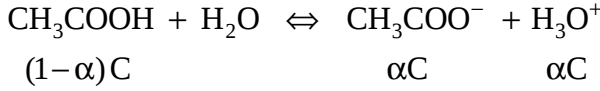
لدينا معادلة التفاعل:



$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1,93 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00957}{0,005} = 3,7 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

5.II - يتفكك حمض الخل وفق المعادلة التالية:



1 - عندما يكون تركيز المحلول 0,1 مول/لتر:

أ - باستعمال الحساب التقريبي: α 1

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

ب - باستعمال الحساب الدقيق:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a \cdot C}}{2C} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,1}$$

$$\alpha = 1,35 \cdot 10^{-2}$$

ج - الاستنتاج: نلاحظ أن α التقريبي = α الدقيق

وهذا راجع لكون التركيز كبير، حيث عندما تكون C كبيرة يمكن إهمال α أمام (1)

C تتناسب عكسا مع α.

2 - عندما يكون التركيز يساوي 10^{-3} مول/لتر:

أ - باستعمال الحساب التقريبي: $1 > \alpha$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 1,35 \cdot 10^{-1} = 0,135$$

ب - باستعمال الحساب الدقيق:

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a \cdot C}}{2C} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}}}{2 \cdot 10^{-3}}$$

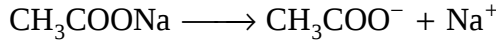
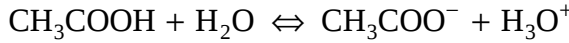
$$\alpha = 1,43 \cdot 10^{-3}$$

ج - نلاحظ أن α التقريبي $\neq \alpha$ الدقيق وبالتالي لا يمكن إهمال α أمام الواحد والقانون

الذي نستنتجه هو قانون أو ستوالد.

-6.II

1 - لدينا المعادلتين التاليتين في المحلول الموقي:

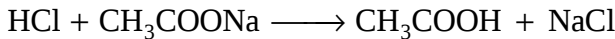


لحساب قيمة pH هذا المحلول نطبق العلاقة:

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$\text{pH} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow \text{pH} = 4,73 + 0 = 4,73$$

أ - حساب pH عند إضافة HCl: ($C_a = 0,01\text{M}$)



قبل الإضافة:

$$C_{a_2} = 0,01\text{M} \quad C_s = 0,1\text{M} \quad C_{a_1} = 0,1\text{M}$$

بعد الإضافة:

$$C_{a_2} = 0 \quad \overline{C_s} = C_s - C_{a_2} \quad \overline{C_{a_1}} = C_{a_1} + C_{a_2}$$

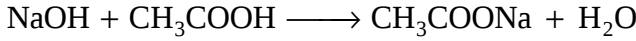
$$\log \frac{C_s + C_{b2}}{C_{b1} - C_{b2}}$$

ومنه:

$$\text{pH}_1 = 4,73 + \log \frac{C_s - C_{a_2}}{C_{a_1} + C_{a_2}} = 4,73 + \log \frac{0,09}{0,11}$$

$$\text{pH} = 4,62$$

ب - حساب pH عند إضافة NaOH: ($C_{b_2} = 0,01$)



$$C_{b_2} = 0,01\text{M} \quad C_{b_1} = 0,1\text{M} \quad C_s = 0,1\text{M} \quad \text{قبل الإضافة:}$$

$$C_{b_2} = 0 \quad \bar{C}_{b_1} = C_{b_1} - C_{b_2} \quad \bar{C}_s = C_s + C_{b_2} \quad \text{بعد الإضافة:}$$

ومنه:

$$\text{pH}_2 = 4,73 + \log \frac{C_s - C_{b2}}{C_{b1} - C_{b2}} = 4,73 + \log \frac{0,11}{0,09}$$

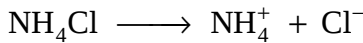
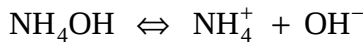
$$\text{pH}_2 = 4,81$$

ج - حساب pH المحلول عند إضافة الماء لكي يتمدد بمقدار مئة مرة:

$$\text{pH}_3 = 4,73 + \log \frac{0,001}{0,001} \Rightarrow \text{pH}_3 = 4,73$$

نلاحظ مما سبق أن قيمة pH المحلول الموقى عند إضافة حمض أو أساس قوي لا تتغير كثيرا، وتبقى ثابتة عند تمديد المحلول.

2 - لدينا المحلول الموقى الذي يتفكك وفق المعادلتين التاليتين:

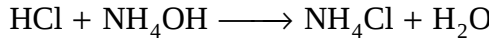


لحساب قيمة pH هذا المحلول نطبق العلاقة التالية:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b - \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \log \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow \text{pH} = 9,25$$

أ - حساب pH عند إضافة HCl : ($C_a = 0,01$)



قبل الإضافة: 0

$$C_a = 0,01\text{M} \quad C_b = 0,1\text{M} \quad C_s = 0,1\text{M}$$

بعد الإضافة: -

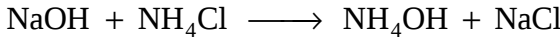
$$C_a = 0 \quad \bar{C}_b = C_b - C_a \quad \bar{C}_s = C_s + C_a$$

ومنه:

$$PH_1 = 14 - 4,75 - \log \frac{C_s + C_a}{C_b - C_a} = 14 - 4,75 - \log \frac{0,11}{0,09}$$

$$pH_1 = 9,17$$

ب - حساب pH عند إضافة NaOH : ($C_{b_2} = 0,01$)



قبل الإضافة: 0

$$C_{b_2} = 0,01\text{M} \quad C_s = 0,1\text{M} \quad C_b = 0,1\text{M}$$

$$C_{b_2} = 0 \quad \bar{C}_s = C_s - C_{b_2} \quad \bar{C}_b = C_b + C_{b_2} \quad \text{بعد الإضافة:}$$

ومنه:

$$PH_2 = 14 - 4,75 - \log \frac{C_s - C_{b_2}}{C_b + C_{b_2}} = 14 - 4,75 - \log \frac{0,09}{0,11}$$

$$pH_2 = 9,33$$

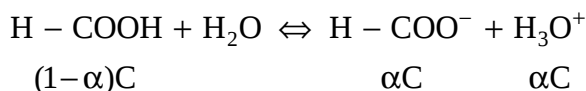
ج - حساب pH المحلول عند تمديده بالماء عشر مرات:

$$pH_3 = 14 - 4,75 - \log \frac{0,01}{0,01} \Rightarrow pH_3 = 9,25$$

نلاحظ أن قيمة pH المحلول الموقى لم تتغير كثيرا عند إضافة حمض قوي أو

أساس قوي، وتبقى ثابتة عند تمديد المحلول.

7.II - يتفكك محلول حمض الفورميك وفق المعادلة التالية:



أ -

$$K_a = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H} - \text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 \text{C}}{1-\alpha}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log C}{2} \Rightarrow \text{p}K_a = 2 \text{ pH} + \log C$$

$$\text{p}K_a = (2 \cdot 2,7) + \log 2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \text{p}K_a = 3,7$$

ب - pH المحلول الموقى يعطى وفق العلاقة التالية:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} \Rightarrow \text{pH} = 3,7 + \log \frac{[\text{H} - \text{COONa}]}{[\text{H} - \text{COOH}]}$$

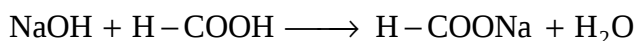
$$3,7 = 3,7 + \log \frac{[\text{H} - \text{COO}^-]}{[\text{H} - \text{COOH}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{H} - \text{COO}^-]}{[\text{H} - \text{COOH}]} = 0$$

$$\frac{[\text{H} - \text{COO}^-]}{[\text{H} - \text{COOH}]} = 1$$

وبالتالى عدد مولات H-COOH = عدد مولات H-COONa .

$$2 \cdot 10^{-2} \text{ مول} \leftarrow 1000 \text{ مل} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 500}{1000} = x \\ x \leftarrow 500 \text{ مل} \end{array} \right.$$

ج - عند إضافة NaOH إلى المحلول الموقى السابق، يحدث التفاعل:



بعد الإضافة:

$$C_a = 10^{-2} - X \quad C_s = 10^{-2} + X$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{10^{-2} + X}{10^{-2} - X} \Rightarrow 4 = 3,7 + \log \frac{10^{-2} + X}{10^{-2} - X}$$

$$\log \frac{10^{-2} + X}{10^{-2} - X} = 0,3 \Rightarrow \frac{10^{-2} + X}{10^{-2} - X} = 2$$

$$3X = 10^{-2} \Rightarrow X = \frac{10^{-2}}{3} \text{ mole}$$

-8.II

$$C = \frac{n}{V_{(l)}} = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \text{أ.1 - مولارية المحلول}$$

$$C = \frac{m_{\text{الحمض}} / M_{\text{الحمض}}}{\rho(\text{gr/ml}) / \text{للمحلول}} = \frac{m_{\text{الحمض}}}{M_{\text{الحمض}}} \times \frac{\rho}{m_{\text{للمحلول}}} (\text{gr/ml})$$

لدينا من معطيات التمرين:

$$0,17 = 17\% = \frac{m_{\text{الحمض}}}{m_{\text{للمحلول}}}$$

$$C = 0,17 \times \frac{1,19 \cdot 10^3}{36,5} \cong 7,54 \text{ mole/l}$$

النظامية تساوي المولارية لأن حمض HCl يعطي شاردة واحدة من الهيدوجين.

$$N = M = 7,54 \text{ gr} \cdot \text{éq} / \text{l}$$

ب - من علاقة التمديد لا ستوالد:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \Rightarrow 7,54 \cdot V_1 = 1 \cdot 10$$

أ.2 - قبل إضافة الحمض:

قبل إضافة الحمض نطبق العلاقة التالية لحساب pH المحلول:

$$\text{pH}_1 = 14 - \frac{\text{pK}_b - \log C}{2} = 14 - \frac{4,75 - (0)}{2} = 11,62$$

ب - بعد إضافة 10 مل من الحمض:
في هذه الحالة ينتج لدينا محلولاً موقياً ونطبق العلاقة التالية لحساب pH المحلول الموقى:

$$pH_2 = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

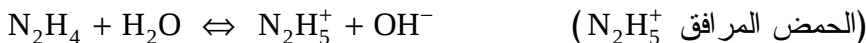
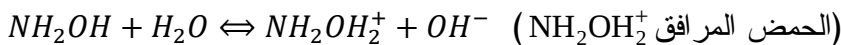
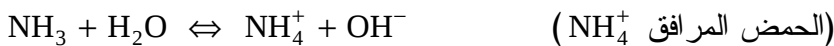
$$pH_2 = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pK_a + \log \frac{\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}}{\frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}}$$

$$pH_2 = pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$pH_2 = 9,25$$

-9.II

أ - لدينا الأسس الضعيفة تتفكك في الماء وفق الآتي:



ترتب هذه الأسس وفق قيم الـ pK_b كالتالي:

$$NH_3 \Rightarrow pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 9,2 = 4,8$$

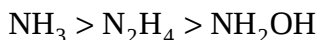
$$NH_2OH \Rightarrow pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 6 = 8$$

$$N_2H_4 \Rightarrow pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 8 = 6$$

لما كان:

$$pK_{b(NH_3)} < pK_{b(N_2H_4)} < pK_{b(NH_2OH)}$$

إذن تزداد قوة أساسيتها وفق الآتي:



أي كلما تنخفض الـ pK_b تزداد القوة الأساسية.

ب - يتفكك غاز النشادر في الماء وفق المعادلة:



ومنه:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \frac{\text{pK}_b - \log C}{2}$$

وبتطبيق هذه العلاقة على كل الأسس نجد:

$$\text{NH}_3 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,8 + 1) = 14 - 2,9 = 11,1$$

$$\text{NH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(8 + 1) = 14 - 4,5 = 09,5$$

$$\text{N}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(6 + 1) = 14 - 3,5 = 10,5$$

ج - عند التعديل نطبق العلاقة:

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b \Rightarrow 5 \cdot 10^{-2} \cdot V_a = 0,1 \cdot 10$$

$$V_a = \frac{0,1 \times 10}{5 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ ml}$$

-10.II

1 - معادلة التفكك للمحلول المائي لحمض الخل:



أما عبارة ثابت الحموضة لهذا التفاعل:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

2 - نحسب pH المحلول حسب العلاقة التالية:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log c}{2} = \frac{4,74 - \log 0,2}{2} = 2,72$$

وبالتالي تكون نسبة حمض الخل المتفككة في الماء هي:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 0,0095 \Rightarrow \alpha_1 = 0,95\%$$

3 - عدد المولات في 25 مل:

$$1000 \text{ ml} \longrightarrow 0,2 \text{ mole}$$

$$25 \text{ ml} \longrightarrow n \text{ mole}$$

$$\therefore n = \frac{0,2 \cdot 25}{1000} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

عند إضافة الماء، عدد المولات لا يتغير ولكن التركيز يتغير:

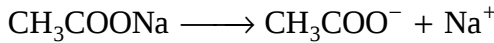
$$c = \frac{n}{v} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,525} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log c}{2} = \frac{4,74 - \log 9,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,38$$

وبالتالي درجة التفكك الجديدة:

$$\alpha' = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{9,5 \cdot 10^{-3}}} = 0,0435 \Rightarrow \alpha_2 = 4,35\%$$

4 - لدينا المحلول الموقفي:



ولدينا أيضاً:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_s}{c_a} \Rightarrow 4,3 = 4,75 + \log \frac{c_s}{c_a}$$

ومنه:

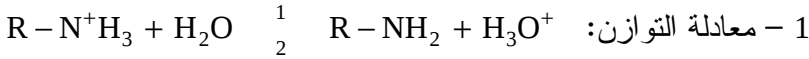
$$\log \frac{c_s}{c_a} = 0,44 \Rightarrow \frac{c_s}{c_a} = 10^{-0,44} = 0,36$$

$$\therefore c_s = 0,36 c_a \Rightarrow \frac{n_s}{V} = 0,36 \frac{n_a}{V} \Rightarrow n_s = 0,36 n_a$$

$$n_a = c \cdot v = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \Rightarrow \therefore n_s = 0,36 \cdot 0,2 = 0,072 \text{ mol}$$

∴ كمية خلاات الصوديوم المضافة هي 0,072 مل.

-11.II



2 - تكون القوة الموقية أعظمية عندما:

$$pH = K_a + \left(\log \frac{[R - NH_2]}{[R - N^+H_3]} \right) \Rightarrow \frac{[R - NH_2]}{[R - N^+H_3]} = 1$$

3 - يُحسب تركيز كل من $R - NH_2$ و $R - N^+H_3$ في المحلول التالي:
لدينا المعادلتين:

$$pK_a + \log \frac{[R - NH_2]}{[R - N^+H_3]} = 7,7 \dots (أ)$$

$$[R - NH_2] + [R - N^+H_3] = 0,35 \text{ mole/l} \dots (ب)$$

ويكون حل المعادلتين:

$$[R - NH_2] = 0,1 \text{ mole/l} \quad ; \quad [R - N^+H_3] = 0,25 \text{ mole/l}$$

4.أ - تحرير H_3O^+ يعني انزياح التوازن المعرف في (1) نحو الاتجاه (2)،

وبالتالي ظهور المزيد من الحمض $R - N^+H_3$.

ب - لحساب التركيزين الجديدين، لدينا 0,03 مول من H_3O^+ تتفاعل كميًا مع

0,03 مول من $R - NH_2$ لكي تعطي 0,03 مول من $R - N^+H_3$.

$$[R - NH_2] = 0,1 - 0,03 = 0,07 \text{ mole/l}$$

$$[R - N^+H_3] = 0,25 + 0,03 = 0,28 \text{ mole/l}$$

ج - نستنتج قيمة الـ pH الجديدة كالتالي:

$$pH = pK_a + \log \frac{[R - NH_2]}{[R - N^+H_3]} = 8,1 + \log \frac{0,07}{0,28}$$

$$\therefore pH = 8,1 - \log 4 \Rightarrow pH = 7,5$$

د - عند إجراء التفاعل الإنزيمي في الماء النقي: ليس للماء القدرة على إبقاء الوسط

$$\text{ذو pH مستقر: } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 3 \cdot 10^{-2} = 1,52$$

$$5 - pH = pK_a + \log \frac{(0,1-x)}{(0,25+x)} = 7 \quad \text{حيث } x \text{ تمثل تركيز } H_3O^+ \text{ المحررة}$$

$$\therefore x = 74 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \quad \text{أثناء التفاعل:}$$

-12.II

1 - نحسب أولاً حجم المحلول وفق العلاقة التالية

$$\frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \text{الكثافة}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,84} \text{ ml}$$

$$\therefore v =$$

ثم نحسب تركيز الحمض (H_2SO_4) المركز: كل 100 غرام من محلول الحمض

المركز ← 96 غرام من الحمض الصافي.

$$\frac{100}{1,84} \text{ ml} \longrightarrow \frac{96}{98} \text{ mole}$$

$$1000 \text{ ml} \longrightarrow c$$

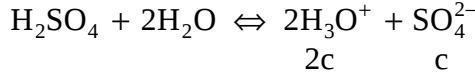
$$\therefore c = \frac{1000 \times \frac{96}{98}}{\frac{100}{1,84}} = \frac{1000 \times 96 \times 1,84}{98 \times 100} = 18 \text{ mole/l}$$

وحسب العلاقة:

$$\left. \begin{array}{l} N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \\ C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \end{array} \right\} C_2 = \frac{N_2}{2} = \frac{0,15}{2} = 0,075 M$$
$$\therefore V_1 = \frac{0,075 \times 0,5}{18} = 0,0021 = 2 \text{ ml}$$

وبالتالي الحجم الواجب استعماله من الحمض المركز هو 2 مل. أما pH المحلول

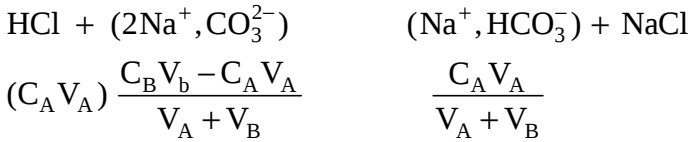
الناتج:



$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 2 \cdot 0,075 = -\log 0,15$$

$$\therefore \text{pH} =$$

2 - كتابة التفاعل بين الحمض HCl والأساس الضعيف CO_3^{2-} .



حيث: (HCl ($C_A = 0,15 M$, $V_A = 0,1$) - Na_2CO_3 ($C_B = ?$, $V_B = 0,2$)

يدل التفاعل السابق على اختفاء كل من HCl وقسم من CO_3^{2-} وظهور HCO_3^-

الحمض المرافق للأساس CO_3^{2-} .

كما يدل التفاعل على أن طبيعة المحلول المتحصل عليه على أنه محلولاً موقياً لأنه

مؤلف من الأساس الضعيف CO_3^{2-} وحمضه المرافق HCO_3^- .

وبالتالي لحساب pH المحلول نطبق القانون التالي:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

حيث:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \quad ; \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

$$C_B = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_B} = \frac{3,18/106}{0,2}$$

$$\therefore [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{3,18/106 - 0,15 \cdot 0,1}{0,3} = \frac{0,03 - 0,015}{0,3} = 0,05 \text{ mole /}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,15 \times 0,1}{0,3} = \frac{0,015}{0,3} = 0,05 \text{ mole /}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[0,05]}{[0,05]} = \text{pK}_{a_2} = 10,4$$

$$3 - \text{عندما} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 100$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{1}{100} = 10,4 - 2 = 8,4$$

ومن العلاقة التالية نجد أن المجهول الوحيد هو V_A :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B - C_A V_A} = 100$$

وحل هذه المعادلة يُعطي:

$$101 C_A \cdot V_A = 100 C_B V_B = 100 \times 0,03 = 3$$

$$\therefore V_A = \frac{3}{101 \times 0,15} = 0,198$$

وبالتالي حجم HCl المضاف هو 198 مل.

أما الطريقة الثانية لحساب الـ pH:

نلاحظ أن حجم $[\text{CO}_3^{2-}]$ صغير جدًا أمام حجم $[\text{HCO}_3^-]$ ، وبالتالي نقول بأن

$[\text{HCO}_3^-]$ موجود وحده تقريبًا، ونعرف أن المركب $[\text{HCO}_3^-]$ له خواص حمضية

وأساسية في آن واحد، أي مركب أنفوتيري (وسطي)، (مذبذب).

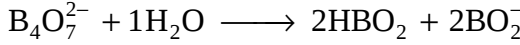
وبالتالي:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{10,4 + 6,4}{2} = 8,4$$

وطبيعة المحلول أنفوتيري كما ذكرنا سابقاً.

-13.II

1 - يتفكك محلول البوراكس حسب التفاعل التالي:



إن محلول ملح البوراكس يُعطي الحمض الضعيف (HBO_2) وملحه المرافق ($NaBO_2$) وبالتالي فالمحلول محلولاً موقياً، ولحساب الـ pH نطبق القانون التالي:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

$$\text{ولما كان } 1 = \frac{[BO_2^-]}{[HBO_2]}$$

$$pH = pK_a = 9,3$$

والقدرة الموقية لهذا المحلول تكون أعظمية في هذه الحالة.

2.أ - حساب كمية الصودا المضافة:

يحتوي محلول البوراكس على 0,2 مول في اللتر الواحد أي 0,4 مول من HBO_2

و 0,4 مول من BO_2^- في اللتر الواحد.

في 20 مل من محلول البوراكس لدينا:

$$BO_2^- \text{ و } HBO_2 \text{ من مول } 3^{-} \cdot 10 \cdot 8 = \frac{20 \times 0,4}{1000}$$

نحول الصودا المضافة $3^{-} \cdot 10 \cdot 8$ مول من HBO_2 إلى BO_2^- يلزمنا $3^{-} \cdot 10 \cdot 8$

من الصودا.

∴ كتلة الصودا المضافة $40 \times 3^{-} \cdot 10 \cdot 8 = 0,32$ غرام.

ب - بعد إضافة الصودا اللازمة لا يبقى في المحلول سوى BO_2^- وبالتالي يصبح لدينا:

$$\text{عدد مولات } BO_2^- = 3^{-} \cdot 10 \cdot 8 + 3^{-} \cdot 10 \cdot 8 = 3^{-} \cdot 10 \cdot 16 \text{ مول}$$

$$[\text{BO}_2^-] = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{20} \times 1000 = 0,8 \text{ mole /}$$

$$\therefore \text{pH} = 7 + \frac{9,3}{2} + \frac{1}{2} \log 0,8 = 11,55$$

$$\therefore \text{pH} = 11,55$$

3 - عند إضافة كمية من حمض كلور الماء بتركيز 0,1 مول/لتر إلى 30 مل من

محلول البوراكس، يكون لدينا:

$$\text{عدد مولات } \text{HBO}_2 = 10^{-3} \cdot 12 \cdot 0,4 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات } \text{BO}_2^- = 10^{-3} \cdot 12 \cdot 0,4 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ مول}$$

$$n_{\text{HCl}} = v \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = \text{عدد مولات حمض كلور الماء}$$

$$\therefore n_{\text{HBO}_2} = 12 \cdot 10^{-3} + v \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3} (12 + v \cdot 0,1)$$

$$\therefore n_{\text{BO}_2^-} = 12 \cdot 10^{-3} - v \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3} (12 - v \cdot 0,1)$$

أ - عبارة الـ pH بدلالة الحجم هي:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{(12 - 0,1v)}{(12 + 0,1v)}$$

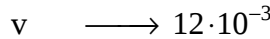
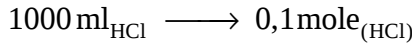
ب - لحساب قيمة الحجم v عندما تكون الـ pH تساوي 7,8.

$$\text{pH} = 7,8 = 9,3 + \log \frac{12 - 0,1v}{12 + 0,1v}$$

$$\therefore v = 112,6 \text{ ml}$$

ج - قيمة الحجم عند تحويل كل BO_2^- إلى HBO_2 .

نبحث عن الحجم الكلي لتحويل $3 \cdot 10^{-3}$ مول من BO_2^- إلى HBO_2 . لدينا:



$$\therefore v = \frac{12 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{0,1} = 120 \text{ ml}$$

$$\therefore v = 120 \text{ ml}$$

-14.II

1.I - لإيجاد درجة تفكك الحمض (α) نطبق القانون التالي:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5,25 \cdot 10^{-2}$$

2 - لإيجاد pH المحلول نطبق القانون:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log c_a}{2} = \frac{3,86 - \log 5 \cdot 10^{-2}}{2} = 2,58$$

1.II - نكمل الجدول المعطاة حسب القوانين التالية لكل قيمة لـ pH:

لإيجاد حجم التكافؤ نطبق العلاقة: $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$

$$\therefore V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b} = \frac{0,05 \cdot 100}{0,05} = 100 \text{ cm}^3$$

- عند $V_b = 25 \text{ سم}^3$ فإن: $C_a \cdot V_a > C_b \cdot V_b$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b} = 3,86 + \log \frac{0,05 \cdot 25}{0,05 \cdot 100 - 0,05 \cdot 25}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,38$$

- عند $V_b = 50 \text{ سم}^3$ فإن: $C_a \cdot V_a > C_b \cdot V_b$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b} = 3,86 + \log \frac{0,05 \cdot 50}{0,05 \cdot 100 - 0,05 \cdot 50}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,86$$

- عند $V_b = 75 \text{ سم}^3$ فإن: $C_a \cdot V_a > C_b \cdot V_b$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b} = 3,86 + \log \frac{0,05 \cdot 75}{0,05 \cdot 100 - 0,05 \cdot 75}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,34$$

- عند $V_b = 100 \text{ سم}^3$ فإن: $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_a + \log \frac{C_b \cdot V_b}{V_T}}{2} \Rightarrow \text{pH} = 8,13$$

- عند $V_b = 125$ سم³ فإن: $C_a \cdot V_a < C_b \cdot V_b$

$$pH = 14 + \log \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_T} \Rightarrow pH = 11,74$$

- عند $V_b = 150$ سم³ فإن: $C_a \cdot V_a < C_b \cdot V_b$

$$pH = 14 + \log \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_T} \Rightarrow pH = 12$$

150	125	100	75	50	25	V_b (حجم البوتاس المضاف) سم ³
12,00	11,74	8,13	4,34	3,86	3,38	قيمة الـ pH

2 - رسم المنحنى $pH = f(V_b)$

3 - عند نقطة التكافؤ نجد أن طبيعة المحلول:

محلولاً موقياً لأن عند هذه النقطة أي $V_b = 50$ سم³ نجد: $C_b \cdot V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2}$

$$pH = pK_a = 3,86$$

-15.II

1.I - كتلة 1 لتر من محلول H_3PO_4 :

$$d = \frac{\rho'}{\rho_{eau}} = \frac{\rho'(g/cm^3)}{1(g/cm^3)} = \rho'(gr/cm^3) = \rho'(kg/)$$

$$\Rightarrow \rho' = 1,33 kg/ \Rightarrow \therefore m = 1,33 kg = 1330 gr$$

2 - حساب التركيزين المولاري والنظامي:

$$C = \frac{n}{V_{محلول}} = \frac{m/M}{V_{محلول} / \rho(gr/\ell)} = \frac{m_{محلول} \cdot \rho(gr/\ell)}{m_{محلول} \cdot M} = \frac{P_A \cdot 10^3(gr/cm^3)}{M}$$

$$P_A = 0,5 ; M = 98 gr ; \rho = 1,33 gr/cm^3$$

$$\Rightarrow C = 6,8 mole/\ell ; N = 3C = 20,4 \acute{e}q \cdot gr/\ell$$

3 - بتطبيق العلاقة المشهورة:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$20,4 \cdot V_1 = 1 \cdot 250 \Rightarrow V_1 = \frac{1 \cdot 250}{20,4} = 12,25 ml$$

4 - لحساب pH المحلول المحضر نعتبر الحمض أحادي الوظيفة ولا نهمل تشتت الحمض ونهمل تشتت الماء:

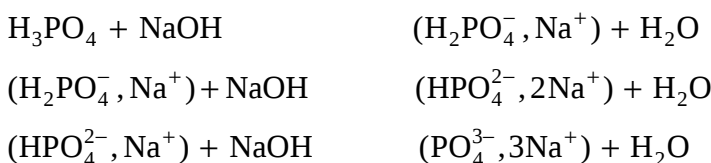


$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \alpha \cdot C \Rightarrow \alpha \cong \sqrt{\frac{K_{a_1}}{C}} \cong 0,141$$

$$\alpha^2 + \frac{K_{a_1}}{C} \alpha - \frac{K_{a_1}}{C} = 0 \Rightarrow \alpha = 14,31\%$$

$$\therefore \text{pH} = -\log \alpha C = 1,32$$

1.II - معادلات تعديل الحمض:



2 - حجم الصودا اللازم للتعديل الكلي:

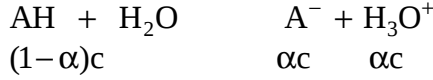
$$(V_b)_N = \frac{N_a \cdot V_a}{N_b} = \frac{1 \cdot 60}{1} = 60 \text{ ml}$$

3, 4 -

قِيَمَة pH	علاقة الـ pH	مكونات المحلول	حجم الصودا المضاف (مل)
1,32	$\text{pH}_1 = -\log \alpha C$	H_3PO_4	0
2,12	$\text{pH}_2 = \text{pK}_{a_1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \text{pK}_{a_1}$	$\text{H}_3\text{PO}_4; \text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{Na}^+$	$V_N / 6$
4,67	$\text{pH}_3 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2})$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{Na}^+$	$V_N / 3$
7,21	$\text{pH}_4 = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{pK}_{a_2}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{HPO}_4^{2-}; \text{Na}^+$	$3V_N / 6$
9,44	$\text{pH}_5 = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_2} + \text{pK}_{a_3})$	$\text{HPO}_4^{2-}; \text{Na}^+$	$2V_N / 3$
11,66	$\text{pH}_6 = \text{pK}_{a_3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \text{pK}_{a_3}$	$\text{HPO}_4^{2-}; \text{PO}_4^{3-}; \text{Na}^+$	$5V_N / 6$
12,44	$\text{pH}_7 = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_3} - \log C_b)$	$\text{PO}_4^{3-}; \text{Na}^+$	V_N

-16.II

1.I - حساب α : لدينا حمض الساليسليك يتفكك وفق المعادلة:



$$c = \frac{276 \cdot 10^{-3}}{138} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \Rightarrow c\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

بأخذ الجذر الموجب للمعادلة نجد:

$$\alpha = 0,50$$

2 - حساب pH المحلول:

$$\text{pH} = -\log \alpha c = -\log 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 3$$

3 - عندما نمدد 10 مرّات:

$$\bar{c} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l} \Rightarrow \therefore \alpha = 0,90 ; \text{pH} = 3,75$$

1.II - حساب α و pH بنفس الطريقة أعلاه.

$$\% \alpha = \frac{[\text{A}']}{[\text{AH}']_{\text{المبقي}}} \times 100 \quad \text{وتحسب نسبة التفكك}$$

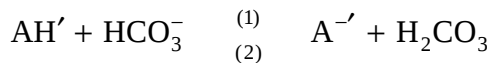
$$[\text{A}'] = \alpha C'_a ; [\text{AH}'] = C'_a - \alpha C'_a$$

2 - نفس الحساب كما في الفقرة 3.I.

والمناقشة يكون الانحلال كبير جدًا.

1.III - معادلة التفاعل الكمي عند مزج الحمض AH' و NaHCO_3 يكون وفق

التفاعل التالي:



حيث الملح الأصلي يكون منحل تمامًا: $\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$
 ويكون التوازن منزاح تمامًا نحو اليمين (1) وذلك بسبب المقارنة الحمضية لـ HCO_3^- نجدها كبيرة جدًا.

$$K_{a(\text{HCO}_3^-)} \quad K_{a(\text{AH}')} \quad (10^{-6,4} \quad 10^{-4})$$

وبالتالي يكون سلوك HCO_3^- سلوكًا أساسيًا.

2 - الحالة الأساسية للتثائية $\frac{\text{AH}'}{\text{A}^-}$ هي التي تكون سائدة، للأسباب التالية:

في المحلول الناتج $\text{pH} = 7,3 \Leftarrow \therefore$ بالنسبة للتثائية: $\frac{\text{AH}'}{\text{A}^-}$

$$\text{pH} = \text{pK}'_a + \log \frac{[\text{A}^{-1}]}{[\text{AH}']} \Rightarrow 7,3 = 4 + \log \frac{[\text{A}^{-1}]}{[\text{AH}']}$$

$$\Rightarrow \therefore \frac{[\text{A}^{-1}]}{[\text{AH}']} = 2 \cdot 10^{-3}$$

ومن هنا نلاحظ أن:

$$[\text{A}^{-1}] = 2 \cdot 10^{-3} [\text{AH}']$$

أي تركيز $[\text{A}']$ أكبر من تركيز $[\text{AH}^-]$ بمقدار 2000 مرة.
 والحالة السائدة هي A^{-1} "الحالة الأساسية".

$$3 - \text{قيمة النسبة} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}$$

في المحلول ذاته: قيمة الـ $\text{pH} (7,3)$ تساوي أيضًا إلى:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}$$

$$7,3 = 6,4 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} \cong 8$$

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} \cong \log 8 < 1 \quad 4 - \text{نلاحظ أن:}$$

حجم حمض HCl المضاف	مكونات المحلول	طبيعة المحلول	علاقة الـ pH	قيمة الـ pH
12,5 مل	HAsO_4^{2-} H_2AsO_4^-	محلول موقفي	$\text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$	7,25
50 مل	H_2AsO_4^-	محلول أنفوتيري	$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2}$	4,50
75 مل	H_2AsO_4^- H_3AsO_4	محلول موقفي	$\text{pK}_{a_1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$	2,25
100 مل	H_3AsO_4	محلول حمضي	$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$	1,50
150 مل	H_3AsO_4 HCl	محلول حمضي	$\text{pH} = -\log[\text{HCl}]$ الزائد	1,30

1.III - لتحضير المحلول الموقفي نستعمل المزيج H_3AsO_4 مع NaH_2AsO_4

لأن: $\text{pH} = \text{pK}_{a_1}$

2 - حساب V_1 و V_2 :

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{0,1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{NaHAsO}_4] = \frac{0,3 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,1 \cdot V_1 = 0,3 \cdot V_2 \\ V_1 + V_2 = 100 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} V_1 = 75 \text{ ml } (\text{H}_3\text{AsO}_4) \\ V_2 = 25 \text{ ml } (\text{NaH}_2\text{AsO}_4) \end{array}$$

3 - لتحضير المحلول الموقفي الثاني نستعمل المزيج NaH_2AsO_4 مع

Na_2HAsO_4 لأن: $\text{pH} = \text{pK}_{a_2}$

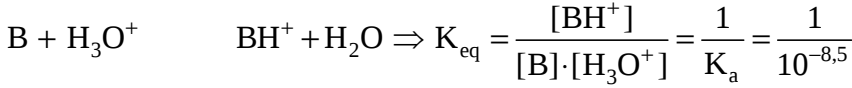
4 - حساب V_3 و V_4 :

$$[\text{NaH}_2\text{AsO}_4] = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{0,3 \cdot V_3}{V_3 + V_4} = [\text{Na}_2\text{HAsO}_4] = \frac{0,2 \cdot V_4}{V_3 + V_4}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,3 \cdot V_3 = 0,2 \cdot V_4 \\ V_3 + V_4 = 100 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} V_3 = 40 \text{ ml } (\text{NaH}_2\text{AsO}_4) \\ V_4 = 60 \text{ ml } (\text{Na}_2\text{HAsO}_4) \end{array}$$

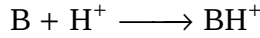
-18.II

1 - معادلة تفاعل التعديل:



$$\therefore K_{eq} = 10^{8,5}$$

من خلال القيمة الكبيرة لثابت التوازن نعتبر أن المعايرة ممكنة



2.أ) علاقة x بدلالة الحجمين V_a و V_b :

$$x = \frac{n_a}{n_b} = \frac{C_a \cdot V_a}{C_b \cdot V_b} = \frac{0,1 \cdot V_a}{0,05 \cdot V_b} = 2 \cdot \frac{V_a}{V_b}$$

قيم V_a المضافة في كل مرحلة.

x	0	0,5	1	1,5
V_a (ml)	0	5	10	15

ب -

1,5	1	0,5	0	x
15	10	5	0	V(ml)
حمض قوي $BH^+ + HA$	حمض ضعيف BH^+	أساس ضعيف + حمض ضعيف ($B + BH^+$)	أساس ضعيف B	مكونات المحلول
$-\log 2C_b \frac{x-1}{x+2}$	$\frac{pK_a - \log(BH^+)}{2}$	$pK_a + \log \frac{1-x}{x}$	$\frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_b)$	علاقة الـ pH
1,84	3,5	$pH = pK_a$ 8,5	10,6	قيمة الـ pH

ملاحظات:

• عند ($V_a = 0$): لدينا الأساس الضعيف B في المحلول:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \log C_b) = \frac{1}{2}(14 + 8,5 + \log 0,05) = 10,6$$

- عند ($V_a = 5$): لدينا محلول موقى متكون من الأساس الضعيف B وحمضه المرافق BH^+ .

$$[B] = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_a \cdot V_b} \quad ; \quad [BH^+] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[B] = \frac{(0,05 \cdot 20) - (0,1 \cdot 5)}{25} \quad ; \quad [BH^+] = \frac{0,1 \cdot 5}{25} = \frac{0,1}{5}$$

لما كان هناك $[B] = [BH^+]$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = pK_a$$

ولدينا أيضًا: $x = \frac{n_a}{n_b}$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{n_b - n_a}{n_a} = pK_a + \frac{(1-x)}{x}$$

- عند ($V_a = 10 \text{ ml}$): لدينا التحول التام لـ B إلى BH^+ (حمض ضعيف)، لأن

$$[BH^+] = \frac{n_a}{V_a + V_b} = \frac{n_b}{V_a + V_b} \quad [B] = 0$$

$$[BH^+] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \{C_a = 0,1 ; V_a = 10 \text{ ml} ; V_b = 20 \text{ ml}\}$$

$$C'_A = [BH^+] = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = 0,033 \text{ mole/l (حمض ضعيف)}$$

$$pH = \frac{pK_a - \log[BH^+]}{2}$$

- عند ($V_a = 15 \text{ ml}$): لدينا مزيج من BH^+ (حمض ضعيف) وحمض قوي (AH) حيث AH يفرض الـ pH في المحلول.

$$pH = -\log[AH] = -\log C''_a$$

$$C''_a = \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{x_{nB} - n_B}{x \frac{V_B}{2} + V_B} = \frac{(x-1)n_B}{\left(\frac{x}{2} + 1\right)V_B}$$

لأن:

$$x = \frac{n_A}{n_B} = 2 \cdot \frac{V_A}{V_B}$$

ومنه:

$$C_A'' = \frac{2(x-1)}{(x+2)} \times C_B \quad ; \quad pH = -\log 2 C_B \frac{(x-1)}{(x+2)}$$

3 - الكواشف المناسبة لتعيين الـ pK_a :

الفينول فتالين لأن: $8 < pK_a = 8,5 < 9$

الكاشف المناسب لتعيين نقطة التعديل:

أزرق البرومو فينول لأن: $3 < pH = 3,5 < 4,6$

4.أ - المحلول الموقى: هو المحلول الذي يتحمل تغيرات الـ pH عند إضافة

حمض قوي أو أساس قوي إلى حمض ضعيف مع ملحه أو أساس ضعيف مع ملحه.

ب - الطريقتان لتحضير المحلول الموقى هما:

الأولى:

مزيج من أساس ضعيف $B_{(C_b, V_b)}$ + ملح الأساس الضعيف يحتوي على

الحمض المرافق (BH^+) $(C_A, V_A) BH^+ X^-$.

يجب اختيار التراكيز المكونين في المزيج لكي نحصل على قيمة الـ pH المختارة.

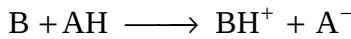
لدينا:

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = pK_a + \log \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A}$$

الثانية:

نحصل على المحلول الموقى بعد التعديل الجزئي للأساس الضعيف B بعد

إضافة الحمض القوي AH:



$$\begin{array}{ccccccc} t = 0 & n_B & n_A & 0 & & & \\ & & & n_B > n_A & & & \text{حيث:} \\ t = x & (n_B - n_A = 0) & n_A & & & & \end{array}$$

بعد إضافة n_A مول من AH نحصل على محلول موفي يحتوي على:

n_A مول من BH^+ و $(n_B - n_A)$ مول من B

$$pH = pK_a + \log \frac{n_B - n_A}{n_A} = pK_a + \log \frac{(C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A)}{C_A \cdot V_B}$$

ج - حساب الحجمين V_A و V_B اللازمين لتحضير المحلول الموفي، وبالطريقة الأولى نجد:

لدينا: $C_A = C_B$.

$$pH = pK_a + \log \frac{C_B \cdot V_B}{C_A \cdot V_A} = pK_a + \log \frac{V_B}{V_A} = 9,1$$

$$\log \frac{V_B}{V_A} = 9,1 - 8,5 = 0,6$$

ولما كان: $\frac{V_B}{V_A} = 4$.

$$\therefore V_A + V_B = 500 \Rightarrow V_A = 100 \text{ ml} ; V_B = 400 \text{ ml}$$

يجب مزج 400 مل من محلول يحتوي على الأساس B مع 100 مل من محلول آخر يحتوي على ملح (BH⁺) أين يوجد الحمض المرافق لـ B (BH⁺) ذو التركيز $(C_A = 0,05 \text{ M})$.

أما الطريقة الثانية:

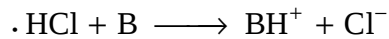
لدينا pH المحلول الموفي يُعطى وفق العلاقة:

$$pH = 8,5 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{C_A \cdot V_A} = 9,1 \quad C_A = C_B \quad \text{لدينا:}$$

$$\left. \begin{array}{l} V_A + V_B = 500 \text{ ml} \\ \frac{V_B - V_A}{V_A} = 4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_A = 83,33 \text{ ml} \\ V_B = 416,67 \text{ ml} \end{array}$$

نمزج 416,67 مل من محلول B مع 83,33 مل من الحمض القوي AH للحصول على المحلول الموفي ذو $pH = 9,1$.

د - حساب تغيرات الـ pH بعد إضافة 10^{-3} مول من HCl إلى المحلول الموقفي:



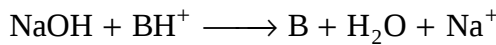
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{B}} - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{HCl}}}$$

$$n_{\text{B}} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} = 0,05 \cdot 400 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$$

$$n_{\text{A}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}} = 0,05 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\text{pH} = 8,5 + \log \frac{2 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3} + 10^{-3}} = 8,5 + \log \frac{19}{6} = 9$$

بإضافة 10^{-3} مول من NaOH إلى المحلول الموقفي:



هنا يكون [B] و pH يزداد، أما [BH⁺] ينقص.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{B}} + n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{A}} - n_{\text{NaOH}}} = 8,5 + \log \frac{2 \cdot 10^{-2} + 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}}$$

$$\text{pH} = 8,5 + \log \frac{21 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = 8,5 + \log \frac{21}{4} = 8,5 + 0,72$$

$$\therefore \text{pH} = 9,22$$

-19.II

- 1

• عند $\text{pH} > \text{pK}_{a_1}$ يكون $[\text{CO}_3^{2-}] > [\text{CO}_2]_{(\text{aq})} > [\text{HCO}_3^-]$

في هذه الحالة يكون $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ أكثر تواجدًا.

• أما عند $\text{pH} > \text{pK}_{a_1}$ و $\text{pH} < \text{pK}_{a_2}$ يكون $[\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_2]_{(\text{aq})} > [\text{CO}_3^{2-}]$

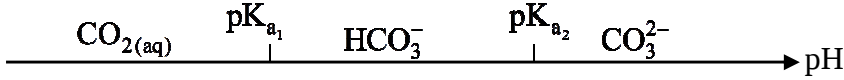
و $[\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}]$

في هذه الحالة يكون HCO_3^- أكثر تواجدًا.

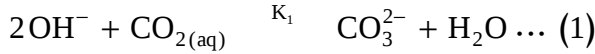
• وعند $\text{pH} < \text{pK}_{a_2}$ و $\text{pH} > \text{pK}_{a_1}$ يكون $[\text{CO}_3^{2-}] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_2]$

وبالتالي يكون $[\text{CO}_3^{2-}]$ أكثر تواجدًا.

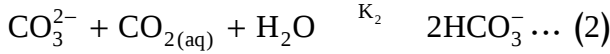
وعليه يمكن أن نوزع هذه الحالات بيانيًا كالتالي:



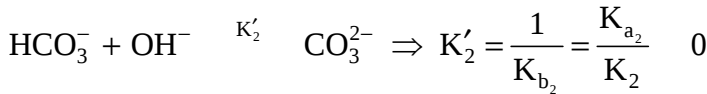
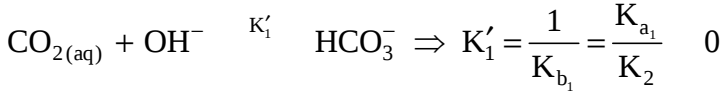
أ - عندما نضيف CO_2 تدريجيًا إلى محلول NaOH ، تبقى شوارد OH^- الآتية من NaOH أكثر وفرة مما يؤدي إلى تحويل كل CO_2 بصفة كمية إلى شوارد الكربونات CO_3^{2-} «أي تحويل NaOH إلى Na_2CO_3 » وفق التفاعل التالي:



ولما نستتر في إضافة CO_2 تتحول الشوارد CO_3^{2-} إلى HCO_3^- حسب التفاعل التالي:



يمكن أن يتم تفاعل CO_2 مع NaOH حسب الطريقة التالية:



ب - إذا اعتبرنا الحالة الأولى وهي الأرجح، فيتم حساب ثابت التوازن (K) لكل من هذين التفاعلين كالتالي:

- التفاعل الأول:

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{CO}_2]} \quad ; \quad K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_{2(aq)}]}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_w^2} \Rightarrow K_1 = \frac{10^{-6,4} \cdot 10^{-10,3}}{(10^{-14})^2} \cong 2 \cdot 10^{11}$$

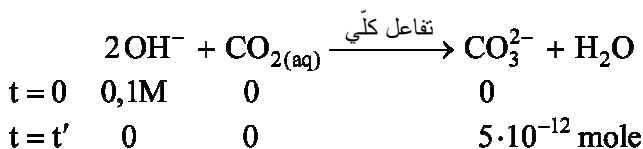
- التفاعل الثاني:

ج - قبل إضافة CO_2 : «pH محلول NaOH أساس قوي».

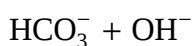
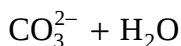
$$\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 + \log 10^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = 13$$

بعد إضافة 10^{-5} mole من CO_2 :



يصبح لدينا محلول 10^{-5} mole/l من Na_2CO_3 (CO_3^{2-} و 2Na^+) حيث الشاردة CO_3^{2-} متحلمة.



حيث: pH أساس ضعيف.

$$K_{b_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pKa}_2 + \frac{1}{2}\log C_b$$

$$\therefore \text{pH} =$$

د - ليكن x عدد مولات CO_2 الكلية التي نضيفها حتى تجعل pH المحلول مساوياً إلى 10,3 حيث: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$.

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = x \text{ mole} \dots (1)$$

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \dots (2)$$

$$[\text{CO}_2] \quad [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_1}} = \frac{10^{-10,3}}{10^{-6,4}} \quad 10^{-3,7}$$

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = x \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{x}{2}$$

وبالتعويض في (2) نجد:

$$\frac{3x}{2} = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$= 0,1 + 10^{-10,3} - 10^{-3,7} \Rightarrow x = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mole / de CO}_2$$

أ - عند تحضير هذا المحلول يتشكل لدينا راسب من:

MnCO_3 و NiCO_3 عند مقارنة $[\text{CO}_3^{2-}]$ مع Ni^{2+} و Mn^{2+}

نلاحظ: $[\text{CO}_3^{2-}] \cong 100[\text{Ni}^{2+}] \cong 10[\text{Mn}^{2+}]$

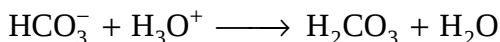
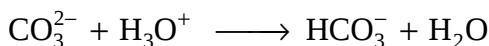
∴ نقول أن $[\text{CO}_3^{2-}]$ يضل مستقرًا ومساويًا إلى 0,1 مول.

وبإهمال تشكل HCO_3^- نستطيع أن نكتب:

$$K_{s_1} = [\text{Ni}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_{s_1}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-6}}{0,1} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{K_{s_2}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9} \text{ M}$$

ب - عند إضافة حمض قوي:



∴ انحلال MnCO_3 و NiCO_3 حسب K_s أولاً ثم NiCO_3 ثم MnCO_3 .

ج - حساب تراكيز مكونات المحلول عند $\text{pH} = 8$.

