سلم تصحيح مقرر الكيمياء التحليلية (1) لطلبة السنة الثانية كيمياء
الفصل الأول 2025 - 2024

السؤال الأول (عشر درجات): دراسة تأثير درجة الحموضة pH على تفاعل الأكسدة والإرجاع نكتب التفاعل بالشكل العام كما يلي:

$$a\,Ox + Z_H\,H_3O^+ + ne \rightleftharpoons a\,Red + \frac{3}{2}Z_H\,H_2O$$

Z_H - عدد أيونات الهيدرونيوم في المحلول وهو عدد موجب وموافق.

نطبق معادلة نرنست بالشكل العام:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n}\log\frac{a_{Ox}^{a} \cdot a_{H_3O^+}^{Z_H}}{a_{Red}^{a} \cdot a_{H_2O}^{3/2 Z_H}}$$

نعتبر التفاعل يجري في محلول مائي مخفف جدا، والماء جزيئة مذيبة ملوية فعاليتها مساوية للواحد أي $\gamma_{H_2O} = 1$ ، $C_{H_2O} = const$ وتصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n}\log\frac{a_{Ox}^{a} \cdot a_{H_3O^+}^{Z_H}}{a_{Red}^{a}}$$

$$E = E^\circ + 0{,}0592\log\frac{C_{Ox}^{a}\gamma_{Ox}^{a} \cdot C_{H_3O^+}^{Z_H} \cdot \gamma_{H_3O^+}^{Z_H}}{C_{Red}^{a} \cdot \gamma_{Red}^{a}}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n}\log\frac{\gamma_{Ox}^{a} \cdot \gamma_{H_3O^+}^{Z_H}}{\gamma_{Red}^{a}} + \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{C_{Ox}^{a} \cdot C_{H_3O^+}^{Z_H}}{C_{Red}^{a}}$$

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{\gamma_{Ox}^{a}\gamma_{H_3O^+}^{Z_H}}{\gamma_{Red}^{a}} + \frac{0{,}0592}{n}\log C_{H_3O^+}^{Z_H} + \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{C_{Ox}^{a}}{C_{Red}^{a}}$$

$$E^{o,r} = E^\circ + \frac{0.0592}{n}\log\frac{\gamma_{Ox}^{a} \cdot \gamma_{H_3O^+}^{Z_H}}{\gamma_{Red}^{a}} + \frac{0{,}0592}{n}\log C_{H_3O^+}^{Z_H}$$

$$E^\circ = E^\circ + \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{\gamma_{Ox}^{a} \cdot \gamma_{H_3O^+}^{Z_H}}{\gamma_{Red}^{a}} - \frac{0.0592 \cdot Z_H}{n} \cdot pH$$

ندعو المقدار $E^{o,r}$ بالكمون القياسي الحقيقي أو الفعلي. من العلاقة الأخيرة نلاحظ أن زيادة pH (نقص الحموضة) تؤدي إلى نقص $E^{o,r}$ وبالتالي نقص قدرة العامل المؤكسد على الأكسدة. كما أن نقص pH (زيادة الحموضة) يؤدي إلى زيادة $E^{o,r}$ أي زيادة قدرة العامل المؤكسد على الأكسدة.

السؤال الثاني (عشر درجات): إذا كان لدينا الراسب الأصلي من الشكل MA، ونؤثر فيه الكرليت الذي من الشكل XY حيث:

$$\underset{K_{S_1}}{MA} + \underset{C}{XY} \rightleftharpoons \underset{K_{S_2}}{AX}$$

$$K_{S_1} = C_{M^+} \cdot C_{A^-} = C_{A^-}^2$$

نحسب البداية الحلالية الراسب الأصلي MA:

$$S_1^2 = C_{A^-}^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{S_1}}$$