عند هذه القيمة للـ pH ، نلاحظ أن HCO_3^- هو السائد، حيث يتحول كل CO_3^{2-}

إلى HCO_3^- $\Leftarrow [\text{HCO}_3^-] \cong 0,1 \text{ M}$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+]} = 0,1 \cdot \frac{10^{-10,3}}{10^{-8}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_{2\text{aq}}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_1}} = 0,1 \cdot \frac{10^{-8}}{10^{-6,4}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$P_i = [\text{Ni}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4} < K_{s\text{NiCO}_3}$$

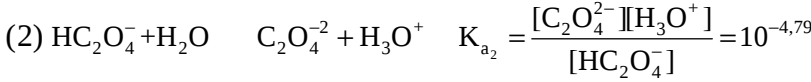
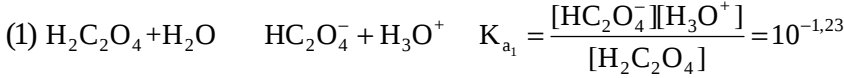
∴ لا يترسب.

$$P_i = 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-4} > K_{s_1} \quad \text{يوجد راسب}$$

-20.II

I - مقارنة حمضتي $H_2C_2O_4$:

يتفكك الحمض إلى أساسين الأول أنفوتيري $HC_2O_4^-$ (يمكنه العودة إلى الحالة الحمضية الأصلية $H_2C_2O_4$ والثاني أساس أقوى $C_2O_4^{2-}$).



لدينا:

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10^3$$

نلاحظ أن التفكك الثاني أقل بكثير من التفكك الأول.

إذن يمكن إهمال الحمضية الثانية أمام الأولى.

فيصبح الأمر كحالة حمض ضعيف ذو $pK_a = pK_{a_1}$.

لدينا حالة تركيز مرتفع وثابت تفكك ضعيف نوعاً ما. نطبق العلاقة التقريبية.

لحساب pH المحلول:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} - \log C_a)$$

$$pH = \frac{1}{2}(1,23 - \log 0,25) = \frac{1}{2}(1,23 + 2) = 1,601$$

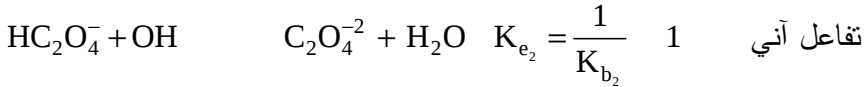
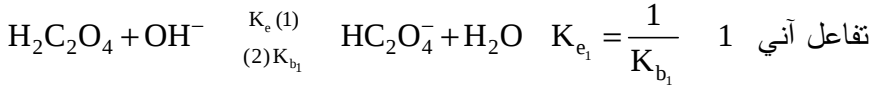
$$pH = 0,92$$

يمكن عدم إهمال تفكك الحمض، وفي هذه الحالة يمكن حساب الـ pH بصفة دقيقة

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

II - دراسة تغير الـ pH:

1 - نكتب تفاعلي التعديل المتتاليين:



نلاحظ من خلال قيم K_{e_1} و K_{e_2} أنه بمجرد إضافة OH^- يستهلك أنيا ما

يعادله من الحمض.

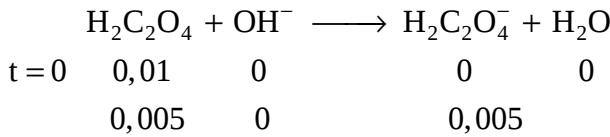
من جهة أخرى نلاحظ أن الحمض المرافق لـ NaOH أي Na^+ أساس ضعيف

جداً عديم التأثير على الماء يقابله حمضين $H_2C_2O_4$ ضعيف مما يدل على Na^+ لا

يمكن لها العودة من جديد إلى NaOH.

2 - قيم الـ pH:

(أ) نقطة نصف التعديل الأولى:



نصف التعديل إضافة كمية 0,01 من NaOH.

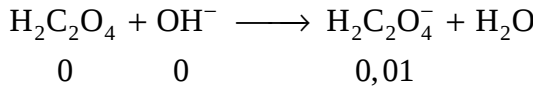
$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[HC_2O_4^-]_{eq}}{[H_2C_2O_4]_{eq}} \quad \text{المحلول موقفي.}$$

$$pH = pK_{a_1} = 1,23$$

لدينا $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-]_{eq}$

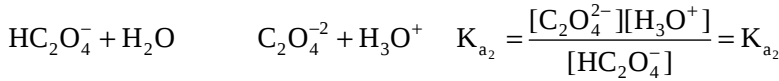
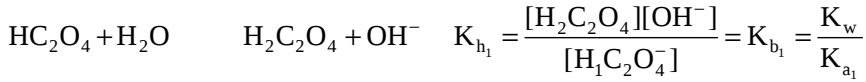
الخاصية المميزة: محلول موقفي.

ب) نقطة التعديل الأولى: عند هذه النقطة نكون قد حولنا كل $H_2C_2O_4$ إلى $HC_2O_4^-$.



نلاحظ بأن $HC_2O_4^-$ يمكن أن يتحلله معطيا $H_2C_2O_4$ و $C_2O_4^{2-}$ في آن واحد.

$\Leftarrow$ محلول مركب أو آنفوتيري. نبرهن أن الـ pH مستقل التراكيز.



$$K_{h_1} = \frac{10^{-14}}{10^{-1,23}} = K_{h_1}$$

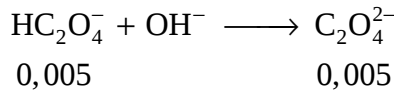
$$K_{h_2} = 10^{-4,19}$$

هناك طريقتين K_{h_1} K_{h_2} .

$$\frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1}{K_{a_1}} = \frac{K_w}{[H_3O^+]^2}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2} (1,23 + 4,19)$$

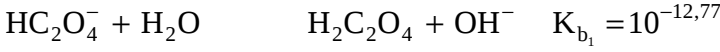
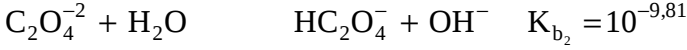
ج) نقطة نصف التعديل الثانية: نكون قد أضفنا مقدار 1,5 مرة من NaOH إلى $H_2C_2O_4$.



$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} \quad \text{ولدينا } [HC_2O_4^-] = [C_2O_4^{2-}]$$

$$pH = pK_{a_2} = 4,19 \quad \text{محلول موفي ثاني.}$$

د) نقطة التعديل الثانية: عند هذه النقطة يكون قد تحول كل $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ إلى $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$.
 $\Leftrightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = 0,01 \text{ مول/ل}$. نلاحظ أن المحلول هو محلول بأساس ثنائي
 الوظيفة وبمقارنة K_{b_2} (الأساسية الأولى و K_{b_1} الأساسية الثانية) $\Leftrightarrow$



نلاحظ بأن: $K_{b_1} \ll K_{b_2} \Leftrightarrow$ يمكن إهمال الأساسية الثانية ويصبح المحلول مثله
 مثل محلول أساس ضعيف $\Leftrightarrow$ حالة مركزة وتفكك ضعيف.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} K_{a_2} + \frac{1}{2} \log C_b = 7 + \frac{4,19}{2} - \frac{2}{2}$$

$$\text{pH} = 4 + \frac{4,19}{2} - 1 = 8,095$$

عند النقطة عندما يكون: $3 = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$ معنى هذا أنه يوجد في المحلول:

(1) $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ بتركيز 0,01 مول/ل بإضافة مكافئ من NaOH إلى $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ يتحول تمامًا.

(2) ويبقى في المحلول كذلك مكافئ آخر من NaOH دون تفاعل.

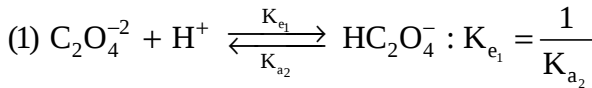
معنى هذا: لدينا محلول من أساسين، الأول ضعيف $K_{b_2} = 10^{-12,97} [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$ والآخر NaOH قوي جدًا $[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{ مول/ل}$.

نستطيع اعتبار بالدرجة الأولى أن المحلول هو محلول أساس قوي ونبرهن أن

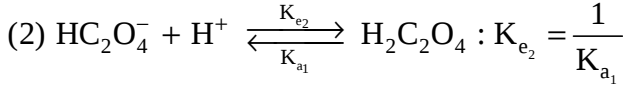
$$\text{pH} = 14 + \log C_a = 13,39$$

III - عند نقطة التعديل الثانية: $[\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = 10^{-2} \text{ مول/ل}$.

لدينا التوازنات التالية في المحلول المتكون من $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ وأحد الشوارد Mg^{+2} أو Pb^{+2} .
 في وسط حمضي يمكن أن نكتب:



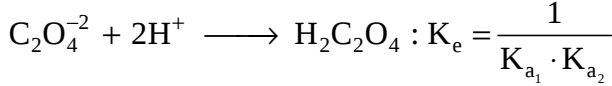
→ انزياح تام —



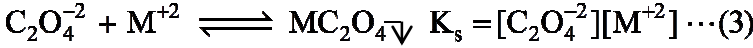
→ انزياح تام —

مما يدل على أن تأثير الوسط الحمضي له دور كبير في اختفاء وظهور شوارد $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons$ تأثير على الانحلالية.

بجمع (1) و (2) نجد:



تأثير كلي كبير، ومن جهة أخرى عند إضافة شاردة معدنية M^{+2} إلى المحلول $(^{2-}10 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$.



$$\text{S} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_T = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{متبقية}} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{متبقية}}}{\text{K}_{a_2}} : \text{K}_{a_2} \text{ و } \text{K}_{a_1} \text{ من علاقتي الـ}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a_1} \text{K}_{a_2}} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{متبقية}}$$

$$\text{S} = [\text{M}^{+2}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{متبقية}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_{a_1} \text{K}_{a_2}} \right) \dots (4)$$

$$\text{من (3) } \Leftrightarrow \frac{\text{K}_s}{[\text{M}^{+2}]} = \frac{\text{K}_s}{\text{S}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ وبالتعويض في (4) نجد:}$$

$$\text{S} = \frac{\text{K}_s}{\text{S}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_{a_1} \text{K}_{a_2}} \right)$$

$$\text{S} = \sqrt{\text{K}_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{K}_{a_1} \text{K}_{a_2}} \right)}$$

نتبين أن $^{2-}10 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{مول/ل} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{متبقية}}$ (اعتبار أن التفكك (الحلقة)

ضعيفة جداً) عند هذه النقطة $\text{pH} = 8,095$ أي $[\text{H}^+] = 10^{-8,095}$

$$\frac{[H^+]}{K_{a_2}} \approx 10^{-4} \text{ معناه } \frac{10^{-8,095}}{10^{-4,19}} = \frac{[H^+]}{K_{a_2}}$$

$$S = \sqrt{K_s} \leftarrow \frac{[H^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \text{ وبمقارنة } K_{s_1} \text{ و } K_{s_2} \text{ نلاحظ أن } Pb^{+2} \text{ هي التي}$$

تترسب الأولى.

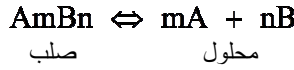
الفصل الثالث

الانحلالية (S) وجداء الانحلال (K_s)

La Solubilité (S)
et le Produit de Solubilité (K_s)

1.III - مقدمة

عند إضافة كمية زائدة من ملح $AmBn$ إلى حجم معين من الماء، يصبح الماء مشبعًا بالملح وتبقى كمية من الملح غير منحلة بشكل بلورات صلبة، وهذا لا يعني أن عملية الانحلال تتوقف إذ أن الملح يستمر بالانحلال في المحلول، غير أن ما ينحل منه يصبح مساويا لما يترسب منه باتحاد شوارده من جديد في المحلول لتشكيل الملح الصلب، وبالتالي يحصل توازن بين بلورات الملح الصلبة وبين شوارد في المحلول وفق التفاعل المتوازن اللامتجانس التالي:



وعند تطبيق قانون فعل الكتل على التوازن اللامتجانس بين سائل وأطوار صلبة، فإن هذا القانون يطبق في هذه الحالة على الطور السائل المتجانس (دون اعتبار الطور أو الأطوار الصلبة)، ونجد من قانون فعل الكتل المطبق على التفاعل الوارد أعلاه أن:

$$K = C_A^m \cdot C_B^n$$

حيث K يمثل ثابت التوازن، وهذا يعني أنه في حالة إشباع محلول بالملح $AmBn$ فإن الشاردين جداء تركيزي الشارديتي A و B بعد رفعهما إلى قوة تساوي أمثالها في معادلة التشرّد يساوي مقدارا ثابتا، يسمى هذا الجداء بجداء الانحلال ويرمز له بـ K_s

2.III - الانحلالية - الذوبانية (S)

تعرف انحلالية مركب ما، عند درجة حرارة معطاة، بأنها عدد المولات الأعظمية، الذي يمكن إذابته في لتر واحد من المحلول. يُعبّر عن الانحلالية، إما بالتركيز الجزيئي الحجمي للملح في محلوله المشبع، أو بالنسبة المئوية الوزنية للملح في 100 غرام من المحلول المشبع.

فمثلاً انحلالية كلور الرصاص عند درجة 25°م تبلغ 0,45% وزناً (أي في 100 غرام من المحلول المشبع يوجد 0,45 غرام من PbCl_2) أو $1,62 \cdot 10^{-2}$ مول/لتر:

ولدينا:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M} ; C_{\text{Cl}^{-}} = 2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

فيكون جداء الانحلال:

$$K_{\text{s(PbCl}_2)} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}}^2 = (1,62 \cdot 10^{-2}) \cdot (3,24 \cdot 10^{-2})^2$$

$$K_{\text{s(PbCl}_2)} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

وفي محلول مشبع بكبريتات الباريوم يكون جداء انحلاله في درجة 25°م:

$$K_{\text{s(BaSO}_4)} = C_{\text{Ba}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

وفي محلول مشبع من يود الرصاص يكون جداء انحلاله في درجة 25°م:

$$K_{\text{s}} b^{12} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{I}^{-}}^2 = 8,7 \cdot 10^{-9}$$

وفي محلول مشبع من كبريت البيزموت يكون جداء انحلاله في درجة 18°م:

$$K_{\text{s(bi}_2)} S_3 = C_{\text{Bi}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{S}_{-2}}^3 = 1,6 \cdot 10^{-72}$$

عندما يضاف منحل إلى مُحل سائل بدرجة حرارة معينة، تتباطأ عملية الانحلال بالتدريج كلما أصبح المحلول أكثر تركيزاً. وعندما يتوقف الانحلال على الرغم من وجود بعض المنحل الذي لم ينحل. يقال أن المحلول مشبع وكمية المنحل (بالنسبة إلى كمية المحل أو المحلول) في المحلول المشبع هي الانحلالية أو قابلية الانحلال، ويمكن أن يعبر عنها بالنسبة المئوية أو المولارية، أو أي طريقة أخرى من طرف قياس التركيز. لماذا يصبح المحلول مشبعاً؟ لنأخذ بعين الاعتبار انحلال غاز في سائل، حيث الجملة بكاملها محصورة في وعاء مغلق. فجزئيات الغاز تتحرك في جميع الاتجاهات، وكثيراً ما تصطدم الجزئيات بسطح السائل، فيزيد بعضها، بينما يدخل بعضها الآخر في السائل.

وبالعكس، فالجزيء الغازي المنحل الموجود في السائل قد يصل إلى السطح بطاقة حركية تكفي لكي يترك السائل ويصبح جزءاً من الغاز ثانية. ففي درجة حرارة محددة (وهذا يعني طاقة حركية وسطية معينة)، تكون السرعة التي تدخل بها جزيئات الغاز في السائل متوقفة على عدد الصدمات بسطح السائل، أي على ضغط الغاز. أما السرعة التي تغادر فيها جزيئات الغاز سطح السائل فتعتمد على عدد جزيئات الغاز المنحل في المحلول. وعندما تكون السرعة التي يغادر بها الغاز المحلول مساوية سرعة الانحلال، يبقى تركيب المحلول ثابتاً، ولا تتحلل أي كمية أخرى من الغاز في السائل، أي أنه يحصل توازن. وهكذا تكون عملية الانحلال في السائل ومغادرته مستمرة، ولكن السرعتين متساويتان، وبالتالي لا يحصل أي تغير في ضغط الغاز أو تركيب المحلول. فالمحلول يكون عندئذ يكون مشبعاً، وفكرة التوازن هنا هي ذاتها التي تحصل في حالة بخار السائل النقي.

ينحل الجسم الصلب بالسائل بصورة مشابهة لانحلال الغاز في السائل، ولكن دقائق المادة المنحلة في هذه الحالة تتجذب نحو جزيئات المحل. ونتيجة لذلك، تحاط جزيئات المنحل (وترتبط لدرجة ما) بجزيئات المحل وتتفصل عملياً عن سطح الصلب. وبعد انحلال قسم من الجسم الصلب في المحلول، يمكن للقسم الصلب الباقي أن يستعيد جزيئات المنحل من المحلول، بسرعة تزداد بازدياد تركيز المحلول. وإذا وجدت كمية كافية من المنحل، يصل المحلول إلى وضع يقابل فيه كل جزيء يترسب من المحلول جزيئاً آخر يدخل في المحلول، وعندما يتم هذا التوازن، يكون المحلول مشبعاً.

وهكذا، فعندما يكون المحلول مشبعاً، فإن سرعة الانحلال (عدد الجزيئات التي تدخل المحلول بالثانية) تساوي سرعة الترسيب (عدد الجزيئات التي تترك المحلول في الثانية). لنتصور أننا ضاعفنا مساحة سطح الصلب بتقسيمه إلى قطع أصغر، تتضاعف سرعة الانحلال عندئذ، وكذلك سرعة الترسيب، ولكن تبقى السرعتان متساويتان ويبقى المحلول مشبعاً. فالانحلال لا علاقة لها بمساحة سطح الصلب، ويجب التمييز دوماً بين الانحلال وسرعة الانحلال. فالجسم الصلب الممزق إلى قطع صغيرة ذو مساحة كبيرة وينحل بالتالي بسرعة أكبر من القطع الكبيرة. أي أن المحلول يصبح مشبعاً خلال

فترة أقصر، ولكن هذا لا يعني أن الكمية الكلية التي يمكن حلها (الانحلالية) تصبح أكبر. وبصورة مشابهة، فإن التحريك يسرع عملية الانحلال، ولكن عند الوصول إلى مرحلة الإشباع لا يمكن حل زيادة من المنحل مهما حُرِّك المحلول.

3.III - العوامل المؤثرة على الانحلالية

أ - درجة الحرارة:

تتناقص حلولية الغازات في الماء عادة بارتفاع درجة حرارة المحلول، وتعزى الفقاعات الصغيرة التي تظهر عند تسخين الماء إلى أن الهواء المنحل يقل انحلاله بارتفاعه درجة الحرارة. كما يعزى تغير طعم الماء بعد غليه، بصورة رئيسية، إلى انطلاق الهواء منه بغليانه. وعلى كل، فقد وجد أنه في حالة انحلال الغازات في محلات سائلة أخرى ليس من الضروري أن تنقص الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة. وبصورة مشابهة، لا توجد قاعدة عامة فيما يتعلق بتغير انحلالية السوائل والأجسام الصلبة بتغير درجة الحرارة، فهدروكسيد الكالسيوم مثلاً ينقص انحلاله بالماء بارتفاع درجة الحرارة، أما كلوريد الصوديوم فلا يكاد يتأثر انحلاله في الماء بدرجة الحرارة، وبصورة عامة تزداد قابلية انحلال الجسم الصلب في السائل بازدياد درجة الحرارة. فعندما ينحل جسم صلب في سائل يتم أمران: (1) تبتعد جزيئات المنحل (أو أيوناته) عن بعضها الأمر الذي يتطلب طاقة. (2) ترتبط جزيئات المحلّ مع جزيئات المنحل وتتطلب كمية من الحرارة، وارتباط جزيئات المحلّ بجزيئات المنحل يعرف باسم حلحلة Solvation، وإذا كان المحلّ هو الماء سميت العملية إمهاة (تميه) Hydration. ولمعظم محاليل المواد الصلبة في السوائل، تكون الحرارة اللازمة لفصل جزيئات المنحل عن بعضها أكبر من الطاقة المتحررة عندما تتحلل الجزيئات. وعندما ينحل غاز في سائل، لا لزوم لفصل جزيئات المنحل (الغاز) عن بعضها لأنها مفصولة عن بعضها بطبيعتها، ولهذا، لا لزوم لفصل جزيئات المنحل (الغاز) عن بعضها لأنها مفصولة عن بعضها بطبيعتها، ولهذا لا يوجد إلا فعل الحلحلة فقط بحيث تنطلق الحرارة عادة في عملية انحلال الغازات.

ويمكن توقع تغير الانحلالية بتغير درجة الحرارة فيما إذا عرف إن كانت الحرارة تنطلق أو تمتص عندما يتكون المحلول. فعندما ينحل مول من Li_2CO_3 في 220 مول ماء تنطلق كمية من الحرارة قدرها 13 كيلو جول، وعندما ينحل مول من SO_2 في 200 مول ماء تنطلق كمية من الحرارة قدرها 36 كيلو جول. وفي كلتا هاتين الحالتين تتناقص الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة. أما عندما ينحل مول واحد من سكر القصب في كمية كبيرة من الماء، فتمتص كمية من الحرارة قدرها 5,5 كيلو جول. وفي هذه الحالة تزداد الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة. والقاعدة المستخلصة من ذلك عامة، ويمكن تلخيصها في الجدول (1.III).

الجدول (1.III): تغير الانحلالية بتغير إشارة ΔH وبتغير درجة الحرارة.

المنحلات	تغير الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة	إشارة ΔH للاحتلال	انتقال الحرارة أثناء تشكل المحلول
معظم الغازات		-	عملية الانحلال ناشرة للحرارة
بعض المواد الصلبة وبعض السوائل	تتناقص الانحلالية		
معظم المواد الصلبة ومعظم السوائل	تزداد الانحلالية	+	عملية الانحلال ماصة للحرارة

ب - طبيعة الجسم المُحل:

عندما ينحل جسم صلب أو سائل في سائل، يصبح لجزيئات المنحل جزيئات مجاورة جديدة، أي أن جزيئات المُحل تأخذ مكان جزيئات المنحل. وكلما كانت قوى التجاذب بين جزيئات المحل والمنحل أقوى، كانت الانحلالية أكبر، وكلما اشتدت قوى التجاذب بين جزيئات المنحل كانت الانحلالية أقل. فالترابط القوي بين جزيئات المنحل (أو ذراته أو أيوناته) يمنع الانحلال ما لم تؤثر جزيئات المحل بقوى تجاذب قوية على جزيئات المنحل. وبصورة مشابهة فإن القوى الشديدة بين جزيئات المحل تقف حائلا دون الانحلال، ما لم تكن قوى تجاذب محل - منحل شديدة.

تتبع المواد في انحلالها القاعدة العامة في الكيمياء التي تقول "المتشابهات تنحل في بعضها". وبشكل أدق، يحصل انحلال ملحوظ، عندما تكون جزيئات المنحل مشابهة في البنية والخواص الكهربائية لجزيئات المحل. وعندما يوجد تشابه في الخواص الكهربائية، كعزم ثنائي قطب مرتفع مثلاً، بين المحل والمنحل يكون التجاذب بين المحل والمنحل قوياً. وعندما يوجد اختلاف، يكون التجاذب محل - منحل ضعيفاً. ولهذا فإن مادة قطبية كالماء مثلاً مذيب جيد للمواد القطبية مثل الكحولات والنشادر والأسيتون، ولكنها مذيب سيء للمواد غير القطبية مثل الغازولين. كما أن الغازولين بدوره مذيب جيد للزيوت والشحوم لأنها مثله عديمة القطبية تقريباً.

ج - طبيعة الجسم المُنحل:

إن تغيير المنحل يعني تغيير الأفعال المتبادلة منحل - منحل ومنحل - محل، ففي درجة الحرارة العادية يحوي محلول مائي مشبع من السكر 1113 غ من هذه المادة في اللتر، وهذه تساوي حوالي أربعة أمثال كمية كلوريد الصوديوم الذي يوجد في لتر محلول. ولكن هذه المقارنات يمكن أن تقود إلى استنتاجات غير صحيحة. فالمحلول المشبع من كلوريد الصوديوم تركيزه 5,3 M لكت تركيز المحلول المشبع من السكر هو 3,8 M. فعلى هذا الأساس يكون كلوريد الصوديوم أكثر انحلالاً في الماء من السكر، لأن عدد الدقائق المنحلة من الأول أكثر منها بالمقارنة مع الثاني. وبما أن التجاذب في كلوريد الصوديوم الصلب (رابطة أيونية) أقوى من تلك الموجودة داخل السكر الصلب (تجاذبات قطبية)، فإن من الواضح أن التجاذبات المتبادلة بين أيونات Na^+ و Cl^- من جهة، وجزيئات الماء من جهة أخرى أقوى من التجاذبات المتبادلة بين جزيئات السكر وجزيئات الماء.

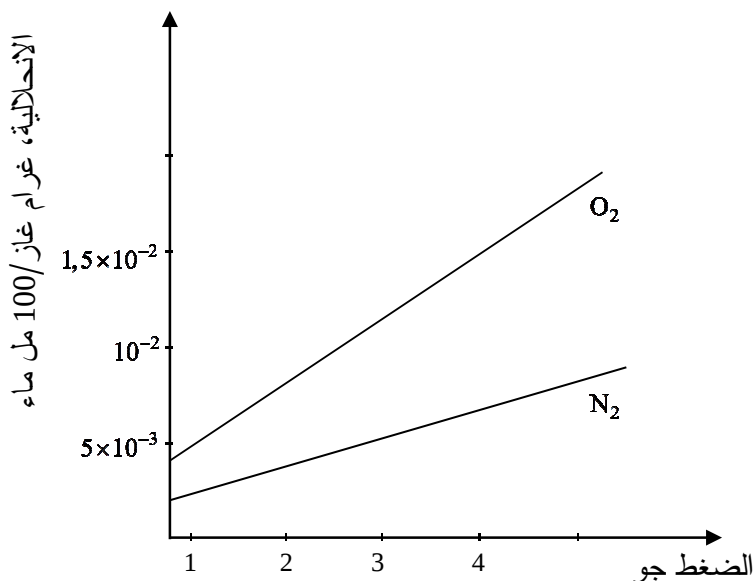
د - الضغط:

وهو أحد العوامل التي تؤثر على الحلولية إذا كان المنحل غازاً. ويبين الشكل (1.III) كيف تتغير انحلالية غازين في الماء بتغير الضغط.

فانحلالية غاز في سائل تزداد بزيادة الضغط وتتناقص بتناقصه. فعند زيادة ضغط الغاز بتماس السائل، يزداد عدد اصطدامات الغاز بالسطح، ولهذا، تزداد السرعة التي يقبض فيها السائل على جزيئات الغاز وتزداد بالتالي كمية الغاز المنحلة إلى أن تصبح سرعة انطلاق الغاز من السائل مساوية سرعة انحلاله في السائل. ويعبر كمياً عن العلاقة بين ضغط الغاز وانحلاليته **بقانون هنري** نسبة إلى **وليام هنري** (- 1836 1775)، وهو طبيب وكيميائي انجليزي. ينص قانون هنري على أن تركيز الغاز المنحل في سائل بأي درجة حرارة يتناسب مباشرة مع ضغط الغاز الجزيء فوق المحلول:

$$C_{(g)} = K_g \cdot P_g \quad (T \text{ درجة حرارة ثابتة})$$

حيث C_g تركيز الغاز، P_g ضغطه و K_g ثابت تناسب.



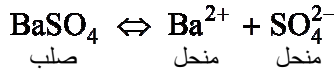
الشكل (1.III): تغير انحلالية غازين في الماء بتغير الضغط

4.III - العلاقة بين جداء الانحلال K_s والانحلالية S

سوف نعبّر فيما يلي عن الانحلالية (S) بعدد الجزيئات الغرامية من الملح في لتر من المحلول المشبع به، ففي المثالين التاليين نجد أن هذه العلاقة تعتمد على الملح المعتبر:

أ - $BaSO_4$:

عند إذابة S مول من ملح $BaSO_4$ في لتر من المحلول (حيث S هي الانحلالية معبرا عنها بالمول في اللتر) نحصل على S مول من شوارد Ba^{2+} و S مول من شوارد SO_4^{2-} .
لأن:



في محلول مشبع يكون:

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

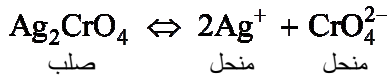
ولدينا:

$$C_{Ba^{2+}} = S ; C_{SO_4^{2-}} = S$$

فيكون:

$$K_{s(BaSO_4)} = S \cdot S = S^2$$

ب - Ag_2CrO_4 :



في المحلول المشبع لهذا الملح يكون:

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

ولدينا:

$$C_{Ag^+} = 2S ; C_{CrO_4^{2-}} = S$$

ومنه:

$$K_{s(Ag_2CrO_4)} = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} = (2S)^2 \cdot (S) = 4S^3$$

وبصورة عامة إذا كان لدينا الملح Am Bn فإن:

$$K_{s(Am Bn)} = C_A^{n+} \cdot C_B^{m-}$$

في هذه الحالة ينتج من انحلال جزئي غرامي من الملح m شاردة غرامية A و n شاردة غرامية B، ومنه:

$$K_{s(Am Bn)} = (ms)^m \cdot (ns)^n$$

5.III - شروط ترسيب الملح

يتمتع جداء الانحلال بأهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية إذ يسمح بصورة خاصة بتحديد شروط تشكل راسب في محلول، فعندها يكون المحلول مشبعًا بملاح Am Bn، فإن الجداء $C_A^m \cdot C_B^n$ الذي يدعى بالجداء الشاردي للملاح المذكور يكون مساويًا لجداء انحلاله $K_{s(Am Bn)}$. فإذا ازداد تركيز الشوارد A^{n+} أو B^{m-} في المحلول، فإن الجداء الشاردي يصبح أكبر من جداء انحلال الملح، فتترسب كمية من الملح بحيث يبقى منه في المحلول، ما يجعل الجداء الشاردي مساويًا دوماً لجداء انحلاله، ويتضح ذلك من التفاعل العكوس اللامتجانس التالي:



إذ يؤدي ازدياد تركيز A أو B (بإضافة مادة أخرى تعطى بتشردّها A أو B) إلى انزياح التوازن نحو اليسار أي نحو تشكل الراسب، فلكي يبدأ ترسيب ملح في محلول يجب أن يكون الجداء الشاردي الموافق له في المحلول أكبر من جداء انحلاله. وما دام الجداء الشاردي أصغر من جداء الانحلال أو مساويًا له، فإن الملح يبقى منحلًا كليًا ولا يتشكل أي راسب منه. وبالتالي:

$$C_A^{n+} C_B^{m-} > K_{s(Am Bn)} \text{ لما } Am Bn \text{ يتشكل راسب من الملح}$$

لا يتشكل أي راسب من الملح Am Bn لما $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n < K_{s(AmBn)}$

أ - انحلال أملاح الحموض الضعيفة في الحموض القوية:

يشكل عدد كبير من الحموض الضعيفة كحمض كبريت الهيدروجين وحمض الكربون، أملاحا صعبة الانحلال في الماء النقي، إلا أنها تتحل جيدا إذا ما وجد في الماء حمض قوي.

ليكن لدينا الملح الصعب الانحلال MA وهو ملح للحمض الضعيف HA، فوجود حمض كلور الماء يحدث التفاعل التالي:



وبوجود شوارد الهيدروجين الناتجة عن تشتد حمض كلور الماء، ترتبط هذه الشوارد بشوارد A^- مشكلة الحمض الضعيف HA وفق التفاعل التالي:



فينقص تركيز الشوارد A^- في المحلول مما يزيح التوازن في التفاعل (1) نحو اليمين أي في اتجاه مزيد من الملح MA حتى يصبح الجداء الشاردي له مساويا من جديد جداء الانحلال:

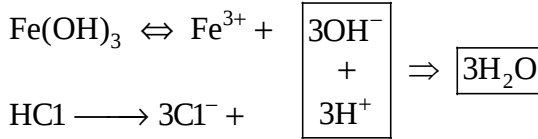
$$C_{M^+} \cdot C_{A^-} = K_{s(MA)}$$

وباستمرار ارتباط الشوارد A^- بالشوارد H^+ وفق التفاعل (3)، يستمر انزياح التفاعل (1) نحو اليمين حتى تمام انحلال الملح MA، وهذا ما يحدث عند انحلال FeS أو $CaCO_3$ في حمض قوي لحمض HCl، فينحل الملح بانطلاق الحمض الضعيف H_2S أو H_2CO_3 .

ب - انحلال الهيدروكسيدات في الحموض القوية:

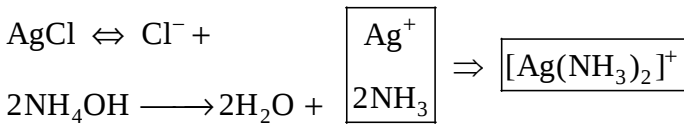
تزداد درجة انحلال الهيدروكسيدات الصعبة الانحلال في الماء إما وجد في الماء حمض قوي، ويعمل ذلك بأن تركيز شوارد OH^- في المحلول ينقص بارتباط هذه الشوارد بشوارد الهيدروجين المتأينة من الحمض لتشكيل الماء الضعيف التشتد فيؤدي

ذلك إلى انزياح توازن تفاعل انحلال الهيدروكسيدات في اتجاه انحلال المزيد منها، بإعطاء مزيد من شوارد OH^- في المحلول، بحيث يبقى الجداء الشاردي للهيدروكسيدات مساويا إلى جداء انحلالها، وهكذا حتى يتم انحلال الهيدروكسيدات وذلك بتشكيل الماء والملح المرافق. مثلا انحلال هيدروكسيد الحديد الثلاثي في حمض كلور الماء وفق التفاعلين التاليين:



ج - انحلال بعض المركبات بوجود مواد معقدة في المحلول:

عندما تشكل شوارد المركب الصعب الانحلال معقدا، يقل تركيز هذه الشوارد في المحلول، مما ينقص الجداء الشاردي فيؤدي ذلك إلى انزياح توازن تفاعل انحلال المركب نحو انحلال المزيد منه بإعطاء مزيد من هذه الشوارد، بحيث يبقى الجداء الشاردي مساويا إلى جداء الانحلال المركب وباستمرار عملية تشكل المعقد يستمر انحلال المركب حتى تمامه. مثلا شاردة الفضة تشكل مع هيدروكسيد الأمونيوم الشاردة المعقدة $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ فيؤدي وجود هيدروكسيد الأمونيوم في المحلول إلى انحلال كلور الفضة الصعب الانحلال في الماء، وتتضح عملية الانحلال من التفاعلين التاليين:

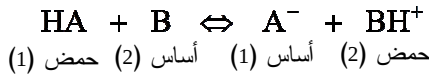


6.III - حلمهة الأملاح HYDROLYSE DES SELS

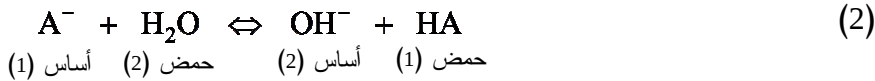
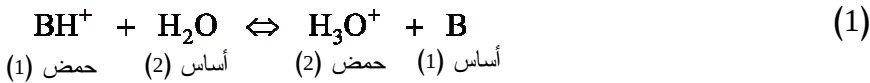
عند مزج كميات متكافئة من حمض قوي وأساس قوي، يحدث تفاعل يسير حتى التمام مخلفا تراكيز صغيرة جدا من حمض حر وأساس حر، ويكون الملح الناتج عن مثل هذا التفاعل معتدلا، بمعنى أنه إذا وضعنا ملحا مثل NaCl في الماء لحصلنا على محلول معتدل تكون تراكيز H_3O^+ و OH^- فيه مماثلة كما هي عليه في الماء النقي.

أما إذا كان الحمض المتفاعل أو الأساس أو كلاهما ضعيفا، فإن عملية التعديل تكون غير تامة في المحاليل المائية أو في غيرها من المحاليل، وينتج عن ذلك أملاح غير معتدلة، وهكذا ينتج عند حل ملح CH_3COONa في الماء محلولاً يلاحظ أنه ذو صفات أساسية ضعيفة، ويلاحظ عند حل ملح NH_4Cl في الماء محلولاً ذو صفات حمضية ضعيفة.

يدعى هذا التأثير المتبادل بين الأملاح والماء بالحلمهة، وفي الحقيقة لا تختلف الحلمهة في أساسها عن أي تفاعل آخر حمض - أساس .
لنفرض أن الحمض HA قد تفاعل مع الأساس B، فيكون تفاعل التعديل يمثل وفق التفاعل كالتالي:



بما أن BH^+ حمض و A^- أساس، نجد أنه بالإمكان الحصول على توازن انتقال بروتون إلى المحل الذي هو H_2O ، فالماء كما رأينا سابقاً يمكن أن يلعب دور الأساس أو دور الحمض وهكذا نحصل على التفاعلين التاليين:



حيث يعاد تشكيل الأساس الأصلي (B) في التفاعل (1)، بينما يتشكل الحمض الأصلي (HA) في التفاعل (2)، وهكذا نجد أنه بالإضافة إلى التعديل الأولي يحدث تفاعل إضافي مع المحل يقود إلى عكس جزئي لعملية التعديل، إن هذا المثال يوضح ظاهرة عامة تدعى عملية التحلل، وعندما يكون المحل هو الماء تدعى الظاهرة بالحلمهة.

درجة الحلمهة (h) وثابت الحلمهة (K_h):

تعرف درجة الحلمهة على أنها عدد الجزيئات المحلمهة على عدد جزيئات الملح الكلي. ويمكن حساب درجة الحلمهة وثابت الحلمهة باستخدام معادلة ثابت التشرّد

للحمض أو الأساس والجداء الشاردي للماء.

سنميز في دراستنا ثلاثة حالات:

أ- حممة ملح لحمض ضعيف أحادي الوظيفة وأساس قوي أحادي الوظيفة:

لنأخذ كمثال لهذا النوع من الحممة خلات الصوديوم (CH_3COONa) التي تتحل في الماء، معطية محلول أساسي ويرجع هذا التأثير بالطبع إلى شاردة الخلات (CH_3COO^-) لأن شاردة الصوديوم (Na^+) غير قابلة لإعطاء أو أخذ بروتون. لذلك يمكن أن نكتب بالنسبة لشاردة الخلات التفاعل التالي:



وعند تطبيق علاقة ثابت التوازن على التفاعل السابق نجد:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

ولما كان تركيز الماء ثابتا في المحاليل الممددة، لذلك يمكن أن نكتب المعادلة السابقة وفق الشكل التالي:

$$K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

إن الجداء $K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$ يشكل كمية ثابتة، ويمكن أن ندعوه بثابت الحممة K_h . وبالتالي تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (3)$$

من السهل الآن معرفة القيمة العددية للثابت K_h وذلك بالاستعانة بالجداء الشاردي

للماء K_e وثابت تشرد الحمض ($K_a = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$).

ومن معادلة الجداء الشاردي للماء نحصل على قيمة $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

وبتعويض قيمة $[OH^-]$ في العلاقة (3) نحصل على:

$$K_h = \frac{K_e \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} \quad (4)$$

$$\frac{K_h}{K_e} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} \quad (5)$$

يمثل الحد الأيمن من المعادلة (5) مقلوب ثابت توازن حمض الخل أي $\left(\frac{1}{K_a}\right)$ ،

وبتعويض ذلك في المعادلة (4) ينتج:

$$\boxed{K_h = \frac{K_e}{K_a}} \quad (6)$$

من العلاقتين (3) و (6) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (7)$$

باستخدام العلاقة (7) نستطيع حساب درجة الحلمة (h) للملح CH_3COONa . لنرمز إلى تركيز هذا الملح اختصاراً بـ C (جزيئة غرامية في اللتر)، ولدينا h درجة الحلمة، عندها يوجد $C \cdot h$ جزيء متحلل من الملح وينتج من ذلك تشكل $C \cdot h$ جزيئة من CH_3COOH و $C \cdot h$ شاردة غرامية من OH^- ، وبأخذ ذلك في الاعتبار نحصل من العلاقة (7):

$$\frac{C^2 h^2}{C - Ch} = \frac{K_e}{K_a}$$

ومنه:

$$\frac{Ch^2}{1 - h} = \frac{K_e}{K_a} \quad (8)$$

إن قيمة h صغيرة بمقارنتها بالعدد 1 عندما تكون درجة الحموضة أقل من 10%، لذلك وفي هذه الحالة يمكن إهمالها أمام الواحد وتصبح العلاقة (8) على الشكل:

$$Ch^2 \cong \frac{K_e}{K_a} \quad (9)$$

ومنه:

$$h = \sqrt{\frac{K_e}{C \cdot K_a}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad (10)$$

من العلاقة السابقة نجد أن درجة الحموضة تكون كبيرة في الحالات التالية:

- أ - عندما تكون K_w كبيرة، أي بزيادة درجة حرارة المحلول.
 - ب - عندما تكون K_a صغيرة، أي ضعف الحمض المشكل للملح المتحلل.
 - ج - عندما تكون C صغيرة، أي عند التمدد الكبير للمحلول.
- إن pH لمحاليل مثل هذه الأملاح يمكن حسابها من العلاقة (7)، حيث تدل هذه المعادلة على أن مقدار الحموضة يساوي نسبة الجداء الشاردي للماء إلى مقلوب ثابت تشرد الحمض الضعيف الذي هو حمض الخل في مثالنا.

يلاحظ من تفاعل الحموضة أنه توجد شاردة واحدة من OH^- من أجل كل جزيئة من CH_3COOH أي أن: $[CH_3COOH] = [OH^-]$ ، لذلك يمكن أن نكتب المعادلة (7) وفق الشكل التالي:

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} \quad (11)$$

فإذا كانت درجة حموضة الملح منخفضة (أقل من 10%)، حيث جميع الأملاح تكون كاملة التشرد تقريبا، وإذا فرضنا أن تركيز الملح هو C جزيئة غرامية في اللتر، فإننا نجد أن: $[CH_3COO^-] = C$ ، وبالتالي تصبح العلاقة (11) كتالي:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_e}{K_a} \cdot C$$

ومنه:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_e}{K_a} \cdot C} \quad (12)$$

ومن علاقة الجداء الشاردي للماء:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_a}{C}} \quad (12')$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وضربهما بالإشارة (-) ثم تعويض $-\log = p$ نجد:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_e - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

ومنه:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \left(\frac{\text{p}K_a + \log C}{2} \right) \quad (13)$$

$$\text{pH} = 7 + \left(\frac{\text{p}K_a + \log C}{2} \right)$$

أما إذا كانت درجة الحموضة أكبر من 10% (وهي الحموضة النادرة)، فإن قيمة h و

pH للمحلول يجب حسابها باستخدام معادلة أكثر دقة. وتحسب درجة الحموضة h من

العلاقة (8) وذلك بحلها كمعادلة من الدرجة الثانية ونحصل على:

$$h = \frac{K_e}{2CK_a} + \sqrt{\left(\frac{K_e}{2CK_a} \right)^2 + \frac{K_e}{CK_a}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log hC$$

ب- حممة ملح لحمض قوي أحادي الوظيفة وأساس ضعيف أحادي الوظيفة:

نستخدم كمثال لهذا النوع من الحممة حممة كلور الأمونيوم (NH_4Cl) والذي ينحل في الماء معطياً محلول حمضي قوي، يرجع هذا التأثير بالطبع إلى شاردة الأمونيوم (NH_4^+). لذلك يمكن أن نكتب بالنسبة لشاردة (NH_4^+) التفاعل التالي:



وعند تطبيق علاقة ثابت التوازن على التفاعل السابق نجد:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (14)$$

ولما كان تركيز الماء ثابتاً في المحاليل الممددة، إن الجداء $K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}]$ يشكل كمية ثابتة ندعوه ثابت الحممة K_h ، وبالتالي نكتب العلاقة السابقة وفق الشكل التالي:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (15)$$

من السهل الآن معرفة القيمة العددية للثابت K_h وذلك بالاستعانة بالجداء الشاردي للماء K_w وثابت تشرّد الأساس ($K_b = K_{\text{NH}_4\text{OH}}$)، ومن معادلة الجداء الشاردي للماء نحصل على قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[K_e]}{[\text{OH}^-]}$$

وبتعويض قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في العلاقة (15) نحصل على:

$$K_h = \frac{K_e \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad (16)$$

$$\frac{K_h}{K_e} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad (17)$$

يمثل الحد الأيمن من المعادلة (17) مقلوب ثابت توازن هيدروكسيد الأمونيوم $(\frac{1}{K_b})$ ، وبتعويض ذلك في المعادلة (16) نجد:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b} \quad (18)$$

من العلاقتين (15) و (18) نستطيع أن نكتب:

$$\frac{K_e}{K_b} = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (19)$$

باستخدام العلاقة (19) نستطيع حساب درجة الحموضة (h) للملح NH_4Cl ، لنرمز إلى تركيز هذا الملح اختصاراً بـ C (جزء غرام في اللتر) ولدينا h درجة الحموضة، عندها يوجد $C \cdot h$ جزء متحلل من الملح، وينتج من ذلك تشكل $C \cdot h$ جزء من NH_3 و $C \cdot h$ شاردة غرامية من $[H_3O^+]$ ، وبأخذ ذلك بعين الاعتبار نحصل من العلاقة (19) على:

$$\frac{Ch \cdot Ch}{C - Ch} = \frac{K_e}{K_b} \quad (19)$$

ومنه:

$$\frac{Ch^2}{1 - h} = \frac{K_e}{K_b} \quad (20)$$

إن قيمة h صغيرة بمقارنتها بالعدد 1 عندما تكون درجة الحموضة أقل من 10%، لذلك وفي هذه الحالة يمكن إهمالها وتصبح العلاقة (20) وفق الشكل التالي:

$$Ch^2 = \frac{K_e}{K_b}$$

ومنه:

$$h = \sqrt{\frac{K_e}{C \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad (21)$$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن حساب $[H_3O^+]$ ومنها pH لمثل هذه المحاليل.

من العلاقة (19) ومن ملاحظة تساوي تراكيز كل من شوارد H_3O^+ وجزيئات NH_3 نكتب:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{[NH_4^+]} \quad (22)$$

ولما كانت درجة حلمهة الملح منخفضة ($h < 10\%$)، وهذا يمكننا من اعتبار تركيز شوارد الملح غير المنتشر $[NH_4^+]$ تساوي إلى تركيز الملح الكلي ومنه:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e}{K_b} \cdot C$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e}{K_b} \cdot C} = \sqrt{K_h \cdot C} \quad (23)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين والضرب بالإشارة (-)، ثم التعويض عن $-\log = p$ نجد:

$$pH = \frac{1}{2} pK_e - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C$$

وترتب بشكل أفضل وفق العلاقة التالية:

$$pH = 7 - \left(\frac{pK_b + \log C}{2} \right) \quad (24)$$

وهذا يدل قطعاً على أن الوسط حمضي كما ورد عند تفسير معادلات الحلمهة وذلك لأن قيمة pH أصغر من 7.

ولكن عندما نعتبر درجة الحلمهة كبيرة، فلا يمكن إهمال h في مقام العلاقة:

$$\frac{C h^2}{1 - h} = \frac{K_e}{K_b}$$

وهذه المعادلة هي معادلة من المرتبة الثانية بحلها نحصل على قيمة h الموجبة:

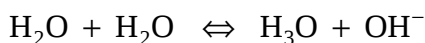
$$h = -\frac{K_e}{2CK_b} + \sqrt{\left(\frac{K_e}{2CK_b} \right)^2 + \frac{K_e}{CK_b}}$$

وبما أن درجة الحموضة كبيرة فهذا يعني أن $[NH_4^+]$ تساوي إلى تركيز الملح الكلي. بأخذ ذلك بعين الاعتبار، والتعويض في العلاقة (22)، حل المعادلة الناتجة نحصل على:

$$pH = -\log hC$$

ج- حمضية ملح لحمض ضعيف أحادي الوظيفة وأساس ضعيف أحادي الوظيفة:

مثال على هذه الأملاح هو خلات الأمونيوم، يعين pH المحلول الناتج بالمدى النسبي لتفاعلي الحمضية الذين تقوم بهما الشاردين المكونتين للملح، فعند حل خلات الأمونيوم في الماء مثلاً نجد في المحلول التفاعلات العكوسة التالية:



إن العلاقة (15) تعبر عن توازن التفاعل الأول:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b} = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

بينما تعطي العلاقة (3) عبارة توازن التفاعل الثاني:

$$K_h = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

وتكون عبارة توازن التفاعل الثالث من الشكل:

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

يتعلق مقدار أو مدى حمضية هذا النوع من الملح بالقوة النسبية للحمض والأساس، أي بقوة الشاردين NH_4^+ و CH_3COO^- ، وهذه تتعلق بدورها بإزالة شاردي H_3O^+ و OH^- اللتين تؤلفان الجداء الشاردي للماء، ونحصل على

العلاقة التي تعين مقدار الحموضة بتقسيم الجداء الشاردي للماء على المعادلتين اللتين تعطيان K_h للشاردتين المكونتين للملح:

$$\frac{K_e}{\frac{K_e}{K_b} \times \frac{K_e}{K_a}} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{\frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}}$$

وتصبح هذه العلاقة بعد الاختصار والقلب على الشكل التالي:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b \cdot K_a} = \frac{[NH_3][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]} \quad (25)$$

بالتعويض عن قيم التراكيز في العلاقة السابقة نجد:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b \cdot K_a} = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h) \times C(1-h)}$$

ومنه:

$$K_h = \frac{K_e}{K_b \cdot K_a} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للأطراف الثلاثة:

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}} = \sqrt{K_h}$$

ومنه:

$$h = \frac{\sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}}}{1 + \sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}}} = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} \quad (26)$$

أما إذا كانت $h \approx 1$ ، فإن قيمة h في المقام من العلاقة ما قبل السابقة يمكن، إهمالها وبذلك تصبح قيمة h تساوي إلى:

$$h = \sqrt{K_h} \quad (27)$$

من العلاقة (25) يدل K_h على ثابت حلمهة الملح المدروس، فإن فرضنا أن لثابتي التشرّد K_b K_a قيمتين متماثلتين تقريبا، وإذا كان الملح المعتبر كامل التشرّد، لأمكن كتابة ما يلي آخذين غرامية بعين الاعتبار أن C تمثل تركيز الملح مقدرا بالجزء غرامي في اللتر.

$$[NH_4] = [CH_3COO^-] = C \quad , \quad [NH_3] = [CH_3COOH]$$

وباستعمال هذه النتائج تصبح العلاقة (25) على الشكل:

$$\frac{K_e}{K_b \cdot K_a} = \frac{[CH_3COOH]^2}{C^2} \quad (28)$$

$$[CH_3COOH] = C \cdot \sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}} \quad (29)$$

ولحساب تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول، يمكن أن نكتب بالاستناد إلى عبارة ثابت التوازن لحمض الخل ما يلي:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_a} \quad (30)$$

وبتعويض قيمة $[CH_3COOH]$ من العلاقة (30) في العلاقة (29) نحصل على:

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_a} = C \sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}} \quad (31)$$

ولما كان $[CH_3COOH] = C$ نحصل أخيرا على:

$$\frac{[H_3O^+] \cdot C}{K_a} = C \sqrt{\frac{K_e}{K_b \cdot K_a}} \quad (32)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_a}{K_b}} = K_a \sqrt{K_h} \quad (33)$$

تتفرد العلاقة (33) بالنسبة لغيرها بصفة عدم وجود عامل التركيز فيها، يدل ذلك بالطبع على أن pH المحلول الذي يحتوي على ملح من هذا النوع مستقل عن تركيز هذا الملح.

وبأخذ لوغاريتم الطرفين والضرب بالإشارة (-) في العلاقة السابقة نجد:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_e + \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pK}_b$$
$$\text{pH} = 7 + \left(\frac{\text{pK}_a - \text{pK}_b}{2} \right) \quad (34)$$

تمارين وأجوبة

الفصل الثالث

1.III -

- 1 - احسب انحلالية المركبات التالية في الماء بالمول/اللتر:
- أ - AgI ← جداء الانحلال $K_{s(\text{AgI})} = 8,3 \cdot 10^{-17}$
- ب - $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ← جداء الانحلال $K_{s(\text{Pb}(\text{IO}_3)_2)} = 9,8 \cdot 10^{-24}$
- ج - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ← جداء الانحلال $K_{s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 1 \cdot 10^{-26}$
- 2 - احسب انحلالية كل من المواد التالية في الماء بالمول/اللتر وبالجرام/لتر:
- أ - CaCO_3 ← جداء الانحلال $K_{s(\text{CaCO}_3)} = 7,8 \cdot 10^{-2}$
- ب - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ← جداء الانحلال $K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = 1,1 \cdot 10^{-36}$
- ج - Ag_2CrO_4 ← جداء الانحلال $K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = 10^{-12}$

-2.III

- 1 - يحتوي حجم قدره 200 سم³ من محلول مشبع بكلور الرصاص PbCl_2 على غرام واحد من هذا الملح. والمطلوب:
- أ - احسب جداء انحلال الملح المذكور.
- ب - ما هو تركيز شوارد Pb^{2+} و Cl^- في هذا المحلول؟
- ج - كيف يمكن الكشف على شوارد Pb^{2+} في التحليل النوعي؟
2. أ - احسب جداء الانحلال لكلور الفضة AgCl لمحلول مشبع في الدرجة 25°م، إذا علمت أن اللتر من هذا المحلول يحتوي على $10 \cdot 1,86 \cdot 10^{-3}$ غرام من الملح.
- ب - احسب جداء الانحلال لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 لمحلول مشبع في الدرجة 25°م، إذا علمت أن اللتر من هذا المحلول يحتوي على $10 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ غرام من الملح.

-3.III

1 - يمزج حجمان متساويان من محلولي CaCl_2 و Na_2SO_4 تركيز كل منهما 0.02 نظامي. والمطلوب هل يتكون راسب من CaSO_4 أم لا؟

$$K_{s(\text{CaSO}_4)} = 6,1 \cdot 10^{-5}$$

2 - أضيف 200 سم³ من HCl تركيزه 0.1 نظامي إلى 300 سم³ من محلول $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه 0.05 مول/لتر، إذا علمت إن جداء انحلال PbCl_2 يساوي 10^{-5} . بين بالحساب هل يتشكل راسب أم لا، علما بأن الحمض والملح كاملي التفكك.

-4.III

1 - إذا علمت أنه في درجة معينة من الحرارة، وجد أن جداء انحلال AgCl يساوي 10^{-10} . احسب انحلاله في الماء المقطر، وانحلاله في محلول لحمض كلور الماء تركيزه 2 نظامي، ثم أحسب بالغرامات كمية كلور الفضة في 300 سم³ من محلول مائي مشبع له، علما بأن الوزن الجزيئي لهذا الملح 143 غرام/مول.

2 - كم مرة نقل انحلالية أكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 في محلول من أكسالات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ تركيزه الجزيئي الحجمي 0.1 مول/لتر عن انحلاليته في الماء؟ اعتبر تفكك أكسالات الأمونيوم كاملاً $K_s = 2 \cdot 10^{-9}$.

-5.III

1 - لدينا محلول مائي لنترات الفضة تركيزه $3 \cdot 10^{-5}$ مول/لتر، أخذ من هذا المحلول 100 سم³ وأضيف إليه 50 سم³ من HCl تركيزه 0.3 نظامي. بين بالحساب هل يتشكل راسب، وفي حالة تشكل هذا الراسب أحسب كمية الفضة الباقية بعد حدوث الترسيب.

2 - تقدر انحلالية هيدروكسيد الأمونيوم بـ 3,43 غرام/لتر. والمطلوب:

أ - حساب جداء الانحلال Al(OH)_3 .

ب - حساب pH المحلول المشبع بـ Al(OH)_3 .

ج - نقوم بترسيب Al(OH)_3 بالصودا، محلول من كلور الأمونيوم 10^{-3} مول/لتر. ما هي قيمة الـ pH عند بداية ترسيب Al(OH)_3 .

6.III - نريد دراسة ترسيب شوارد الفضة والرصاص على الترتيب انطلاقاً

من محلول مائي يحتويهما بتركيز 10^{-1} مول/لتر، نقوم بالترسيب بإضافة حمض كلور الماء 10^{-2} مول/لتر. والمطلوب:

1 - احسب حجم HCl اللازم إضافته لبدء ترسيب AgCl إذا كان لدينا 100 مل من المحلول.

2 - احسب حجم HCl اللازم إضافته لبدء ترسيب PbCl_2 .

3 - احسب تركيز Ag^+ في المحلول عند بداية ترسيب PbCl_2 .

$$K_{\text{S}}(\text{AgCl}) = 10 \cdot 10^{-10} ; K_{\text{S}}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-7}$$

-7.III

1 - احسب انحلالية CaC_2O_4 :

أ - في الماء النقي.

ب - في محلول 0,1 مول/لتر من $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

ج - في محلول 0,1 مول/لتر من $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

2 - إذا علمت أن انحلالية CaSO_4 تساوي 2 غرام/لتر، وإذا مزجنا حجمًا من

محلول مشبع من CaSO_4 مع حجم مماثل من محلول $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ يحتوي على

0,024 غرام/لتر. والمطلوب حساب تركيز كل من Ca^{2+} و $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ في المحلول،

موضحًا هل يتكون راسب أم لا؟ $K_{\text{S}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$

8.III- ثابتا جداء الانحلال للمركبين $\text{Hf}(\text{OH})_4$ و $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ يساويان على التوالي: $10^{-4} \cdot 4 \cdot 26$ و $10^{-1} \cdot 1 \cdot 21$ وعند إضافة محلولاً من NaOH إلى محلول تركيزه 0,1 مول/لتر من Hf^{4+} و UO_2^{2+} . والمطلوب:

- 1 - ما هو المركب الذي يترسب في البداية؟
- 2 - ما هو تركيز OH^- الذي بواسطته ينخفض تركيز الأيونات المترسبة إلى $10^{-1} \cdot 0 \cdot 6$ أيون.غرام/لتر.
- 3 - هل يمكن فصل الأيونين عند مراقبة تركيز OH^- ؟ ثم عيّن مجال تركيز OH^- في حالة إمكانية الفصل.

9.III- لدينا محلول مائي لكlor الماغنزيوم MgCl_2 تركيزه $10^{-5} \cdot 5 \cdot 4$ مول/لتر، نضيف 0,1 مول/لتر من NH_4OH . والمطلوب:

- 1 - هل يتشكل راسب من $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ؟
- 2 - إن حدث هذا الترسيب، فما هو تركيز أيونات OH^- بعد الترسيب؟
- 3 - ما هي الكمية بالغرام/لتر من الملح المنحل؟ ماذا تلاحظ إذا قارنا هذه القيمة مع انحلالية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ في الماء؟
- 4 - ما وزن الراسب الذي نحصل عليه إذا أخذنا 100 مل من المحلول؟

$$K_{\text{S}(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = 5,5 \cdot 10^{-12} ; K_{\text{b}(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

-10.III

- 1 - يقدّر جداء انحلال كلور الفضة AgCl بـ $10^{-1} \cdot 1 \cdot 6$ عند 18°C . والمطلوب:
 - أ - احسب بالغرام/لتر انحلالية كلور الفضة عند هذه الدرجة.
 - ب - احسب انحلالية PbI_2 في نفس الدرجة، علماً بأن جداء انحلاليته $10^{-9} \cdot 9$.

- 2 - عند 18°C نمزج 1 لتر من محلول مشبع بكلور الفضة مع 1 لتر من محلول مائي لكلور الصوديوم تركيزه 10^{-2} مول/لتر. ما هي كتلة كلور الفضة المتبقية في المحلول؟

-11.III

- 1 - في 250 مل من محلول $PbCl_2$ المشبع توجد $10^{-4} \cdot 3$ مول من أيونات الرصاص Pb^{2+} . ماذا يساوي تركيز أيونات الكلور Cl^- في هذا المحلول؟ وكذلك جداء انحلال الملح $PbCl_2$ ؟
- 2 - ماذا يساوي تركيز كل أيون في محلول Ag_2CO_3 المشبع، إذا كان جداء انحلال هذا الملح يساوي $10^{-12} \cdot 6,15$.

3 - في 10 لتر من محلول $Mg_3(PO_4)_2$ المشبع توجد كتلة ذائبة من الملح مقدارها 3 غرام. احسب انحلالية هذا الملح وأوجد تركيز كل أيون في هذا المحلول.

-12.III

- 1 - عند الدرجة $25^\circ C$ جداء انحلال $Pb_3(PO_4)_2$ تساوي $10^{-32} \cdot 1,5$. والمطلوب حساب انحلالية هذا الملح بالغرام في اللتر، وكذلك التركيز المولاري لكل أيون في المحلول المشبع عند نفس درجة الحرارة.
- 2 - جداء انحلال كبريتات الرصاص $PbSO_4$ تساوي $10^{-8} \cdot 2,2$. والمطلوب: ماذا يساوي تركيز كل من Pb^{2+} و SO_4^{2-} في محلول كبريتات الرصاص المشبع، وكذلك انحلالية هذا الملح معبر عنها بالمول في اللتر وبالغرام في اللتر.

-13.III

- 1 - إذا أذبنا 0,35 غرام من برومات الفضة $AgBrO_3$ في 200 مل من الماء.
- 2 - إذا أذبنا $10^{-3} \cdot 8,78$ غرام من بيرفوسفات الباريوم $Ba_2 P_2 O_7$ في 100 مل من الماء.
- 3 - إذا أذبنا $10^{-3} \cdot 5,30$ غرام من سيلينات الزنك $ZnSeO_4$ في 200 مل من الماء.

-14.III

1 - في أي محلول من المحلولين المشبعين لـ ZnS و CdS يكون تركيز أيون الكبريت (S^{2-}) أكبر وبكم مرة؟

$$K_{s(\text{CdS})} = 1,6 \cdot 10^{-28} \quad ; \quad K_{s(\text{ZnS})} = 1,6 \cdot 10^{-24}$$

2 - هل يتشكل راسب من AgCl عند مزج 100 مل من محلول NaCl ذو التركيز 0,5 مول/لتر مع 50 مل من محلول AgNO_3 ذو التركيز 0,1 مول/لتر؟ $K_{s(\text{AgCl})} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

3 - هل يتشكل راسب من كلور الرصاص PbCl_2 عندما يضاف إلى محلول من نترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ذو التركيز النظامي 0,1 حجم مماثل من محلول NaCl ذو التركيز النظامي 0,4؟ $K_{s(\text{PbCl}_2)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

-15.III - لدراسة بعض الهيدروكسيدات، نذيب 0,4 غرام من هيدروكسيد

الصوديوم في 100 سم³ من الماء النقي. والمطلوب:

- 1 - أعط عدد مولات (NaOH) المذابة في لتر واحد من المحلول.
- 2 - نأخذ 100 سم³ من محلول (NaOH) تركيزه 0,1 مول/لتر، ثم نضيف إليه 50 سم³ من محلول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه 0,1 مول/لتر.
- أ - اكتب معادلة التفاعل الحاصل.
- ب - هل نحصل على راسب أم لا؟ علّل ذلك.
- 3 - إذا حصلنا على راسب من هيدروكسيد الزنك، كم تكون انحلاليته (S) في الماء النقي.

4 - لغرض تشكل الأيون المعقد $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، نضيف زيادة من محلول النشادر إلى 1 لتر من المحلول السابق.

والمطلوب:

- أ - اكتب معادلة التفاعل الخاص بتشكيل هذا المعقد.
- ب - اوجد عبارة الانحلالية الجديدة (S') بدلالة K_d ، K_s ، $[\text{NH}_3]$.
- ج - كم تكون الانحلالية الجديدة (S') إذا كان تركيز النشادر 1 مول/ل.

16.III - الكمية القصوى المذابة لكلور الفضة (AgCl) في 1 لتر من محلول

تساوي 1,86 ملغ. والمطلوب:

- 1 - احسب الانحلالية (S_1) بالمول/لتر لكلور الفضة.
- 2 - استنتج جداء الانحلال (K_s) لهذا الملح.
- 3 - في محلول مشبع من كلور الفضة نضيف غاز النشادر فتتكون شوارد معقدة حسب التوازن التالي:



- أ - اكتب معادلة مصونية المادة لشاردة Ag^+ في هذا المحلول.
- ب - إذا أهملنا تركيز شوارد Ag^+ الحرة داخل المحلول، اكتب الانحلالية الجديدة (S_2) لـ AgCl بدلالة K_s ، K_d والتركيز.
- ج - إذا اعتبرنا أن $\frac{S_2}{C}$ مستقل عن التركيز C، استنتج قيمة (n) ثم اكتب التفاعل السابق بعد تعويض n بقيمتها.

د - احسب قيمة ثابت التفكك (K_d) للمعقد إذا اعتبرنا $\frac{S_2}{C} = 0,053$.

المعطيات:

$$Ag = 108 \text{ gr} ; Cl = 35,5 \text{ gr}$$

17.III -

- 1 - احسب الانحلالية (S) للملح HgS بالمول/لتر وبالغرام/لتر في الماء النقي، علماً بأن جداء الانحلال لهذا الملح يساوي 10^{-53} .
- 2 - اوجد عبارة الانحلالية (S') للملح HgS في محلول منظم ذو $pH = 2$.
- 3 - اوجد عبارة الانحلالية (S'') للملح HgS في محلول من حمض ثيوسيانيد الماء ($H - SCN$) ذو التركيز المولي (1 مول/لتر)، مع العلم أنه يتشكل معقد حسب التفاعل التالي:



و ثابت التفكك (K_d) لهذا المعقد يساوي 10^{-22} .

4 - استنتج كيفية تأثير الـ pH على انحلالية الملح HgS.

5 - أعط البيانات التالية عن المعقد $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$:

أ - دليل التساند.

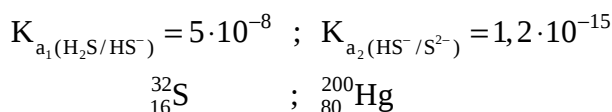
ب - رقم أكسدة الذرة المركزية.

ج - اسم المعقد.

د - نوع التهجين للمعقد.

هـ - الشكل الهندسي للمعقد.

المعطيات:



-18.III

1 - احسب انحلالية كربونات الفضة Ag_2CO_3 بالمول/لتر وبالغرام/لتر في الماء النقي، علماً بأن جداء انحلال هذا الملح يساوي $10^{-6,2}$.

2 - نمزج 100 مل من محلول كربونات الصوديوم 0,1 مول/لتر مع 200 مل من محلول نترات الفضة AgNO_3 0,05 مول/لتر. بيّن بالحساب هل يتشكل راسب من كربونات الفضة أم لا؟

3 - نضيف لمحلول مشبع بكربونات الفضة محلول كربونات الصوديوم تركيزه $10^{-2,5}$ مول/لتر. والمطلوب:

أ - في أي اتجاه ينزاح توازن انحلال كربونات الفضة.

ب - احسب الانحلالية الجديدة (S') لكربونات الفضة.

4 - نضيف لمحلول مشبع بكربونات الفضة حمض حتى $\text{pH} = 3$. والمطلوب:

أ - استخرج عبارة الانحلالية بدلالة K_a ، K_s و $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

ب - احسب الانحلالية الجديدة (S'') لكربونات الفضة.

-19.III

1 - احسب انحلالية كل من AgCl و PbCl_2 في الماء الصافي.

2 - احسب انحلالية $PbCl_2$ في محلول من نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0,1 مول/لتر.

3 - نضيف 0,1 مول من KI إلى لتر واحد من الماء يحتوي على كمية زائدة من $PbCl_2$. والمطلوب:

أ - اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث.

ب - احسب قيمة ثابت التوازن، ثم وضع اتجاه التوازن.

ج - استنتج تركيز شوارد Cl^- في المحلول.

4 - نشبع الماء الصافي بخلات الفضة CH_3COOAg . والمطلوب:

أ - أعط علاقة انحلالية خلات الفضة بدلالة: K_s ، K_a ، وتركيز شوارد الهيدروجين.

ب - احسب هذه الانحلالية عند $(pH = 10)$.

5 - نريد حل 0,1 مول من (CH_3COOAg) حلاً كلياً في 1 لتر من الماء مع إضافة (KCN) . والمطلوب حساب كتلة KCN اللازمة.

6 - نضيف شوارد اليوديد إلى محلول يحتوي على الشاردين Ag^+ و Pb^{2+} بتركيز 0,1 مول/لتر لكل منهما. والمطلوب: بين إمكانية فصل هاتين الشاردين كيمياً بالترسيب.

المعطيات:

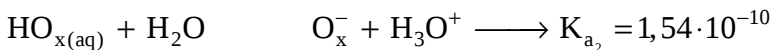
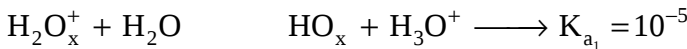
$$K_{s(AgI)} = 10^{-16} ; K_{s(AgCl)} = 1,8 \cdot 10^{-10} ; K_{s(PbI_2)} = 9 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{s(PbCl_2)} = 1,7 \cdot 10^{-5} ; K_{s(CH_3COOAg)} = 2 \cdot 10^{-3}$$

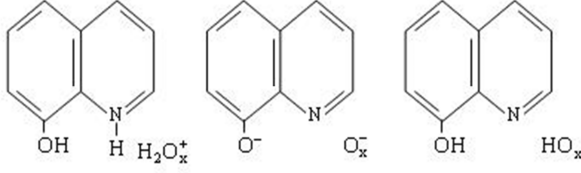
$$K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5} ; K_{d[Ag(CN)_2]^-} = 10^{-21}$$

20.III - دراسة الخواص الحمضية - الأساسية وانحلالية الأكسين.

تشارك الأكسين (التي يرمز لها بـ HO_x) في التوازنين التاليين:



حيث:



تعتبر الحالة المعتدلة XO_x قليلة الانحلال حيث انحلاليتها ($S=10^{-3}$ mole/l) I - عيّن عبارة الانحلالية الظاهرية (S) للأكسين بدلالة تركيز شوارد (H_3O^+). (يقصد بالانحلالية الظاهرية عدد مولات الأكسين الكلية المنحلة في أشكالها الثلاثة: $O_x^-, HO_x, H_2O_x^+$).

II - تحت الرج نضيف 10^{-4} مول/ل من الأكسين إلى 1 لتر من الماء.

1 - احسب pH المحلول الناتج.

2 - نضيف 10^{-4} مول من الصودا إلى المحلول الناتج:

أ - ما هو التفاعل الذي يحدث؟

ب - هل التفاعل الحاصل هو تفاعل كمي أم لا؟

ج - احسب pH المحلول الناتج بعد إضافة الصودا.

3 - نضيف إلى المحلول المعروف في (II) 10^{-4} مول من HCl.

أ - اكتب معادلة التفاعل بين الأكسين و HCl. هل هو تفاعل تام؟ ولماذا؟

ب - احسب pH هذا المحلول.

4 - نعاير المحلول المعروف في (3) بإضافة كميات متتالية من الصودا. عيّن قيم

الـ pH عند النقاط التالية:

حيث x هو النسبة بين عدد مولات الصودا المضافة وعدد مولات الأكسين

الابتدائي.

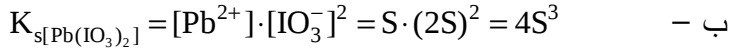
الأجوبة

-1.III

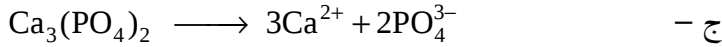


$$K_{s(\text{AgI})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,11 \cdot 10^{-9} \text{ mole/l}$$

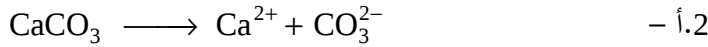


$$S = \sqrt[3]{\frac{9,8 \cdot 10^{-24}}{4}} = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ mole/l}$$



$$K_{s[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{1 \cdot 10^{-26}}{108}} = 2,47 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$



$$K_{s(\text{CaCO}_3)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-2}} = 0,295 \text{ mole/l}$$

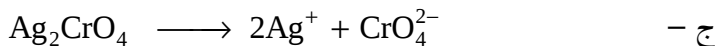
$$S \cdot M = 0,295 \text{ mole/l} \cdot 100 \text{ gr/mole} = 29,5 \text{ gr/l}$$



$$K_{s[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = S \cdot (3S)^3 = 27 S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{27}} = 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ mole/l}$$

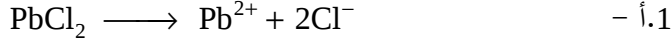
$$S \cdot M = 4,49 \cdot 10^{-10} \cdot 107 = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ gr/l}$$



$$K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^3 = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} =$$

2.III - يتفكك كلور الرصاص وفق التفاعل التالي:



$$K_{s(\text{PbCl}_2)} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \frac{1}{278 \cdot 0,2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$K_s = 4S^3 = 4(1,8 \cdot 10^{-2})^3 = 1,8 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = S = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ ion} \cdot \text{gr/l} \quad - \text{ب}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2S = 2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ ion} \cdot \text{gr/l}$$

ج - باستعمال محلول يحتوي على (Cl^-) مثل HCl يمكن ترسيب Pb^{2+} على

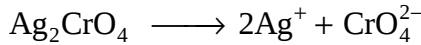
شكل راسب أبيض من PbCl_2 .

$$K_{s(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 \quad - \text{أ.2} \quad \text{لدينا:}$$

$$S = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{143 \cdot 1} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$K_s = S^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,68 \cdot 10^{-10}$$

ب - تتفكك كرومات الفضة وفق التفاعل التالي:



$$K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = \frac{2,2 \cdot 10^{-2}}{332 \cdot 1} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = 4S^3 = 4(6,6 \cdot 10^{-5})^3 = 2,91 \cdot 10^{-13}$$

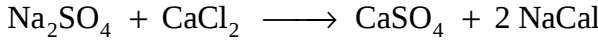
-3.III

1 - في البداية نحسب الجداء الشاردي للأيونين Ca^{2+} و SO_4^{2-} ونقارنه مع جداء انحلال كبريتات الكالسيوم.

من معطيات التمرين نستنتج أن التركيز الجزيئي الحجمي الأصلي لكل من $CaCl_2$ و Na_2SO_4 هو 0.01 مول/لتر.

عند مزج المحلولين الأصليين يزداد الحجم الكلي للمحلول بمقدار مرتين، ويتشكل راسب من $CaSO_4$.

التفاعل الحاصل في المحلول هو:



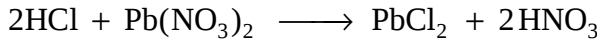
$$K_s(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3}) \cdot (5 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5} < K_s(CaSO_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$$

لا يتشكل راسب من $CaSO_4$.

2 - نعين أولاً تركيز شوارد الكلور وشوارد الرصاص في المزيج، ومن ثم نعين الجداء الشاردي للملح $PbCl_2$ ونقارنه مع جداء انحلاله:



$$[Pb^{2+}] = \frac{0,05 \cdot 300}{500} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = \frac{0,1 \cdot 200}{500} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

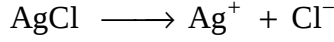
$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 3 \cdot 10^{-2} \cdot (4 \cdot 10^{-2})^2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-5} > K_s(PbCl_2) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

إذن يتشكل راسب من $PbCl_2$.

-4.III

1 - في الماء المقطر: ينحل كلور الفضة وفق التفاعل التالي:



$$K_{s(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{S_p} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole/l}$$

في محلول HCl:

$$[\text{Ag}^+] = S \quad ; \quad [\text{Cl}^-] = (S' + 2)$$

$$K_{s(\text{AgCl})} = S'(S' + 2) = 10^{-10}$$

من هذه المعادلة نجد قيمة S' ، لبسط الحساب وباعتبار أن انحلال كلور الفضة ضعيفا، لذا يمكن إهمال قيمة S'^2 أمام القيمة 2 ومنه:

$$K_s = 2S' = 10^{-10}$$

$$S' = \frac{10^{-10}}{2} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mole/l}$$

لدينا:

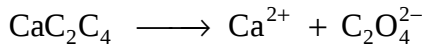
$$\frac{S}{S'} = \frac{10^{-5}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^5$$

لذا تكون نسبة انحلال ملح كلور الفضة في حمض كلور الماء (2N) أقل من انحلاله في الماء النقي $10 \cdot 2^5$ مرة.

أما كمية AgCl في 300 سم³ من محلول مائي مشبع فهي:

$$10^{-5} \cdot 300 \cdot 10^{-3} \cdot 143 = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ gr}$$

2 - لدينا المركب CaC_2O_4 يتفكك كتالي:



- انحلال CaC_2O_4 في الماء المقطر :

$$K_{s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

- انحلال CaC_2O_4 في محلول من $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$

$$K_{s(\text{CaSO}_4)} = S'(S' + 0,1) = S'^2 + 0,1S$$

بإهمال القيمة S' أمام القيمة 0,1 يصبح:

$$S' = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mole/l}$$

ولدينا:

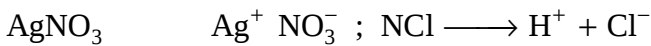
$$\frac{S}{S'} = \frac{4,47 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-8}} = 2235$$

ينتج من ذلك أن انحلالية CaC_2O_4 قد انخفضت في وجود أوكسالات الأمونيوم بالمقدار بـ 2235 مرة.

$$2235 = \frac{5-10 \cdot 4,47}{8-10 \cdot 2} = \frac{S}{S'}$$

-5.III

1 - لدينا خليط يتكون من المحلولين التاليين:



$$[\text{Ag}^+] = \frac{100 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{150} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l} ; [\text{Cl}^-] = \frac{0,3 \cdot 50}{150} = 0,1 \text{ mole/l}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} 2 \cdot 10^{-6} > K_{s(\text{AgCl})} = 10^{-10}$$

∴ يتشكل راسب من الملح AgCl .

أما كمية الفضة المتبقية بعد حدوث الترسيب هي:

$$10^{-1} - 10^{-10} = 10^{-9} \text{ امول/لتر من شوارد الفضة.}$$

ولما كان حجم المحلول هو 150 سم³، فإن كمية الفضة الباقية:

$$10^{-9} \cdot 150 = \frac{10^{-9} \cdot 150}{1000} \text{ شاردة غرامية}$$

$$10^{-9} \cdot 1,62 = 108 \cdot 10^{-9} \text{ غرام}$$

يتفكك هيدروكسيد الألمونيوم وفق التفاعل التالي:



$$K_{s[\text{Al(OH)}_3]} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = S(3S)^3 = 27S^4$$

ونحسب انحلالية الهيدروكسيد الألمونيوم كالتالي:

$$S = \frac{3,43}{78} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\therefore K_{s[\text{Al(OH)}_3]} = 27S^4 = 27(4,4 \cdot 10^{-2})^4 = 10^{-4}$$

2 - لحساب pH المحلول عند نقطة التشبع:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-2}}} = 0,132 \text{ mole/l}$$

$$\therefore \text{pOH} = 0,88 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 0,88 = 13,12$$

$$K_{s[\text{Al(OH)}_3]} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 10^{-4} ; [\text{Al}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M} \quad 3$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-4}}{10^{-3}}} = 0,465 \text{ mole/l}$$

$$\therefore \text{pOH} = 0,33 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 0,33 = 13,67$$

-6.III

1 - حساب حجم HCl اللازم إضافته لبدء ترسيب AgCl:



$$K_{s(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_{s(\text{AgCl})}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 10^{-8} \text{ mole/l}$$

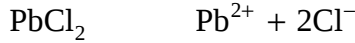
باستخدام العلاقة المشهورة:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$10^{-8} \cdot 100 = 10^{-2} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{100 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} = 10^{-4} \text{ ml}$$

2 - حساب حجم HCl اللازم إضافته لبدء ترسيب PbCl₂:

لدينا:



$$K_{s(\text{PbCl}_2)} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{s(\text{PbCl}_2)}}{[\text{Pb}^{2+}]}}$$

ولكن هنا لا نستطيع إهمال تغير الحجم نظرًا للحجم الكبير المضاف.

لذلك نفتش عن تركيز [Pb²⁺] بعد التمديد:

$$V_T = V_1 + \underset{\text{لترسيب كل AgCl}}{V_{(\text{HCl})}} + \underset{\text{لبدء ترسيب PbCl}_2}{V_{(\text{HCl})}}$$

ولنحسب إذن V_{HCl} لترسيب كل AgCl:

$$(C \cdot V)_{\text{Ag}^+} = (C \cdot V)_{\text{HCl}} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{HCl}}} = 10 \text{ ml}$$

∴ حجم HCl اللازم إضافته لبدء ترسيب PbCl₂ هو:

$$V_T = V_1 + V_{\text{HCl}} = 100 + 10 = 110 \text{ ml}$$

3 - تركيز Ag^+ في المحلول عند بداية ترسيب $PbCl_2$:

$$[Pb^{2+}]_+ = \frac{V_1 \cdot [Pb^{2+}]_1}{V_1 + V_{HCl}} = \frac{100 \cdot [Pb^{2+}]_1}{110 + V_{HCl}} = \frac{10^2 \cdot 10^{-2}}{110 \cdot V_{HCl}} = \frac{1}{110 \cdot V_{HCl}}$$

وبعد إهمال V_{HCl} أمام 110 مل نستطيع حساب $[Pb^{2+}]$:

$$[Pb^{2+}]_2 = \frac{1}{110 + \cancel{V_{HCl}}} \cong 9 \cdot 10^{-3}$$

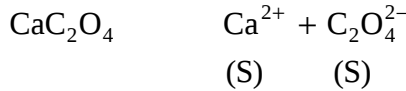
$$\therefore [Ag^+] = \text{---}$$

عند بداية ترسيب $PbCl_2$

إضافة HCl معناه إضافة Cl^- الذي يستهلك كل Ag^+ وقبل Pb^{2+} ، معنى ذلك أننا نحصل على آثار صغيرة من Ag^+ أي أنها استهلكت بكمية معتبرة.

-7.III

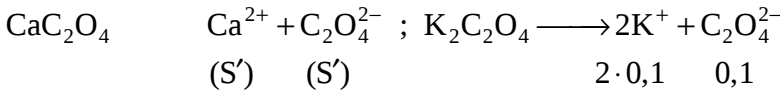
1.أ - في الماء :



$$K_{s(CaC_2O_4)} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-19}} =$$

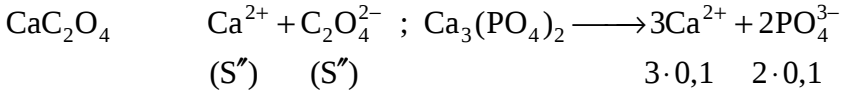
ب - في محلول 0,1 مول/لتر من $K_2C_2O_4$:



$$\therefore K_{s(CaC_2O_4)} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = S' \cdot (S' + 0,1) = S'^2 + 0,1S'$$

$$K_{s(CaC_2O_4)} = 0,1S' \quad \quad \quad S'^2 \text{ نهمل لغرها وبالتالي :}$$

ج - في محلول 0,1 مول/لتر من $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



$$K_{s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S'' \cdot (S'' + 0,3) = S''^2 + 0,3S''$$

تمثل S''^2 لغرها وبالتالي: $K_{s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 0,3S''$

$$\therefore S'' = \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{0,3} = 8,66 \cdot 10^{-9} \text{ mole/l}$$

2 - تركيز كل من Ca^{2+} و $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ في المزيج:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{2}{136} = 0,015 \text{ mole/l} ; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,024}{124} = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

ولما كان الحجمان متساويان يكون الجداء الشاردي:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,015}{2} \cdot \frac{1,93 \cdot 10^{-4}}{2} = 7 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7 \cdot 10^{-7} > K_{s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 2,6 \cdot 10^{-9}$$

ولما كان: $\therefore$ يتشكل راسب من الملح CaC_2O_4 .

-8.III

1 - لمعرفة المركب الذي يترسب في البداية، يجب معرفة انحلالية كل من

المركبين:



$$K_{s(\text{Hf}(\text{OH})_4)} = [\text{Hf}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 = S \cdot (4S)^4 = 256S^5$$

$$\therefore S = \sqrt[5]{\frac{4 \cdot 10^{-26}}{256}} = 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



$$K_{s(\text{UO}_2(\text{OH})_2)} = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\therefore S = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{4}} = 6,50 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\therefore S_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} < S_{\text{Hf}(\text{OH})_4}$$

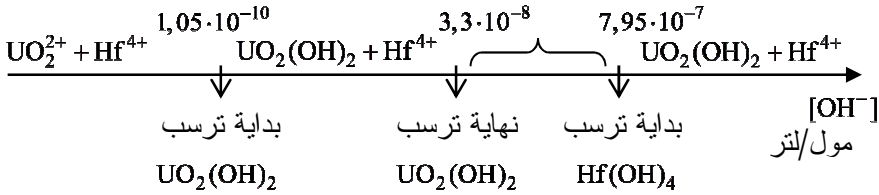
أي أن $\text{U}_2(\text{OH})_2$ هو الذي يترسب في البداية.

2 - لإيجاد تركيز (OH^-) عند انخفاض تركيز الأيونات المترسبة إلى 10^{-6} مول/لتر «نعتبر المركب ترسب كلياً».

$$K_{s(\text{UO}_2(\text{OH})_2)} = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mole/l}$$

3 - الفصل يمكننا بعد نهاية ترسب $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ وقبل بداية ترسب المركب $\text{Hf}(\text{OH})_4$:

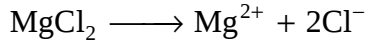


مجال تركيز OH^- في منطقة الفصل:

$$3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mole/l} \leq [\text{OH}^-] < 7,95 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$$

-9.III

1 - ينحل MgCl_2 كلياً في الماء وفق المعادلة:



$$C_1 = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad C_1 \quad 2C_1$$

أما القاعدة الضعيفة فتتحلل جزئياً عند إضافتها للمحلول:



$$C_2(1-\alpha) \quad C_2\alpha \quad C_2\alpha$$

$$K_{b(NH_4OH)} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

وبعد إضافة NH_4OH يتكون المركب $Mg(OH)_2$:



$$K_{s(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4S^3 = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

ولما كان الترسيب يتم عندما يكون الجداء الأيوني أكبر من جداء الانحلال، لذلك

نحسب الجداء الأيوني لـ $Mg(OH)_2$:

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = C_1 \cdot K_b C_2 = 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1$$

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 8,86 \cdot 10^{-10} > K_{s(Mg(OH)_2)} = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

∴ يتشكل راسب من $Mg(OH)_2$.

2- بعد ترسيب كمية من $Mg(OH)_2$ يحدث توازن بين الراسب والأيونات الباقية

في المحلول Mg^{2+} و OH^- .

ولدينا من المسألة:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (1)$$



$$[NH_4OH] = C_2 - [NH_4^+] \quad (3)$$

$$2[Mg^{2+}] + [NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (4)$$

من المعادلات الأربعة السابقة نستطيع أن نكون معادلة من الدرجة الثانية ذات

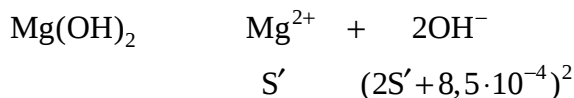
مجهول واحد:

$$[OH^-]^2 + (K_b + 2C_1) \cdot [OH^-] - (K_b C_2 - 2K_b C_1) = 0$$

$$\therefore [OH^-] = \frac{-C_1 + \sqrt{1,44 \cdot 10^{-3}}}{1} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

وهو تركيز أيونات $[OH^-]$ في المحلول بعد ترسيب $Mg(OH)_2$.

3 - لحساب كمية الملح $Mg(OH)_2$ المنحل في المحلول بالغرام/لتر.



$$K_{s(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = S'(2S' + 8,5 \cdot 10^{-4})^2$$

$$\therefore K_{s(Mg(OH)_2)} = 4S'^3 + 3,4 \cdot 10^{-3}S'^2 + 0,72 \cdot 10^{-10}S'$$

وبعد إهمال $(4S'^3)$ و $(2S'^3 \cdot 10 \cdot 3,4)$ لصغرهما نجد:

$$S' = \frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{0,72 \cdot 10^{-10}} \cong 7,63 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\therefore S' \cdot M = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 58 = 4,43 \text{ gr/l}$$

أما انحلالية $Mg(OH)_2$ في الماء المقطر هي (S):

$$S = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\therefore S \cdot M = 1,11 \cdot 10^{-4} \cdot 58 = 64,4 \cdot 10^{-4} \text{ gr/l}$$

وهكذا نلاحظ أن انحلالية $Mg(OH)_2$ تقل كثيراً بوجود $[OH^-]$ الزائد والآتية

من تفكك NH_4OH .

4 - وزن الراسب الذي نحصل عليه إذا أخذنا 100 مل من المحلول:

$$m_{(gr)} = (C_{Mg(OH)_2}) \cdot \frac{K_{s(Mg(OH)_2)}}{[OH^-]^2} \cdot M_{Mg(OH)_2} \cdot V$$

$$\therefore m_{(gr)} = \left(5,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{(8,5 \cdot 10^{-4})^2} \right) \cdot 58 \cdot 0,1 = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ gr}$$

$$\therefore m = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ gr}$$

-10.III

أ.1 - لحساب انحلالية كلور الفضة بالغرام/لتر عند 18°م.



$$K_{S(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{K_{S(\text{AgCl})}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$\therefore C = S \cdot M = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l} \cdot 143 \text{ gr/mole} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ gr/l}$$

ب - ولحساب انحلالية يوديد الرصاص بالغرام/لتر عند 18°م.



$$K_{S(\text{PbI}_2)} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\therefore S = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\therefore C = S \cdot M = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \cdot 461 \text{ gr/mole} = 0,6 \text{ gr/l}$$

2 - بعد المزج يكون تركيز الشاردين $[\text{Ag}^+]$ و $[\text{Cl}^-]$ كالتالي:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,26 \cdot 10^{-5}}{2} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

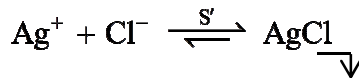
وبالتالي يكون الجداء الأيوني في المحلول الجديد:

$$P_i = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 6,3 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3,15 \cdot 10^{-8}$$

$$P_i = 3,15 \cdot 10^{-8} > K_{S(\text{AgCl})} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

∴ يتشكل راسب من AgCl.

حساب كتلة كلور الفضة المتشكلة:



يؤدي وجود $[Cl^-]$ بوفرة في المحلول إلى الانخفاض في انحلالية $AgCl$
($S' < S$)

نعلم أن عدد مولاد شوارد الكلور المتفاعلة عي:
 $10^{-5} \cdot 1,26$ مول، وبالتالي عدد مولات شوارد الكلور المتبقية في المحلول هي:

$$[Cl^-]_{\text{المتبقية}} = \frac{10^{-2} - 1,26 \cdot 10^{-5}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

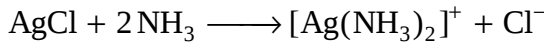
$$[Ag^+] = S' = \frac{K_{S(AgCl)}}{[Cl^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-8}$$

من الكمية المتشكلة من الراسب هناك كمية S' تتحلل، وبالتالي كتلة كلور الفضة المتبقية في المحلول:

$$m_{(AgCl)} = (1,26 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-8}) \cdot 143$$

$$m_{(AgCl)} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ gr}$$

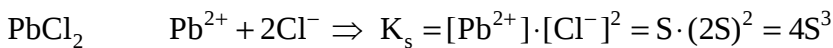
3 - .: التفاعل الذي يحدث هو:



وبتشكل المعقد يختفي الراسب $AgCl$ من المحلول.

-11.III

1 - لما كان ملح كلور الرصاص قليل الذوبان في الماء، نستطيع كتابة معادلة تفككه على الشكل التالي:



لما كان في 250 مل يوجد $10^{-4} \cdot 3$ من أيونات الرصاص، في 1 لتر يوجد:
 $10^{-4} \cdot 3 \cdot 4 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ مول/لتر. وبالتالي تراكيز أيونات الكلور في هذا المحلول:
 $10^{-2} \cdot 3,2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ مول/لتر.

أما جداء انحلال ملح PbCl_2 :

$$K_s = 4S^3 = 4(1,6 \cdot 10^{-2})^3 =$$

2 - ينحل هذا الملح Ag_2CO_3 في الماء كالتالي :



$$S = \sqrt[3]{\frac{6,15 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

وبالتالي تركيز كل من الأيونين $[\text{CO}_3^{2-}]$ و $[\text{Ag}^+]$ هي :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l} ; [\text{Ag}^+] = 2S = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

3 - حسب نص المسألة فإن انحلالية هذا الملح تساوي 3 غرام/10 لتر وهذا يساوي

0,3 غرام/لتر، ولدينا الكتلة المولية لهذا الملح تساوي 263 غرام/مول.

$$\text{وبالتالي انحلالية هذا الملح} = \frac{0,3}{263} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ مول/لتر.}$$

لحساب تركيز كل أيون في المحلول يجب أن نكتب معادلة تفكك الملح:

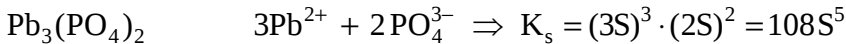


$$[\text{Mg}^{2+}] = 3S = 3 \cdot 1,15 \cdot 10^{-3} = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2S = 2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-3} = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

-12.III

1 - يتفكك الملح $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ في الماء كالتالي :



$$S = \sqrt[5]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{108}} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$$

والكتلة المولية لـ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ تساوي 811,55 غرام/مول، وبالتالي انحلالية

هذا الملح بالغرام في اللتر تساوي:

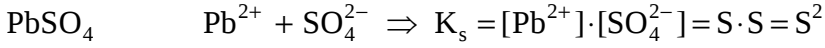
$$S = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l} \cdot 811,55 \text{ gr/mole} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ gr/l}$$

أما تركيز كل أيون في المحلول المشبع:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3S = 3 \cdot 1,69 \cdot 10^{-7} = 5,07 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2S = 2 \cdot 1,69 \cdot 10^{-7} = 3,38 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$$

2 - يتفكك الملح PbSO_4 في الماء كالتالي:



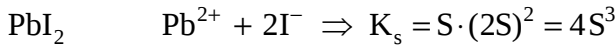
$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

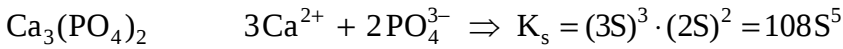
لكي نعبر عن الانحلالية بالغرام في اللتر يجب أن نضرب الانحلالية في الكتلة المولية للملح المذكور والقليل الذوبان في الماء كالتالي:

$$S = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l} \times 303 \text{ gr/mole} = 4,55 \cdot 10^{-2} \text{ gr/l}$$

3.أ - حساب جداء انحلال الملح PbI_2 :



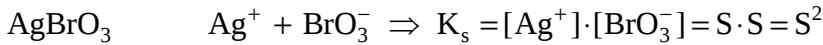
$$K_s = 4S^3 = 4(6,5 \cdot 10^{-4})^3 = 1,1 \cdot 10^{-9}$$



$$K_s = 108(1,7 \cdot 10^{-3})^5$$

-13.III

1 - لحساب انحلالية برومات الفضة AgBrO_3 بالمول/لتر:



أما كمية الملح الذائبة في 1000 مل تساوي:

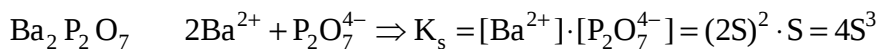
$$\frac{0,35 \cdot 1000}{200} = 1,75 \text{ gr/l}$$

ولدينا الكتلة المولية لـ $\text{AgBrO}_3 = 235,76$ غرام/مول

$$S = \frac{1,75}{235,76} = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$K_s = [Ag^+][BrO_3^-] = S^2 = (7,42 \cdot 10^{-3})^2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$$

2 - لحساب انحلالية بيروفسفات الباريوم $Ba_2 O_2 O_7$ بالمول/لتر:



أما كمية الملح الذائبة في 1000 مل تساوي:

$$\frac{8,78 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{100} = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ gr/l}$$

لحساب الانحلالية بالمول/لتر يجب معرفة الكتلة المولية لبيروفسفات الباريوم

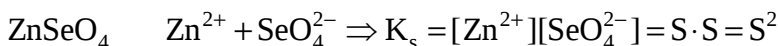
$Ba_2 P_2 O_7$ والتي تساوي 448,61 غرام/مول.

$$S = \frac{8,78 \cdot 10^{-2}}{448,61} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

وبالتالي نجد جداء انحلال الملح:

$$K_s = [Ba^{2+}]^2 \cdot [P_2O_7^{4-}] = 4S^3 = 4(1,95 \cdot 10^{-4})^3 = 2,96 \cdot 10^{-11}$$

3 - لحساب انحلالية سيلينات الزنك $ZnSeO_4$ بالمول/لتر:



أما كمية الملح الذائبة في 1000 مل هي:

$$\frac{5,30 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{200} = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ gr/l}$$

لحساب الانحلالية بالمول/لتر يجب معرفة الكتلة المولية لـ $ZnSeO_4$:

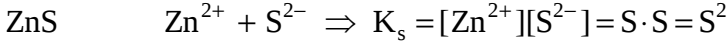
$$S = \frac{2,65 \cdot 10^{-2}}{208,35} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

وبالتالي جداء انحلال ملح $ZnSeO_4$ هو:

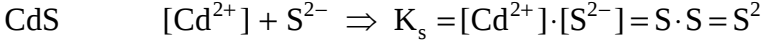
$$K_s = [Zn^{2+}][SeO_4^{2-}] = S^2 = (1,27 \cdot 10^{-4})^2 = 1,61 \cdot 10^{-8}$$

-14.III

1 - في المحاليل المشبعة يكون الجداء الأيوني مساويا إلى جداء الانحلال:



$$K_s = [\text{S}^{2-}]^2 \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-24}} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ mole/l}$$



$$K_s = [\text{S}^{2-}]^2 \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-28}} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ mole/l}$$

وبالتالي تركيز أيونات الكبريت الآتية من ZnS أكبر تركيز أيونات الكبريت الآتية

من CdS بـ 100 مرة:

$$\frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{ZnS}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{CdS}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-12}}{1,26 \cdot 10^{-14}} = 100 \text{ fois}$$

2 - يتفكك كلور الفضة كالتالي:

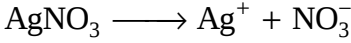


لكي يتم ترسيب الملح AgCl يجب أن يكون الجداء الشاردي أكبر من جداء

الانحلال أي:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{s\text{AgCl}}$$

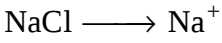
ولدينا نترات الفضة تتفكك كليا:



وبالتالي يكون لدينا:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ mole/l}$$

وكذلك لدينا كلور الصوديوم يتفكك كليا:



وبالتالي يكون لدينا:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mole/l}$$

ويصبح تركيز $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{Ag}^+]$ بعد المزج كالتالي:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1 \cdot 50}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

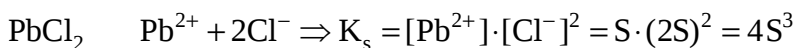
$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,5 \cdot 100}{150} = 3,33 \cdot 10^{-1} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 3,33 \cdot 10^{-2} \cdot 3,33 \cdot 10^{-1} = 11,09 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 11,09 \cdot 10^{-3} > K_{s(\text{AgCl})} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

وبالتالي يتكون لدينا راسب من AgCl.

3 - يتفكك كلور الرصاص وفق المعادلة التالية:



تركيز NaCl يساوي 0,4 نظامي = 04 مول/لتر.

بينما تركيز نترات الرصاص فيساوي إلى نصف نظاميته أي:

$$M = \frac{N}{n} = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ mole/l}$$

تركيز كل من أيونات الرصاص وأيونات الكلور قبل المزج:

$$[\text{Cl}^-] = 0,4 \text{ M} ; [\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$$

ولما كان الحجم النهائي تضاعف بمرتين، هذا يعني بأن تركيز كل أيون سيقول

بمرتين، ويصبح التركيز في المزيج كالتالي:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ M} ; [\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,05}{2} = 0,025 \text{ M}$$

لنقارن الجداء الأيوني للمحلول بجداء الانحلال:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0,025 \cdot (0,2)^2 = 10^{-3} > K_s(\text{PbCl}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$$

وبالتالي يتشكل لدينا راسب من PbCl_2 .

-15.III

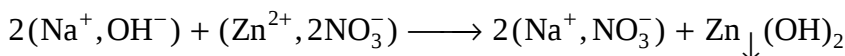
1 - عدد مولات NaOH المذابة في 1 لتر من المحلول:

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكتلة المولية}} = \frac{0,4}{40} = 0,01 \text{ مول}$$

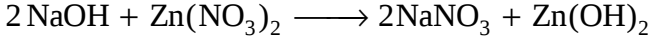
$$\therefore \text{عدد مولات NaOH في 1 لتر} = \frac{0,4}{0,1 \times 40} = 0,1 \text{ مول/لتر}$$

$$\text{أو: } \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ سم}^3 \leftarrow 0,01 \text{ مول} \\ 1000 \text{ سم}^3 \leftarrow \text{س} \end{array} \right\} \leftarrow \text{س} = \frac{0,01 \times 1000}{100} = 0,1 \text{ مول/ل}$$

- أ.2



وبالتالي معادلة التفاعل الحاصل هي:



ب - لحساب الجداء الشاردي ثم نقارنه بجداء انحلال $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 50}{150} = 0,033 \text{ mole/l} ; [\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 100}{150} = 0,066 \text{ mole/l}$$



$$P_i = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (0,033) \cdot (0,066)^2 = 1,43 \cdot 10^{-4}$$

نلاحظ أن:

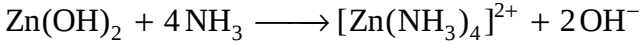
$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,43 \cdot 10^{-4} > K_{s(\text{Zn}(\text{OH})_2)} = 10^{-17}$$

وبالتالي يتشكل راسب من المركب $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

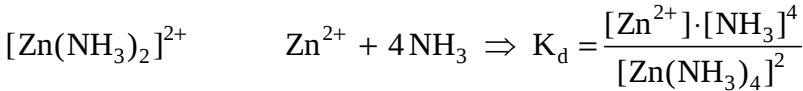
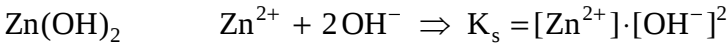
3 - تكون انحلالية $\text{Zn}(\text{OH})_2$ في الماء النقي كالتالي:

$$K_{s(\text{Zn}(\text{OH})_2)} = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-17}}{4}} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

أ.4 - معادلة التفاعل الخاص بتشكيل هذا المعقد هي:



ب - إيجاد الانحلالية الجديدة (S') بدلالة K_d ، K_s ، $[\text{NH}_3]$:



$$S = [Zn^{2+}] = \frac{1}{2}[OH^-] \quad \text{ولدينا:}$$

ومن ماصونية المادة:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}[OH^-] &= [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4] = [Zn^{2+}] + \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{K_d} \\ \therefore \frac{1}{2}[OH^-] &= [Zn^{2+}] \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right) = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right) \\ \Rightarrow [OH^-]^3 &= 2K_s \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right) \Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{2K_s \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right)} \\ S' &= \frac{1}{2} \sqrt[3]{2K_s \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right)} \end{aligned}$$

ج - تكون الذوبانية الجديدة S' إذا كان تركيز النشار 1 مول/لتر.

$$\begin{aligned} S' &= \frac{1}{2} \sqrt[3]{2K_s \left(1 + \frac{(NH_3)^4}{K_d} \right)} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-17} \left(1 + \frac{(1)^4}{10^{-10}} \right)} \\ \Rightarrow S' &= 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{aligned}$$

-16.III

1 - حساب الانحلالية (S_1) لكلور الفضة بالمول/لتر.

$$S_1 = 1,86 \text{ mg/l} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ gr/l}$$

$$S_1 = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{143,5} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

2 - حساب جداء الانحلال (K_s) لكلور الفضة:



$$K_{s(AgCl)} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = S^2$$

$$K_{s(AgCl)} = S^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

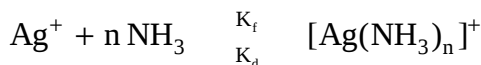
3 - في محلول مشبع من كلور الفضة وبعد إضافة غاز النشادر يتكون لدينا المعقد:
 $[Ag(NH_3)_n]^+$

أ - كتابة مصونية المادة للشاردة Ag^+ في محلول مشبع بـ $AgCl$:

$$S_2 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_n]^+ \quad (1)$$

مع العلم أن S_2 هي الانحلالية الجديدة بعد إضافة غاز النشادر.

ب - بتطبيق قانون فعل الكتلة على التوازن التالي:



حيث K_d ثابت التفكك للمعقد $[Ag(NH_3)_n]^+$.

$$K_d = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^n}{[Ag(NH_3)_n]^+}$$

بإهمال $[Ag^+]$ من العلاقة (1) نجد أن: $[Ag(NH_3)_n]^+ = S_2$.

ومن جهة ثانية نعلم أن:

$$K_s = S_2 \cdot [Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{S_2}$$

ثم نعوض في العلاقة K_d نجد:

$$K_d = \frac{K_s \cdot [NH_3]^n}{S_2^2}$$

وإذا وضعنا $[NH_3] = C$ نجد:

$$K_d = \frac{K_s \cdot C^n}{S_2^2} \Rightarrow S_2 = \sqrt{\frac{K_s}{K_d} \cdot C^n} \Rightarrow S_2 = \sqrt{\frac{K_s}{K_d}} \cdot C^{\frac{n}{2}}$$

ج - حساب القيمة (n):

$$\frac{S_2}{C} = \sqrt{\frac{K_s}{K_d}} \cdot \frac{C^{\frac{n}{2}}}{C} \Rightarrow \frac{S_2}{C} = \sqrt{\frac{K_s}{K_d}} \cdot C^{\left(\frac{n}{2}-1\right)}$$

يعني أن: $2 = n \Leftrightarrow 0 = 1 - \frac{n}{2}$

وبالتالي تصبح المعادلة على الشكل التالي:



د - حساب ثابت التفكك (K_d):

$$S_2 = \sqrt{\frac{K_s}{K_d}} \cdot C \Rightarrow \frac{S_2}{C} = \sqrt{\frac{K_s}{K_d}} \Rightarrow \left(\frac{S_2}{C} \right)^2 = \frac{K_s}{K_d}$$

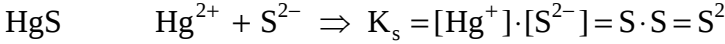
ومنه:

$$K_d = \frac{K_s}{\left(\frac{S_2}{C} \right)^2} = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{(0,053)^2} = 6,02 \cdot 10^{-8}$$

$$\therefore K_d = 6,02 \cdot 10^{-8}$$

-17.III

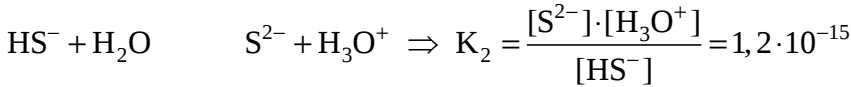
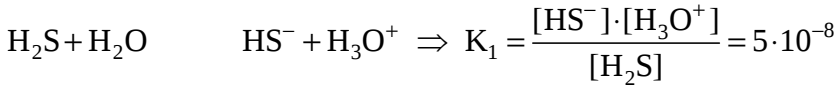
1 - حساب الانحلالية (S) للملح HgS بالمول/ل وبالغرام/ل:



$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{4 \cdot 10^{-53}} = 6,4 \cdot 10^{-27} \text{ mole/l}$$

$$S = 6,4 \cdot 10^{-27} \cdot 232 = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ gr/l}$$

2 - إيجاد عبارة الانحلالية (S') في محلول منظم ذو $\text{pH} = 2$:



لاستنتاج علاقة مصونية المادة بالنسبة لعنصر الكبريت:

$$S' = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$$

$$S' = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)$$

نضرب طرفي المعادلة بـ $S' = [\text{Hg}^{2+}]$ نصل إلى:

$$(S')^2 = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{Hg}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right) = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)$$

$$S' = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)}$$

عند $\text{pH} = 2$ نجد:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} = \frac{10^{-2}}{1,2 \cdot 10^{-15}} = \frac{10}{12} \cdot 10^{13} \cong 10^{13}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} = \frac{(10^{-2})^2}{5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-23}} \cong 10^{18}$$

وبالتالي نرى أن:

$$1 \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}$$

لهذا نهمل 1 و $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2}$ أمام في العلاقة العامة لـ S' .

وبالتالي تختصر العلاقة السابقة كالتالي:

$$S' = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \sqrt{\frac{K_s}{K_1 \cdot K_2}}$$

وبالتالي القيمة العددية لـ (S') :

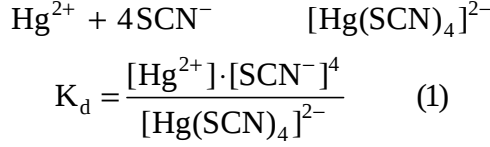
$$S' = 10^{-2} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-53}}{5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}}} \cong 8 \cdot 10^{-18} \text{ mole/l}$$

3 - إيجاد عبارة الانحلالية (S'') للملح HgS في محلول من حمض H-SCN

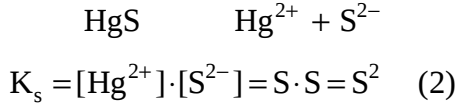
ذو التركيز 1 مول/لتر:

لدينا التوازنات التالية:

- توازن تعقيد الشاردة Hg^{2+} :



- توازن انحلال الملح HgS :



- معادلة مصونية المادة: يوجد عنصر الزئبق على شكل شاردة حرة وشاردة معقدة:

$$\text{S}'' = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \quad (3)$$

باستعمال التقريبات لإيجاد عبارة الانحلالية (S''):

قيمة K_d صغيرة جدًا، يعني أن تفكك المعقد $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ضعيفة وبالتالي يكون تركيز $[\text{Hg}^{2+}]$ مهملة أمام تركيز الشاردة المعقدة، إذن في علاقة مصونية المادة نهمل $[\text{Hg}^{2+}]$ أمام $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.
وتصبح (S'') كالتالي:

$$\text{S}'' = [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$$

وإذا فرضنا أن C هو تركيز الحمض HSCN ، يعني $C = 1$ مول/لتر، وبالتالي

تصبح العلاقتين (1) و (2) كالتالي:

$$K_d = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot C^4}{\text{S}''} ; K_s = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \text{S}''$$

بعد حذف $[\text{Hg}^{2+}]$ من العلاقتين، تصبح:

$$(\text{S}'')^2 = \frac{K_s}{K_d} \cdot C^4 \Rightarrow \text{S}'' = C^2 \cdot \sqrt{\frac{K_s}{K_d}}$$

$$\text{S}'' = (1)^2 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-53}}{10^{-22}}} = 6,4 \cdot 10^{-16} \text{ mole/l}$$

4 - تأثير الـ pH على انحلالية الملح HgS:

$$\frac{S'}{S} = \frac{8 \cdot 10^{-18}}{6,4 \cdot 10^{-27}} \Rightarrow S' = \frac{1}{8} \cdot 10^{10} S$$

أي: (S' S) يعني إضافة حمض يؤدي إلى انخفاض في الـ pH وارتفاع في الانحلالية لهذا الملح HgS.

تأثير التعقيد على انحلالية الملح HgS:

$$\frac{S''}{S} = \frac{6,4 \cdot 10^{-16}}{6,4 \cdot 10^{-27}} \Rightarrow S'' = 10^{11} S$$

أي: (S'') (S).

يعني ذلك أن التعقيد يؤدي إلى ارتفاع في انحلالية الملح.

5 - إعطاء البيانات التالية للمعقد $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

أ - دليل التساند: عدد التساند المرتبطة بالشاردة المعدنية Hg^{2+} يساوي (4).

ب - رقم أكسدة الذرة المركزية في المعقد $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

$$x + (4x - 1) = -2 \Rightarrow x = 2$$

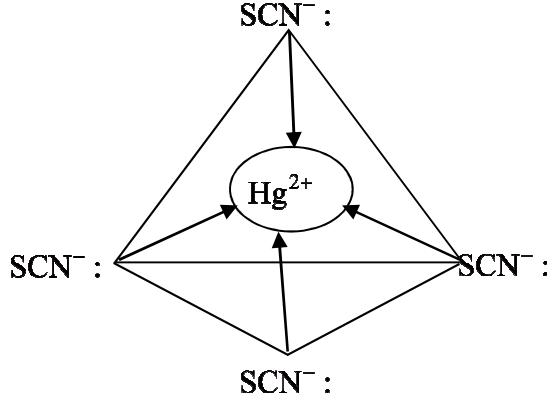
ج - اسم المعقد هو: رباعي ثيوسيانيد الزئبق II.

د - نوع التهجين للمعقد:

نعلم أن الروابط بين المساندات SCN^- والمركز التساندي Hg^{2+} هي روابط تساندية متماثلة، المساندات لها دور المانح للثنائيات الإلكترونية، والذرة المركزية لها أربعة مدارات تستقبل هذه الثنائيات (مدار واحد من النوع S وثلاثة مدارات من النوع P).

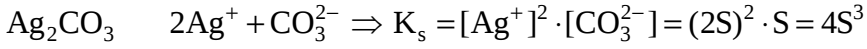
لكن هذه المدارات عند استقبالها للأزواج الإلكترونية تتجهن، وهذا يؤدي إلى أربعة مدارات متماثلة الشكل والحجم، تدعى بمدارات هجينة متجهة نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم، والتهجين عندئذ من النوع (SP^3).

هـ - الشكل الهندسي للمعقد: رباعي وجوه منتظم.



-18.III

1 - حساب انحلالية كربونات الفضة AgCO_3 في الماء النقي:



$$\therefore S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,2 \cdot 10^{-12}}{4}} \Rightarrow S = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$S_{(\text{gr/l})} = S_{(\text{mole/l})} \cdot M_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ gr/l}$$

2 - مزج 100 مل من Na_2CO_3 مع 200 مل من AgNO_3 :



$$[\text{Ag}^+] = \frac{(C \cdot V)_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{AgNO}_3} + V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{200 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{200 + 100} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-1} \text{ mole/l}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{(C \cdot V)_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{AgNO}_3} + V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{100 \cdot 10^{-1}}{200 + 100} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-1} \text{ mole/l}$$

نحسب الجداء الشاردي للشاردين $[Ag^+]$ و $[CO_3^{2-}]$ كالتالي:

$$[Ag^+] \cdot [CO_3^{2-}] = \left(2 \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-1}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot 10^{-1}\right) = 3,7 \cdot 10^{-5}$$

ولما كان الجداء الشاردي أكبر من جداء الانحلال:

$$P_i = 3,7 \cdot 10^{-5} > K_s = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

إن يتشكل راسب من كربونات الفضة.

3.أ - عند إضافة محلول كربونات الصوديوم إلى محلول مشبع بكربونات الفضة

ينزاح التوازن نحو ترسيب كربونات الفضة حسب قانون انزياح التوازن الكيميائي لـ (Le Chatelier).

ب - لحساب الانحلالية الجديدة (S') لكربونات الفضة:

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] ; [CO_3^{2-}] = C + S$$

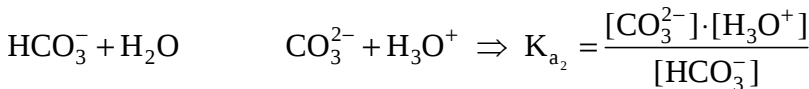
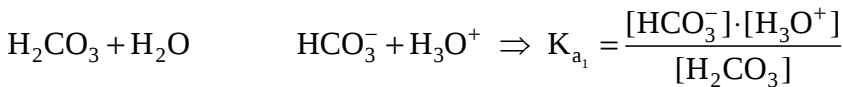
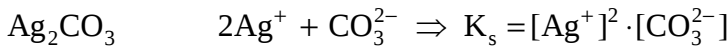
حيث C تركيز كربونات الصوديوم المضاف.

$$K_s = (S')^2 \cdot (S + C) \Rightarrow (S')^2 = \frac{K_s}{S + C}$$

$$S' = \sqrt{\frac{K_s}{C}} \quad \text{لأن } S \ll C$$

$$S' = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-12}}{2,5 \cdot 10^{-12}}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

4.أ - استنتاج عبارة انحلالية كربونات الفضة بدلالة K_a ، K_s و $[H_3O^+]$:



نفرض أن (S) هي الانحلالية المولية لكاربونات الفضة، ومن معادلة مصونية المادة بالنسبة للشاردة CO_3^{2-} في المحلول هي:

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

نضرب طرفي المعادلة بـ $[\text{Ag}^+]^2$ فتصبح العلاقة السابقة كالتالي:
لما كان:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] ; \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} ; \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$4S^3 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right)$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right)} \quad \text{ومنه:}$$

ب - حساب الانحلالية الجديدة (S'') لكاربونات الفضة:
لدينا:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} \ll \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} ; 1 \ll \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}}$$

وبالتالي تصبح العلاقة السابقة كالتالي:

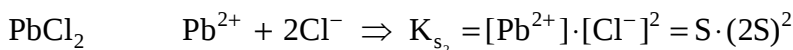
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} = 1,08 \text{ mole/l}$$

-19.III

1 - انحلال كل من AgCl و PbCl_2 في الماء الصافي:

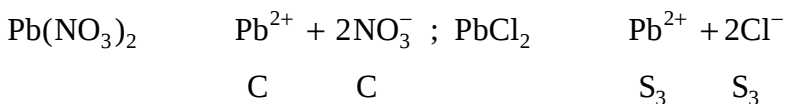
$$K_{s_1} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{s_1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}}$$

$$\therefore S_1 = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$



$$\Rightarrow S_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{s_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

2 - انحلال PbCl_2 داخل محلول من نترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



$$K_{s_2} = [C + S_3] \cdot [2S_3] = C \times 4S_3^2$$

$$\Rightarrow S_3 = \sqrt{\frac{K_{s_2}}{4C}} = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4 \times 0,1}} = 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

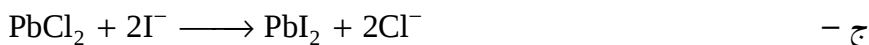


ب -

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{I}^-]^2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2} = \frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{K_s(\text{PbI}_2)}$$

$$\therefore K = \frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{K_s(\text{PbI}_2)} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{9 \cdot 10^{-9}} = 1,89 \cdot 10^3$$

واتجاه التوازن من اليسار إلى اليمين أي في اتجاه (1).



$$\begin{array}{ccc} 0,1 & 0 & 0 \\ (0,1-2x) & & (2x) \end{array}$$

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{I}^-]^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{2x}{0,1-2x}$$

$$\sqrt{K}(0,1-2x) = 2x \Rightarrow 2x = 0,1\sqrt{K} - \sqrt{K} \cdot 2x$$

$$x(2+2\sqrt{K}) = 0,1\sqrt{K} \Rightarrow x = \frac{0,1 \cdot \sqrt{K}}{2(1+\sqrt{K})}$$

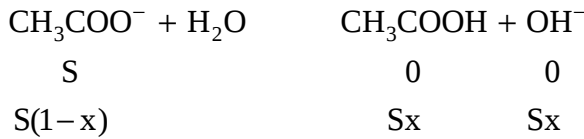
لدينا: $2x = [Cl^-]$ وبالتالي:

$$\frac{[Cl^-]}{\cancel{2}} = \frac{0,1\sqrt{K}}{\cancel{2}(1+\sqrt{K})} = \frac{0,1\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} = \frac{0,1 \cdot \sqrt{1,8 \cdot 10^{-3}}}{1+\sqrt{1,8 \cdot 10^{-3}}}$$

$$\therefore [Cl^-] = \frac{4,35}{44,5} = 0,098 \text{ mole/l} \cong 0,1 \text{ mole/l}$$



$$K_s = [CH_3COO^-] \cdot [Ag^+] \Rightarrow S = [Ag^+] = \frac{K_s}{[CH_3COO^-]}$$



$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_e}{K_a} \quad (1)$$

لدينا:

$$K_e = [OH^-][H_3O^+] \Rightarrow K_e^2 = [OH^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$$

بالتعويض في المعادلة (1):

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\frac{\cancel{K_e}}{K_a} = \frac{K_e^{\cancel{2}}}{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]^2} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_e \cdot K_a}{[H_3O^+]^2} \quad (2)$$

$$S = \frac{K_s}{[CH_3COO^-]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_s}{S} \quad (3)$$

بالتعويض من قيمة (3) في المعادلة (2) نحصل على:

$$\frac{K_s}{S} = \frac{K_e \cdot K_a}{[H_3O^+]^2} \Rightarrow S = \frac{K_s}{K_e \cdot K_a} \cdot [H_3O^+]^2$$

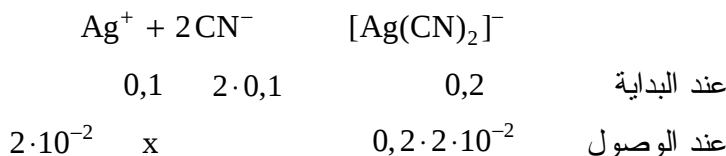
ب - حساب (S) عند قيمة الـ pH = 10 مع $[H_3O^+] = 10^{-4}$ مول/ل.

$$S = \frac{K_s}{K_e \cdot K_a} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-4})^2}{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 10^8 \text{ mole/l}$$



$$K_s = [CH_3COO^-][Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[CH_3COO^-]} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

كمية الفضة الزائدة غير المعقدة بدون تشكل المركب CH_3COOAg ، وبالتالي يجب إضافة الأيونات CN^- حتى نضمن تركيز الأيونات Ag^+ تحت قيمتها الحدية 10^{-2} مول/لتر.



$$K_d = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} \Rightarrow [CN^-]^2 = \frac{K_d \cdot [Ag(CN)_2]^-}{[Ag^+]}$$

$$[CN^-]^2 = \frac{10^{-21} \cdot 18 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-21} \Rightarrow [CN^-] = 9,5 \cdot 10^{-11} \text{ mole/l}$$

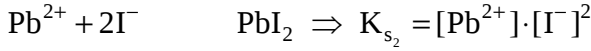
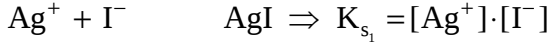
إن قيمة تركيز الشوارد (CN^-) الابتدائية مساوية إلى قيمة تركيز الشوارد (CN^-) الحرة في المحلول وقيمة تركيز شوارد CN^- المستعملة من أجل تشكيل 0,2 مول من $[Ag(CN)_2]^-$ ، هذا المجموع يساوي إلى:

$$2 \cdot 10^{-1} + 9,5 \cdot 10^{-11} \cong 2 \cdot 10^{-1} \text{ mole/l}$$

ولما كانت الكتلة المولية لـ KCN هي 65 غرام:

$$m = M \cdot C = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 65 = \underline{13 \text{ gr}}$$

$$[Ag^+] = [Pb^{2+}] = 0,1M \quad - 6$$



عند الترسيب الكلي:

$$[Ag^+] = [Pb^{2+}] = 10^{-1} \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mole/l}$$

حساب $[I^-]_1$ اللازمة لترسيب شوارد الفضة $[Ag^+]$:

$$[I^-]_1 = \frac{K_{s_1}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-16}}{10^{-4}} = 10^{-12} \text{ mole/l}$$

ولحساب $[I^-]_2$ اللازمة لترسيب شوارد الرصاص $[Pb^{2+}]$:

$$[I^-]_2 = \sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-9}}{10^{-4}}} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

لما كانت $[I^-]_2$ أكبر من $[I^-]_1$ هذا يترتب عنه ترسيب شوارد الفضة Ag^+ في الأول، بينما تترسب شوارد الرصاص عند تركيز عال من شوارد اليود $[I^-]$.

-20.III

I - عبارة الانحلالية الظاهرية (S) للأكسين بدلالة $[H_3O^+]$ يكون مركب الأكسين في المحلول في أشكال ثلاث:

$$\therefore S = [H_2O_x^+] + [HO_x] + [O_x^-] \quad (1)$$

حيث: $[HO_x] = S_0 = 10^{-3}$ ، ومن العلاقتين التاليتين:

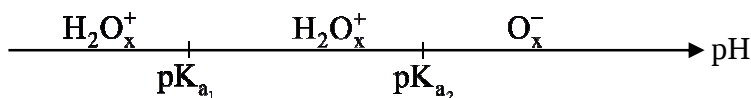
$$K_{a_1} = \frac{[HO_x] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O_x^+]} \Rightarrow [H_2O_x^+] = \frac{[HO_x] \cdot [H_3O^+]}{K_{a_1}}$$

$$K_{a_2} = \frac{[O_x^-] \cdot [H_3O^+]}{[HO_x]} \Rightarrow [O_x^-] = \frac{K_{a_2} \cdot [HO_x]}{[H_3O^+]}$$

وبالتعويض في (1) نجد:

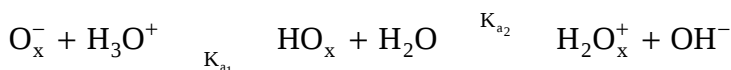
$$S = S_0 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} \right)$$

وحسب قيمة الـ pH تتوزع الأكسين في أشكال مختلفة وبشكل أوفر كما يلي:



1.II - حساب الـ pH المحلول الناتج:

في هذه الحالة تتحول كل جزيئات الأكسين إلى جزيئات منحلة في الماء لأن $C_0 = 8 \cdot 10^{-4} < S_0$ ، وبالتالي يلعب المركب HO_x دور مركب ثنائي السلوك (أنفوتوري).

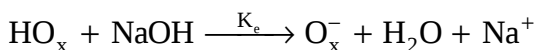


نستطيع أن نبرهن بأن pH محلول لمركب أنفوتيري هو:

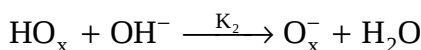
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) : pH = 7,4$$

2 - بعد إضافة $4 \cdot 10^{-4}$ مول من الصودا:

أ - التفاعل الذي يحدث هو عبارة عن تعديل كل HO_x إلى O_x^- حسب المعادلة التالية:



أو:



باعتبار Na^+ لا تدخل في التفاعل.

$$K_2 = \frac{[O_x^-]}{[HO_x] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{K_{a_2}} = 10^{4,2} \quad \text{ب -}$$

مما يدل على أن هذا التفاعل هو تفاعل كمّي.

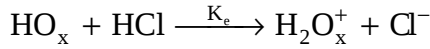
ج - لحساب pH المحلول:

أصبح لدينا محلول أساسي من O_x^- (أساس ضعيف) وبحساب pH له وفق القانون التالي:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{b_2} - \log C_0)$$

$$\therefore pH = 10,3$$

3.أ - أما عند إضافة حمض كلور الماء HCl فيحدث التفاعل التالي:



يتكون لدينا ملح $(H_2O_x^+, Cl^-)$ وسلوكه سلوك حمض ضعيف بثابت حموضته K_{a_1} .

والتفاعل هو عبارة عن تفاعل تعديل لـ HO_x (أساس ضعيف) بحمض قوي HCl، والتفاعل من النوع تفاعل تعديل:

$$K_e = \frac{1}{K_{a_1}} \cdot 10^5$$

ب - حساب pH المحلول:

نبرهن أن $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ ((وبالتالي نهمل الحمضية الثانية)) ثم نطبق علاقة pH لحمض ضعيف.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} - \log C_0) \cong 4$$

4 - حساب pH عند النقاط التالية:

$$X = \frac{n_{NaOH}}{n_{0(H_2O_x^+)}} = \frac{n_{NaOH}}{8 \cdot 10^{-4}}$$

هذه المعايرة هي عبارة عن معايرة حمض ثنائي الوظيفة $H_2O_x^+$ بأساس قوي.

X	0,5	1	1,5	2
pH	5	7,4	9,8	10,3

الفصل الرابع

تفاعلات الأكسدة والإرجاع

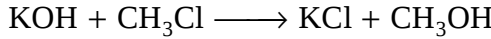
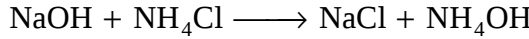
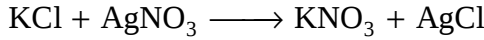
Réactions d'oxydo-réduction

1.IV - مقدمة

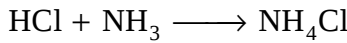
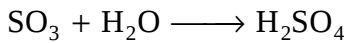
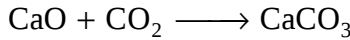
بحثنا سابقاً في تفاعلات حمض - أساس على أنها تشكل مجموعة كبيرة من التفاعلات الكيميائية، تتضمن جميعها عملية انتقال البروتون، هناك مجموعة أخرى كبيرة من التفاعلات الكيميائية، تتضمن جميعها عملية انتقال الإلكترون إما بشكل واضح أو بشكل غامض نوعاً ما، وبصورة عامة يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية مهما تنوعت إلى فئتين أساسيتين، تشمل الأولى منهما التفاعلات التي لا تتغير فيها درجة أكسدة العناصر، أما الفئة الثانية فتشمل التفاعلات التي تجري بتغير درجة الأكسدة في عدد من العناصر.

1- التفاعلات التي تجري بدون تغيير في درجة الأكسدة

في هذه التفاعلات تحافظ العناصر على درجة أكسدتها، ويحدث في معظم الحالات تبادل بالشوارد أو الجذور الكيميائية بين الجزيئات المتفاعلة كما في التفاعلات التالية:

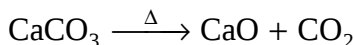


وتعرف هذه التفاعلات بتفاعلات التبادل، ولا تنشأ فيها روابط من نوع جديد، وقد تحدث تفاعلات ضم بين الجزيئات نفسها تؤدي إلى تشكل جزيئات جديدة، كما في التفاعلات التالية:



ومع أن الذرات في هذه التفاعلات تحافظ على درجة أكسدتها الأولية، إلا أنه تنشأ فيها روابط جديدة هي روابط تناسقية، كالرابط بين الكربون والأكسجين في جذر الكربونات، والرابط بين الكبريت والأكسجين في جذر الكبريتات.

بالإضافة إلى تفاعلات التبادل والضم قد تحدث تفاعلات تفكك وهي عكس تفاعلات
الضم السابقة كالتفاعل التالي:



2 - التفاعلات التي تجري بتغيير درجة الأكسدة في عدد من العناصر

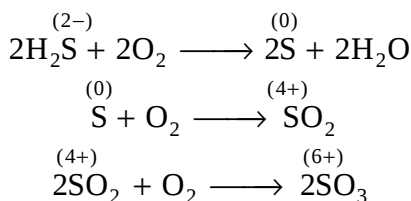
وهي تفاعلات الأكسدة والإرجاع، ويتغير فيها درجة الأكسدة في عدد من العناصر
أو الجزيئات المختلفة الداخلة في التفاعل، وفي كل الأحوال فإن مثل هذه التفاعلات
تصاحب بانتقال الإلكترونات.

تعرف الأجسام المؤكسدة بأنها تلك الأجسام القابلة لأخذ (اكتساب) الإلكترونات،
وبالمقابل فإن الأجسام المرجعة هي الأجسام التي تعطي (تفقد) الإلكترونات.

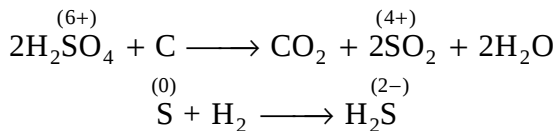
وبصورة عامة يمكن القول أنه تحصل أكسدة لعنصر ما بتنازل ذرته عن عدد من
إلكتروناتها، (وقد لا تتشكل نتيجة لذلك أيونات موجبة حرة)، وقد تصبح ذرات العنصر
نتيجة للأكسدة أقطاباً موجبة في جزيئات المركب الناتج، مثل الحديد في أكسيد الحديد
FeO حيث يأخذ الحديد درجة الأكسدة (+2).

وكذلك يحصل إرجاع لعنصر باكتساب ذرته عدداً من الإلكترونات (وقد لا تتشكل
نتيجة لذلك أيونات سالبة حرة)، وقد تصبح ذرات العنصر نتيجة للإرجاع أقطاباً سالبة
في جزيئات المركب الناتج، مثل الأكسجين في أكسيد الحديد (FeO)، حيث يأخذ
الأكسجين درجة الأكسدة (-2).

وهكذا فإن عملية الأكسدة، ما هي إلا عملية تنازل العنصر عن عدد من الإلكترونات
كما في التفاعلات التالية:



وبالعكس فإن عملية الإرجاع ما هي إلا عملية اكتساب العنصر لعدد من الإلكترونات، كما في التفاعلات التالية:



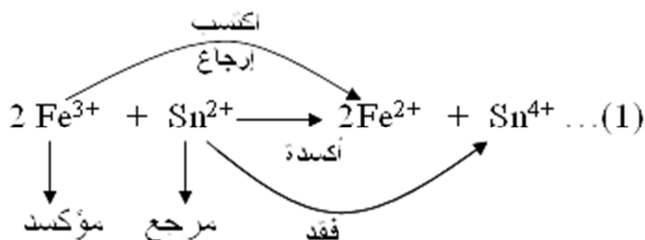
2.IV - عدد الأكسدة وعدد التكافؤ

يعرف التكافؤ بعدة طرق، أبسطها أنه عدد ذرات الهيدروجين التي يمكن أن ترتبط مع ذرة من العنصر المدروس، أو أنه عدد الروابط الأحادية التي تشكلها تلك الذرة. فالتكافؤ عدد صحيح موجب دوماً، أما عدد الأكسدة فيمكن أن يكون كما رأينا موجبا، سالبا، كسرياً أو صفراً.

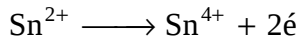
ففي حمض الخل يكون الكربون رباعي التكافؤ، ولكن عدد أكسدته يكون صفراً، وكذلك الأمر في فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، فالأكسجين ثنائي التكافؤ ولكن عدد أكسدته (-1). وبالتالي يوجد فرق أساسي بين مفهومي عدد الأكسدة وعدد التكافؤ، رغم أنه يحصل أحيانا أن يكون العددين المعبران عن هاتين الكميتين متماثلين، كما في أيون الصوديوم في NaCl ، وأيون الكالسيوم في CaO .

3.IV - تفاعلات الأكسدة والإرجاع

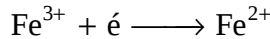
إن عمليتي الأكسدة والإرجاع عمليتان متلازمتان، فالإلكترون (أو الإلكترونات) التي تتخلّى عنها ذرة تكتسبها ذرة أخرى، فلا يحدث تفاعل أكسدة بدون تفاعل إرجاع، فالذرات التي تتنازل عن إلكتروناتها تتأكسد وتلعب دور المرجع، في حين ترجع الذرات التي تكتسب الإلكترونات وتلعب دور المؤكسد. ففي التفاعل التالي:



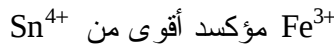
يتأكسد القصدير من درجة الأكسدة (2+) إلى درجة الأكسدة (4+)، في حين يرجع الحديد من درجة الأكسدة (3+) إلى درجة الأكسدة (2+)، ففي هذا التفاعل يتخلى القصدير عن إلكترونين وفق المعادلة:



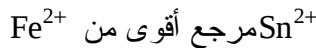
في حين يكتسب الحديد إلكترونًا واحد وفق المعادلة التالية:



وبعبارة أخرى يمكننا القول بأن المزدوجة $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ هي زوج مؤكسد/مرجع، بحيث Sn^{2+} هو المرجع المرافق للمؤكسد Sn^{4+} ، وكذلك نقول بأن المزدوجة $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ زوج مؤكسد/مرجع، بحيث Fe^{2+} هو المرجع المرافق للمؤكسد Fe^{3+} ، وبما أن المعادلة (1) تامة في الاتجاه من اليسار إلى اليمين، هذا يعني أن Fe^{2+} ليس لها قوة للقيام بدورها كمرجع، وكذلك Sn^{4+} ليس لها قوة للقيام بدورها كمؤكسد، أي أن:

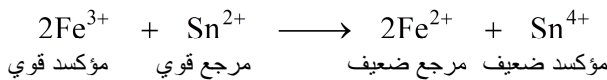


و



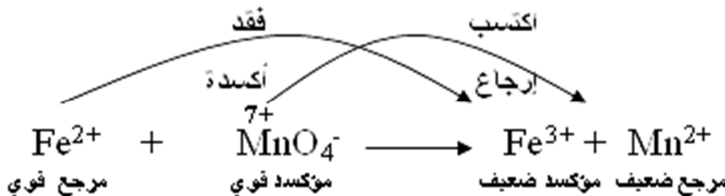
وهذا يعني أن المؤكسد القوي Fe^{3+} يرافقه مرجعًا ضعيفًا (Fe^{2+})، ويرافق المرجع القوي (Sn^{2+}) مؤكسدًا ضعيفًا (Sn^{4+}).

وهكذا نستطيع أن نكتب التفاعل (1) وفق الشكل التالي:

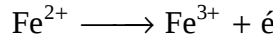


مؤكسد قوي مرجع قوي مرجع ضعيف مؤكسد ضعيف

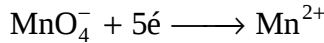
وفي التفاعل التالي:



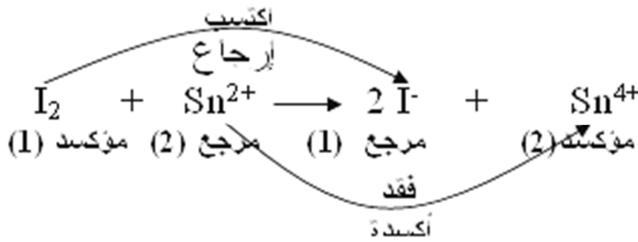
يتأكسد الحديد من درجة الأكسدة (2+) إلى درجة الأكسدة (3+)، في حين ترجع البرمنجنات من درجة الأكسدة (7+) إلى درجة الأكسدة (2+)، في هذا التفاعل يتخلى الحديد عن إلكترون وفق المعادلة:



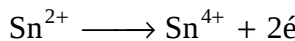
في حين يكتسب المنجنيز في البرمنجنات خمسة إلكترونات وفق المعادلة:



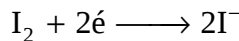
وبعبارة أخرى يمكننا القول بأن المزدوجة $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ هي زوج مؤكسد/مرجع، بحيث Fe^{2+} هي المرجع المرافق للمؤكسد Fe^{3+} ، وكذلك نقول بأن المزدوجة $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ هي زوج مؤكسد/مرجع، بحيث Mn^{2+} هي المرجع المرافق للمؤكسد MnO_4^- . وفي التفاعل التالي:



يتأكسد القصدير من درجة الأكسدة (2+) إلى درجة الأكسدة (4+)، في حين يرجع اليود الحر من درجة الأكسدة صفر إلى درجة الأكسدة (-1)، في هذا التفاعل يتخلى القصدير عن إلكترونين وفق المعادلة:



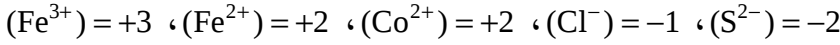
في حين يكتسب اليود إلكترون واحد وفق المعادلة:



وبعبارة أخرى يمكننا القول بأن المزدوجة $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ هي زوج مؤكسد/مرجع، حيث Sn^{2+} هي المرجع (2) المرافق للمؤكسد (2)، وكذلك نقول المزدوجة $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ هي زوج مؤكسد/مرجع، حيث I^- هي المرجع (1) المرافق للمؤكسد (1) (I_2).

4.IV - حالات الأكسدة

اشتقت فكرة حالات الأكسدة من الحاجة لوصف التغيرات التي تحدث في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، فمن أجل المواد أحادية الذرة يسهل تعريف حالة الأكسدة أو رقم الأكسدة بأنها تساوي إلى شحنة الذرة، وهكذا فحالات الأكسدة للشوارد التالية:

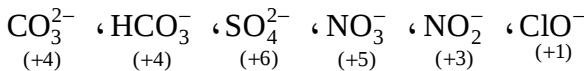


وحالة الأكسدة لأي ذرة عنصرية وبأي شكل من أشكالها التأصلية دوماً تساوي إلى الصفر.

وبالتالي توجد علاقة مباشرة بين حالة الأكسدة وشحنة الذرة في حالة الذرات الوحيدة، فإن الأمر أقل وضوحاً في المجموعات متعددة الذرات، لكن مما يسهل الأمر وجود بعض القواعد التي تساعد في التعرف على حالات الأكسدة في الجزيئات متعددة الذرات وهذه القواعد هي:

- 1 - رقم الأكسدة للذرات العنصرية هي الصفر.
- 2 - رقم أكسدة الأكسجين (-2) في جميع مركباته ما عدا في فوق الأكسيد مثل: Na_2O_2, H_2O_2 .
- 3 - رقم أكسدة الهيدروجين (+1) في جميع مركباته ما عدا مركباته مع معادن المجموعة (IA) و (IIA) لتكوين الهيدريدات مثل: NaH, KH و CaH_2
- 4 - رقم أكسدة العناصر الأساسية (+1) ورقم أكسدة العناصر الأساسية الترابية (+2) ورقم أكسدة الهالوجينات (-1) ما عدا عند اتحادها مع الأكسجين.
- 5 - نختار حالات الأكسدة الأخرى بحيث يكون المجموع الجبري لحالات الأكسدة مساوياً لشحنة الجزيئة أو الشاردة.

وكتوضيح لتطبيق هذه القواعد، نجد رقم أكسدة الكلور والنيتروجين والكبريت والكربون في الشوارد التالية:



للتتروجين عدد كبير من درجات الأكسدة، ولقد وجد أن هذه الحالات الممكنة من (-3) إلى (+5)، وكأمثلة على ذلك:

- حمض النيتروجين HNO_3 ، خماسي أكسيد النيتروجين (N_2O_5) : (+5)
 ثنائي أكسيد النيتروجين (NO_2) : (+4)
 حمض النيتروجيني HNO_2 ، ثلاثي أكسيد النيتروجين (N_2O_3) : (+3)
 أكسيد النيتروجين (NO) : (+2)
 حمض تحت النيتروجيني $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ، أكسيد النيتروجيني (N_2O) : (+1)
 جزيء النيتروجين (N_2) : (الصففر)
 هيدروكسيل أمين (NH_2OH) : (-1)
 الهيدرازين (N_2H_4) : (-2)
 غاز النشادر (NH_3) : (-3)

5.IV - المؤكسدات والمرجعات

ترجع العناصر فقط عندما تؤخذ في أعلى درجة أكسدة لها، وذلك لأن ذراتها في هذه الحالة لا تستطيع سوى اكتساب الإلكترونات: الكبريت بدرجة الأكسدة (+6) في (H_2SO_4) والنيتروجين (+5) في (HNO_3) والمنجنيز (+7) في (البرمنجنات) والكروم (+6) في (الكرومات وثنائي الكرومات) والرصاص (+4) في (PbO_2) وغيرها.

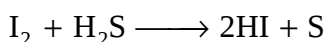
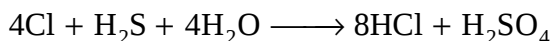
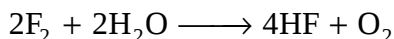
وبالمقابل فإن العناصر الموجودة في أدنى درجات أكسدة لها تستطيع التأكسد فقط، نظراً لأن ذراتها في هذه الحالة تمنح الإلكترونات فقط: الكبريت بدرجة الأكسدة (-2) في (H_2S) ، النيتروجين (-3) في (NH_3) ومشتقاته واليود (-1) في (HI) واليوديدات وغيرها.

بينما تتمتع المواد التي تحتوي على عناصر بدرجات أكسدة وسطية بخواص أكسدة وإرجاع مزدوجة، فهي تستطيع اكتساب ومنح الإلكترونات تبعاً للمادة التي تتفاعل معها ولشروط سير التفاعل.

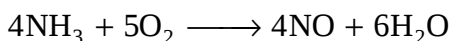
ونورد فيما يلي أهم المؤكسدات والمرجعات (المختبرات).

1 - المؤكسدات

أ - تتصنف الهالوجينات (I_2 ، Br_2 ، Cl_2 ، F_2) والأكسجين O_2 وهي في الحالة الحرة بخواص مؤكسدة، وتأخذ الهالوجينات عندما تلعب دور المؤكسدات درجة أكسدة قدرها (-1)، علما بأن الخواص المؤكسدة تضعف أثناء الانتقال من الفلور إلى اليود:

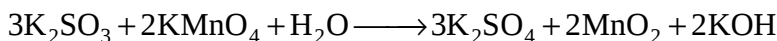
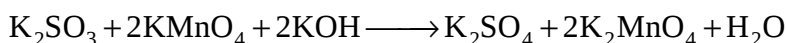
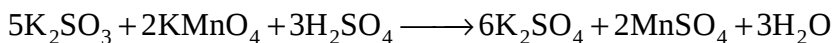


أما الأكسجين عندما يلعب دور المؤكسد فيأخذ درجة أكسدة (-2):

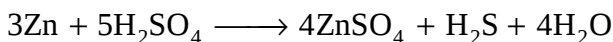
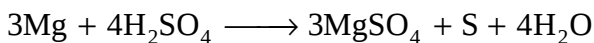
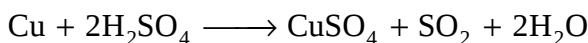


ب - إن أهم المؤكسدات من بين الأحماض الأكسجينية وأملاحها هي: " $KMnO_4$ " و " K_2CrO_4 " و " $K_2Cr_2O_7$ " وحمض الكبريت المركز وحمض والنيتروجين والأحماض الأكسجينية للهالوجينات وأملاحها.

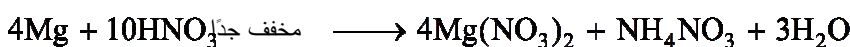
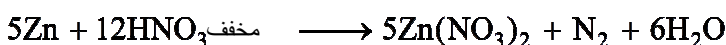
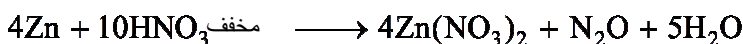
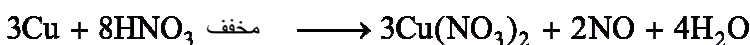
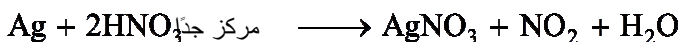
• $KMnO_4$: تظهر خواص مؤكسدة على حساب Mn^{7+} وترجع متحولة إلى مركبات مختلفة تبعا لحموضة الوسط، ففي وسط حمضي تتحول إلى Mn^{2+} (درجة أكسدة المنجنيز: +2)، وتتحول في وسط معتدل أو أساسي ضعيف إلى MnO_2 (درجة أكسدة المنجنيز: +4)، وفي وسط أساسي قوي تتحول إلى أيون المنجنات MnO_4^{2-} (درجة أكسدة المنجنيز: +6):



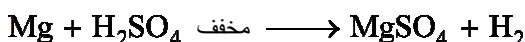
• H_2SO_4 : يظهر خواص مؤكسدة على حساب الكبريت الموجود فيه بدرجة الأكسدة (+6) والذي يرجع متحولا إلى درجة الأكسدة (+4) في " SO_2 " أو الصفر "كبريت حر" أو (-2) في " H_2S ":



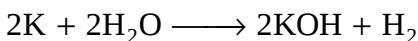
• HNO_3 : يظهر خواص مؤكسدة على حساب النتروجين الموجودة فيه بدرجة أكسدة (+5) علما بأن القدرة المؤكسدة لـ HNO_3 تزداد بازدياد تركيزه:



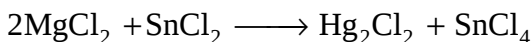
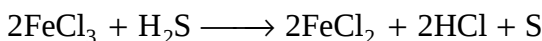
ج - H_2 : يلعب الهيدروجين وهو في درجة الأكسدة (+1) دور المؤكسد غالبا في محاليل الأحماض:



ولكن الهيدروجين الداخل في تركيب الماء يمكن أن يلعب دور المؤكسد عند تفاعله مع مرجعات قوية:



د - أيونات الفلزات الموجودة في أعلى درجة أكسدة لها مثل: $(\text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$: تتحول هذه الأيونات عند قيامها بدور المؤكسدات إلى أيونات ذات درجة أكسدة أقل:



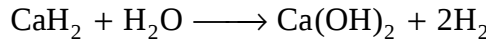
2 - المرجعات

أ - تنتمي الفلزات الفعالة (العناصر الأساسية والأساسية الأرضية)، والزنك (التوتياء)، والألومينيوم، والحديد، وغيرها، وبعض اللافلزات كالهيدروجين،

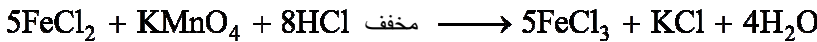
والكربون والفوسفور، والسيليكون إلى المرجعات الكلاسيكية، وهنا تتأكسد الفلزات في وسط حمضي متحولة إلى أيونات ذات شحنة موجبة، وغالبا ما يتأكسد الكربون إلى CO أو CO₂، بينما يتحول الفوسفور تحت تأثير المؤكسدات القوية إلى H₃PO₄.

ب - في الحموض اللاأكسجينية (HCl، HBr، HI، H₂S) وأملاحها تقوم بوظيفة الإرجاع (الاختزال). هذا وتزداد الخواص المرجعة في سلسلة أيونات الهالوجينات من Cl⁻ إلى I⁻.

ج - هيدريدات العناصر الأساسية والأساسية الأرضية، والتي تحتوي على الأيون H⁻ : تظهر هذه الهيدريدات خواص مرجعة، إذ تتأكسد بسهولة متحولة إلى هيدروجين حر :

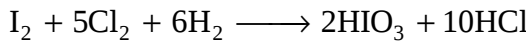


د - العناصر وهي في أدنى درجة أكسدة لها مثل (Cu⁺، Fe²⁺، Sn²⁺)، Hg₂²⁺ وغيرها): تستطيع هذه الفلزات بتفاعلها مع المؤكسدات أن ترفع درجة أكسبتها:

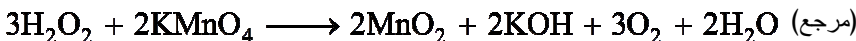
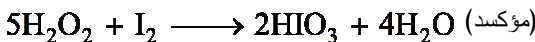


3 - ازدواجية الأكسدة والإرجاع

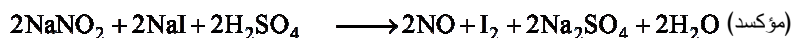
نورد فيما يلي أمثلة على المركبات التي تظهر خواص مؤكسدة ومرجعة:
أ - اليود: يستطيع اليود الحر، بالرغم من وضوح خواصه المؤكسدة أن يلعب دور المرجع عند تفاعله مع المؤكسدات القوية:



ب - فوق أكسيد الهيدروجين H₂O₂: يوجد الأكسجين في هذا المركب بدرجة أكسدة قدرها (-1)، ولكن هذه الدرجة يمكن أن تنخفض في وجود المرجعات إلى (-2). وترتفع أثناء التفاعل مع المؤكسدات حيث ينطلق الأكسجين الحر عندئذ:



ج - يقوم الحمض HNO_2 بدور المرجع على حساب الأيون NO_2^- ، فإنه يتأكسد متحولاً إلى HNO_3 أو أملاحه:



6.IV - موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع

ينصح باتباع الترتيب التالي أثناء كتابة (موازنة) معادلات الأكسدة والإرجاع:

1 - كتابة معادلة التفاعل وتبيين المواد الأصلية والناجمة وتحديد العناصر التي تتغير درجة أكسدتها أثناء التفاعل.

2 - كتابة تفاعلي الأكسدة والإرجاع كل على حدة، مع الإشارة إلى الأيونات أو الجزيئات الأصلية والمتكونة التي تتواجد فعلاً في جو التفاعل.

3 - مساواة عدد ذرات كل عنصر في طرفي كل تفاعل، وهنا يجب الانتباه إلى أنه في المحاليل المائية يمكن أن تشترك الجزيئات H_2O أو الأيونات H^+ أو OH^- في التفاعلات.

4 - مساواة العدد الكلي للشحنات في طرفي كل تفاعل، ولهذا الغرض يضاف إلى الطرف الأيسر أو الأيمن من التفاعل العدد اللازم من الإلكترونات.

5 - اختيار الأمثلة العددية في كل تفاعل بحيث يتساوى عدد الإلكترونات الممنوحة أثناء الأكسدة مع عدد الإلكترونات المكتسبة أثناء الإرجاع.

6 - جمع معادلتَي التفاعلين مع الأخذ بعين الاعتبار الأمثلة العددية المختارة.

7 - وضع الأمثلة العددية للمواد في معادلة التفاعل الأخيرة وذلك للحصول على تفاعل الأكسدة والإرجاع الكلي.

وهناك طريقتان لموازنة معادلات الأكسدة والإرجاع:

1- طريقة الأيون - الإلكترون الجزيئية في موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع

1 - أكتب هيكل المعادلة الذي يشمل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل التي تحتوي على العناصر التي تعاني تغيراً في درجة أكسدتها.

2 - أكتب الهيكل الجزيئي للمعادلة للعوامل المؤكسدة، وكذلك العناصر التي تختزل مبينا حالة التأكسد لكل عنصر على جانبي المعادلة، ولا يجب كتابة العناصر كذرات حرة أو أيونات إلا إذا كانت موجودة فعلا على هذه الصورة، ولكن يلزم كتابتها كجزء من جزيء فعلي أو من أجزاء متآينة.

3 - اكتب الجزيء الآخر للمعادلة للعوامل المرجعة، وكذلك للعناصر التي يزيد حالة تأكسدها على كل جانب من جانبي المعادلة.

4 - وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد ذرات كل جزيء، ويمكن أن نضيف H_2O أو H^+ في حالة المحلول المتعادل أو المحلول الحمضي، ونضيف أيون OH^- في حالة المحلول القلوي.

5 - وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد الشحنات، وذلك بإضافة الإلكترونات إلى الجانب الأيسر بالنسبة للعوامل المؤكسدة في المعادلة الجزيئية وإلى الجانب الأيمن في المعادلة الجزيئية بالنسبة للعوامل المرجعة.

6 - اضرب كل معادلة جزيئية في عدد تختاره، بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التي فقدتها العوامل المرجعة مساويا لعدد الإلكترونات التي اكتسبتها العوامل المؤكسدة.

7 - اجمع المعادلتين الناتجتين بعد عملية الضرب، وأثناء عملية الجمع للمعادلات اختزل الحدود المتشابهة على طرفي المعادلة ويجب اختزال كل الإلكترونات.

8 - لحساب كتل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل يلزم تحويل المعادلة الأيونية الكلية في الخطوة (7) إلى معادلة جزيئية كلية.

2 - طريقة حالة التأكسد لموازنة معادلات الأكسدة والإرجاع

1 - اكتب هيكل المعادلة الذي يشمل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل التي تحتوي على العناصر التي تعاني تغيرا في حالة التأكسد.

2 - عيّن التغير في حالة التأكسد الذي يحدث لبعض العناصر في العامل المؤكسد، وعدد الإلكترونات المكتسبة يساوي هذا التغير مضروبا في عدد الذرات التي تتغير.

3 - عيّن نفس الشيء لبعض العناصر في العامل المرجع.

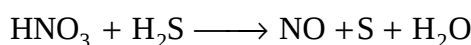
4 - اضرب كل صيغة أساسية في هذا العدد من الإلكترونات حتى يصبح العدد الكلي للإلكترونات التي يفقدها العامل المرجع مساويا لعدد الإلكترونات التي يكتسبها العامل المؤكسد.

5 - بالمعينة أوجد المعادلات المناسبة لباقي المعادلة.

6 - راجع المعادلة النهائية بحساب عدد ذرات كل عنصر على جانب المعادلة.

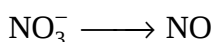
مثال 1:

وازن معادلة الأكسدة والإرجاع:

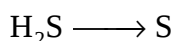


1 - طريقة الأيون - الإلكترون

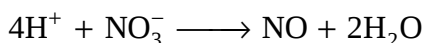
1 - العامل المؤكسد هو أيون النترات NO_3^- ، والهيكل الجزئي للمعادلة بالنسبة للمعامل المؤكسد هي:



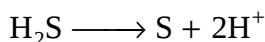
العامل المرجع هو أيون S^{2-} . والهيكل الجزئي للمعادلة بالنسبة للمعامل المرجع هي:



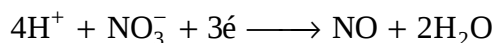
2 - في المعادلة الجزيئية الأولى يضاف $2\text{H}_2\text{O}$ إلى الطرف الأيمن لموازنة ذرات الأكسجين، ثم يضاف 4H^+ للطرف الأيسر لموازنة ذرات الهيدروجين:



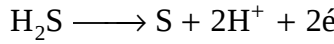
أما بالنسبة للمعادلة الجزيئية الثانية فيضاف 2H^+ إلى الطرف الأيمن:



3 - في المعادلة الأولى تكون الشحنة النهائية على الطرف الأيسر $+3$ ، وعلى الطرف الأيمن تساوي الصفر، لذلك يلزم إضافة 3 إلكترونات إلى الطرف الأيسر:

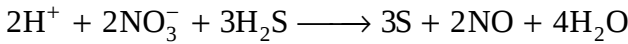
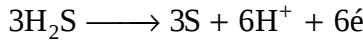
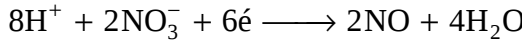


أما بالنسبة للمعادلة الثانية نجد أن الشحنة النهائية على الطرف الأيسر تساوي الصفر وعلى الطرف الأيمن +2، لذلك يلزم إضافة إلكترونين إلى الطرف الأيمن:



4 - يجب ضرب المعادلة الأولى في (2) والمعادلة الثانية في (3)، وبعد الجمع

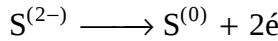
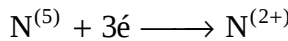
ينتج:



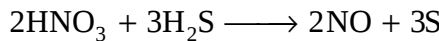
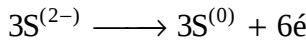
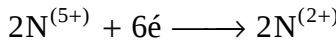
2 - طريقة حالة التأكسد

1 - نلاحظ أن حالة التأكسد للنيتروجين تتغير من (+5) في الأيون NO_3^- إلى (+2) في المركب NO، وكذلك تتغير حالة التأكسد للكبريت من (-2) في H_2S إلى الصفر في S.

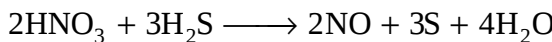
2 - يمكن كتابة أشكال التوازن للإلكترونات كما يلي:



لكي يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع عدد الإلكترونات المكتسبة، يلزم ضرب المعادلة الأولى في العدد 2 والمعادلة الثانية في العدد 3:



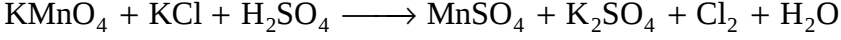
4 - هناك 8 ذرات من الهيدروجين في الطرف الأيسر من المعادلة تلزم لتكوين $4\text{H}_2\text{O}$ على الطرف الأيمن، وهكذا تكون المعادلة النهائية:



نلاحظ أن ذرات الأكسجين متوازنة.

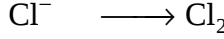
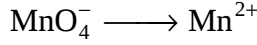
مثال 2:

وازن معادلة الأكسدة والإرجاع التالية:



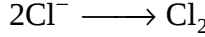
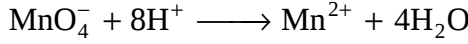
1 - طريقة الأيون - الإلكترون

1 - يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلة كما يلي:



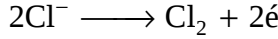
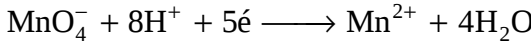
2 - تتطلب المعادلة الجزئية الأولى إضافة $4\text{H}_2\text{O}$ إلى الطرف الأيمن لتوازن

ذرات الأكسجين، ثم 8H^+ إلى الطرف الأيسر لتوازن ذرات الهيدروجين، وتتوازن المعادلة الجزئية الثانية كالتالي:

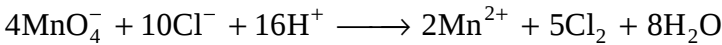
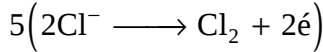
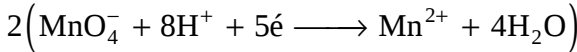


3 - يجب إضافة 5 إلكترونات إلى الطرف الأيسر في المعادلة الجزئية الأولى، كما

يلزم إضافة إلكترونين إلى الطرف الأيمن من المعادلة الجزئية الثانية، لكي يتم التوازن في الشحنة الكهربائية:

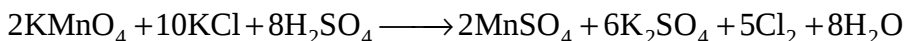


4 - يتضح أن معامل الضرب هي 2 و 5 على التوالي، وبعد الجمع ينتج:



وهي المعادلة الأيونية الكلية .

5 - ولما MnO_4^- يضاف على هيئة KMnO_4 فإن 2MnO_4^- يعني وجود 2K^+ في الطرف الأيسر من المعادلة، كما أن أيون الكلور أضيف على هيئة KCl ، فإن 10Cl^- تعني وجود 10K^+ في كل طرف من طرفي المعادلة و H^+ يضاف على هيئة H_2SO_4 ، فإن 16H^+ تعني SO_4^{2-} في كل طرف من طرفي المعادلة. وبالتالي تكون المعادلة الجزيئية الكلية على الشكل التالي:



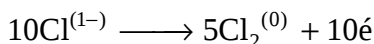
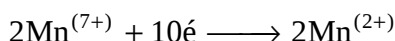
2 - طريقة حالة التأكسد

1 - تتغير حالة تأكسد المنجنيز في الأيون MnO_4^- من (+7) إلى (+2) في الأيون Mn^{2+} وتتغير حالة تأكسد الكلور من (-1) في Cl^- إلى الصفر في جزيء Cl_2 :

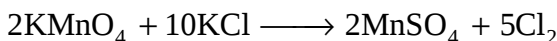
$$\text{Mn}^{(7+)} + 5\text{é} \longrightarrow \text{Mn}^{(2+)}$$

$$2\text{Cl}^{(1-)} \longrightarrow \text{Cl}_2^{(0)} + 2\text{é}$$

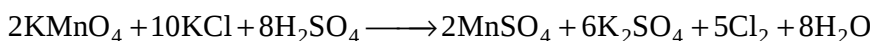
2 - تكون معاملات الضرب هي 2 و 5 تماما كما في الطريقة السابقة:



3 - يكون معامل KMnO_4 و MnSO_4 هو 2، وفي حالة KCl يكون 10 وحالة 5Cl_2 :



4 - وبعد النظر إلى المعادلة، نضيف كل من H_2O ، H_2SO_4 ، K_2SO_4 ، حيث تكون 8 ذرات من الأكسجين الناتجة من 2KMnO_4 ثمانية جزيئات من الماء، ولتكوين $8\text{H}_2\text{O}$ نحتاج إلى 16 ذرة من الهيدروجين يمكن الحصول عليها من $8\text{H}_2\text{SO}_4$ ، وتساعد 12 ذرة من البوتاسيوم في تكوين $6\text{K}_2\text{SO}_4$. نلاحظ أن الأكسجين الموجود في العامل المؤكسد قد تحول إلى ماء، أما أيون الكبريتات فيحافظ على هويته خلال التفاعل، وبالتالي تكون المعادلة الجزيئية الكاملة على الشكل:



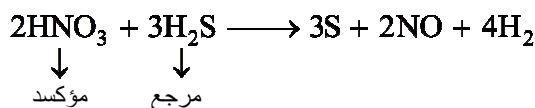
7.IV - تصنيف تفاعلات الأكسدة والإرجاع

تصنف تفاعلات الأكسدة و الإرجاع إلى ثلاثة أنواع هي:

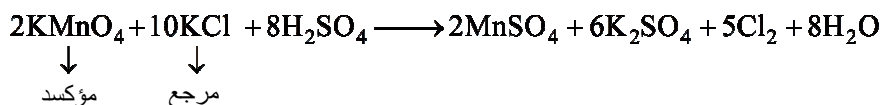
1 - تفاعلا الأكسدة و الإرجاع ما بين الجزيئات

هذا النوع من التفاعلات يحدث بين الجزيئات المختلفة، بحيث يكون فيها أحد الجزيئات عاملا مؤكسدا وجزيء آخر عاملا مرجعا:

مثال 1:



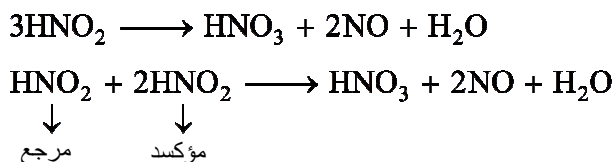
مثال 2:



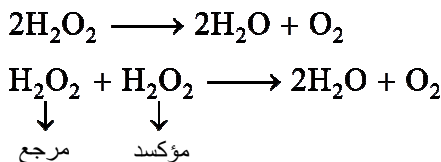
2 - تفاعلات الأكسدة والإرجاع الذاتية

في هذا النوع من التفاعلات يكون في مركب واحد، تسلك بعض ذراته سلوك العامل المؤكسد والعامل المرجع في آن واحد:

مثال 1:



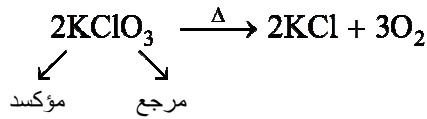
مثال 2:



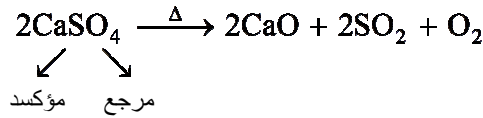
3 - تفاعلات الأكسدة والإرجاع الداخلية:

هذه الحالات تشمل التفاعلات التي فيها المركب يشمل على أحد العناصر يقوم بدور المؤكسد، وعنصر آخر في نفس المركب يقوم بدور المرجع:

مثال 1:



مثال 2:

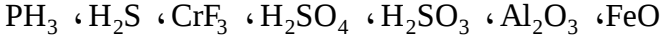


تمارين وأجوبة

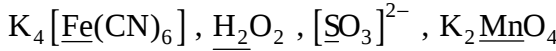
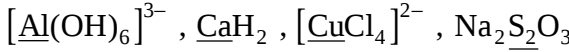
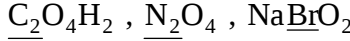
الفصل الرابع

-1.IV

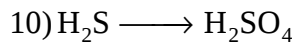
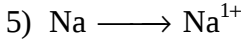
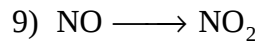
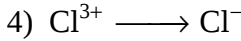
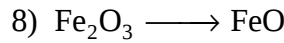
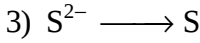
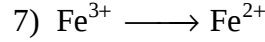
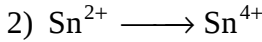
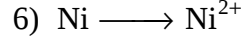
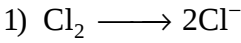
إذا كانت درجة التأكسد للهيدروجين (+1) والأكسجين (-2) والفلور (-1). عيّن درجة التأكسد للعناصر الأخرى في مركبات التالية:



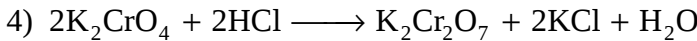
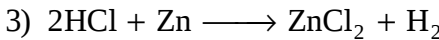
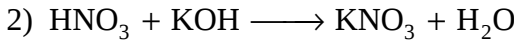
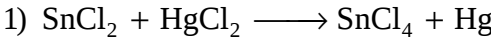
2.IV- ما هي درجة أكسدة الذرة المشار إليها بخط في المركبات والشوارد التالية:



3.IV- بيّن أين الأكسدة وأين الإرجاع في المعطيات التالية:



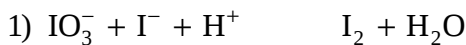
4.IV- اذكر مع التعليل أي من التفاعلات الآتية هو تفاعل أكسدة وإرجاع:



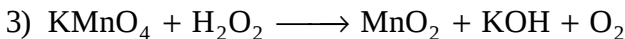
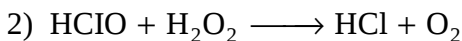
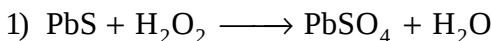
5.IV- وازن ثم أكمل أنصاف التفاعلات التالية:



6.IV - وازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع التالية، ثم بين المعادلات النصفية في كل تفاعل:

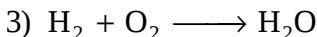
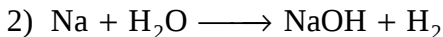
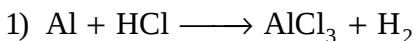


7.IV - أكمل ثم بين الدور الذي يلعبه فوق أكسيد الهيدروجين في التفاعلات التالية:



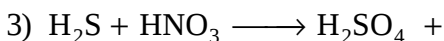
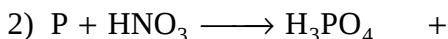
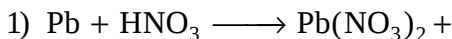
8.IV - وازن معادلات الأكسدة والإرجاع التالية، ثم بين الحالات التي يقوم فيها

الهيدروجين بدور المؤكسد والحالات التي يقوم فيها بدور المرجع:



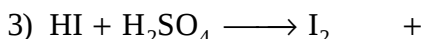
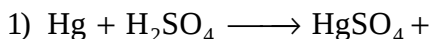
9.IV - أكمل ووازن معادلات التفاعل التالية، ثم بين الحالات التي يقوم فيها حمض

الآزوت المركز بدور المؤكسد:



10.IV - أكمل ووازن معادلات التفاعلات التالية، ثم بين الحالات التي يقوم فيها

حمض الكبريت بدور المؤكسد:



11.IV - وازن معادلات الأكسدة والإرجاع التالية:

- 1) $\text{NaNO}_3 + \text{Zn} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{HgS} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{HgCl}_4 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

12.IV - وازن معادلات الأكسدة والإرجاع الذاتية التالية:

- 1) $\text{K}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$
- 3) $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{HPO}_3 + \text{PH}_3$

13.IV - أكتب المعادلات الأيونية و الجزيئية المتوازنة لما يلي:

- 1) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ (مخفف)} \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \dots\dots$
- 2) $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \text{ (مخفف)} \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \dots\dots$
- 3) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{ (مركز)} \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \dots\dots$

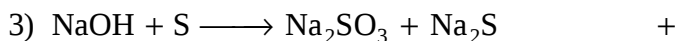
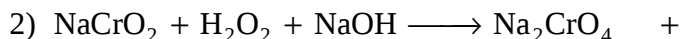
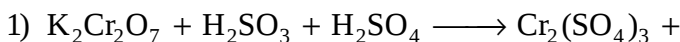
14.IV - أكمل ووازن معادلات الأكسدة والإرجاع التالية:

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 +$
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} +$
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 +$

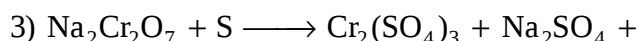
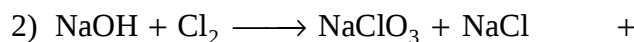
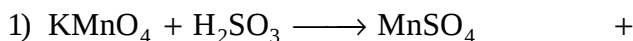
15.IV - أكمل ووازن معادلات الأكسدة والإرجاع التالية:

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 +$
- 2) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 +$
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 +$

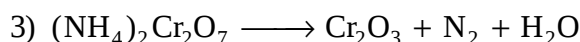
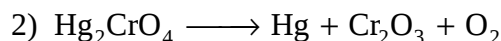
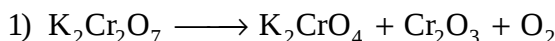
16.IV - أتمم ووازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع التالية مع كتابة المعادلة الأيونية والمعادلة الجزيئية الكاملة:



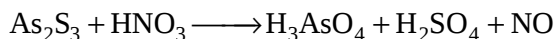
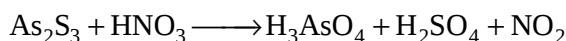
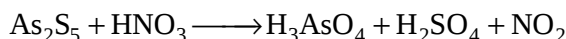
17.IV - أتمم ووازن كل من التفاعلات التالية:



18.IV - وازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع التالية:



19.IV - أتمم ووازن ثم أكتب المعادلة الأيونية والمعادلة الجزيئية الكاملة لتفاعلات الأكسدة والإرجاع التالية:



-20.IV

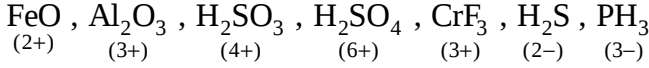
1 - وازن معادلة تفاعل أكسدة كبريت الهيدروجين بماء الكلور.

2 - وازن معادلة تفاعل إرجاع أكسيد الحديد الثلاثي بواسطة الكربون.

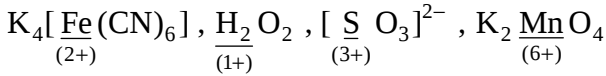
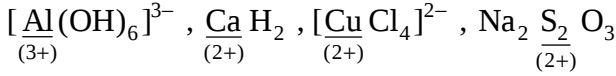
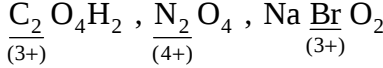
3 - وازن معادلة أكسدة كبريت الزرنيخ الثلاثي بواسطة (HNO_3) .

الأجوبة

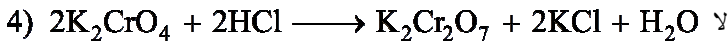
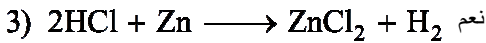
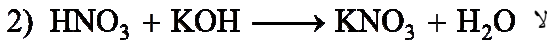
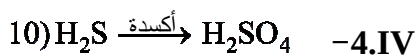
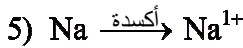
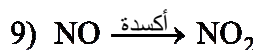
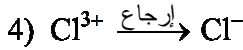
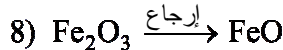
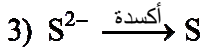
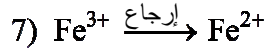
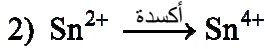
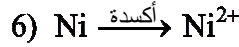
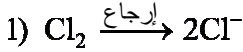
-1.IV



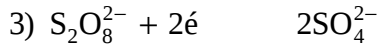
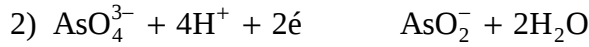
-2.IV



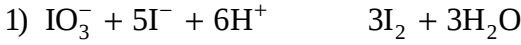
-3.IV



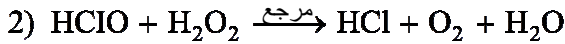
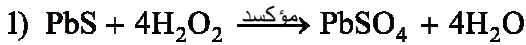
5.IV - وازن ثم أكمل أنصاف التفاعلات التالية:



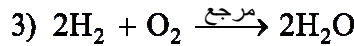
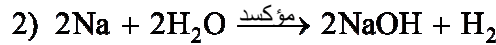
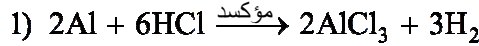
-6.IV



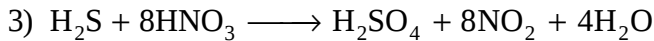
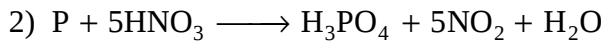
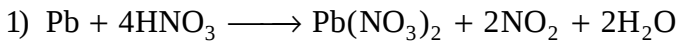
-7.IV



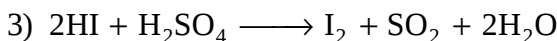
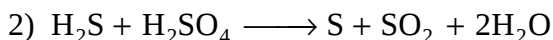
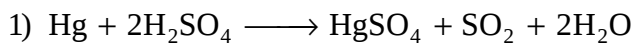
-8.IV



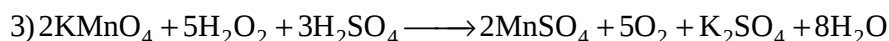
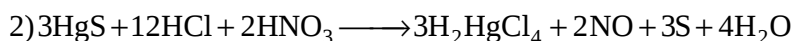
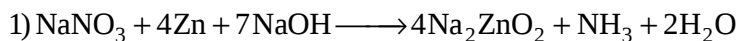
-9.IV



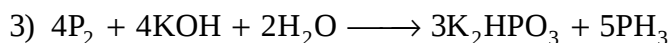
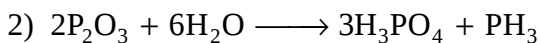
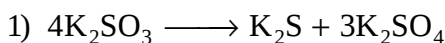
-10.IV



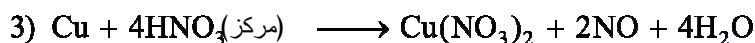
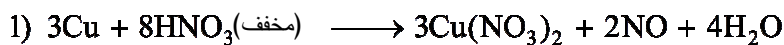
-11.IV



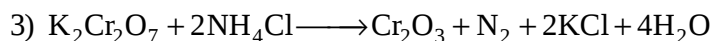
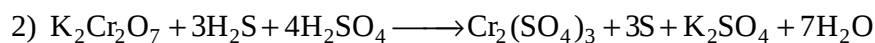
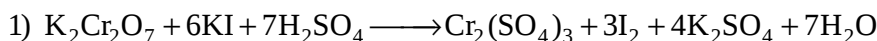
-12.IV



-13.IV



-14.IV



-15.IV

- 1) $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{FeSO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

-16.IV

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{NaCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3) $6\text{NaOH} + 3\text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

-17.IV

- 1) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $6\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

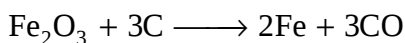
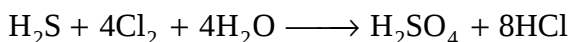
-18.IV

- 1) $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$
- 2) $4\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow 8\text{Hg} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{O}_2$
- 3) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

-19.IV

- 1) $\text{As}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3 (\text{مركز}) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 (\text{مركز}) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 (\text{مخفف}) \longrightarrow 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$

-20.IV



الفصل الخامس

الكيمياء الكهربائية

كمون المسرى للعناصر

Potentiel d'électrode des éléments

1.V - مقدمة

تتضمن تفاعلات الأكسدة والإرجاع تغيرات في درجة الأكسدة للمواد المتفاعلة، وفي أغلب الأمثلة البسيطة هناك انتقال حقيقي للإلكترونات من المادة المرجعة إلى المادة المؤكسدة، وعندما تشكل هذه الإلكترونات المتقلة تيارا كهربائيا يصنف التحول الكيميائي الحاصل ضمن نطاق الكيمياء الكهربائية.

يمكن تقسيم التفاعلات الكهروكيميائية إلى نوعين رئيسيين :
- في النوع الأول نجد التفاعلات التي تنتج تيارا كهربائيا (كالتفاعلات الحاصلة في البطاريات).

- أما النوع الثاني فهي التفاعلات التي تحصل بتأثير تيار كهربائي وهي تفاعلات الإلكتروليز (التحلل الكهربائي)، كتحليل مصهور ملح الطعام كهربائيا للحصول على عنصري الكلور والصوديوم.

في النوع الأول من التفاعلات، يكون التفاعل تلقائيا وتنقص الطاقة الحرة للجملة الكيميائية، وبالتالي تكون هذه الجملة قادرة على أداء عمل كتشغيل محرك مثلا.
أما النوع الثاني من التفاعلات الكهروكيميائية، فهناك إرغام للتفاعل الكيميائي على الحدوث، فكلوريد الصوديوم لا يتحلل تلقائيا إلى العنصرين المؤلفين له . إذا يجب بذل عمل (طاقة) كي يحصل ذلك، ولذلك فإن الطاقة الحرة للجملة تزداد في هذا النوع من التفاعلات. يدعى الجهاز الذي يتم فيه تفاعل كهروكيميائي "خلية كهروكيميائية"، فإذا كان التفاعل من النوع الأول سميت الخلية بالخلايا الغلفانية نسبة إلى العالم الإيطالي (Luigi Galvani) طبيب وفيزيولوجي إيطالي (1737 - 1798)، أو خلايا الجهد "خلايا فولطية" نسبة إلى العالم (Alessandro Volta) فيزيائي إيطالي (1745 - 1832).

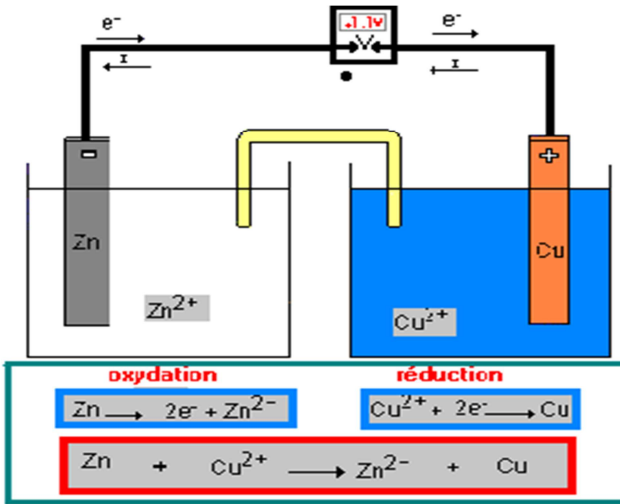
وإذا كانت الخلية من النوع الثاني سميت خلية تحلل كهربائي أو "خلية إلكتروليتيّة"، وكمبدأ فإن أي تفاعل أكسدة وإرجاع يمكن أن يكون أساسا لخلية كهروكيميائية غلفانية أو إلكتروليتيّة. وسنشرح فيما يلي هذين النوعين من الخلايا:

2.V - الخلايا الغلفانية

عند غمس معدن في محلول لأحد أملاحه، ينشأ فرق الكمون بين المعدن والمحلول ، ويمكن تفسير نشوء هذا الفرق اعتماداً على نظرية الرابطة المعدنية (المعدن يوجد بشكل أيونات موجبة تأخذ موضع الذرات في الشبكة البلورية وممسوكة بواسطة الإلكترونات الحرة).

هناك ميل لأيونات المعدن كي تترك الصفيفة المعدنية وتدخل إلى المحلول، مخلفة الإلكترونات على سطح المعدن، وبذلك تنشأ الشحنة السالبة على الصفيفة، يعاكس هذا الميل ميل آخر من الأيونات المعدنية الموجودة في المحلول لكي تترسب على المعدن، ويؤدي هذا الميل إلى تولد شحنة موجبة على صفيفة المعدن.

والذي يحدث في الواقع هو أن يتغلب أحد هذين الميلين على الآخر، وبذلك ينشأ لدينا فرق في الكمون بين المعدن والمحلول، وأن قيمة الفرق يعتمد على تركيز الأيونات المعدنية ودرجة الحرارة.

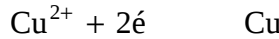


إن فكرة تلقائية التفاعل بالغة الأهمية في الكيمياء، ويمكن فهمها بمراقبة ما يحدث عندما توضع صفيفة من الزنك في محلول مخفف من كبريتات الزنك، يبدأ

تشكل أيونات الزنك التي تتحلل في المحلول ويزداد تركيز المحلول، وبالتالي تزداد الشحنة الكهربائية على مسرى الزنك "الصفحة"، ويزداد كمونه الكهربائي السالب بالقيمة المطلقة، وبالمقابل فإن ازدياد تركيز أيونات الزنك في المحلول يؤدي إلى ازدياد سرعة ترسب بعض هذه الأيونات على مسرى الزنك محولة إلى معدن حر مرة أخرى، ويعبر عن هذا التوازن بنصف التفاعل التالي :



ونصف التفاعل هذا لا يتحقق لوحده في خلية دانيال، فهو تفاعل أكسدة (انحلال الزنك في محلول ZnSO_4)، لذلك يجب أن يترافق بتفاعل إرجاع يستهلك الإلكترونات التي تفقدها ذرات الزنك، وهذا ما يحدث عند إرجاع النحاس (ترسيب النحاس على مسرى النحاس).



ولكن الواقع هو أن التفاعل يحصل بين ذرات الزنك وأيونات النحاس، كما يتبين من المعادلة الأيونية التالية :



وبالفعل، فإن الجملة المبينة في مخطط خلية دانيال تبين أن الإلكترونات تنتقل من مسرى الزنك إلى مسرى النحاس عن طريق ناقل معدني خارجي، وفي هذه الجملة نجد نصفي التفاعل ممثلين بصورة فعلية .

ففي الطرف الأيسر يوجد الزنك بتماس مع محلول أيونات الزنك "محلول كبريتات الزنك"، وفي الطرف الأيمن يوجد النحاس بتماس مع أيونات النحاس (محلول كبريتات النحاس).

وهكذا، فإنه عندما توصل الجملة بين المسريين تتسبب الإلكترونات من مسرى الزنك إلى مسرى النحاس، الأمر الذي يؤدي إلى انحلال الزنك نتيجة تحوله إلى أيونات، وإلى توضع النحاس على مسرى النحاس.

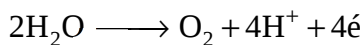
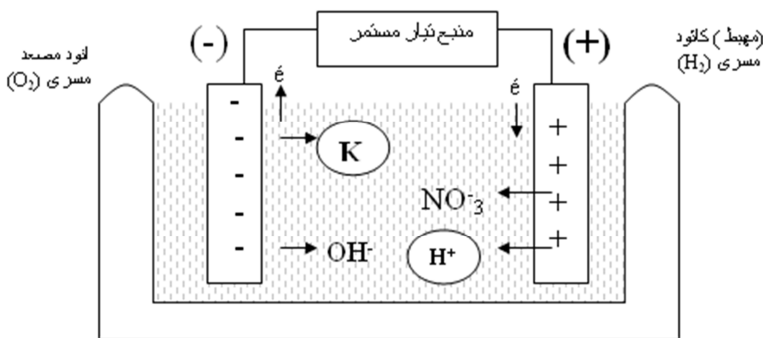
هذا ما يحصل في الجزء الخارجي من الدارة، أما في الجزء الداخلي منها فتنتشر أيونات الكبريتات من جوار مسرى النحاس باتجاه الجسر الملحي، كما تنتشر أيونات الزنك من جوار مسرى الزنك باتجاه الجسر الملحي، أما أيونات البوتاسيوم الموجودة في الجسر الملحي فتنتج نحو مسرى النحاس، وكذلك تنتج أيونات الكبريتات من الجسر الملحي باتجاه مسرى الزنك، وبهذا الشكل تكتمل الدارة.

فالإلكترونات تتحرك خارج المحلول بين المسريين، والأيونات تتحرك عبر الجسر الملحي بين النصفين، وتكون النتيجة النهائية تحقيق تفاعل الأكسدة والإرجاع السابق. والنتيجة الهامة في هذا المجال هو أن الخلية الغلفانية منبع للتيار الكهربائي يجري فيه التفاعل بصورة تلقائية، وتتحول فيه الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، وهذا التفاعل ممكن من الناحية الترموديناميكية لأنه يترافق مع نقص في الطاقة الحرة. يدعى السطح الذي تجري عليه عملية الأكسدة أو الإرجاع، مسرى "قطب" "إلكتروود Electrode"، ويدعى المسرى الذي تجري عليه عملية الأكسدة "أنود Anode"، والمسرى الذي تجري عليه عملية الإرجاع "كاثود cathode".

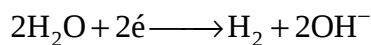
3.V - الخلايا الإلكتروليتية "خلايا التحلل الكهربائي"

عندما يمر تيار كهربائي خلال مركب أيوني مصهور أو محلول يحتوي على أيونات، فإن تفاعلا كيميائيا يحصل تتحلل فيه المادة كهربائيا، نطلق على ذلك تفاعل التحلل الكهربائي، وتدعى الخلية التي تحصل فيها العملية خلية التحلل الكهربائي. في هذا الوسط تتحرك الأيونات بحرية بحيث تكون واسطة نقل التيار الكهربائي داخل الخلية، فعندما يمر التيار الكهربائي يبدأ التفاعل الكيميائي بالحصول، وتحدث الأكسدة عند الأنود والإرجاع عند الكاثود.

لنفحص الآن بعض حالات التحلل الكهربائي التي تجري في محاليل مائية، من الصعب هنا التنبؤ عن نواتج التحلل لأن الماء هنا يتأكسد ويرجع، عندما تحتوي الخلية محلولاً مائياً من نترات البوتاسيوم (KNO_3) وجد أن نواتج التحلل هي الأكسجين والهيدروجين.



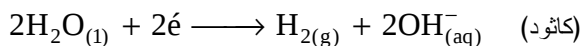
الأكسدة



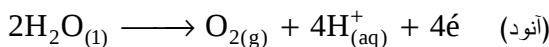
الإرجاع

التحليل الكهربائي لمحلول مائي من نترات البوتاسيوم

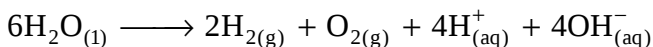
فعند الكاثود يرجع الماء وفق المعادلة :



وعند الأنود يتأكسد الماء وفق المعادلة :

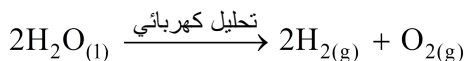


إذا ضوعفت معادلة التفاعل حول الكاثود، ثم جمع الناتج مع معادلة التفاعل حول الأنود، نحصل على التفاعل الإجمالي التالي :



إذا وضع أحد الكواشف حمض - أساس المعروفة في المحلول، فإن تغيراً لونياً يحصل، مما يبين أن هذا المحلول أصبح أساسياً حول الكاثود وحمضياً حول الأنود، كما ينطلق الهيدروجين حول الكاثود والأكسجين حول الأنود.

وإذا خص المحلول الناتج، أي مزجت محتوياته اتحدت أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل وأصبح التفاعل الحاصل:



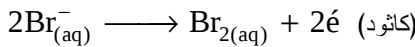
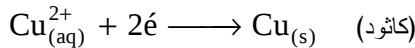
يحق لنا أن نسأل عن دور نيترات البوتاسيوم في عملية التحلل الكهربائي السابقة، تجدر الإشارة أولاً إلى أنه لا يحصل أي تفاعل تحلل إذا كان المحلول خالياً من هذه المادة، أي إذا حاولنا إجراء العملية على الماء المقطر النقي.

إن وجود هذه المادة (أو أي إلكتروليت آخر) ضروري لتحقيق التعادل الكهربائي بجوار المساري، فلو لا هذه المادة ستتراكم أيونات H^+ بجوار الأنود دون أن يوجد ما يقابلها من أيونات سالبة، ويحصل مثل ذلك الكاثود حيث ستتراكم أيونات OH^- دون أن توجد ما يقابلها من أيونات موجبة.

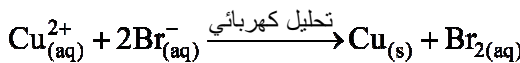
أما عندما يحتوي المحلول KNO_3 فإن أيونات K^+ تتحرك نحو الكاثود حيث تمنتج مع أيونات OH^- حال تكونها، وكذلك تتحرك أيونات NO_3^- نحو الأنود وتمنتج مع أيونات H^+ حال تكونها. وهكذا يمكن القول بأن حركة أيونات البوتاسيوم K^+ و NO_3^- في المحلول جزء أساسي من الدارة الكهربائية لعملية التحلل الكهربائي.

يجب أن نوضح نقطة هامة هنا عند الكاثود، يرجع الماء وليس أيونات K^+ ، وعند الأنود يتأكسد الماء وليس أيونات NO_3^- ، وهكذا نستنتج من التجربة بأن إرجاع الماء أسهل من إرجاع أيونات K^+ ، كما أن أكسدة الماء أسهل من أكسدة NO_3^- . غير أنه لا يجب الاستنتاج بأنه نفس الأمر سيحصل لو كان المحلول يحتوي على مادة أخرى غير KNO_3 .

فقد وجد تجريبياً أنه في حالة محلول يحتوي على $CuBr_2$ ترجع أيونات Cu^{2+} عند الكاثود، ونتيجة لذلك يترسب معدن النحاس حول هذا المسرى، كما أن المحلول حول الأنود يصبح أحمر بنياً نتيجة لتأكسد أيونات Br^- :



ويكون التفاعل النهائي:



ويبدل هذا التفاعل على أن إرجاع أيونات Cu^{2+} أسهل من إرجاع الماء، كما أن أكسدة أيونات Br^- أسهل من أكسدة الماء.

4.V - طريقة تمثيل الخلايا الكهروكيميائية

يمكن وصف أو تمثيل أية خلية كهروكيميائية دون الحاجة إلى رسم صورتها الفعلية، فخلية دانيال يمكن تمثيلها وفق الشكل التالي :



أو وفق المخطط التالي :



في هذا التمثيل، يوضع الأنود دوماً في الجهة اليسرى، والكاثود في الجهة اليمنى، سواء كانت الخلية غلفانية أو إلكتروليتيّة، أما الخط المائل فيتمثل حدود كل طور في الخلية، ولما كان كمون الخلية يتوقف على تراكيز المواد الداخلة، كل نصف تفاعل والموجودة بجوار المسرى. لذلك يجب أن نبين تراكيز هذه المواد في تمثيل الخلية، ويشير الخطان المتوازيان في التمثيل السابق إلى وجود جسر ملحي بين نصفي الخلية. تجدر الإشارة في هذا الصدد إلى أن الكاثود هو المسرى الذي تجري عنده عملية الإرجاع، سواء كانت الخلية غلفانية أو إلكتروليتيّة، والأنود هو المسرى الذي تجري عنده عملية الأكسدة.

5.V - كمون المسرى للعنصر - كمون المسرى القياسي "E°"

يتبين من خلية دانيال الموضحة في الشكل أن الإلكترونات تسري في الدارة الخارجية من الزنك إلى النحاس، والسؤال المهم في هذا المجال : لماذا تنتقل الإلكترونات بهذا الاتجاه وليس في الاتجاه المعاكس، من وجهة النظر الترموديناميكية.

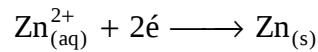
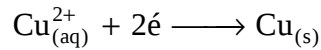
يمكن الإجابة على هذا السؤال بأن اتجاه الإلكترونات من الزنك إلى النحاس في الدارة الخارجية يؤدي إلى التفاعل :

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

والذي يؤدي بدوره إلى نقص في الطاقة الحرة للجoule.

أما من وجهة النظر الكيميائي البحتة، فيمكن القول بأن ميل الزنك للتخلي عن إلكتروناته أشد من ميل النحاس للتخلي عن إلكتروناته، وهذا راجع إلى عوامل كيميائية تتعلق بالبنية الإلكترونية للعنصر وحجم ذرته وعوامل أخرى.

وبمعنى آخر، لدينا هنا نصف تفاعل يتنافسان على الحدوث :



وأحدهما فقط يجب أن يحدث باتجاه المكتوب، بينما يجب أن يحصل الآخر بالضرورة بالاتجاه المعاكس، والذي يتغلب في هذه الحالة هو نصف التفاعل الأول مكرها الثاني على الحدوث بالاتجاه المعاكس.

وهكذا فإن ميل أيون معين لأخذ الإلكترونات (أو ميل العناصر للتخلي عن هذه الإلكترونات) أمر نسبي ولا يمكن معرفته إلا بالمقارنة مع عنصر آخر، وكمون الخلية الغلفانية مقياس للفرق بين الميل للحدوث بين نصف تفاعل وآخر، أي أنه مقياس للفرق بين كمون الإرجاع لنصف التفاعل الأول وكمون الإرجاع لنصف التفاعل الثاني.

عندما يقاس كمون الإرجاع في شروط قياسية : (درجة الحرارة 25°م وضغط 1

جو وتراكيز كل منها 1 مول/لتر)، فإنه يدعى عندئذ "كمون الإرجاع القياسي".

يبين الجدول (1) قيم كمونات المساري القياسية لبعض العناصر المعدنية عند الدرجة

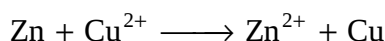
25°م وتحت ضغط 1 جو ونسميها "السلسلة الكهروكيميائية".

إن المعدن الأعلى في هذه السلسلة يكون مرجعا أقوى في المحاليل المائية من المعدن الذي يقع تحته، فمثلا الزنك مرجع أقوى من النحاس في المحاليل المائية وبالتالي فإنه سيزيحها من أملاحها، وكذلك يزيح النحاس الفضة من الأملاح وهكذا... عندما يكون المعدن في حالة تلامس مع أيوناته، يدعى عندئذ بنصف الخلية، وعند جمع نصفي الخلية مع بعضهما بواسطة جسر ملحي، فإن كمون الخلية القياسي (E°)

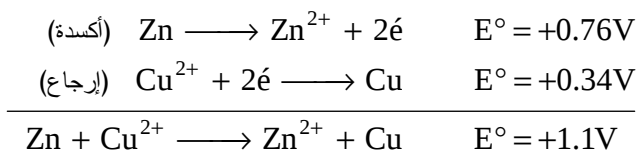
أو القوة المحركة الكهربائية (F.M.E) للخلية يساوي كمون الإرجاع القياسي للمادة المؤكسدة، مطروحا منه كمون الإرجاع القياسي للمادة المختزلة (المرجعة).
أو كمون الخلية القياسي (E°) هو كمون المسرى القياسي للمسرى اليميني ناقصا كمون المسرى القياسي للمسرى اليساري.

مثال 1 :

خلية النحاس - زنك، فمن معادلة التفاعل :



يمكن أن نستنتج أن أيون النحاس يرجع إلى نحاس، وأن الزنك يتأكسد إلى أيون زنك، وفق نصفي التفاعل التاليين :



أو :

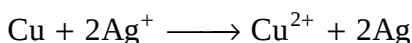
$$E^\circ = E^\circ - E^\circ = +0.34 - (-0.76) = +1.1\text{V}$$

المسرى اليساري المسرى اليميني

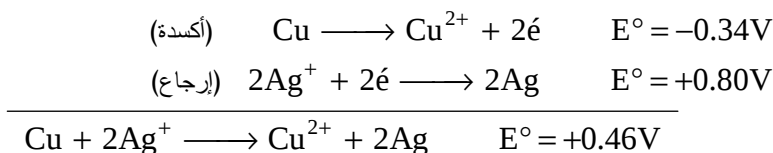


مثال 2 :

خلية الفضة - نحاس، فمن معادلة التفاعل :



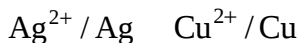
يمكن أن نستنتج أن أيون الفضة يرجع إلى فضة، وأن النحاس يتأكسد إلى أيون نحاس، وبمقارنة نصفي التفاعل :



أو :

$$E^{\circ} = E^{\circ} - E^{\circ} = +0.80 - (+0.34) = +0.46V$$

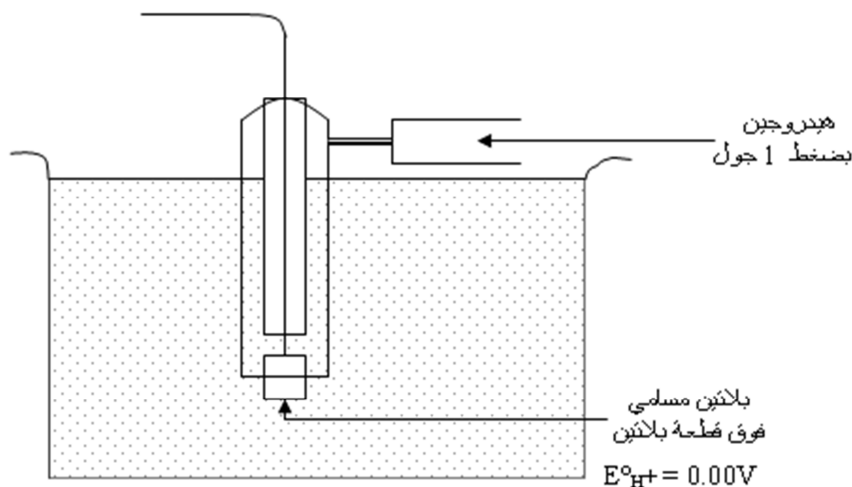
المسرى اليساري المسرى اليميني



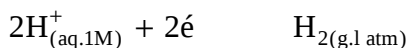
وذلك لأن النحاس يقع فوق الفضة في السلسلة الكهروكيميائية.

وهكذا نرى أنه لا يمكن قياس كمون نصف خلية معزول، أي لوحده، وكل ما يمكن قياسه هو فرق الكمون الحاصل عند ما يوصل نصفاً خلية مع بعضهما البعض، لذلك فمن الضروري لقياس كمون الإرجاع لنصف خلية معين أن نقارنه مع كمون نصف خلية مرجع (Référence) يتخذ أساساً للمقارنة.

وكما يبين الشكل التالي فإن هذا المسرى المرجع عبارة عن هيدروجين غازي تحت ضغط 1 جو يقرقر حول مسرى بلاتين مغطى بطبقة مسامية من البلاتين ومغموس في محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه 1 مول/لتر ودرجة حرارته 25°م.



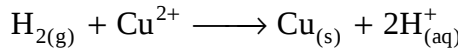
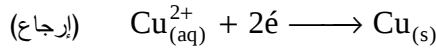
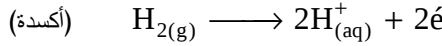
وبالطبع فإن البلاتين هنا يعمل كوسيط لتفاعل المسرى :



الذي يعتبر كمون إرجاعه اصطلاحاً، مساوياً للصفر في الشروط القياسية، أي:

$$E^{\circ}_{(H^+)} = 0.00 \text{ Volt}$$

عندما يوصل نصف خلية الهيدروجين مع نصف خلية النحاس، نجد تجريبيا أن مسرى النحاس هو القطب الموجب للخلية الناتجة وأن مسرى الهيدروجين يمثل القطب السالب، وبمعنى آخر فإن الإلكترونات تذهب مع نصف خلية الهيدروجين إلى نصف خلية النحاس، والتفاعلين الحاصلين على هاذين المسريين هما :



فالعامل المؤكسد هنا هو $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ والعامل المرجع هو $\text{H}_{2(\text{g})}$. ولما كان كمون الخلية هو كمون نصف الخلية العامل المؤكسد ناقصا، كمون نصف الخلية العامل المرجع لذلك نستطيع أن نكتب :

$$E^{\circ}_{\text{الخلية}} = E^{\circ}_{\text{أنود}} - E^{\circ}_{\text{كاثود}}$$

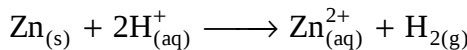
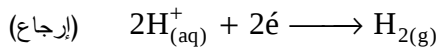
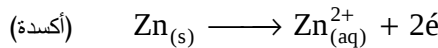
أو :

$$E^{\circ}_{\text{الخلية}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} - 0.00$$

وقد وجد تجريبيا أن كمون الخلية القياسي هذا يساوي 0.34 فولط. نستنتج إذن ما يلي:

$$E^{\circ}_{\text{الخلية}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = 0.34\text{Volt}$$

لنعتبر الآن خلية غلغانية أخرى مكونة من الزنك والهيدروجين، وجد تجريبيا في هذه الحالة أن القطب الموجب لهذه الخلية هو الهيدروجين، وأن القطب السالب هو الزنك، وبمعنى آخر فإن الإلكترونات تسري في الدارة الخارجية من الزنك إلى الهيدروجين (الزنك عامل مرجع أقوى من الهيدروجين)، وهذا يعني أن نصف التفاعل الحاصلين هما :



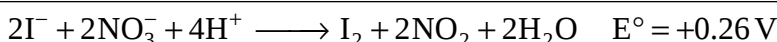
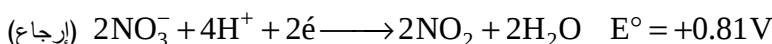
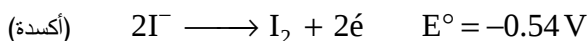
ولما كان كمون الخلية القياسي هو كمون نصف الخلية القياسي للعامل المؤكسد ناقصا كمون نصف الخلية القياسي للعامل المرجع، لذلك نستطيع أن نكتب :

$$E^{\circ}_{\text{الخلية}} = E^{\circ}_{\text{كاثود}} - E^{\circ}_{\text{أنود}}$$

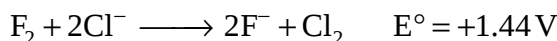
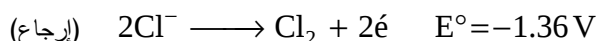
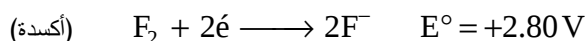
وبالتالي :

$$E^{\circ}_{\text{الخلية}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}} = -0.76\text{Volt}$$

يبين الجدولان (2) و (3) بعض قيم كمونات المسرى القياسية لبعض الأيونات والعناصر، الأول في وسط حمضي والثاني في وسط أساسي، نلاحظ من هذين الجدولين بأن المادة التي تقع على يمين الجدول تكون قادرة كمونيا على إرجاع أية مادة في يسار الجدول والتي تقع تحتها، فمثلا أيونات اليوديد (I^-) تستطيع إرجاع أيونات (NO_3^-) إلى NO_2 وفق التفاعلين النصفيين التاليين :



وبالمقابل، كل مادة تقع على يسار الجدول تكون قادرة كمونيا على أكسدة أية مادة تقع على يمين الجدول، إذا كانت واقعة فوقها في الجدول، فمثلا الفلور يستطيع أكسدة كل من Cl^- و Br^- و I^- ، كما أن الكلور يستطيع أكسدة كل من Br^- و I^- وهكذا.



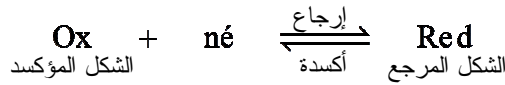
6.V - علاقة كمون المسرى بالتركيز "معادلة نرنست"

وجدنا بأن كمونات المسرى القياسية تعين في الشروط النظامية وهي التركيز المولاري (1M) ودرجة الحرارة (25°م)، ولكن عندما تكون الشروط غير نظامية

بحيث تكون تراكيز أيونات العنصر ليست مولارية، فإن كمونات المسرى تختلف عن قيمها القياسية، لنبحث ذلك الآن بشكل مفصل.

1 - معادلة نرنست للتفاعلات النصفية :

من أجل التفاعل العام :



إن كمونات المسرى من أجل التفاعل النصفى :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

حيث :

E : كمون المسرى في الحالة المدروسة (فولط)

E° : كمون المسرى القياسي

R : ثابت الغازات المثالية ($R = 8.314$ فولط.كولوم.مول⁻¹.كلفن⁻¹)

T : درجة الحرارة المطلقة مقاسة بالكلفن (K°)

n : عدد الإلكترونات المشاركة في نصف التفاعل

F : شحنة الفاراداري ويساوي 96500 كولوم

$\ln$: اللوغاريتم النيبيري = 2.3 اللوغاريتم العشري ($\ln = 2.3 \log_{10}$)

$[\text{Red}]$: تركيز الشكل المرجع (مول/لتر)

$[\text{Ox}]$: تركيز الشكل المؤكسد (مول/لتر)

وباستخدام اللوغاريتم العشري، وتعويض القيم المعطاة للثوابت، وفرض أن درجة

الحرارة هي 25°م تأخذ العلاقة السابقة الشكل التالي :

$$E = E^\circ - \frac{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298}{n \cdot 96500} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

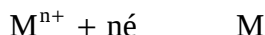
أو :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

وتعرف هذه العلاقة بعلاقة نرنست (Nernst) العالم الألماني "1864 – 1941".

لنطبق الآن هذه العلاقة على مختلف جمل المساري :

أ - معدن M في حالة توازن مع أيوناته M^{n+} في المحلول :



وبتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{Red}} = E^{\circ}_{\text{Red}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

ولما كان تركيز أو فعالية معدن صلب أو سائل تساوي واحد :

$$E_{\text{Red}} = E^{\circ}_{\text{Red}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

أو :

$$E_{\text{Red}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}]$$

وهي معادلة نرنست من أجل التفاعل النصفى للإرجاع، ومن أجل التفاعل النصفى

للأكسدة تصبح معادلة نرنست وفق الشكل التالي :

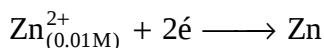
$$E_{\text{Ox}} = E^{\circ}_{\text{Ox}} - \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}]$$

حيث :

$$E^{\circ}_{\text{Red}} = -E^{\circ}_{\text{Ox}}$$

مثال 1 :

أحسب كمون مسرى التفاعل النصفى التالي عند الدرجة 25°م.



الحل :

نطبق العلاقة التالية :

$$E_{\text{Red}} = E^{\circ}_{\text{Red}} + \frac{0,059}{n} \log[M^{n+}]$$

$$E_{\text{Red}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log 0,01$$

$$E_{\text{Red}} = -0,76 - 0,059 = -0,819 \text{ Volts}$$

ومن أجل التفاعل العكوس (التفاعل النصفى للأكسدة) تكون قيمة كمون المسرى تختلف فقط بالإشارة أي :

$$E_{\text{Ox}} = +0.819 \text{ Volt}$$

مثال 2 :

احسب كمون المسرى من أجل التفاعل النصفى التالى عند الدرجة 25°م:



الحل : نطبق العلاقة :

$$E_{\text{Ox}} = E^{\circ}_{\text{Ox}} - \frac{0,059}{n} \log[M^{n+}]$$

$$E_{\text{Ox}} = -0,8 - \frac{0,059}{1} \log[0,001]$$

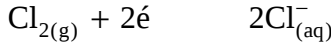
$$E_{\text{Ox}} = -0,623 \text{ Volts}$$

ومن أجل التفاعل العكوس (التفاعل النصفى للإرجاع)، تكون قيمة كمون المسرى تختلف فقط بالإشارة أي :

$$E_{\text{Red}} = +0.623 \text{ Volt}$$

ب - غاز في حالة توازن مع أيوناته في المحلول :

ليكن التفاعل النصفى التالي :



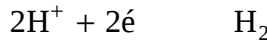
$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

في حالة الغازات نستبدل التراكيز بالضغط، أي $[\text{Cl}_2] = P_{\text{Cl}_2}$ ، وإذا كان الضغط

$1 = P_{\text{Cl}_2}$ ضغط جوي :

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^{\circ} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

ج - غاز الهيدروجين في حالة توازن مع H^+ في المحاليل :



$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

ولما كان $[\text{H}_2] = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ و $E_{\text{Red}}^{\circ} = 0$ تعريفا نجد :

$$E_{\text{Red}} = +0,059 \log [\text{H}^+]$$

و لما كان $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$:

$$E_{\text{Red}} = -0,059 \text{pH}$$

ومن أجل التفاعل النصفى للأكسدة : $(\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-)$:

$$E_{\text{Ox}} = +0,059 \text{pH}$$

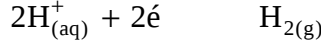
مثال :

في مسرى الهيدروجين ينطلق هذا الغاز بضغط قدره جو واحد من محلول تبلغ قيمة

الـ pH فيه 3. ما هو كمون المسرى في هذه الشروط ؟

الحل :

لدينا التفاعل حول المسرى التالي :



وبالتالي تكتب علاقة نرنست لهذا التفاعل وفق الشكل التالي :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

تمثل P_{H_2} في هذا المثال الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين، وهو يساوي في هذه الحالة جوا واحدا. ولما كان $\text{pH} = 3$: $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ ، وبعد التعويض في العلاقة السابقة مع العلم أن $E^\circ = 0$ تعريفاً، نحصل على ما يلي :

$$E = \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = \frac{6,0,059}{2} = -0,177 \text{ Volts}$$

2 - معادلة نرنست لتفاعلات الخلايا :

إن كمون الخلايا كتابع للتركيز، ومن أجل التفاعل العام :



يعطى بالعلاقة العامة :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

حيث :

E : كمون الخلية في الشروط المدروسة

E° : كمون الخلية القياسي أو القوة المحركة الكهربائية في الشروط النظامية

n : عدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل

$[\text{A}].[\text{B}].[\text{C}].[\text{D}]$: تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة عن التفاعل

$a.b.c.d$: عدد المولات لكل من D.C.B.A على التوالي

مثال 1 :

من أجل الخلية : $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{ZnCl}_{2(aq,0,1M)} \mid \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq,0,2M)} \mid \text{Cu}$
احسب كمون الخلية في هذه الشروط.

الحل :

وفقا لفقرة سابقة، فإن الأنود في هذه الخلية هو مسرى الزنك والكاثود هو مسرى النحاس وبالتالي :

$$E_{\text{الخلية}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

نطبق معادلة نرنست على كل مسرى على حده كما يلي :



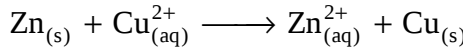
$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}, \quad E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

وبما أن كمون الخلية يساوي كمون مسرى النحاس مطروحا منه كمون مسرى الزنك، فإن :

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

وقبل إتمام الحساب، نذكر بأن التفاعل الحاصل في هذه الخلية يكون وفق الشكل التالي :



وبعد التعويض نحصل :

$$E = 0,34 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{0,2}$$

$$E_{\text{الخلية}} = 1,10 + 0,009 = 1,109 \text{ Volt}$$

7.V - العلاقة بين كمون الخلية القياسي E° وثابت التوازن K

ليكن لدينا التفاعل العام التالي :



عندما يبلغ هذا التفاعل التوازن تصبح التراكيز ثابتة، أي أنه إذا تفاعلت كمية من A مع B لإعطاء C و D يرافقه تفاعل معاكس، وبالتالي يكون كمون الخلية معدوماً عند التوازن أي : " $E = 0$ ".

وهذا الأمر واضح، فعند قيام خلية غلفانية بإعطاء تيار كهربائي تتناقص قوتها المحركة الكهربائية (كمونها) إلى أن تصل الصفر، فعند سحب التيار من خلية دانيال يزداد تركيز أيونات الزنك وينقص تركيز أيونات النحاس، أي أن مميز التفاعل : (Zn^{2+} / Cu^{2+}) في العلاقة الكمون يزداد بصورة مطردة إلى أن يصبح الحد الثاني مساوياً E° . ففي هذه الحالة يصبح كمون الخلية صفراً ويكون التفاعل :



قد وصل إلى وضع التوازن بحيث يتوقف انتقال الإلكترونات من مسرى إلى آخر، أي أنه يكون لدينا في هذه الحالة :

$$E_{\text{أنود}} - E_{\text{كاثود}} = 0 = E_{\text{الخلية}}$$

وبالتالي عند التوازن :

$$E_{\text{كاثود}} = E_{\text{أنود}}$$

وبصفة عامة :

$$E = 0 = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right)_{eq}$$

ولكن المقدار داخل القوسين ما هو إلا ثابت التوازن (k) من أجل التفاعل العام السابق، وبالتالي تصبح هذه العلاقة على الشكل :

$$E^\circ = \frac{0,059}{n} \log k \Rightarrow \log k = \frac{n E^\circ}{0,059}$$

ومنه :

$$K = 10^{nE^{\circ}/0.059}$$

وهي العلاقة التي تربط بين ثابت التوازن (K) وكمون الخلية القياسي (E°)، وكلاهما يقيس ميل التفاعل للحدوث وإعطاء النواتج، فإذا كانت E° موجبة، K تكون أكبر من الواحد وبالتالي يسير التفاعل من اليسار إلى اليمين، وكلما كانت E° كبيرة كانت K أكبر.

إن العلاقة السابقة بالغة الأهمية لأنه يمكن بواسطتها حساب ثابت التوازن بالنسبة لأي تفاعل أكسدة وإرجاع، وكما هو واضح فإنه يلزم معرفة كموني الإرجاع لنصفي التفاعل، وذلك لأن E° للخلية تساوي كمون الإرجاع القياسي للمادة المؤكسدة مطروحا منه كمون الإرجاع القياسي للمادة المرجعة.

مثال 1 :

احسب ثابت التوازن (K) للتفاعل التالي :



الحل :

من جدول كمونات الإرجاع القياسية نجد :



ولما كان كمون الخلية القياسي E° يساوي الكمون القياسي للمادة المؤكسدة، مطروحا منه الكمون القياسي للمادة المرجعة :

$$\text{Log } K = \frac{n E^{\circ}}{0,059} = \frac{5(1,49 - 0,77)}{0,059} = 61$$

وبالتالي :

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^8} = 10^{61}$$
$$K = 10^{61}$$

تدل هذه القيمة الضخمة جدا لثابت التوازن على أن تفاعل الأكسدة والإرجاع السابق يميل بشدة نحو اليمين، ويمكن القول بأن التفاعل تام نحو اليمين، أي أن المواد المتفاعلة تتلاشى عمليا ولا يبقى منها في وعاء التفاعل سوى آثار لا تذكر.

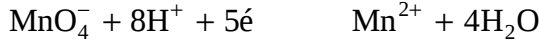
8.V – العوامل المؤثرة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع

1 – تأثير عامل الـ PH على كمون المسرى :

لعامل الـ pH دور هام في تفاعلات الأكسدة والإرجاع في تعيين اتجاه التفاعل، وذلك عندما تساهم شوارد $[\text{H}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$ في سير التفاعل.

مثال :

لدينا نصف الخلية $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.



وعلاقة نرنست لهذا التفاعل تعطى وفق الشكل التالي :

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

ولكن عندما تتغير قيمة pH المحلول، يتغير تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول، وبالتالي نلاحظ تغير القوة المحركة الكهربائية للمسرى (E) بالرغم من أن تركيز ($[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1\text{M}$) يبقى وفق الشروط النظامية.

في هذه الحالة نعرف ثابتاً آخر وهو الكمون الظاهري القياسي (E°)، وهذا الكمون يتغير بتغير قيمة الـ pH. في المثال السابق يكتب كمون المسرى وفق الشكل:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log [H^+]^8 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

E°

حيث :

$$E^\circ = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log [H^+]^8$$

الكمون الظاهري القياسي.

$$E^\circ = E^\circ - \frac{0,059}{5} \cdot 8pH$$

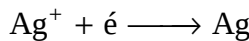
$$E^\circ = E^\circ - 0,096 pH$$

2 - تأثير عامل الترسيب على كمون المسرى :

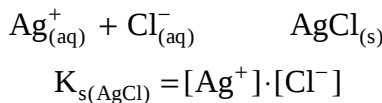
في بعض الحالات يمكن أن يحدث ترسيب من جراء أيونين مشكلين ملحاً ليترسب بعد نقطة التشبع، في هذه الحالة ندخل عامل الترسيب في علاقة نرنست، فيكتب بدلالة (K_s) الملح المترسب إذا كان الجداء الأيوني أكبر من جداء انحلاله.

مثال :

عند غمر صفيحة رقيقة من الفضة في محلول يحتوي على شوارد الفضة (Ag^+) عند الدرجة 25°م، وبالتالي يكون لدينا تفاعل الإرجاع التالي (تفاعل مسرى الفضة) :



وبالتالي كمون المسرى يكتب على الشكل :



وعند نقطة التشبع في مثالنا هذا، يكون تركيز أيونات الفضة :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

وبعد التعويض في معادلة كمون المسرى عن قيمة $[Ag^+]$ ، ينتج :

$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$E = E^\circ + 0,059 \log K_s - 0,059 \log [Cl^-]$$

$$E'$$

حيث :

$$E' = E^\circ + 0,059 \log K_s$$

يمثل كمون المسرى الظاهري لـ Ag^+ .

$$E' = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + 0,059 \log K_s$$

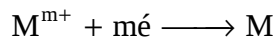
$$E^\circ = +0,80 + 0,059 \cdot (-10) \log 10$$

$$E' = +0,80 - 0,59 = +0,21 \text{ Volt}$$

الكمون الظاهري القياسي لمسرى الفضة يساوي 0,21 فولط.

وبصفة عامة :

لدينا صفيحة من معدن مغمورة في محلول من شوارده M^{m+} .



يكتب كمون هذا المسرى على الشكل التالي :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{m} \log [M^{m+}] \quad (1)$$

لو أضفنا إلى هذا المحلول شوارد X^{n-} قادرة على ترسيب شوارد M^{m+} على شكل ملح M_nX_m وفق التفاعل المتوازن التالي:

$$nM_{(aq)}^{m+} + mX_{(aq)}^{n-} \rightleftharpoons M_nX_m$$

$$K_s = [M^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m$$

$$[M^{m+}] = \left(\frac{K_s}{[X^{n-}]^m} \right)^{1/n}$$

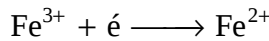
وبعد التعويض في العلاقة (1) نجد :

حيث الكمون القياسي الظاهري لمسرى المعدن والمغمور في محلول يحتوي على شوارد من هذا المعدن يعطى :

$$E' = E^\circ + \frac{0,059}{m \cdot n} \log K_s$$

3 - تأثير عامل التعقيد على كمون المسرى:

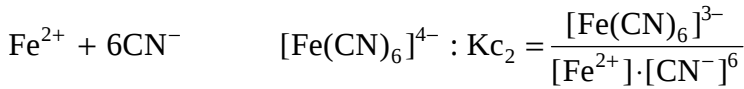
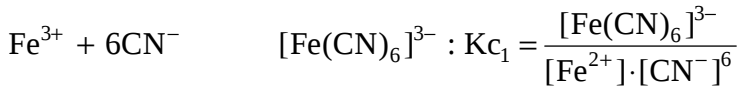
للتعقيد أثر كبير في تفاعلات الأكسدة والإرجاع (التأثير على اتجاه سير التفاعل) مثل إضافة شوارد (CN^-) إلى محلول يحتوي على الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+} حيث لدينا مسرى من البلاتين مغمور في محلول يحتوي على الشوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} . وبالتالي يكون تفاعل الإرجاع عند المسرى :



وتكون علاقة نرنست لهذا التفاعل :

$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2)$$

وعند إضافة شوارد (CN⁻) إلى المحلول، يحدث تفاعل تعقيد مع كل من الشاردين Fe²⁺ و Fe³⁺.



وعند التعويض بقيمة [Fe²⁺] و [Fe³⁺] المستخرجتين من K_{C₁} و K_{C₂} في المعادلة (2) نحصل :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{K_{C_1}}{K_{C_2}} \cdot \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2-})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2-})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{K_{C_1}}{K_{C_2}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

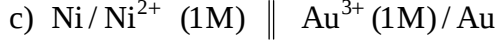
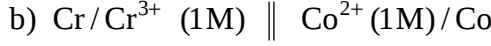
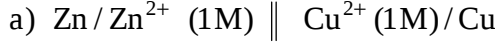
E'

حيث E' : الكمون القياسي الظاهري للزوج Fe³⁺ / Fe²⁺.
أو E' : الكمون القياسي للزوج [Fe(CN)₆]³⁻ / [Fe(CN)₆]⁴⁻.

تمارين وأجوبة

الفصل الخامس

1.V - لدينا الخلايا التالية:



والمطلوب رسم الخلايا السابقة، ثم بيّن ما يلي:

أ - القطبين السالب والموجب لكل خلية.

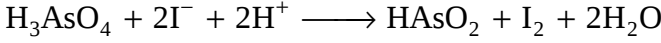
ب - اتجاه انتقال الإلكترونات خلال الدارة الخارجية.

ج - التفاعلات الممثلة لكل منها حتى تعمل الخلية.

د - حساب القوة المحركة الكهربائية لكل خلية.

2.V -

1 - بيّن أن التفاعل التالي يحدث تلقائياً عندما تكون تراكيز كل الأيونات 1M



مع العلم أن:

$$E^\circ(\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_2^-) = +0,56 \text{ Volt} , E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = +0,55 \text{ Volt}$$

2 - ماذا يحدث للتفاعل السابق عندما يصبح تركيز $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ مول/لتر؟

3.V - لدينا خلية متكونة من صفيحة من البلاتين (Pt) مغمورة في محلول

FeSO_4 0.05 مول/لتر و $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1 مول/لتر، وصفيحة أخرى من البلاتين

أيضا مغمورة في محلول يحتوي على 1.27 غرام/لتر من I_2 و 16.6 غرام/لتر

من KI، والمطلوب:

1 - ما هو اتجاه الإلكترونات خلال الدارة الخارجية؟

2 - حساب كمون الخلية (E).

3 - حساب قيمة ثابت التوازن (K) للتفاعل الحاصل.

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ Volt} ; E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = +0,54 \text{ Volt}$$

4.V- تتألف خلية كهروكيميائية من نصف خلية تحتوي على محلول من Fe^{2+} و Fe^{3+} بتركيز 1 مول/لتر، غمرَ به شريط من البلاتين، ومن نصف خلية ثانية تحتوي على معدن التالسيوم مغمور في محلول من Tl^+ بتركيز 1 مول/لتر. والمطلوب:

1 - بين المسرى السالب والمسرى الموجب في هذه الخلية.

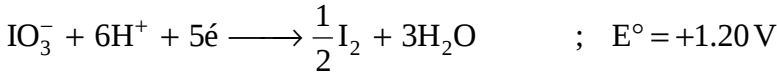
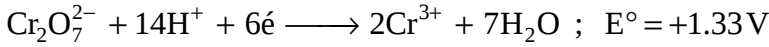
2 - اكتب التفاعل الذي يتقدم تلقائيًا من اليسار إلى اليمين.

3 - ما هو كمون الخلية القياسي (E°) ؟

4 - احسب قيمة ثابت التوازن (K) لهذا التفاعل.

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = +0,77 \text{ V} ; E^\circ_{(\text{Fe}^+/ \text{Tl})} = -0,34 \text{ V}$$

5.V- إذا كان لدينا نصف التفاعل التاليين:



والمطلوب:

1 - ايجاد المعادلة الأيونية الكاملة، والمعادلة الجزيئية الكاملة لهذا التفاعل.

2 - حساب E° للخلية التي يتم فيها التفاعل السابق، ثم حساب كمون الخلية (E) في

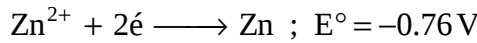
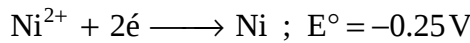
التركيزات التالية:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-1} \text{ M} ; [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M} ; [\text{IO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M} ; [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$$

3 - حساب قيمة ثابت التوازن (K) للتفاعل السابق.

6.V- تتألف خلية غلفانية من شريط من النيكل مغمور في محلول من أيونات

Ni^{2+} (1M) وشريط من التوتياء مغمور في محلول من Zn^{2+} (1M).



والمطلوب:

1 - ارسم هذه الخلية الغلفانية، ثم بين المسرى السالب فيها.

2 - من بين المواد: Zn ، Zn^{2+} ، Ni ، Ni^{2+} . ما هو العامل المؤكسد القوي والعامل المرجع القوي؟ علل ذلك.

3 - احسب ثابت التوازن (K) لهذا التفاعل.

7.V - نحقق المسريين التاليين:

1 - مسرى من البلاتين (Pt) مغمور في محلول يحتوي على مزيج من شوارد Hg_2^{2+} و Hg^{2+} .

$$E^{\circ}_1(Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = +0.91 V ; [Hg^{2+}] = 1M ; [Hg_2^{2+}] = 10^{-2} M$$

2 - مسرى من البلاتين (Pt) مغمور في محلول يحتوي على مزيج من شوارد Sn^{4+} و Sn^{2+} .

$$E^{\circ}_2(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = +0.15 V ; [Sn^{2+}] = 1M ; [Sn^{4+}] = 10^{-2} M$$

ونكوّن خلية كهروكيميائية بوصلهما بناقل خارجي. والمطلوب:

أ - احسب كمون كل من هذين المسريين.

ب - أعط التفاعل الكلي عند تشغيل الخلية.

ج - احسب القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية معينا قطبيها.

8.V - نريد تعيين كمية الهيدروكينون (QH_2) في محلول مائي في درجة حرارة

25°م وعند (pH = 3)، بواسطة محلول من شوارد Ce^{4+} (0.1M).

$$E^{\circ}_{(Q/QH_2)} = +0.70 V ; E^{\circ}_{(Ce^{4+} / Ce^{2+})} = 1.4 V$$

1 - بيّن إمكانية هذه المعاييرة.

2 - احسب تركيز (QH_2) علما بأن 10 مل من المحلول منه يستلزم 5 مل من

محلول شوارد Ce^{4+} لكي نصل إلى نقطة التعديل.

3 - احسب الكمون عند النقاط المميزة للمعايرة وهي:

أ - عند نقطة نصف التعديل.

ب - عند نقطة التعديل.

ج - عند إضافة كمية من الكاشف تساوي إلى ضعف الكمية اللازمة للتعديل.

4 - ارسم منحني المعايرة $f(V) = E$ حيث (V) هو حجم الكاشف المضاف.

9.V- تشكل خلية كهروكيميائية بغمر مسرى من الكوبلت في محلول مشبع من كبريتيد الكوبلت ذو $pH = 7$ ، أما المسرى الثاني فهو مسرى الهيدروجين، والقوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية تساوي 0.76 فولط. والمطلوب:

- 1 - اكتب التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية.
- 2 - أعط علاقة كمون المسرى السالب بدلالة جداء الانحلال.
- 3 - احسب جداء الانحلال للمركب CoS .

المعطيات:

$$E^{\circ}_{(Co^{2+}/Co)} = -0.28 V ; K_{a1}(H_2S) = 10^{-7} ; K_{a2}(H_2S) = 10^{-15}$$

10.V- تتكون الخلية الكهروكيميائية التالية من:

- **الحجرة (أ):** صفيحة رقيقة من الفضة مغمورة في 250 مل من محلول يحتوي على 13.43 غرام من نترات الفضة.
- **الحجرة (ب):** صفيحة رقيقة من النحاس مغمورة في 250 مل من محلول يحتوي على أيونات Cu^{2+} بتركيز 10^{-2} مول/لتر. والمطلوب:

- 1.I - اكتب معادلة التفاعل الكلي الذي يحدث، ثم عين قطبية الخلية.
 - 2 - احسب $q.m.$ ك عند اشتغال الخلية.
 - 3 - كم تصبح $q.m.$ ك للخلية السابقة عندما يمدد محلولي الحجرتين (أ) و (ب) بمقدار 10 مرات .
- II - نضيف كلور الصوديوم بحيث نحصل على ترسيب كلي لأيونات Ag^+ في الحجرة (أ)، يصبح المحلول في هذه الحالة عبارة عن 0.1 مول/لتر من $NaCl$. والمطلوب:

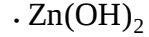
- 1 - ما هو الزوج (Ox/Red) الجديد في الحجرة (أ).
- 2 - احسب $q.m.$ ك (E) عند اشتغال الخلية المتحصل عليها.

$$E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.34 \text{ Volt} ; E^{\circ}_{(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})} = +0.80 \text{ V}$$

$$\text{Ag} = 108 ; \text{N} = 14 ; \text{O} = 16$$

11.V - نحقق التركيب الإلكتروكيميائي التالي:

- **الحجرة (أ):** صفيحة رقيقة من التوتياء مغمورة في محلول مشبع من



- **الحجرة (ب):** صفيحة رقيقة من النحاس مغمورة في محلول يحتوي على المعقد



مول/لتر. والمطلوب:

1 - أعط علاقة الكمون لكل مسرى بدلالة الثابت المناسب.

2 - بعدما نصل نصفي الخلية بجسر ملحي، والمسريين بخيط ناقل للكهرباء، نقرأ الـ

ق.م.ك لهذه الخلية وهي تساوي 0.826 فولط.

والمطلوب:

أ - اكتب التفاعل الكلي الذي يحدث في الخلية.

ب - احسب قيمة ثابت التوازن (K) لهذا التفاعل.

ج - احسب قيمة ثابت تفكك المعقد (Kd).

د - لماذا يصبح كمون الخلية يساوي الصفر عند التوازن ؟ علل ذلك .

المعطيات:

$$E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0.34 \text{ V} ; E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76 \text{ V} ; K_{\text{S}(\text{Zn(OH)}_2)} = 10^{-17}$$

12.V - نريد معايرة محلول من أوكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 بواسطة يودات

البوتاسيوم KIO_3 ، وبالتالي نحقق خلية تتكون من الجملتين $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ بكمون قياسي

$(E^{\circ} = +1.20 \text{ V})$ و $\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ بكمون قياسي $(E^{\circ} = -0.49 \text{ V})$. والمطلوب:

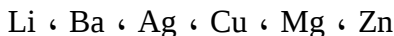
1 - اكتب نصفي التفاعل مبينا المؤكسد والمرجع لكل جملة.

2 - أعط علاقة الكمون لكل مسرى.

3 - اكتب المعادلة الكلية للتفاعل الذي يحدث في الخلية موضحا قطبية الخلية.

4 - احسب الـ ق.م.ك القياسية للخلية.

- 5 - في أي اتجاه يكون التفاعل الكلي تلقائياً.
- 6 - احسب التغير في الأنتالبيا الحرة القياسية (ΔG°) للتفاعل.
- 7 - هل يمكن لمحلول HCl (1 مول/لتر) أن يهاجم المعادن التالية؟ ولماذا؟



المعطيات:

<u>Ox / Red</u>	<u>E° بالفولط</u>	<u>Ox / Red</u>	<u>E° بالفولط</u>
Zn^{2+} / Zn	-0,76	Ag^+ / Ag	+0,80
Mg^{2+} / Mg	-2,34	Ba^{2+} / Ba	-2,90
Cu^{2+} / Cu	+0,34	Li^+ / Li	-3,05

ما هو المعدن الممكن إرجاعه بواسطة كل المعادن الأخرى (في حالتها الأيونية)، في هذه الحالة مع أي معدن يكون التفاعل كمياً (ترتب هذه المعادن حسب تزايد النظامي).

13.V - ليكن البيل: $Cr / Cr(NO_3)_3 || AgNO_3 / Ag$

- 1 - أعط مخططاً لهذا البيل موضعاً فيه اتجاه انتقال الإلكترونات، اتجاه التيار، قطبية البيل والمعادلتين الكيميائيتين على المسربين.
- 2 - اكتب التفاعل الإجمالي الحاصل عند تشغيل البيل.
- 3 - احسب القوة المحركة لهذا البيل، وذلك إذا كان تركيزاً محلولي نترات الكروم ونترات الفضة مساويين عند البداية 0,1 مول/لتر.
- 4 - احسب التركيز بين النهائيين لـ Ag^+ و Cr^{3+} عند استنفاد البيل.

المعطيات:

$$E^\circ_{(Ag^+ / Ag)} = +0.80 \text{ Volts} ; E^\circ_{(Cr^{3+} / Cr)} = -0.74 \text{ Volts}$$

14.V - لدينا الجدول التالي:

$\frac{I_2}{I^-}$	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Mg}$	$\frac{Zn^{2+}}{Zn}$	$\frac{Cl_2}{Cl^-}$	$\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}$	$\frac{Cr^{3+}}{Cr^{2+}}$	$\frac{Ba^{2+}}{Ba}$	$\frac{Li^+}{Li}$	$\frac{Ag^+}{Ag}$	لجنة Ox/Red
+ 0.53	+ 1.70	- 2.34	- 0.76	+ 1.36	+ 1.50	- 0.41	- 2.90	- 3.05	+ 0.80	$E^\circ \text{ Volts}$

والمطلوب:

1 - عرّف العامل المؤكسد والعامل المرجع للجمل (Ox/Red)، ثم رتب الجمل المعطاة في الجدول حسب تزايد القدرة المؤكسدة.

2 - ما هي من بين المعادن التالية Mg، Zn، Ba، Ag التي تتأثر بوجود محلول من HCl (1 مول/لتر). ولماذا؟

3 - ما هي قيمة الـ pH بحيث نستطيع فصل شوارد Cl^- و I^- في محلول بواسطة MnO_4^- باعتبار التراكيز نظامية لجميع الشوارد.

4 - بيّن أي من المعياريتين التاليتين تكون ممكنة مدعماً إجابتك:

شوارد Ce^{4+} بـ Cr^{2+} وشوارد Ce^{4+} بـ Zn^{2+} .

5 - نريد القيام بفصل شوارد Mg^{2+} و Ag^+ و Zn^{2+} الموجودة في محلول واحد بتركيز 10^{-2} مول/لتر وذلك بإضافة شوارد OH^- .

عين مجالات الـ pH لتحقيق هذا الفصل.

المعطيات:

$$Ks(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 10^{-17} ; Ks(\text{AgOH}) = 2.10^{-8} ; Ks(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.10^{-12}$$

15.V - ننجز الخلية الكهروكيميائية التالية، والتي تتكون من:

- **الحجرة (A):** سلك من الفضة مغمور في محلول من نترات الفضة (AgNO_3) تركيزه 0,1 مول/لتر.

- **الحجرة (B):** صفيحة رقيقة من النحاس مغمورة في محلول من كبريتات النحاس (CuSO_4) تركيزه 0,01 مول/لتر.

والمطلوب:

1.I - أعط تمثيلاً تخطيطياً لهذه الخلية.

2 - احسب الكمون (E_1) لمسرى الفضة، والكمون (E_2) لمسرى النحاس.

3 - اكتب التفاعل النصفى الحاصل عند كل مسرى، ثم استنتج التفاعل الكلي للخلية.

4 - احسب القوة المحركة الكهربائية للخلية عند بداية اشتغالها.

II - نضيف تدريجياً محلولاً من HCl إلى محلول AgNO_3 الموجودة في الحجرة (A) حتى نحصل على محلول مشبع من AgCl. احسب في هذه الحالة القوة المحركة الكهربائية الجديدة.

1.III - اوجد عبارة الذوبانية (S') للملح AgCl في كمية كافية من محلول NH_3 (1 مول/لتر) بدلالة: NH_3 ، K_s ، K_d (حيث K_d ثابت تفكك المعقد المتشكل).
2 - احسب K_d من أجل ذوبانية تساوي 0,05 مول/لتر.

المعطيات:

$$E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = +0,80 \text{ V} ; E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,34 \text{ V} ; K_s(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

16.V - نحقق التركيب الإلكتروني كيميائي التالي:

- الحجرة (أ): مسرى من الرصاص مغمور في محلول مشبع من PbCl_2 .
- الحجرة (ب): مسرى من الكاديوم مغمور في محلول من CdCl_2 (0.1 مول/لتر)

I - علما بأن ق.م.ك. للخلية هي 0.26 فولط، وأن مسرى الرصاص هو القطب الموجب، والمطلوب:

- 1 - ارسم شكل الخلية الغلفانية رسماً تفصيلياً.
- 2 - اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة عند القطبين، ثم أعط الكمونات الموافقة.
- 3 - احسب جداء الانحلال لـ PbCl_2 .

II - نغير التركيب السابق في الحجرة (2) وذلك بإضافة شوارد (CN^-) حتى يتم التعقيد الكلي لشوارد الكاديوم على شكل $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ (دون التغيير في الحجرة (1)) حيث تركيز شوارد (CN^-) يساوي 1 مول/لتر. والمطلوب:

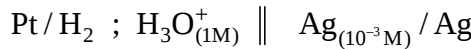
- 1 - ما هو الزوج الجديد مؤ/مر (Ox/Red) في الحجرة (2).
- 2 - اكتب معادلة التفاعل الكلي عندما تبدأ البطارية في العمل.

3 - احسب ثابت التفكك K_d لهذا المعقد، علما بأن القوة المحركة الكهربائية للبطارية هي 0.79 فولط.

المعطيات:

$$E^\circ_{(Cd^{2+}/Cd)} = -0.40 \text{ V} ; E^\circ_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0.12 \text{ V}$$

17.V - لدينا الخلية الكهروكيميائية وفق التركيب التالي:



1 - دراسة خصائص الخلية:

أ - عين صنف طرفي الخلية، وبرهن بأنها تشتغل كمولد للطاقة.

ب - ارسم الخلية بالتفصيل، وعين قطبيها الموجب والسالب.

ج - ما هي الشروط التي تتوفر في الخلية بحيث يكون فرق الكمون بين طرفيها مساويا إلى كمون مسرى الفضة؟ علل. عند هذه النتائج استنتج علاقة نرنست لهذه الخلية .

2 - بالنسبة لمسرى الهيدروجين نعتبر ($pH_2 = 1 \text{ atm}$):

I - نضيف إلى محلول مسرى الفضة السابق محلولاً من (NaOH):

1 - استنتج العلاقة الجديدة للكمون بدلالة الـ pH، وكذلك علاقة كمون المسرى الظاهري القياسي بالنسبة للتثائية Ag^+ / Ag .

2 - احسب قيمة الـ pH عند الترسيب التام.

II - نضيف إلى محلول مسرى الفضة محلولاً من (SCN^-):

1 - استنتج علاقة الكمون الجديدة بدلالة تركيز SCN^- وكمون المسرى الظاهري بالنسبة للتثائية Ag^+ / Ag .

2 - ما هو تركيز SCN^- بحيث يكون التعقيد كاملاً.

المعطيات:

$$E^\circ_{2H^+/H_2} = 0.00 \text{ V} ; E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0.80 \text{ V}$$

$$K_{f[Ag(SCN)_2]^-} = 10^{21} ; K_{s(AgOH)} = 10^{-8.3} ; E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0.14 \text{ V}$$

-18.V

I - نريد تشكيل خلية غلفانية باستعمال مسرى مكون من معدن Cd مغمور في محلول يحتوي على شوارد Cd^{2+} كقطب موجب، ثم عليك أن تختار القطب السالب من المسريين التاليين:

- معدن النحاس مغمور في محلول يحتوي على شوارد Cu^{2+} .

- معدن الغاليوم مغمور في محلول يحتوي على شوارد Ga^{+} .

1 - ما هو المسرى الذي تم اختياره؟ برّر إجابتك.

2 - أعط مخطط الخلية المتشكلة.

3 - اكتب أنصاف التفاعلات التي تحدث عند كل مسرى، ثم اكتب التفاعل الكلي

عند اشتغال الخلية.

4 - أعط علاقة نيرنست الموافقة للتفاعل الكلي، ثم احسب القوة المحركة الكهربائية

(ΔE) عند اشتغال الخلية، علماً بأن تراكيز الشوارد الموجودة في المحلولين تساوي

0,1 مول/لتر.

II - نريد تخفيض القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية إلى قيمة

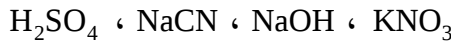
$\Delta E_1 = +0,27V$ بدون تغيير في قطبيتها. والمطلوب:

1 - مع العلم أن قيمة كمون المسرى السالب لم يتغير، ما هو تركيز شوارد Cd^{2+}

الموجودة في المسرى الموجب لكي نحصل على القيمة المذكورة أعلاه (ΔE_1)؟

2 - نستعمل طريقتين للحصول على القيمة (ΔE_1) بإضافة مادة واحدة إلى محلول

المسرى الموجب من المواد التالية:



بعد ذكر الطريقتين والمادة المستعملة في كل طريقة، اكتب التفاعل الكيميائي الذي

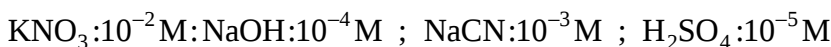
يحدث وثابت التوازن المناسب لكل من التفاعلين السابقين.

3 - أعط الزوج الجديد (مؤ - مر) في المسرى الموجب، ونصف التفاعل (مؤ

- مر) المناسب لهذا الزوج في الطريقتين المختارتين.

4 - احسب الكمون القياسي (E°) لكل زوج جديد في المسرى الموجب، ثم استنتج قيمتي ثابتة التوازن المذكورتين في السؤال (2.II).

■ نعتبر أن تراكيز المادة الموجودة هي:



■ نعتبر التفاعل الحاصل في (2.II) تاماً.

III - نريد فصل الشاردين Zn^{2+} و Cr^{3+} تركيز كل منهما 10^{-2} مول/لتر

باستعمال مسرى الغاليوم. والمطلوب:

1 - بين أن فصل هاتين الشاردين ممكن. علّل إجابتك.

2 - ما هو مجال تركيز Ga^+ الذي يمكن به فصل Zn^{2+} و Cr^{3+} .

المعطيات:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{V}; E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40\text{V}; E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74\text{V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}; E_{\text{Ga}^+/\text{Ga}}^0 = -0,79\text{V}$$

$$\text{في علاقة نيرنست نعتبر } \frac{2,3RT}{F} = 0,06$$

19.V - لدينا التركيب الكهروكيميائي التالي:

- **الحجرة (1):** سلك من البلاتين مغمور في محلول من H_2O_2 تركيزه 10^{-4}

مول/لتر وغاز من الأكسجين تحت ضغط 1 جو عند $\text{pH} = 3$.

- **الحجرة (2):** سلك من الفضة مغمور في محلول من AgNO_3 تركيزه 0,1

مول/لتر. والمطلوب:

I - أعط تمثيلاً تخطيطياً لهذه الخلية.

1.II - اكتب التفاعل الحاصل في الحجرة (1).

2 - أعط علاقة كمون هذا المسرة E_1 ثم احسب قيمته.

3 - اوجد علاقة الكمون القياسي الظاهري $E^{\circ'}$ لهذا المسرى ثم احسب قيمته.

1.III - اكتب معادلة التفاعل الحاصل في الحجرة (2).

2 - أعط علاقة كمون هذا المسرى E_2 ثم احسب قيمته.

3 - أعط معادلة التفاعل الكلّي عند تشغيل البيل، ثم استنتج علاقة القوة المحركة الكهربائية (ΔE) واحسب قيمتها.

4 - أعط علاقة ثابت التوازن K للتفاعل الحاصل في الخلية واحسب قيمتها، ناقش هذه القيمة.

IV - نضيف محلول من الصودا المركزة NaOH إلى محلول AgNO_3 :

1 - بيّن إن أمكن معادلة التفاعل الحاصل في الحجرة (2)، وذلك عند الأخذ بعين الاعتبار توازن الترسيب.

2 - ما هو الزوج (مؤ/مر) الموافق لهذا التفاعل؟ ثم أعط علاقة الكمون القياسي لهذا الزوج، واحسب قيمته.

3 - أعط علاقة كمون المسرى E'_2 . ثم احسب قيمته عند بداية الترسيب وكذلك الـ pH عند هذه النقطة، ماذا تلاحظ عند مقارنة القيمتين (E_2) و (E'_2).

4 - احسب الكمون (E''_2) عند نهاية الترسيب، وكذلك قيمة الـ pH عند هذه النقطة (نعتبر أن الابتدائي $(\text{Ag}^+) = 10^{-4} (\text{Ag}^+)$ النهائي).

5 - قارن الكمونين عند بداية ونهاية الترسيب (E'_2 ، E''_2). ماذا تستنتج؟

V - نريد فصل الشاردتين Os^{2+} و Ag^+ بتركيز 10^{-2} مول/لتر وذلك باستعمال المسرى (1): $\text{H}_2\text{O}_2 = 10^{-4} \text{M} / \text{Pt}$; $\text{PO}_2 = 1 \text{Atm}$; $\text{pH} = ?$

1 - بيّن إمكانية هذا الفصل باستعمال هذا المسرى مع التعليل.

2 - عيّن مجال الـ pH الموافق لهذا الفصل.

المعطيات:

$$E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = 0,80 \text{V} ; E^0_{\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2} = 0,69 \text{V}$$

$$E^0_{\text{Os}^{2+} / \text{Os}} = 0,85 \text{V} ; K_{\text{s}(\text{AgOH})} = 10^{-8}$$

-20.V

1.I - نريد تحضير 100 مل من محلول يحتوي على ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) بتركيز 0,50 نظامي، انطلاقاً من هذا الملح (نقاوته 65% وكتلته المولية 134 غرام/مول)، ما هي الطريقة المناسبة لتحضير هذا المحلول؟ احسب الكتلة اللازمة لذلك.

2 - نريد تعديل 50 مل من المحلول المحضر بإضافة محلول من حمض كلور الماء (HCl) تركيزه 0,50 نظامي. بيّن بالحساب لماذا نعتبر التفاعلات الحاصلة تفاعلات تعديل؟

3 - نريد دراسة تغيرات الـ pH بدلالة (V_A) (حيث V_A حجم HCl المضاف) نأخذ الحجوم التالية: 0؛ 12,5؛ 25؛ 37,5؛ 50 مل وهي المراحل المختلفة للتعديل. أعط علاقة الـ pH بدلالة pK_w ؛ pK_{a_1} ؛ C مع إعطاء مكنواته عند النقاط السابقة، ضع النتائج في جدول.

1.II - نضيف إلى المحلول الناتج عند النقطة ($V_A = 50$ مل) في المعايرة السابقة محلولاً مشبعاً بـ H_2S بتركيز 0,01 مول/ل يحتوي على الشاردين Cu^{2+} و Mn^{2+} بتركيز 0,01 مول/ل. بيّن بالحساب، إمكانية فصل هاتين الشاردين؟
- نعتبر أن انحلالية H_2S غير متعلقة بالمكونات الموجودة في المزيج.
- نعتبر أن Cu^{2+} و Mn^{2+} يترسبان على شكل CuS و MnS فقط، ونهمل التغيرات في الحجم.

2 - نمزج 50 مل من $Na_2C_2O_4$ بتركيز 0,50 نظامي مع 50 مل من محلول يحتوي على $AgNO_3$ بتركيز 0,25 مول/ل. بيّن بالحساب هل يتشكل راسب أم لا؟
3 - نريد حساب انحلالية هذا الراسب إن وُجد في محلول العوامل pK_{a_1} ؛ pK_{a_2} ؛ K_s ؛ pH ثم احسب قيمة (S).

III - لدينا الخلية الكهروكيميائية التالية:

- الحجرة (1): مسرى من الفضة مغمور في محلول مشبع من الراسب السابق (سؤال II).

- الحجرة (2): مسرى من البلاتين (Pt) مغمور في مزيج من $KMnO_4$ (0,1 مول/ل) و $MnSO_4$ (10^{-2} مول/ل)، في وسط حمضي من H_2SO_4 (10^{-5} مول/ل).

1 - لدينا كمون مسرى الحجرة (1) ($E_1 = +0,585V$).

أعط الزوج $\text{Oxid}_1 / \text{Red}_1$ ثم اكتب معادلة التفاعل وأخيرًا احسب قيمة الكمون القياسي (E_1^0).

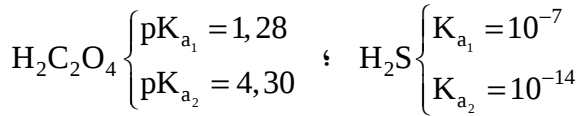
2 - علمًا بأن القوة المحركة الكهربائية للخلية تساوي 0,475 فولط والمسرى في الحجرة (1) هو القطب السالب. والمطلوب:

أ - اكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة عند القطبين ومعادلة التفاعل الكلي الذي يحدث.

ب - احسب الكمون القياسي الظاهري (E_2^0) للزوج ($\text{Oxid}_2 / \text{Red}_2$).

ج - احسب الكمون القياسي (E_2^0) للزوج ($\text{Oxid}_2 / \text{Red}_2$).

المعطيات:



$$K_{s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 6 \cdot 10^{-12} \quad ; \quad K_{s(\text{MnS})} = 3 \cdot 10^{-14} \quad ; \quad K_{s(\text{CuS})} = 8 \cdot 10^{-37}$$

الأجوبة

1.V - يكون مخطط الخلية (a) كالتالي:

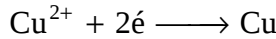


من جداول الكمونات:

$$E^\circ_{(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})} = -0.76 \text{ V} ; E^\circ_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = +0.34 \text{ V}$$

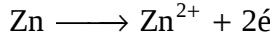
1 - القطب الموجب هو شريط النحاس لأنه القطب اليميني حيث يحدث الإرجاع

وفق المعادلة:



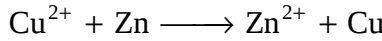
والقطب السالب هو شريط التوتياء لأنه القطب اليساري حيث تحدث الأكسدة وفق

المعادلة:



2 - تنتقل الإلكترونات خلال الدارة الخارجية من Zn إلى Cu.

3 - التفاعل الحاصل هو:



4 - أما القوة المحركة فتحسب وفق علاقة نرنست كالتالي:

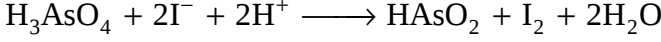
$$E_{\text{للخلية}} = E^\circ_{\text{للخلية}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{للخلية}} = 0,34 - (-0,76) - \frac{0,059}{2} \log \frac{[1]}{[1]}$$

$$E_{\text{للخلية}} = +1.10 \text{ Volt}$$

-2.V

1 - لدينا التفاعل:



وكمون الخلية يعطى حسب علاقة نرنست كالتالي:

$$E_{\text{للخلية}} = E^\circ_{\text{للخلية}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_2^-] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{للخلية}} = +0,56 - (+0,55) - \frac{0,059}{2} \log \frac{(1) \cdot (1)}{(1) \cdot (1)^2 \cdot (1)^2}$$

$$E_{\text{للخلية}} = +0.01 \text{ Volt} > 0$$

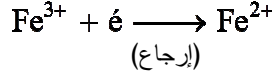
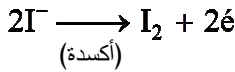
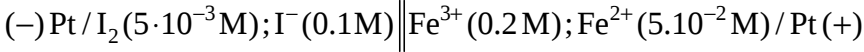
التفاعل السابق يحدث تلقائيا أي من اليسار إلى اليمين.

2 - عندما يصبح تركيز شوارد الهيدروجين يساوي 10^{-3} :

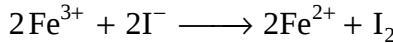
$$E_{\text{للخلية}} = +0,56 - (+0,55) - \frac{0,059}{2} \log \frac{(1) \cdot (1)}{(1) \cdot (1)^2 \cdot (10^{-3})^2}$$

$$E_{\text{للخلية}} = -0.167 \text{ Volt}$$

3.V - شكل الخلية وفق المخطط التالي:



وبالتالي يكون التفاعل العام للخلية:

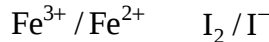


1 - تنتقل الإلكترونات خلال الدارة الخارجية من القطب السالب نحو القطب

الموجب.

$$\Delta E = E_{\text{للخلية}} - E = 0.805 - 0.530 = 0.275 \text{ V} \quad - 2$$

للمسرى اليساري للمسرى اليميني



3 - عند التوازن لا تشتغل البطارية وبالتالي $\Delta E = 0$.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{I}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2} = 0$$

$$\log K = \frac{2\Delta E^\circ}{0,059}$$

$$\log K = \frac{2(E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} - E^\circ_{(\text{I}/\text{I}^-)})}{0,059} = \frac{2 \cdot (0,77 - 0,54)}{0,059}$$

$$\text{Log } K = \frac{2 \cdot 0,23}{0,059} = 7,79 \Rightarrow K = 6,2 \cdot 10^7$$

4.V - من معطيات المسألة نستطيع ان نعطي مخططاً للخلية الكهروكيميائية وفق

الآتي:



المسرى اليميني المسرى اليساري



أكسدة

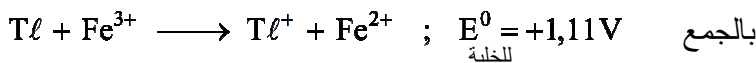
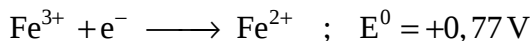
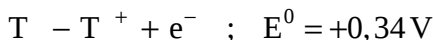
إرجاع

1 - الذي يحدث على معدن التاليوم هو تفاعل أكسدة وبالتالي يمثل القطب السالب

(-)، أما الذي يحدث على شريط البلاتين فهو تفاعل إرجاع وبالتالي يمثل القطب

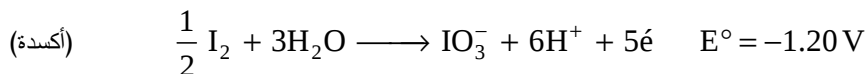
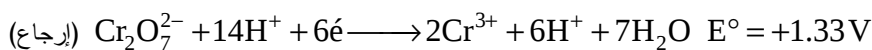
الموجب (+).

2 - التفاعل الذي يتقدم تلقائياً من اليسار إلى اليمين:

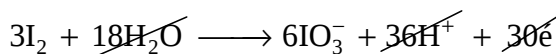
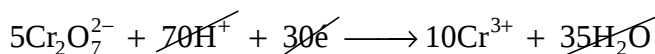
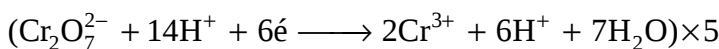


3 - أما كمون الخلية القياسي فنستطيع حسابه بطريقة أخرى كالتالي:

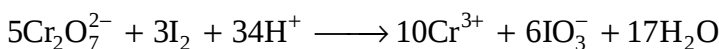
5.V- من المعروف أن مجموعة من الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ من المؤكسدات القوية، ومن ملاحظة قيم كمون المسرى القياسي لنصفا التفاعل نستنتج:



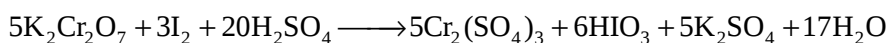
1 - إيجاد المعادلة الأيونية الكاملة والمعادلة الجزيئية الكاملة:



بالجمع:



وهي المعادلة الأيونية الكاملة.



وهي المعادلة الجزيئية الكاملة.

2 - لحساب كمون الخلية القياسي نطبق العلاقة التالية:

$$\Delta E^\circ_{\text{للخلية}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E^\circ_{2\text{IO}_3^-/\text{I}_2}$$

اليميني اليساري

$$\Delta E^\circ_{\text{للخلية}} = 1.33 - (+1.20) = +0.13 \text{ Volt}$$

أما لحساب كمون الخلية (E) في الشروط المعطاة نطبق علاقة نرنست:

$$E_{\text{للخلية}} = E^\circ_{\text{للخلية}} - \frac{0,059}{30} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^{10} \cdot [\text{IO}_3^-]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^5 \cdot [\text{I}_2]^3 \cdot [\text{H}^+]^{34}}$$

$$\Delta E_{\text{للخلية}} = +0.13 - 0.03 = +0.1 \text{ Volt}$$

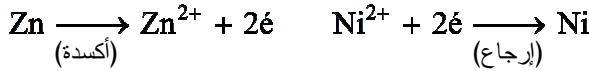
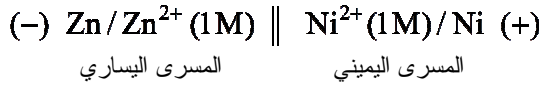
3 - لحساب قيمة ثابت التوازن (K) للتفاعل عند (E = 0):

$$E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K : \Rightarrow \log K = \frac{n.E^{\circ}}{0,059}$$

$$\log K = \frac{30.0,13}{0,059} \approx 66 \Rightarrow K = 10^{66}$$

وتدل القيمة الكبيرة للثابت (K) على أن هذا التفاعل يميل بشدة نحو اليمين.

6.V - نستطيع أن نعطي مخططاً للخلية الكهروكيميائية:



الذي يحدث على شريط التوتياء هو تفاعل أكسدة وبالتالي يمثل هذا الشريط المسرى السالب، أما الذي يحدث على شريط النيكل فهو تفاعل إرجاع وبالتالي يمثل هذا الشريط المسرى الموجب.

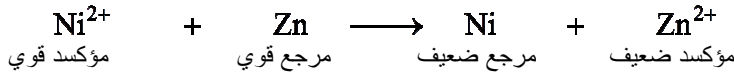
1 - نحسب كمون الخلية القياسي (E°) للتفاعل الحاصل وفق العلاقة التالية:

$$\Delta E^{\circ}_{\text{للخلية}} = E^{\circ}_{(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})}$$

اليميني اليساري

$$\Delta E^{\circ}_{\text{للخلية}} = -0.25 - (-0.76) = +0.51 \text{ Volt}$$

2 - لدينا التفاعل الكلي:



وبالتالي لدينا المزدوجة Ni²⁺ / Ni زوج مؤكسد مرجع.

وكذلك المزدوجة Zn²⁺ / Zn زوج مؤكسد مرجع.

ولما كان التفاعل تام من اليسار إلى اليمين.

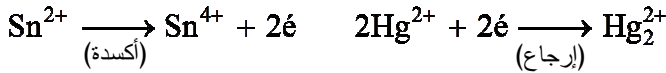
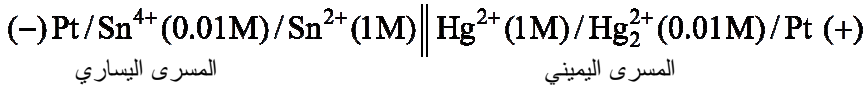
Ni²⁺ أقوى من Zn²⁺ و Zn مرجع أقوى من Ni.

3 - لحساب ثابت التوازن (K) حيث يكون كمون الخلية معدوم:

$$E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K : \Rightarrow \log K = \frac{n.E^{\circ}}{0,059}$$

$$K = 10^{17.3}$$

7.V - نستطيع أن نعطي مخططا لهذه الخلية كالآتي:



أ - لحساب كمون الخلية لكل مسرى نطبق علاقة نيرنست:

المسرى اليميني:

$$E_{(2\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+})} = E^{\circ}_{(2\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+})} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

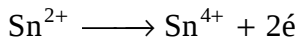
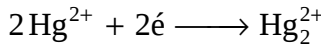
$$E_{(2\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+})} = +0,91 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[10^{2-}]}{[1]^2} = +0,97\text{V}$$

المسرى اليساري:

$$E_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})} = E^{\circ}_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})} = +0,15 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[1]}{[10^{2-}]} = +0,09\text{V}$$

ب - أما التفاعل الكلي عند تشغيل الخلية فيكون:



بالجمع:



ج - لحساب القوة المحركة الكهربائية لهذا الخلية (E):

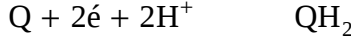
$$\Delta E_{\text{للخلية}} = E_{(2\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+})}^{\text{اليميني}} - E_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})}^{\text{اليساري}}$$

$$\Delta E_{\text{للخلية}} = +0.97 - (+0.09) = +0.88 \text{ Volt}$$

أما أقطاب الخلية فهي معينة أعلاه.

-8.V

$$E^{\circ}_{(Q/QH_2)} = 0.70 \text{ V} ; E^{\circ}_{(Ce^{4+}/Ce^{2+})} = 1.40 \text{ V}$$

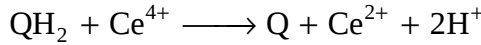


$$E_{(Q/QH_2)} = E^{\circ}_{(Q/QH_2)} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Q] \cdot [H^+]^2}{[QH_2]}$$

$$E_{(Q/QH_2)} = (E^{\circ}_{(Q/QH_2)} - 0.06 \text{ pH}) + 0.03 \log \frac{[Q]}{[QH_2]}$$

$$E^{\circ}_1 = (E_{(Q/QH_2)} - 0.06 \text{ pH}) = 0.52 \text{ V}$$

بالاعتماد على الكمونين القياسيين نستخلص بأنه يمكن معايرة الهيدروكينون بالسيريوم الرباعي حسب المعادلة التالية:



2 - حساب تركيز QH_2 :

$$(N_1 \cdot V_1)_{OH_2} = (N_2 \cdot V_2)_{Ce^{4+}}$$

$$[QH_2] = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{0.1 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

3 - حساب الكمون عند النقاط المطلوبة:

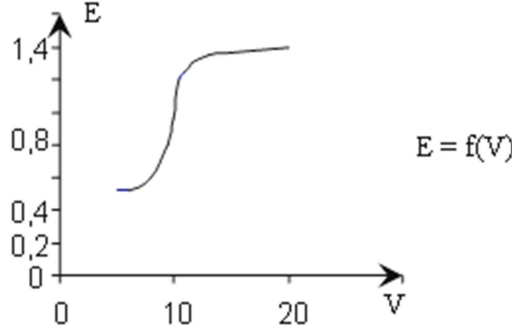
$$E_{(Q/QH_2)} = E^{\circ}_1 + 0.03 \log \frac{[Q]}{[QH_2]} \Rightarrow E^{\circ}_1 = 0.52 \text{ V} \quad \text{أ - المنتصف:}$$

$$\text{ب - عند نقطة التكافؤ: } E_{\text{éq}} = \frac{1.4 + 0.52}{2} = 0.96 \text{ V}$$

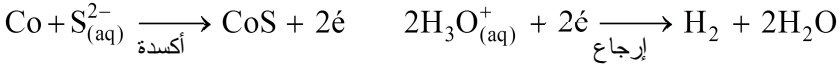
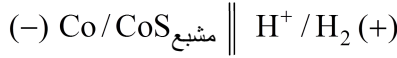
ج - بعد تجاوز نقطة التكافؤ:

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{2+}} = E^{\circ} + 0.03 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{2+}]} = E^{\circ} = 1.40 \text{ V}$$

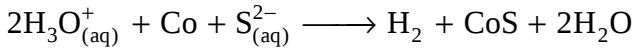
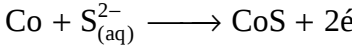
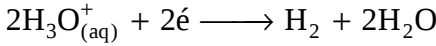
4 - المنحنى $E = f(V)$:



9.V - مخطط الخلية يكون وفق الشكل التالي :



1 - التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية:



2 - علاقة كمون المسرى السالب بدلالة جداء الانحلال :

$$E_{(\text{Co}^{2+} / \text{Co})} = E_{(\text{Co}^{2+} / \text{Co})}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Co}^{2+}]$$

$$E_{(\text{Co}^{2+} / \text{Co})} = -0,28 + \frac{0,059}{2} \log K_s - \frac{0,059}{2} \log[\text{S}^{2-}] \quad (1)$$

3 - حساب جداء الانحلال للمركب CoS :

العلاقة (1) تعطي :

$$\log K_s = \frac{2}{0,059} (E_{(\text{Co}^{2+} / \text{Co})} + 0,28 + \frac{0,059}{2} \log[\text{S}^{2-}])$$

$$E_{(Ag^+/Ag)} = E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log[Ag^+]$$

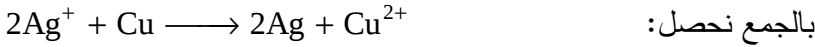
$$E_{(Ag^+/Ag)} = +0,80 + 0,059 \log[0,32] = +0,77 \text{ Volt}$$

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

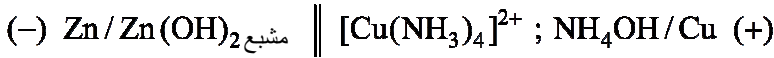
$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-2} = +0,29 \text{ Volt}$$

$$\Delta E_{\text{للخلية}} = +0,77 - (+0,29) = +0,48 \text{ Volt}$$

3 - معادلة التفاعل الكلي:



11.V - يكون مخطط الخلية وفق الآتي:



1 - علاقة كمون المسرى بدلالة الثابت المناسب:

- المسرى اليميني:

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

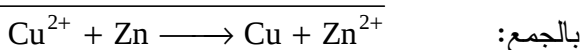
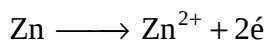
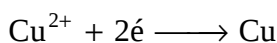
$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \log K_d + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[NH_3]^4}$$

- المسرى اليساري:

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{0,059}{2} \log[Zn^{2+}]$$

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = +0,76 + \frac{0,059}{2} \log K_s - 0,059 \log[OH^-]$$

2.أ - التفاعل الكلي الذي يحدث في الخلية:

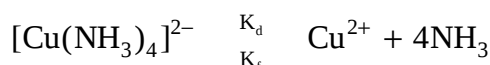


ب - حساب قيمة ثابت التوازن (K):

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,059}{2} \log K \Rightarrow \log K = \frac{2\Delta E^{\circ}}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{2 \cdot 1,1}{0,059}} \Rightarrow K = 10^{37,3} = 1,97 \cdot 10^{37}$$

ج - حساب قيمة ثابت تفكك المعقد (K_d):



لدينا:

$$K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = 4S^3 = 10^{-17}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{10^{-17}}{4}} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

وبالتعويض في علاقة نرنست نجد:

$$0,826 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] - \left(-0,76 - \frac{0,059}{2} \log 1,36 \cdot 10^{-6} \right)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 7,04 \cdot 10^{-16} \text{ mole/l}$$

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{7,04 \cdot 10^{-16} \cdot (1)^4}{10^{-2}} = K_d = 7,04 \cdot 10^{-14}$$

د - كمون الخلية يساوي الصفر عند التوازن، أي عندما يتوقف انتقال الإلكترونات من مسرى إلى آخر، وبالتالي يكون كمون الخلية معدوماً.
أي:

$$E_{\text{أنود}} = E_{\text{كاثود}}$$

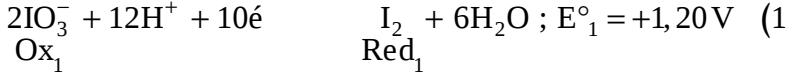
مع العلم أن:

$$\Delta E_{\text{الخلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{أنود}}$$

عند التوازن:

$$\Delta E_{\text{الخلية}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{أنود}} = 0$$

$$-12. \text{V}$$

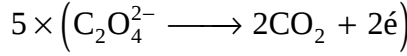
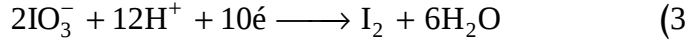


$$\text{Electrode (1) : } (\text{IO}_3^- / \text{I}_2) \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{10F} \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}_2]} \quad (2)$$

$$E_1 = +1,20 + 0,006 \log [\text{IO}_3^-]^2$$

$$\text{Electrode (2) : } \text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$E_2 = -0,49 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$



$$\Delta E_{\text{الخلية}}^\circ = E_{\text{المسرى اليساري}}^\circ - E_{\text{المسرى اليميني}}^\circ \quad (4)$$

$$\Delta E_{\text{الخلية}}^\circ = +1,20 - (-0,49) = +1,69 \text{ Volt}$$

(5) يكون اتجاه التفاعل الكلي تلقائيا من اليسار إلى اليمين، أي في الاتجاه (1) لأن القوة المحركة الكهربائية موجبة.

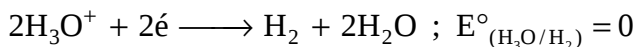
(6) في هذه الشروط تعطى الطاقة الحرة القياسية حسب العلاقة التالية:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -10 \cdot 96,5 \cdot 1,69 = -1630,85$$

$$\Delta G^\circ = -1631 \text{ k} \cdot \text{j} \cdot \text{mole}^{-1}$$

(7) نعم يمكن لمحلول حمض كلور الماء أن يهاجم كل المعادن المعطاة، وذلك لأن حمض كلور الماء يتفكك كلياً في الماء معطياً شوارد H_3O^+ و Cl^- ، حيث تركيز شوارد H_3O^+ 1" مول/لتر"، هذا التركيز الذي يوافق الشروط النظامية وبالتالي:

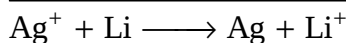
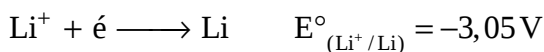
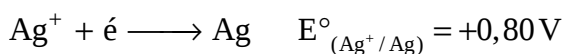


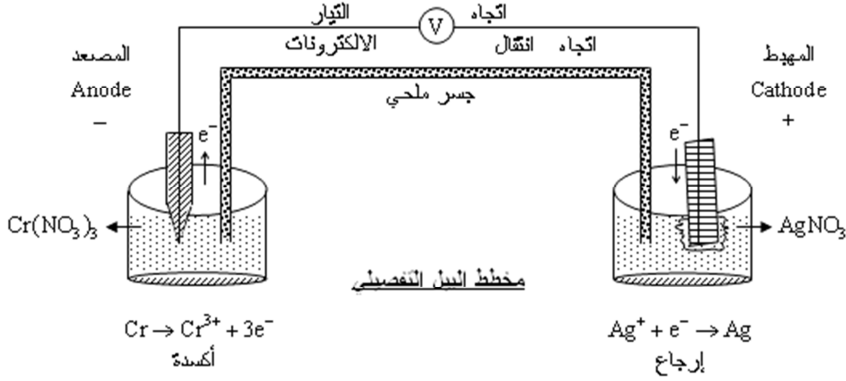
وسلم الكمونات التالي يبين ترتيب هذه المعادن حسب تزايد كمونها القياسي:

Li^+/Li	Ba^{2+}/Ba	Mg^{2+}/Mg	Zn^{2+}/Zn	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	Cu^{2+}/Cu	Ag^+/Ag
	-2,90	-2,34	-0,76	0,00	+0,3	+0,8
	V	V	V		4V	0V

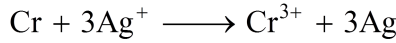
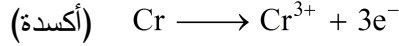
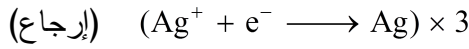
حيث H_3O^+ تهاجم كل حالة إرجاعية والتي تنتهي إلى نظام الأكسدة، ويكون الكمون القياسي $E^\circ > 0$.

أما المعدن الذي يمكن إرجاعه بواسطة كل المعادن الأخرى هو أيون الفضة Ag^+ ويكون التفاعل كلياً مع الليثيوم:





2 - التفاعل الإجمالي الحاصل عند تشغيل البيل:



3 - لحساب القوة المحركة الكهربائية لهذا البيل وذلك عند التراكيز

$$0,1 = [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Ag}^+] \text{ مول/لتر.}$$

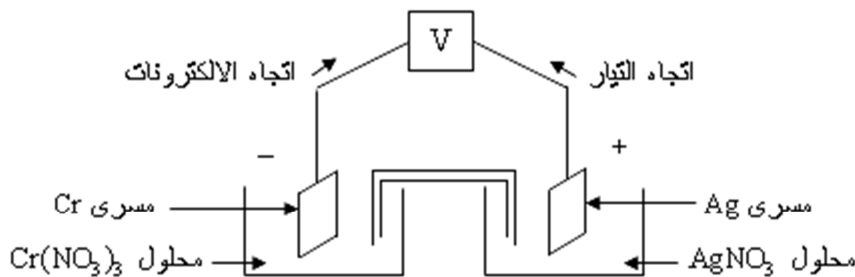
$$\text{ولما كان } [\text{Cr}^{3+}] = [\text{Ag}^+]$$

$$\therefore \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]} = 0$$

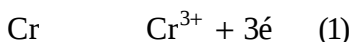
$$\left. \begin{aligned} E_{\text{للخلية}} &= E_{\text{المسرى اليساري}} - E_{\text{المسرى اليميني}} \\ \therefore E_{\text{للخلية}} &= E_{\text{للخلية}}^0 - \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]} \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore E_{\text{للخلية}} = E_{\text{للخلية}}^0 = +1,54 \text{ Volts}$$

4 - مخطط البييل:



المعادلتان الكيمائيتان اللتان تحصلان على المسريين هما:



- التفاعل الإجمالي عند تشغيل البييل:



- عند استنفاد البييل تكون $\Delta E = 0$ وبالتالي:

$$\Delta E^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Ag}^+]^3}{[\text{Cr}^{3+}]} = 0$$

$$\log \frac{[\text{Ag}^+]^3}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{3\Delta E^0}{0,06} = -\frac{\Delta E^0}{0,02} = -\frac{1,54}{0,02} = -77,00$$

ومنه:

$$\frac{[\text{Ag}^+]^3}{[\text{Cr}^{3+}]} = 1,00 \cdot 10^{-77}$$

-14.V

1 - العامل المؤكسد: هو القدرة على اكتساب الإلكترونات.

العامل المرجع: هو القدرة على التخلي على الإلكترونات.

ترتب الجمل السابقة وفق تزايد القدرة المؤكسدة كالتالي:

$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	I_2 / I^-	$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	Li^+ / Li
5	4	3	2	1
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	Ag^+ / Ag	I_2 / I^-
10	9	8	7	6

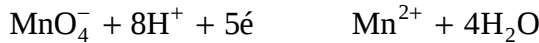
2 - لدينا محلول حمض كلور الماء (HCl) 1 مولاري، ولدينا كمون الجملة

المؤكسدة $(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ ، حيث $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$.

ومن بين المعادن المعطاة، نلاحظ أن كمونات المعادن: Ba، Zn، Mg، تقل عن كمون الجملة $(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ ، وبالتالي فكل هذه المعادن تتأثر في مثل هذا الوسط وتتآكل، بينما معدن الفضة Ag ذو الكمون $(+0,80 \text{ V})$ فيبقى دون تأثير.

3 - الجملة المؤكسدة هي $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

وبالتالي يكون نصف التفاعل على الصورة التالية:



وبتطبيق علاقة نرنست نجد:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

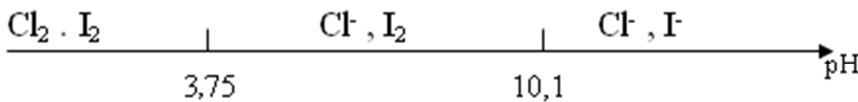
ولما كانت التراكيز نظامية أي: $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ M}$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log [\text{H}^+]^8 = +1,5 - 0,096 \text{ pH}$$

ولما كان لدينا: $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,53 \text{ V}$

$$1,36 > 1,5 - 0,096 \text{ pH} > 0,53$$

$$3,75 < \text{pH} < +10,1$$



4 - من بين المعياريتين نجد:

$$E^{\circ}_{(Cr^{3+}/Cr^{2+})} < E^{\circ}_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}$$

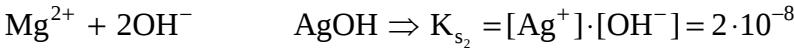
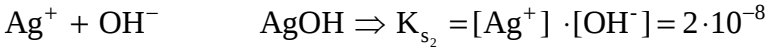
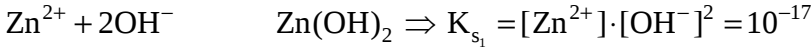
وهكذا نجد بأن (Cr^{2+}) يمكن لها أن تتأكسد بواسطة (Ce^{4+}) ، لأن Ce^{4+} له القدرة على انتزاع إلكترون من (Cr^{2+}) ويحوّله إلى (Cr^{3+}) . أما في حالة Zn^{2+} لا يمكن له اكتساب الإلكترونات من Ce^{3+} لأن الجملة (Zn^{2+}/Zn) أقل بكثير من كمون الجملة (Ce^{4+}/Ce^{3+}) لأن:

$$\log K = \frac{n \cdot E^{\circ}}{0,06} = \frac{1 \cdot 2,11}{0,06} = 36,16 \Rightarrow K = 1,46 \cdot 10^{35}$$

$$\log K = \frac{2 \times (-2,46)}{0,06} = -82 \Rightarrow K = 10^{-82}$$

5 - في محلول يحتوي على شوارد Zn^{2+} ، Ag^{+} ، Mg^{2+} بتركيز 10 مول/ل.

وعند إضافة شوارد OH^{-} يمكن معايرة كل من هذه الشوارد أي فصلها كالتالي:



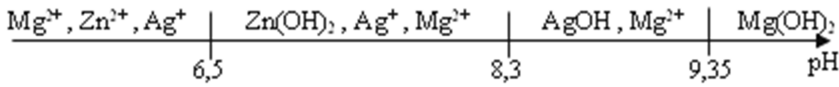
بداية الترسيب لمختلف هذه الشوارد تكون كالتالي:

$$Zn(OH)_2 : [OH^{-}]_1 = \sqrt{\frac{K_{s_1}}{[Zn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17}}{10^{-2}}} = 3,1 \cdot 10^{-8} \Rightarrow pH_1 = 6,5$$

$$AgOH : [OH^{-}]_2 = \sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Ag^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}}} \Rightarrow pH_2 = 8,3$$

$$Mg(OH)_2 : [OH^{-}]_3 = \sqrt{\frac{K_{s_3}}{[Mg^{2+}]}} \Rightarrow pH_3 = 9,35$$

وبالتالي تكون مجالات الـ pH كالتالي:



-15.V

1.I - التمثيل التخطيطي للخلية يكون على الشكل التالي:

كاثود (+) $AgNO_3(0,1M) \parallel Cu / CuSO_4(0,01M)$ (-) أنود

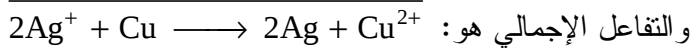
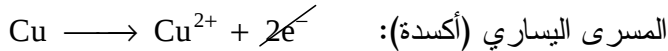
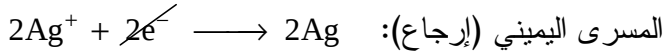
2 - حساب الكمون (E_1) لمسرى الفضة: $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$

$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \log[Ag^+] = +0,8 + 0,059 \log 10^{-1} \Rightarrow \underline{E_1 = +0,74V}$$

حساب الكمون (E_2) لمسرى النحاس: $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log[Cu^{2+}] = +0,34 + 0,03 \log 10^{-2} \Rightarrow \underline{E_2 = +0,28V}$$

3 - التفاعل الكيميائي الحاصل عند كل مسرى:



$$4 - \text{حساب (ق.م.ك): } \Delta E = E_1 - E_2 = 0,74 - 0,28 = \underline{+0,46V}$$

II - حساب القوة المحركة الكهربائية الجديدة: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$Ks_{(AgCl)} = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{Ks}$$

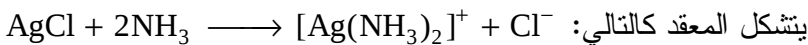
$$E'_1 = E_1^0 + 0,059 \log[Ag^+] = E_1^0 + 0,059 \log K^{\frac{1}{2}}$$

$$E'_1 = +0,80 + \frac{1}{2} (0,059) \log Ks = 0,80 + 0,03 \log 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$\therefore \underline{E'_1 = +0,51V}$$

$$\Delta E' = E'_1 - E_2 = 0,51 - 0,28 = \underline{+0,23V}$$

1.III - عبارة الذوبانية (S') للملح $AgCl$:



هذا المعقد يتفكك كالتالي:

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} \Rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{K_d}$$

تفكك الراسب: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow S' = [Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$[Cl^-] = [Ag^+] + \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{K_d} = [Ag^+] \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right)$$

$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Cl^-]} \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right) \Rightarrow [Cl^-]^2 = K_s \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right)$$

$$S' = [Cl^-] = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right)}$$

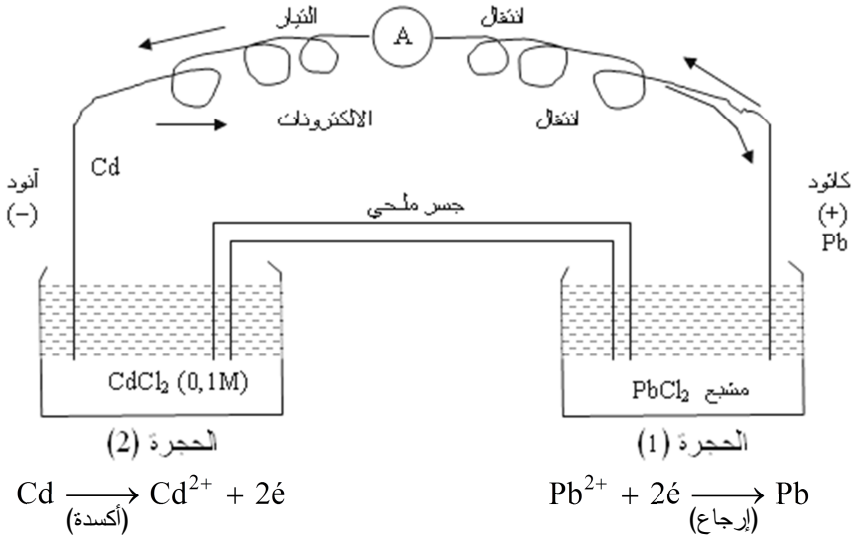
2 - حساب K_d من أجل الذوبانية ($S' = 0,05$ مول/لتر).

$$S'^2 = K_s \left(1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right) \Rightarrow S'^2 = K_s + \frac{K_s}{K_d} [NH_3]^2$$

$$S'^2 - K_s = \frac{K_s}{K_d} [NH_3]^2 \Rightarrow K_d = \frac{K_s}{S'^2 - K_s} [NH_3]^2$$

$$K_d = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-10}} \cdot (1)^2 \Rightarrow \underline{K_d = 6,8 \cdot 10^{-8}}$$

-16.V



2 - عند القطب الموجب: (إرجاع) $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$

عند القطب السالب: (أكسدة) $Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$

- الكمون الموافق للحجرة (1):

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^{\circ}_{(Pb^{2+}/Pb)} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Pb]}{[Pb^{2+}]}$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,12 + \frac{0,059}{2} \log [Pb^{2+}]$$

ولما كان لدينا المحلول مشبعاً:

$$K_{S(PbCl_2)} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$K_{S(PbCl_2)} = 4S^3 \Rightarrow [Pb^{2+}] = S = \sqrt[3]{\frac{K_{S(PbCl_2)}}{4}}$$

$$E_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0,12 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{K_{S(PbCl_2)}}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- الكمون الموافق للحجرة (2):

$$E_{(Cd^{2+}/Cd)} = E^{\circ}_{(Cd^{2+}/Cd)} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]}$$

$$E_{(Cd^{2+}/Cd)} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \log [Cd^{2+}]$$

$$\begin{aligned} E_{(Cd^{2+}/Cd)} &= -0,40 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-1} \\ &= -0,40 - \frac{0,059}{2} = -0,43 \text{ Volt} \end{aligned}$$

عند تشغيل الخلية $\Delta E = 0,26 \text{ Volt}$

$$\Delta E = E_{(Pb^{2+}/Pb)} - E_{(Cd^{2+}/Cd)} = 0,26$$

$$E_{(Pb^{2+}/Pb)} = \Delta E_{\text{الخلية}} + E_{(Cd^{2+}/Cd)} = 0,26 - 0,43 = -0,17 \text{ Volt}$$

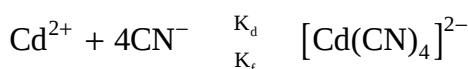
3 - حساب جداء الانحلال $Ks_{(PbCl_2)}$:

$$E_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0,17 = -0,12 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

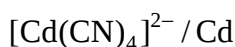
$$\log \frac{K_s}{4} = \frac{6 \times (-0,05)}{0,059} = -5,08$$

$$Ks_{(PbCl_2)} = 3,3 \cdot 10^{-5}$$

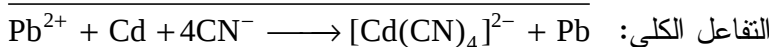
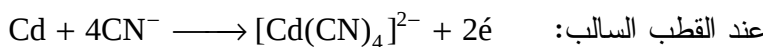
1.II - يتم التعقيد الكلي لشوارد الكاديوم وفق التفاعل:



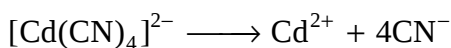
وبالتالي يكون الزوج الجديد في الحجرة (2) هو:



2 - معادلة التفاعل الكلي عندما تبدأ البطارية في التشغيل هي:



3- حساب ثابت التفكك K_d للمعقد $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:



$$K_d = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} \dots \dots (1)$$

ولدينا من المسألة: $[\text{CN}^-] = 1\text{M}$; $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 0,1\text{M}$;

وعند تشغيل الخلية يكون لدينا: $\Delta'E = 0,79 \text{ Volt}$

$$\Delta'E = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}}$$

ولدينا أيضا بعد تغيير تركيب الخلية:

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = -0,17 \text{ Volt} ; \Delta'E = 0,79 \text{ Volt}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}} = E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - \Delta'E_{\text{الخلية}} = -0,17 - 0,79 = -0,96 \text{ Volt}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] = -0,96$$

إما أن نحسب $[\text{Cd}^{2+}]$ و تعويضها في العلاقة (1):

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = \frac{(-0,96 + 0,40) \times 2}{0,059} = -18,98 = -19$$

$$K_d = \frac{10^{-19} \cdot (1)^4}{10^{-1}} = 10^{-18}$$

أو من العلاقة (1) مباشرة:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_d \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{(\text{CN}^-)^4}$$

$$E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0,96 = -0,40 + \frac{0,059}{2} \log K_d + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4}$$

$$\frac{0,059}{2} \log K_d = -0,56 - \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-1}}{(1)^4}$$

$$\log K_d = \frac{-0,56 \cdot 2}{0,059} + 1 = -17,98 = -18$$

$$K_d = 10^{-18}$$

17.V- لدينا الخلية الكهروكيميائية:

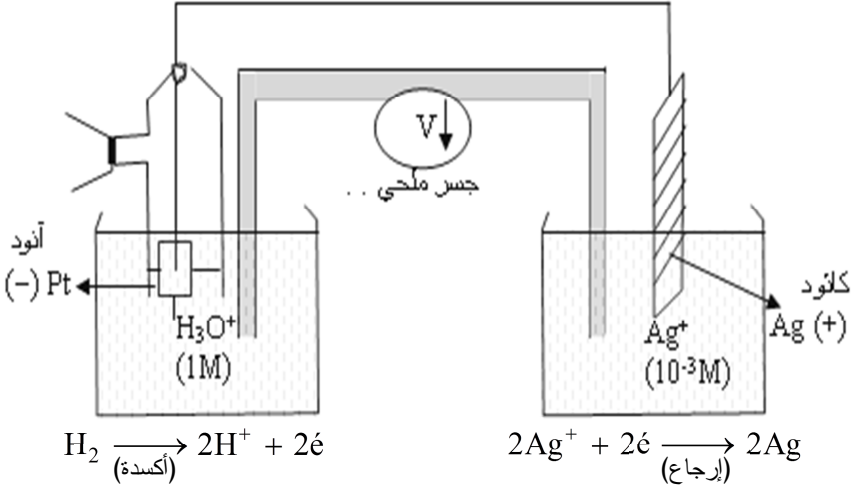
كاثود (+) $Ag^+ (10^{-3}M) / Ag$ || $H_3O^+ (1M) ; Pt / H_2(g)$ (-) أنود

أ - دراسة خصائص الخلية:

1 - المسرى اليميني: عبارة عن معدن من الفضة مغمور في محلول يحتوي على شوارد الفضة، وهو إلكترود من الصنف الأول.

2 - المسرى اليساري: عبارة عن سلك من البلاتين مغمور في محلول يحتوي على شوارد الهيدروجين بتركيز 1 مول/لتر، وغاز الهيدروجين تحت ضغط 1 جو، وهو الإلكترود القياسي للهيدروجين.

عندما تبدأ الخلية في العمل نلاحظ تنقل الإلكترونات في الشبكة الخارجية من Pt إلى Ag، مما يسبب ظهور تيار كهروبيائي و بالتالي هذه الخلية تشغل كمولد للطاقة الكهربائية.



3 - الشروط التي تتوفر في الخلية بحيث يكون فرق الكمون بين طرفيها مساوياً إلى كمون مسرى الفضة هي:



عند هذه الشروط تكون علاقة نرنست لهذه الخلية:

$$E = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+ / \text{H}_2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0$$

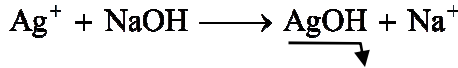
$$\Delta E_{\text{الخلية}} = (E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log [\text{Ag}^+] - 0)$$

$$\Delta E = +0,80 + 0,059 \log 10^{-3} = 0,623 \text{ Volt}$$

ب - عندما نغير محلول مسرى الفضة:

1.I عند إضافة (NaOH) إلى مسرى محلول الفضة، يحدث ترسيب لشوارد

الفضة وفق التفاعل التالي:



عند الحصول على محلول مشبع يكون لدينا:

$$K_{\text{S}(\text{AgOH})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{S}(\text{AgOH})}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{s}}}{K_{\text{w}}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log \frac{K_{\text{s}}}{K_{\text{w}}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = +0,80 + 0,059 \log \frac{10^{-8,3}}{10^{-14}} - 0,059 \text{ pH}$$

العلاقة الجديدة للكمون بدلالة الـ pH هي:

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = 1,13 - 0,059 \text{ pH}$$

أما علاقة كمون المسرى الظاهري القياسي بالنسبة للثنائية الجديدة
(Ag⁺ / Ag) فتعطى وفق العلاقة:

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+\text{OH} + e & \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{OH}^- \\ E_{\text{Ag}^+\text{OH} / \text{Ag}} &= E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \\ E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} &= E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log K_s - 0,059 \log [\text{OH}^-] \\ &= E'^{\circ} \\ E'^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} &= E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} + 0,059 \log 10^{-8,3} = +80 - 0,49 \\ E'^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} &= 0,31 \text{ Volt} \end{aligned}$$

(2) قيمة الـ pH عند الترسيب العام:

$$Ks_{(\text{AgOH})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-] = S \cdot S = S^2 = 10^{-8,3}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{OH}^-] = S = \sqrt{K_s} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_s}} = \frac{10^{-14}}{10^{-8,3}} = 1,4 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,85$$

(1.II) يتكون المعقد وفق التفاعل:

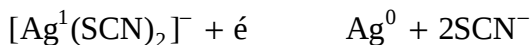


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-]^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-}{[\text{SCN}^-]^2} \cdot \frac{1}{K_f}$$

وبالتالي تكون علاقة الكمون الجديدة بدلالة تركيز (SCN⁻):

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} &= E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \\ E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} &= E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} - 0,059 \log K_f + 0,059 \log \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-}{[\text{SCN}^-]^2} \\ &= E'^{\circ} \end{aligned}$$

أما علاقة كمون المسرى الظاهري القياسي بالنسبة للتثائية الجديدة
(Ag⁺ / Ag) فتعطى وفق العلاقة:



$$E^\circ_{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- / \text{Ag}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} - 0,059 \log K_f = +0,80 - 0,059 \log 10^{21}$$

$$E'^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} = 0,80 - 0,059 \cdot (21) = -0,41 \text{ Volt}$$

(2) للحصول على التعقيد الكامل لشوارد [Ag⁺] يكون لدينا:



الكميات المتبقية من Ag⁺ و SCN⁻ هي x و 2x على الترتيب:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]^2} = \frac{c}{x \cdot (2x)^2} \Rightarrow K_f = \frac{c}{4x^3}$$

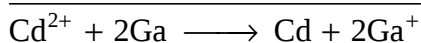
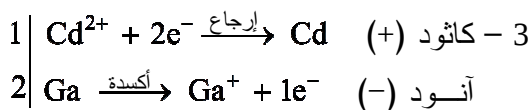
$$[\text{SCN}^-] = 2x = 2 \cdot \left(\frac{c}{4 \cdot K_f} \right)^{\frac{1}{3}} = 2 \cdot \left(\frac{10^{-24}}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$[\text{SCN}^-] = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mole/l}$$

-18.V

1.I - لدينا $E^\circ_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}} > E^\circ_{\text{Ga}^+ / \text{Ga}}$ وبالتالي القطب السالب: Ga⁺ / Ga.

2 - مخطط الخلية المتشكلة هو:



$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ga}^+]^2} - 4$$

$$\Delta E = -0,40 - (-0,79) + \frac{0,06}{2} \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = \underline{0,42 \text{ V}}$$

$$\Delta E_1 = 0,27 = E_{(+)} - E_{(-)} \quad - 1.II$$

$$E_{(-)} = -0,79 + \frac{0,06}{1} \log[Ga^+] = -0,79 + 0,06 \log 10^{-1} = \underline{-0,85 V}$$

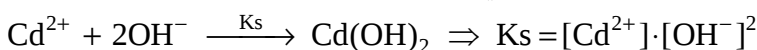
$$E_{(+)} = \Delta E + E_{(-)} = 0,27 - 0,85 = \underline{-0,58 V}$$

$$E_+ = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{0,06}{2} \log[Cd^{2+}] \Rightarrow \log[Cd^{2+}] = \frac{2(E_+ - E_{Cd^{2+}/Cd}^0)}{0,06}$$

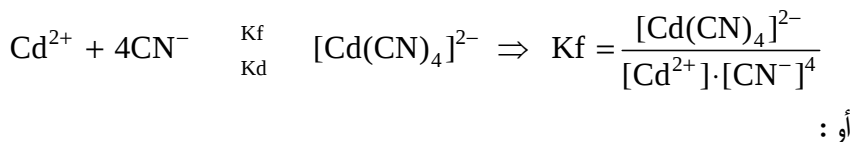
$$\therefore \log[Cd^{2+}] = \frac{2(-0,58 + 0,40)}{0,06} = -6 \Rightarrow |Cd^{2+}| = \underline{10^{-6} M}$$

2 - نلاحظ انخفاض في تركيز شوارد الكاديوم بالقطب الموجب.

الطريقة الأولى: الترسيب يعني إضافة محلول NaOH.

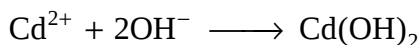


الطريقة الثانية: التثقيب يعني إضافة محلول NaCN.



$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}}$$

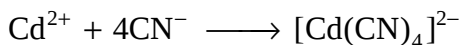
3 - الطريقة الأولى: الترسيب



المؤكسد الجديد $Cd(OH)_2$ يخلف Cd^{2+} بينما المرجع Cd يبقى كما هو.



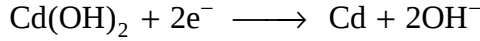
الطريقة الثانية: التثقيب



المؤكسد الجديد $[Cd(CN)_4]^{2-}$ يخلف Cd^{2+} بينما المرجع Cd يبقى كما هو



4 - الطريقة الأولى: الترسيب



$$E_{(+)} = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}} = E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} = -0,58\text{V}$$

$$E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 = E_{(+)} - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}; [\text{OH}^-] = 10^{-4}\text{M}; E_{+} = -0,58\text{V}$$

$$E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 = -0,58 - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} = -0,58 - 0,24 = -0,82\text{V}$$

$$\therefore E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 = -0,82\text{V}$$

$$E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 = E_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log K_s \Rightarrow \log K_s = \frac{(E_{\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}}^0)}{0,06}$$

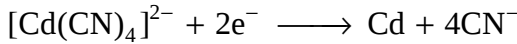
$$\log K_s = \frac{(-0,82 + 0,40)^2}{0,06} = -14 \Rightarrow K_s = 10^{-14}$$

ملاحظة:

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-6} ; [\text{OH}^-] = 10^{-4} \quad \text{لدينا:}$$

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-6} \cdot (10^{-4})^2 = 10^{-14}$$

الطريقة الثانية: التعقيد



$$E_{(+)} = E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}} = E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4} = -0,58\text{V}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}}^0 = E_{(+)} - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 10^{-1}\text{M} ; [\text{CN}^-] = 10^{-3}\text{M} ; E_{(+)} = -0,58\text{V} \quad \text{لدينا:}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}}^0 = -0,58 - \frac{0,06}{2} \log \frac{10^{-1}}{(10^{-3})^4} = -0,58 - 0,33 = -0,91\text{V}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}}^0 = -0,91\text{V}$$

$$E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Cd}}^0 = E_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log K_d$$

$$\log K_d = \frac{E_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0}{0,06} = \frac{-0,91 + 0,40}{0,06} = -17$$

$\therefore K_d = 10^{-17}$ وكذلك $K_g = 10^{17}$

ملاحظة:

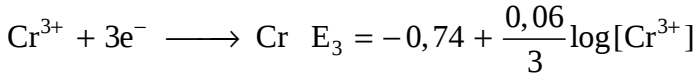
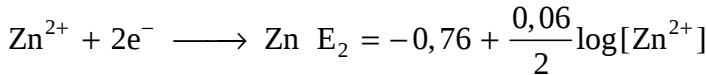
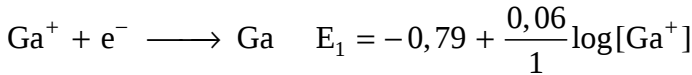
لدينا: $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{CN}^-] = 10^{-3} \text{ M}$

$$K_d = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = \frac{10^{-6} \cdot (10^{-3})^4}{10^{-1}} = 10^{-17}$$

1.III - لدينا: $E_{\text{Ga}^+/\text{Ga}}^0 < E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0$ و $E_{\text{Ga}^+/\text{Ga}}^0 < E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$

وبالتالي في الحالتين Ga يلعب دور المرجع، فالزنك Zn^{2+} يرجع إلى حالة Zn و Cr^{3+} يرجع إلى حالة Cr، وبالتالي نستطيع فصل الأيونين وذلك باختيار التركيز المناسب لشوارد Ga^+ .

- 2



لدينا: $E_2 > E_1$ و $E_3 > E_1$ وبالتالي الغالبية يرجع كل من Zn^{2+} و Cr^{3+} إلى

Zn و Cr.

لحساب E_2 و E_3 لدينا: $E_2 = E_3 = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ مول/لتر}$.

$$E_2 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log 10^{-2} = -0,82 \text{ V}$$

$$E_3 = -0,74 + \frac{0,06}{3} \log 10^{-2} = -0,78 \text{ V}$$

■ إرجاع Zn^{2+} إلى Zn:

$$-0,82 > -0,79 + 0,06 \log[Ga^{2+}]$$

$$\frac{-0,82 + 0,79}{0,06} > \log[Ga^{+}] \Rightarrow |Ga^{+}| < 10^{\frac{-0,03}{0,06}} = 10^{-0,5}$$

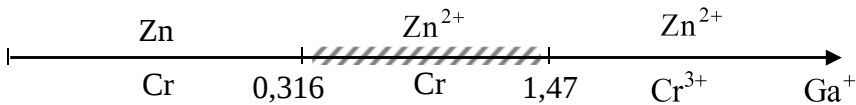
$$|Ga^{+}| < 0,316 M$$

■ إرجاع Cr^{3+} إلى Cr:

$$-0,78 > -0,79 + 0,06 \log[Ga^{2+}]$$

$$\frac{-0,78 + 0,79}{0,06} > \log[Ga^{+}] \Rightarrow |Ga^{+}| < 10^{\frac{0,01}{0,06}} = 10^{-0,1667}$$

$$|Ga^{+}| < 1,47 M$$

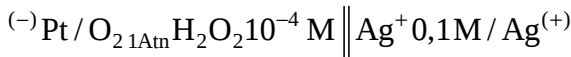


مجال الفصل هو: $0,316 M < Ga^{+} < 1,47 M$

نحصل على ترسيب الكروم وبقاء Zn^{2+} على شكل شوارد، وبالتالي يمكن فصل الشاردتين Zn^{2+} و Cr^{3+} في هذا المجال.

-19.V

I - التمثيل التخطيطي لهذه الخلية:



1.II - التفاعل الحاصل في الحجرة (1):



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{PO_2 \cdot [H^{+}]^2}{[H_2O_2]} \quad - 2$$

$$E_1 = 0,69 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1 \cdot (10^{-3})^2}{10^{-4}}$$

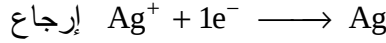
$$E_1 = 0,63 \text{ Volt}$$

3 - علاقة الكمون القياسي الظاهري $E_1^{0'}$ وحساب قيمته

$$E_1^{0'} = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \log[H^+] = E_1^0 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_1^{0'} = 0,51 \text{ Volt}$$

1.III - التفاعل الحاصل في الحجرة (2):

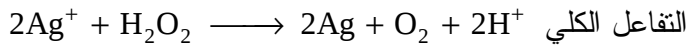
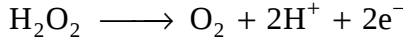
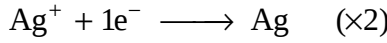


$$E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \log[\text{Ag}^+] \quad - 2$$

$$E_2 = 0,80 + 0,059 \log 10^{-1}$$

$$E_2 = 0,74 \text{ Volt}$$

3 - معادلة التفاعل الكلي عند تشغيل البيل



أما علاقة القوة المحركة الكهربائية بقيمتها:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{1 \times 2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Ag}^+]^2}{\text{PO}_2 \cdot [\text{H}^+]^2}$$

$$\Delta E = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 \right) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Ag}^+]^2}{\text{PO}_2 \cdot [\text{H}^+]^2}$$

$$\Delta E = (0,80 - 0,69) + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-4} \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Delta E = 0,11 \text{ Volt}$$

4 - حساب K ومناقشة النتائج:

عند التوازن لدينا $\Delta E = 0$

$$\log K = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \Delta E^{0'}}{0,059} \quad \text{وبالتالي:}$$

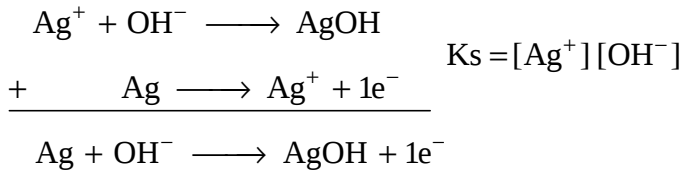
$$\Delta E^{0'} = \Delta E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \Delta E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^{0'} \quad \text{و } n_2 = 1, n_1 = 2 \quad \text{ومع العلم أن:}$$

$$\Delta E^{0'} = E_2^0 - E_1^{0'} = 0,80 - 0,51$$

$$\log K = \frac{1 \times 2 (0,80 - 0,51)}{0,059} = 5,73 \Rightarrow K = 5,73 \cdot 10^9$$

من خلال القيمة الضخمة لـ K نستنتج أن التفاعل الحاصل ينزاح تماماً نحو اليمين.

1.IV - عندما نأخذ بعين الاعتبار توازن الترسيب:



2 - الزوج الجديد مؤ/مر هو: AgOH / Ag

حيث: AgOH المؤكسد و Ag المُرجع

وعلاقة الكمون القياسي لهذا الزوج AgOH / Ag

لدينا: $\text{AgOH} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OH}^-$

$$E_2^0 = E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\begin{aligned} E_2^0 &= E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log Ks + 0,059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} \\ &E_2^{0'} \end{aligned}$$

$$\therefore E_2^{0'} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log Ks = 0,80 + 0,059 \log 10^{-8}$$

$$\boxed{\therefore E_2^{0'} = 0,328 \text{ Volt}}$$

3 - علاقة كمون المسرى E_2' هي:



$$E'_2 = 0,328 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

عند بداية الترسيب يكون لدينا: $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-8}}{10^{-1}} = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

عند بداية الترسيب:

$$E'_2 = 0,328 + 0,059 \log \frac{1}{10^{-7}}$$

$$\boxed{E'_2 = 0,74 \text{ Volt}}$$

نلاحظ أن $E'_2 = E_2$: كمون مسرى النوع الأول (Ag^+ / Ag) يساوي كمون

مسرى النوع الثاني (AgOH / Ag).

قيمة الـ pH عند بداية الترسيب:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وبالتالي قيمة الـ pH عند بداية الترسيب هي:

$$\boxed{\text{pH} = 7}$$

4 - حساب الكمون E''_2 عند نهاية الترسيب:

عند نهاية الترسيب: $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \cdot 10^{-1} = 10^{-5}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-8}}{10^{-5}} = 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$E''_2 = 0,328 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$E''_2 = 0,328 + 0,059 \log \frac{1}{10^{-3}}$$

$$\boxed{E''_2 = 0,505 \text{ Volt}}$$

أما قيمة الـ pH عند هذه النقطة:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mole/l}$$

$$\text{pH} = \log 10^{-11} = 11$$

5 - نلاحظ أن: $E_2' < E_2''$ وهذا مرتقب لأن خلال الترسيب تركيز شوارد Ag^+

تتناقص، مما يؤدي إلى انخفاض في الكمون.

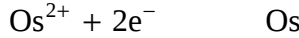
1.V - نلاحظ أن: $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0$ أضعف من كموني Os^{2+}/Os و Ag^+/Ag

وبالتالي H_2O_2 يلعب دور المرجع.

لكي نفصل Ag^+ عن Os^{2+} لا بد أن تتفاعل H_2O_2 مع Os^{2+} فقط.

$$E_{\text{Os}^{2+}/\text{Os}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} > E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

2 - لتعيين مجال الـ pH الموافق لهذا الفصل للثنائي Os^{2+}/Os :



$$E_{\text{Os}^{2+}/\text{Os}} = 0,85 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Os}^{2+}] = 0,85 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-2}$$

$$E_{\text{Os}^{2+}/\text{Os}} = 0,79 \text{ Volt}$$

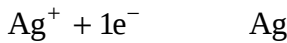
وللثنائي $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$:

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} &= 0,69 + \frac{0,059}{2} \log \frac{\text{PO}_2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \\ &= 0,69 + \frac{0,059}{2} \log \frac{\text{PO}_2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{0,059}{2} \log [\text{H}^+]^2 \\ &= 0,69 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-4}} - 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,808 - 0,059 \text{ pH} < E_{\text{Os}^{2+}/\text{Os}} = 0,79 \text{ Volt}$$

وبالتالي نحصل على قيمة: $\text{pH} = 2,1$

أما الثنائي Ag^+/Ag :



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,059 \log [\text{H}^+] = 0,80 + 0,059 \log 10^{-2}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,68 \text{ Volt} < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$E_{O_2/H_2O_2} = 0,808 - 0,059 \text{ pH} > 0,682$$

وهذا يؤدي إلى:

$$\text{pH} > \frac{0,808 - 0,682}{0,059} \Rightarrow \text{pH} > 0,3$$

ولكي نصل إلى فصل الشاردتين يكون مجال الـ pH كالتالي:

$$2,1 > \text{pH} > 0,3$$

-20.V

1.I- حساب كتلة $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ اللازمة لتحضير 100 مل من محلول (0,5 نظامي).

$$\text{تركيز المحلول المحضر هو: } C = \frac{N}{2} = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ مول لتر.}$$

لدينا:

$$C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V(\ell)_{\text{محلول}}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V(\ell)_{\text{محلول}}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}(\text{g}) = C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V(\ell)_{\text{محلول}}$$

درجة النقاوة:

$$a\% = \frac{65}{100} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{m_{\text{ملح}}}$$

ومنه وزن الملح الذي يجب أخذه:

$$m_{\text{ملح}} = m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{100}{65} = C \cdot M \cdot V(\ell) \times \frac{100}{65}$$

$$m_{\text{ملح}}(\text{g}) = 0,25 \times 134 \times 0,1 \times \frac{100}{65}$$

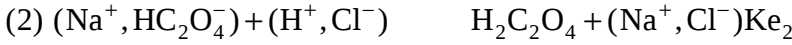
$$m_{\text{ملح}} = 5,15 \text{ g}$$

الطريقة المناسبة: بعد وزن الملح يجب وضعه في حوجة سعتها (100 مل)

باستعمال قمع، نضيف بعد إذ قليلاً من الماء المقطر، ثم نرج جيداً حتى الانحلال التام

وأخيراً نكمل بالماء المقطر حتى الحجم المذكور.

2 - التفاعلات اللذان يحدثان أثناء التعديل هما:



التفاعلات يكونان تعديليين إذا قيمتي Ke_1 و Ke_2 كبيرتان:

$$\text{Ke}_1 = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{1}{\text{Ka}_2} = \frac{1}{10^{-4,3}} = 2 \cdot 10^3$$

$$\text{Ke}_2 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{\text{Ka}_1} = \frac{1}{10^{-1,28}} = 19$$

هذا ما يبينه الحساب: التفاعلات (1) و (2) منزهان تماما نحو اليمين، إذن هما

تفاعلات تعديل.

3 - دراسة تغيرات الـ pH بدلالة (V_A):

عند $V_A = 0$ لدينا $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ وحده وهو أساس ضعيف إذن علاقة الـ pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_w + \text{pK}_{a_2} + \log C_b) \text{ هي:}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 4,3 - 0,6) = 8,85 \text{ ت.ع}$$

عند: مل $V_A = 12,5$ نتحصل على محلول موقى متكون من مزيج من

NaHC_2O_4 و $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ حيث:

$$\begin{cases} [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,25 \times 50 - 0,5 \times 12,5}{62,5} = 0,1 \text{ mole/l} \\ [\text{NaHC}_2\text{O}_4] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{0,5 \times 12,5}{50 + 12,5} = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \text{ نلاحظ أن:}$$

إذن نحن موجودين في نقطة $\frac{1}{2}$ التعديل الأولي إذن:

$$\text{pH}_{\frac{1}{2}N_1} = \text{pK}_{a_2} = 4,30$$

عند إضافة مل $V_A = 25$:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{0,5 \times 25}{50 + 25} = 0,167 \text{ mole/l}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{0,25 \times 50 - 0,5 \times 25}{50 + 25} = 0$$

هذا معناه أن $C_2O_4^{2-}$ تحول كلياً إلى $HC_2O_4^-$ أي أننا موجودين في نقطة التعديل الأولى. وبما أن $HC_2O_4^-$ مكوّن متذبذب لدينا:

$$pH_{N_1} = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

$$pH_{N_1} = \frac{1}{2}(1,28 + 4,30) = 2,8$$

عند إضافة $V_A = 37,5$ نقوم بتعديل الوظيفة الأساسية الثانية: تحويل $HC_2O_4^-$ إلى $H_2C_2O_4$ مع:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{0,167 \times 75 - 0,5 \times 12,5}{75 + 12,5} = 0,07 \text{ mole/l}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{0,5 \times 12,5}{87,5} = 0,07 \text{ mole/l}$$

هنا كذلك نلاحظ أن: $[HC_2O_4^-] = [H_2C_2O_4]$ نحن موجودين في نقطة $\frac{1}{2}$

التعديل الثانية:

$$pH_{\frac{1}{2}N_2} = pK_{a_1} = 1,28$$

عند: مل $V_A = 50$ من HCl المضاف نتحصل على نقطة التعديل الثانية:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{0,125 \times 75 - 0,5 \times 25}{100} = 0$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{0,5 \times 25}{100} = 0,125 \text{ mole/l} = Ca$$

إذن $H_2C_2O_4$ موجود وحده في نقطة التعديل الثانية في المحلول الناتج:
 $3 \quad pK_{a_2} - pK_{a_1} \Leftrightarrow$ الوظيفة الحمضية الأولى أقوى من الثانية بـ 1000 مرة،
 إذن تهمل هذه الأخيرة في حساب pH المحلول ويجب كذلك بأخذ بعين الاعتبار تفكيك
 $H_2C_2O_4$ إذن:

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca - [H_3O^+]}$$

نتحصل على معادلة الدرجة الثانية بـ $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 + K_{a_1} \cdot [H_3O^+] - K_{a_1} \cdot Ca = 0$$

بعد حساب Δ نتحصل على: $[H_3O^+] = 5,89 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

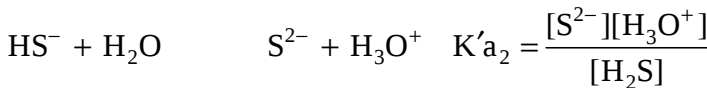
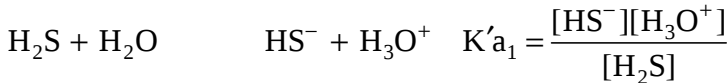
$$pH_{N_2} = 1,2$$

قيمة الـ pH	علاقة الـ pH	مكونات المحلول	V_A (ml)
8,85	$\frac{1}{2}(pK_w + pK_{a_2} + \log C_b)$	$C_2O_4^{2-}$	0
4,30	pK_{a_2}	$C_2O_4^{2-}, HC_2O_4^-$	12,5
2,8	$\frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$	$HC_2O_4^-$	25
1,3	pK_{a_1}	$HC_2O_4^-, H_2C_2O_4$	37,5
1,2	$[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] - K_{a_1} \cdot Ca = 0$	$H_2C_2O_4$	50

II - إمكانية فصل Cu^{2+} عن Mn^{2+}

1 - حساب تركيز S^{2-} بعد إضافة H_2S (0,01).

لدينا:



بما أن $K'_{a_1} = 10^{-7}$ و $K_{a_1} = 10^{-1,28}$ H_3O^+ التي تأتي من H_2S

مهملة أمام التي تأتي من المحلول الناتج.

باستعمال الجداء:

$$K'a_1 \cdot K'a_2 = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K'a_1 \cdot K'a_2 \cdot [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-2}}{34,69 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-19}}{34,69} = 2,9 \cdot 10^{-21} \text{ mole/l}$$

$$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] > Ks_{CuS} = 8 \cdot 10^{-37} : \text{CuS لترسيب}$$

$$Pi = [Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 2,9 \cdot 10^{-21} = 2,9 \cdot 10^{-23} > Ks_{CuS}$$

⇐ يحدث ترسيب CuS

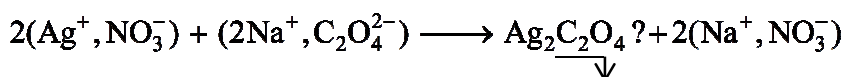
نقوم بنفس الطريقة بالنسبة لـ Mn^{2+} :

$$Pi = [Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-2} \cdot 2,9 \cdot 10^{-21} = 2,9 \cdot 10^{-23} < Ks_{MnS} = 3 \cdot 10^{-14}$$

⇐ عدم ترسيب MnS وبالتالي يمكن فصل الشاردين عند نقطة التعديل الثانية

.(pH = 1,2)

2 - دراسة إمكانية تشكيل الراسب $Ag_2C_2O_4$ وفقاً لـ:



حساب $[Ag^+]$ و $[C_2O_4^{2-}]$ بعد مزج المحلولين:

$$[Ag^+] = \frac{0,25 \cdot 50}{100} = 0,125 \text{ mole/l}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{0,25 \cdot 50}{100} = 0,125 \text{ mole/l}$$

حساب الجداء الأيوني (Pi):

$$Pi = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = (0,125)^2 \cdot (0,125) = 1,95 \cdot 10^{-3}$$

$$Pi = 1,95 \cdot 10^{-3} > Ks_{Ag_2C_2O_4} = 6 \cdot 10^{-12}$$

⇐ نعم يتشكل راسب من $Ag_2C_2O_4$.

3 - حساب انحلالية $Ag_2C_2O_4$ في محلول موفي (pH = 4):



نعلم أن $C_2O_4^{2-}$ أساس ضعيف إذن بإمكانه أن يتفاعل مع H_3O^+ حيث يتشكل $HC_2O_4^-$ و $H_2C_2O_4$ إذن هو موجود على 3 أشكال وبالتالي:

$$s' = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$s' = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]} + \frac{[H_2C_2O_4]}{[C_2O_4^{2-}]} \right)$$

$$s' = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

حيث: $K_{a1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$ و $K_{a2} = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HC_2O_4^-]}$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{s'}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)} = \frac{s'}{\alpha}$$

لدينا:

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = (2s')^2 \cdot \frac{s'}{\alpha}$$

$$K_s = \frac{4s'^3}{\alpha} \Rightarrow s' = \left(\frac{K_s}{4} \cdot \alpha \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$s' = \left[\frac{K_s}{4} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$s' = \left(\frac{6 \times 10^{-12}}{4} \times \left(1 + \frac{10^{-4}}{10^{-4,3}} + \frac{10^{-8}}{10^{-5,58}} \right) \right)^{\frac{1}{3}}$$

1.III - الزوج الموجود في الحجرة (1) هو: Ag^+ / Ag

معادلة التوازن Ox/Red هي: $Ag^+ + 1e^-$

مع:

$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \log[Ag^+]$$

لدينا محلول مشبع من $Ag_2C_2O_4 \Leftrightarrow [Ag^+] = 2s$, $[C_2O_4^{2-}] = s$

ومنه:

$$Ks_{Ag_2C_2O_4} = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = (2s)^2 \times s$$

$$Ks = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{Ks}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

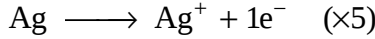
$$[Ag^+] = 2s = 2 \times \left(\frac{Ks}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 2 \times \left(\frac{6 \times 10^{-12}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 2,29 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

حساب E_1^0 :

$$E_1^0 = E_1 - 0,059 \log [Ag^+]$$

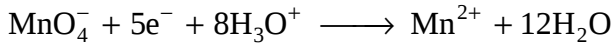
$$E_1^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,585 - 0,059 \log (2,29 \times 10^{-4}) = \underline{0,80 \text{ Volt}}$$

أ.2 - أكسدة في الحجرة (1):

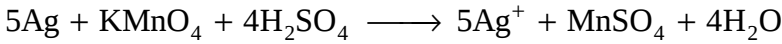
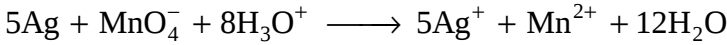


إرجاع في الحجرة (2): (الزوج الموجود هو: MnO_4^- / Mn^{2+} ، Ox_2 / Red_2)

البلاتين (P_t) يلعب دور ناقل للإلكترونات التي تأتي من مسرى (Ag).



التفاعل الكلي الذي يحدث عندما تشتغل الخلية هو:



ب - عندما تشتغل الخلية:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \Rightarrow E_2 = \Delta E + E_1$$

$$E_2 = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 0,475 + 0,585 = 1,06 \text{ Volt} \quad \text{ع.ت.ع}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_2^{\prime 0}$$

$$E_2 = E_2^{\prime 0} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_2^{\prime 0} = E_2 - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{ع. ت. : } E_2^{\prime 0} = 1,06 - \frac{0,059}{5} \log \frac{0,1}{10^{-2}} = \underline{1,048 \text{ Volt}}$$

$$\text{ج - حساب } E_2^0 = E_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})}^0$$

لدينا:

$$E_2^{\prime 0} = E_2^0 + \frac{0,059}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^8$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \times 5 \times 10^{-6} = 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_2^0 = E_2^{\prime 0} - \frac{0,059}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

$$E_2^0 = 1,048 - \frac{0,059}{5} \log 10^{-40} = 1,048 + \frac{0,059}{5} \times 40$$

$$E_2^0 = 1,048 + 0,472 = 1,52 \text{ Volt}$$

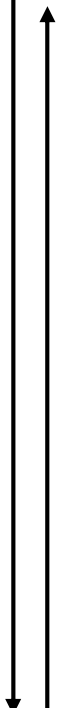
$$\underline{E_2^0 = 1,52 \text{ Volt}}$$

جدول رقم 1

كمونات المساري القياسية لبعض العناصر المعدنية عند
الدرجة 25° "الجدول الكهروكيميائي للعناصر"

معادلة نصف التفاعل		E° (فولط)
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	Li	-3,04
$\text{Cs}^+ + \text{e}^-$	Cs	-3,02
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	K	-2,92
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ba	-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ca	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	Mg	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	Al	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Mn	-1,18
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	Zn	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	Fe	-0,44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ni	-0,25
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	Pb	-0,13
$\text{H}^+ + \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^-$	Bi	+0,20
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	Cu	+0,34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	Ag	+0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	Hg	+0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	Pt	+1,20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	Au	+1,50

ازدياد قوة العامل المؤكسد



ازدياد قوة العامل المُرَجِّع

جدول رقم 2

كمونات المساري القياسية لبعض العناصر والمجموعات
الأيونية في وسط حمضي عند الدرجة 25°

معادلة نصف التفاعل		(فولط)
$\frac{1}{2}H_2 + e^-$	H^-	-2,25
$SiO_4 + 4H^- + 4e^-$	$Si + 2H_2O$	-0,86
$2H^+ + 2e^-$	H_2	0,00
$S + 2H^+ + 2e^-$	H_2S	+0,14
$SO_4^{2-} + 4H^- + 2e^-$	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$I_2 + 2e^-$	$2I^-$	+0,54
$O_2 + 2H^+ + 2e^-$	H_2O_2	+0,68
$NO_3^- + 2H^- + e^-$	$NO_2 + H_2O$	+0,81
$NO_3^- + 4H^- + 2e^-$	$NO + 2H_2O$	+0,86
$Br_2 + 2e^-$	$2Br^-$	+1,06
$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$2H_2O$	+1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^- + 6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Cl_2 + 2e^-$	$2Cl^-$	+1,36
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	$\frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	+1,47
$MNO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$2H_2O$	+1,77
$O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 2H_2O$	+2,07
$F_2 + 2e^-$	$2F^-$	+2,87
$F_2 + 2H^+ + 2e^-$	$2HF$	+3,06

ازدياد قوة العامل المؤكسد
ازدياد قوة العامل المُرَجِّع

جدول رقم 3

كمونات المساري القياسية لبعض العناصر والمجموعات
الأيونية في وسط أساسي عند الدرجة 25°

معادلة نصف التفاعل	(فولت)
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e}^-$	$\text{P} + 2\text{OH}^-$ -2,05
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{Si} + 6\text{OH}^-$ -1,70
$\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ -0,93
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$ -0,89
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{S} + 6\text{OH}^-$ -0,66
$\text{O}_2 + \text{e}^-$	O_2^- -0,56
$\text{S} + 2\text{e}^-$	S^{2-} -0,48
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$ +0,27
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	4OH^- +0,40
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\frac{1}{9}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$ +0,42
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{OCl}^- + 4\text{OH}^-$ +0,49
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ +0,58
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ +0,60
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ +0,62
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$ +0,76
$\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ +0,88
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ +1,24
$\text{OH}^- + \text{e}^-$	OH^- +2,00

ازدياد قوة المؤكسد
ازدياد قوة العامل المؤرجع

جدول رقم 4 فروع الكيمياء

I - الفروع الأساسية:

- 1 - الكيمياء العضوية
- 2 - الكيمياء اللاعضوية
- 3 - الكيمياء الحيوية
- 4 - الكيمياء التحليلية
- 5 - الكيمياء الفيزيائية

II - الفروع الثانوية:

- 1 - الكيمياء العامة
 - 2 - الكيمياء الإشعاعية
 - 3 - الكيمياء الكمية
 - 4 - الكيمياء الزراعية
 - 5 - كيمياء البترول
 - 6 - كيمياء البلّورات
 - 7 - الكيمياء الضوئية
 - 8 - الكيمياء الحرارية
 - 9 - الكيمياء الغروية
 - 10 - كيمياء المركبات الضخمة
- كما يمكن تقسيم كل فرع من الفروع السابقة إلى عدة أقسام، فمثلاً الكيمياء الفيزيائية تحتوي على:
- 1 - الترموديناميك الكيميائي
 - 2 - الحركية الكيميائية
 - 3 - الكيمياء الكهربائية
 - 4 - كيمياء الغروية
 - 5 - الكيمياء المغناطيسية

جدول رقم 5

النظام الدولي للوحدات (SI)

I – أسماء الوحدات الأساسية للنظام الدولي ورموزها :

الرمز العربي	الرمز الدولي	وحدة النظام الدولي الأساسية	الكمية
م	M	المتري	الطول
كغ	Kg	الكيلو غرام	الكتلة
ثا	S	الثانية	الزمن
أ	A	الأمبير	شدة التيار الكهربائي
ك	K	الكلفن	درجة الحرارة الترموديناميكية
مول	Mol	المول	كمية المادة
قد	Cd	القنديلة	شدة الإضاءة
راد	Rad	الراديان (مكملة)	الزاوية المستوية
ستيراد	Sr	الستيراديان (مكملة)	الزاوية المجسمة

II – أسماء بعض الوحدات المشتقة للنظام الدولي ورموزها:

تعريف الوحدة	الرمز الدولي	اسم الوحدة	الكمية
كغ.م.ثا ⁻¹	N	النيوتن	القوة
نيوتن.م ⁻² = كغ.م ⁻² .ثا ⁻²	Pa	الباسكال	الضغط
كغ.م ² .ثا ⁻²	J	الجول	الطاقة
جول.ثا ⁻¹ = كغ.م ² .ثا ⁻³	W	الواط	الاستطاعة
أ.ثا	C	الكولون	الشحنة الكهربائية
جول.أ ⁻¹ .ثا ⁻¹	V	الفولط	فرق الكمون الكهربائي
فولط.أ ⁻¹	Ω	الأوم	المقاومة الكهربائية
ثا ⁻¹ (هزة/ثا)	Hz	الهرتز	التواتر

III – القيم العددية لأهم الثوابت فى جملة الوحدات الدولية :

الرمز	القيمة وفق النظام (Si)	الرمز
C	$2,99792458 \times 10^8$ م.ثا ⁻¹	سرعة الضوء
e^-	$1,6021773 \times 10^{-19}$ كولون	شحنة الإلكترون
e^+	$1,6021773 \times 10^{-19}$ كولون	شحنة البروتون
N_A	$6,022137 \times 10^{23}$ مول ⁻¹	عدد أفوقادرو
Uma	$1,660565 \times 10^{-27}$ كغ	واحدة الكتلة الذرية
F	$9,648531 \times 10^4$ كولون.فاراد ⁻¹	ثابت فاراداي
h	$6,626076 \times 10^{-34}$ جول.ثا	ثابت بلانك
R	8,31451 جول.مول ⁻¹ .كلفن ⁻¹	ثابت الغاز الكامل
R_H	$1,097373 \times 10^7$ م ⁻¹ = $2,18 \times 10^{-1}$	ثابت ريديربرغ
m_e	$9,109390 \times 10^{-31}$ كغ	كتلة الإلكترون
m_n	$1,674929 \times 10^{-27}$ كغ	كتلة النيوترون
m_p	$1,674929 \times 10^{-27}$ كغ	كتلة البروتون
k	$1,380662 \times 10^{-23}$ جول.كلفن ⁻¹	ثابت بولتزمان
g	9,80655 م.ثا ⁻¹	تسارع الجاذبية

جدول رقم 6 اكتشاف العناصر

تعامل الإنسان مع بعض العناصر منذ أزمنة ما قبل التاريخ، دون أي دراية بطبيعتها، بلغ عدد هذه العناصر العشرة وهي التالية مع رموزها وأسمائها باللغة اللاتينية:

الكربون (C : carbon) النحاس (Cu : cypros)
 الذهب (Au : aurum) الحديد (Fe : ferrum)
 الرصاص (Pb : plumbum) الزئبق (Hg : hydragyrum)
 الفضة (Ag : argentum) الكبريت (S : sulfur)
 القصدير (Sn : stannum) الزنك (Zn : Zinc)
 تبدو في الجدول التالي أسماء العناصر ورموزها وتواريخ اكتشافها وأسماء مكتشفها.

تاريخ الاكتشاف	اسم العنصر	ر مزه	اسم مكتشفه	مصدر التسمية
1450	أنتموان	Sb	فالتين	من اللاتينية antimonium واسمه السابق stibium
	بزموت	Bi	فالتين	من الألمانية wismut
1649	زرنِيخ	As	شرودر	من اللاتينية arsenicum
1669	فسفور	P	هنيغ براند	من اللاتينية وتعني حامل الضوء
1735	كوبلت	Co	جورج براندت	من الألمانية kobold وتعني كنز أو منجم
1741	بلاتين	Pt	ويليام وود	من الإسبانية platina ومعناها الفضة
1751	نيكل	Ni	أكسل كرونستد	من السويدية kuppar
1766	هيدروجين	H	هنري كافنديش	من اليونانية hydor وتعني مولد الماء
1771	فلور	F	كارل شيل	من اللاتينية fluo وتعني التدفق
1772	نيتروجين	N	دانيال رذرفورد	من اليونانية nitron وتعني الملح الصخري

1774	منغنيز	Mn	جوهان غاهن	من اللاتينية magnes وتعني مغنطيس
	أكسجين	O	جون بريستلي	من اليونانية oxyس وتعني مولد الحموضة
	كلور	Cl	كارل شيل	من اليونانية chloros وتعني أخضر
1778	موليبدينوم	Mo	بيتر هلم	من اليونانية molybdos وتعني الرصاص
1782	تلوريوم	Te	فرانز فون رينشتاين	من اللاتينية tellus وتعني الأرض
1783	تنغستين	W	دون فوستو ودون دوان دولهويار	من السويدية ومعناه الحجر الثقيل (الاسم السابق ولفرام)
1789	تيتانيوم	Ti	ويليام غريغور	من الأسطورة اللاتينية Titanes
	أورانيوم	U	مارتن كلابروت	من اسم النجم Uranus
1794	إيتريوم	Y	جوهان غادولين	من Ytterby وهو اسم بلدة في السويد
1797	كروم	Cr	لويس فوكلن	من اليونانية chromos وتعني اللون
1801	نيوبيوم	Nb	شارل هاتشن	من الأسطورة اليونانية Niobe
1802	تنتالوم	Ta	أندرس إكبرغ	من الأسطورة اليونانية Tantalus
1803	سيريوم	Ce	جون برزيليوس ويلهام هيزنجر	من اسم أحد الكويكبات Ceres
	إيريديوم	Ir	سميث تينانت	من اللاتينية iris وتعني قوس قزح
	أوسميوم	Os	=	من اليونانية osme وتعني رائحة
1804	بلاديوم	Pd	ويليام ولاستون	من اسم أحد الكويكبات Pallas
	روديوم	Rh	=	من اليونانية rhodon وتعني وردة
8071	بوتاسيوم	K	همفري ديفي	من اللاتينية kalium والإنكليزية potash
	صوديوم	Na	=	من اللاتينية natrium والإنكليزية soda
	باريوم	Ba	=	من اللاتينية barys وتعني ثقيل

1808	بورون	B	=	نحت من كلمتي borax + carbon
	كلسيوم	Ca	=	من اللاتينية Calx وتعني الحجر الكلسي
	سترونسيوم	Sr	=	من Strontia وهو اسم موقع في اسكتلندا
8111	يود	I		من اليونانية iodos وتعني بنفسجي
1817	كادميوم	Cd		من اليونانية kadmeia وتعني كالامين
	ليثيوم	Li		من اليونانية lithos وتعني حجر
	سيلينيوم	Se		من اليونانية selene وتعني قمر
1824	سيليكون	Si	=	من اللاتينية silex وتعني الصوان
	زركونيوم	Zr	=	من الإيرانية Zargun وتعني الذهب الملون
1825	بروم	Br		من اليونانية bromos وتعني رائحة متنة
1827	ألومنيوم	Al		من اللاتينية alumen وتعني حجر الشب
1828	بريليوم	Be	=	من اليونانية beryllion وتعني معدن البريل
	ثوريوم	Th		من الأسطورة السكندنافية Thor
1829	مغنيزيوم	Mg		من الإيطالية magnesia
1830	فاناديوم	V		من الأسطورة السكندنافية Vanadis
1839	لانثانوم	La		من اليونانية lanthana وتعني الحجب أو الإخفاء
1843	إربيوم	Er	=	من Ytterbi وهو اسم بلدة في السويد
	تربيوم	Tb		من Ytterbi وهو اسم بلدة في السويد
1845	روتينيوم	Ru		من اللاتينية Ruthenia وهو اسم روسيا

1860	سيزيوم	Cs	روبرت بنزن	من اللاتينية caesium وتعني أزرق رمادي
1861	روبيدوم	Rb	روبرت بنزن و غوستاف كيرشوف	من اللاتينية rubidus وتعني أحمر
	تاليوم	Tl	ويليام كروكس	من اليونانية thallos وتعني برعم
1863	إنديوم	In	فرديناند رايب و هيرونيموس ريختر	من كلمة indigo وتعني النيلة
1875	غاليوم	Ga	بول دو بوابودرون	من اللاتينية Gallia وهو اسم فرنسا
1878	إيتريوم	Yb	جون مارينياك	من Ytterbi وهو اسم بلدة في السويد
1879	هلميوم	Ho	بركليف	من اللاتينية Holmia وهو اسم مدينة استكهولم
	سكانديوم	Sc	لارس نيلسون	من اسم سكاندينافيا
	سماريوم	Sm	بول دو بوابودرون	من اسم عالم الفلزات الروسي Samarski
	توليم	Tm	بركليف	من السويدية Thule وتعني البلدان الشمالية
1885	غادولينيوم	Gd	جون مارينياك	من اسم الكيميائي الفنلندي Gadolin
	نيوديميوم	Nd	كارل ولسباخ	من نحت الكلمتين اليونانيتين neo وتعني جديد و didymos وتعني المتماثل
	برازيوديميوم	Pr	=	من نحت الكلمتين اليونانيتين prasios وتعني الأخضر و didymos وتعني المتماثل
1886	ديسبروزيوم	Dy	بول دو بوابودرون	من اليونانية dysprositos وتعني صعب المنال
	جرمانيوم	Ge	كليمنس ونكلر	من اسم ألمانيا باللاتينية هو Germania
1894	أرغون	Ar	لورد رايلي و ويليام رامسي	من اليونانية argos وتعني خامل أو غير فعال
1895	هيليوم	He	ويليام رامسي و ويليام كروكس	من اليونانية helios وتعني الشمس
1896	أوروبيوم	Eu	أوجين دومرسي	من اسم أوربا
1898	كربتون	Kr	ويليام رامسي و مورييس ترافرز	من اليونانية krypto وتعني الحجب أو التعمية
	نيون	Ne	=	من اليونانية neos وتعني جديد

كز ينون	Xe	=	من اليونانية xenos وتعني غريب
بولونيوم	Po	ماري كوري	تخليدًا لاسم بلدها بولونيا
راديوم	Ra	=	من اللاتينية radius وتعني شعاع
أكتينيوم	Ac	أندريه دو بيريرون	من اليونانية aktis وتعني شعاع
رادون	Rn	إرنست دورن	نحن من كلمتي radium و emanation وتعني إصدار
لوتيسيوم	Lu	جورج أوربان و كارل ولسياخ	من اسم مدينة باريس باللاتينية وهو Lutetia
بروتكتينيوم	Pa	ليز ميتز و أوتو هاهن	من اليونانية protos وتعني أول + actinum
هافنيوم	Hf	ديرك كوستر و جيورجي هفرسي	من اسم مدينة كبنهاغن باللاتينية وهو Hafnia
رينيوم	Re	والتر نوداك و إيدا تايك	من اسم نهر الراين بالألمانية وهو Rhein
تكنيسوم	Tc	بريه و إميلو سغري	من اليونانية technetos وتعني صناعي
فرنسيوم	Fr	مرغريت بري	من اسم فرنسا
أستاتين	At	إميليو سغري ورفاقه	من اليونانية astatos وتعني غير ثابت
نبتونيوم	Np	فيليب أبلسن و إدوين مكميلان	من اسم النجم Neptune
بروميثيوم	Pm	ج. مارنسكي ورفاقه	من الأسطورة اليونانية Prometheus
بلوتونيوم	Pu	غلن سيبروغ و إدوين ماتيسون	من اسم النجم Pluto
أميريكيوم	Am	غلن سيبروغ و إدوين ماتيسون	من اسم أمريكا
كوريوم	Cm	=	من اسم مدام كوري
بركيلوم	Bk	=	من اسم بيركلي في كاليفورنيا
كاليفورنيوم	Cf	=	من اسم كاليفورنيا
أينشتاينيوم	Es	=	من اسم أينشتاين
فرميوم	Fm	=	من اسم فيرمي

1955	ماندليفيوم	Md	غلن سيبورغ و ألبرت جيورسو ورفاقهما	من اسم ماندلييف
1957	نوبليوم	No	=	من اسم نوبل
1961	لورنسيوم	Lr	ألبرت جيورسو ورفاقه	من اسم لورنس
1969	رذرفوريوم	Rf	جامعة كاليفورنيا	من اسم رذرفورد
1970	هاهنيوم	Ha	=	من اسم هاهن

جدول رقم 7 العناصر الأكثر شيوعاً على سطح الأرض وفي جسم الإنسان

يبلغ عدد العناصر الطبيعية 92 عنصراً، أكثرها توفراً وانتشاراً، عنصر الأكسجين الذي يشكل حوالي 46,5% من وزن القشرة الأرضية ويشغل 20,95% من حجم الغلاف الجوي. كما يشكل 88,89% من وزن الماء الذي يملأ المحيطات؛ وهو كذلك أكثر العناصر توفراً في جسم الإنسان، حيث تبلغ نسبته فيه حوالي 65%.
يبين الجدول التالي مدى توفر خمسة عشر عنصراً في القشرة الأرضية وجسم الإنسان، معبراً عنه بنسب مئوية، كما يبين الدور الذي تؤديه هذه العناصر في جسم الإنسان.

اسم العنصر	رمزه	عدده الذري	% في القشرة الأرضية	% في جسم الإنسان
الهيدروجين	H	1	0.14	9.5
هو حامل الإلكترونات وأحد مكونات الماء				
الكربون	C	6	0.03	18.5
هو العنصر الأساسي في المركبات العضوية				
النيتروجين	N	7	أثار	3.3
هو أحد عناصر الحموض النووية والبروتينات				
الأكسجين	O	8	46.6	65.0
هو أحد عناصر الماء، يلعب دوراً هاماً في عملية التنفس الخلوي				
الفلور	F	9	0.07	أثار
الصوديوم	Na	11	2.8	0.2
له دور هام في قيام الأعصاب بوظائفها				
المغنيزيوم	Mg	12	2.1	0.1
هو أحد مكونات العديد من الأنزيمات المحولة للطاقة				
الألمنيوم	Al	13	8.1	أثار
السيليكون	Si	14	27.7	أثار
هو مكون أساسي للحمض النووي، يدخل في تركيب الأسنان والعظام				
الكبريت	S	16	0.03	0.3
يدخل في تركيب بعض البروتينات				
الكلور	Cl	17	0.01	0.2
البوتاسيوم	K	19	2.6	0.4
له دور هام في قيام الأعصاب بوظائفها				
الكالسيوم	Ca	20	3.6	1.5
يدخل في تركيب الأسنان والعظام				
المغنيز	Mn	25	0.1	أثار
أيون الحديد	Fe	26	5.0	أثار
يدخل في تركيب يحمور (هيموغلوبين) الدم				

المراجع

I - المراجع العربية:

أ - الكتب :

- 1 - الكتاب المرجع في الكيمياء بالوطن العربي :
- الجزء الأول : الذرات والجزيئات
د. نعمان سعد الدين النعيمي
د. غازي عبد الوهاب درويش
د. فؤاد قنبور
جامعة بغداد - بغداد - الجمهورية العراقية
- الجزء الثاني : التفاعلات الكيميائية
د. محمد عبد العزيز الحجاجي
د. ابراهيم الزامل الزامل
د. سليمان حماد الخويطر
جامعة الملك سعود - الرياض - المملكة العربية السعودية
- الجزء الثالث : حالات المادة وتحولاتها
د. صلاح يحيوي
د. موفق شخا شبرو
د. بير قدار
جامعة دمشق - دمشق - الجمهورية العربية السورية
المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم - تونس 1988
- 2 - الكيمياء للأعضوية الأجزاء (1)، (2)، (3)
د. نعمان سعد الدين النعيمي ومجموعة من الأساتذة
مطبعة كلية العلوم - جامعة بغداد - بغداد - العراق 1980
- 3 - الكيمياء التحليلية - مبادئ التحليل الكيفي -
د. محمود أبو دان
منشورات جامعة حلب - حلب - سورية 1982
- 4 - الكيمياء التحليلية
د. عصام سليمان القلق
المطبعة الجديدة - دمشق - سورية 1982
- 5 - الكيمياء التحليلية
د. يعقوب نشوان
دار الفرقان للنشر والتوزيع - عمان - الأردن 1984
- 6 - الكيمياء التحليلية - الجزء الأول - التحليل الكيفي
تأليف : أ. كريشكوف و أ. ياروسلافتسيف
ترجمة الدكتور عيسى مسّوح
دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1988

الاتحاد السوفياتي سابقا

7 - الكيمياء التحليلية - الجزء الثاني - التحليل الكمي

تأليف : أ. كريشكوف وأ. ياروسلافتسيف

ترجمة الدكتور عيسى مسّوح

دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1988

الاتحاد السوفياتي سابقا

8 - الكيمياء اللاعضوية - الأسس النظرية -

د. رياض حجازي

منشورات جامعة حلب - حلب - سورية 1989

9 - أسس الكيمياء العامة وغير العضوية

د. أحمد مدحت إسلام د. مصطفى محمود عمارة

دار الفكر العربي - مدينة نصر - القاهرة - مصر 1990

10 - الكيمياء اللاعضوية

د. رياض حجازي د. محمد نصوح عليا

منشورات جامعة حلب - حلب - سورية 1992

11 - الكيمياء التحليلية - التحليل الوزني -

د. انصلاح الخيمي

المطبعة التعاونية - دمشق - سورية 1993

12 - الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي -

د. موفق شخاشيرو د. عبد المجيد شيخ حسين د. يحي قدسي

المطبعة الجديدة - دمشق - سورية 1996

13 - الكيمياء التحليلية - التحليل الحجمي -

د. محمد الصالح علي خليفة

جامعة الملك سعود - الرياض - المملكة العربية السعودية 1997

14 - الكيمياء التحليلية - التحليل الوصفي -

د. محمد الصالح علي خليفة

جامعة الملك سعود - الرياض - المملكة العربية السعودية 1999

15 - الكيمياء المتقدمة

تأليف : فيليب ماثوس (Philip Mathews)

ترجمة الدكتورة هيام بير قدار مراجعة الدكتور حسن كلاوي

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

دمشق - الجمهورية العربية السورية 2000

ب - المطبوعات الجامعية:

- 1 - **تمارين ومسائل في الكيمياء التحليلية**
تأليف : أ. يارو سلافتسيف
ترجمة : الدكتور عيسى مسّوح
دار مير للطباعة والنشر - موسكو 1984
- 2 - **مبادئ الكيمياء التحليلية**
تأليف : محمد سمره - الدار العربية
للطباعة والنشر - القاهرة 1992
- 3 - **تمارين محلولة في الكيمياء**
تأليف : ع. ياقوتة نور و س. مراد بودية
ديوان المطبوعات الجامعية - الجزائر 2000
- 4 - **الكيمياء التحليلية : أسسها ومبادئها**
تأليف : محمد خير الحوراني
دار المسيرة - عمّان - الأردن 2001
- 5 - **الكيمياء للجذع المشترك ((تمارين ومسائل محلولة))**
تأليف : بشاري فوزية
دار البيان للنشر والتوزيع - الجزائر 2004
- 6 - **تمارين ومسائل محلولة في الكيمياء التحليلية**
تأليف : الدكتور محمد خلدون
دار الهدى للطباعة والنشر والتوزيع - عين مليلة - الجزائر 2005

II – المراجع الأجنبية:

- 1 – **Chimie analytique générale**, G. Charlol, édition Masson et C^{ie}, Paris, France, 1972.
- 2 – **Chimie analytique quantitative**, G. Charlol, édition Masson et C^{ie}, Paris, France, 1974.
- 3 – **Cours de chimie analytique**, G. Charlol, édition Masson et C^{ie}, Paris, France, 1976.
- 4 – **Les relations chimique en solution**, G. Charlol, édition Masson et C^{ie}, Paris, France, 1979.
- 5 – **Chimie générale**, R. Ouahes et B. Devalles, O.P.U, 1981.
- 6 – **Chimie générale**, cours et problèmes, série Schaum, Jerome L. Rosenberg, 1985.
- 7 – **Problèmes de chimie**, G. Devore, Paris, France, 1989.
- 8 – **Problèmes résolus de chimie**, A. Benziada et Talbi, module Co17, O.P.U, 1992.
- 9 – **Electrochimie analytique et réaction en solution**, Tremillon et Bernard, édition Masson et C^{ie}, Paris, France, 1993.
- 10 – **Chimie analytique**, Holler et F. Jones, De Boeck, 1997.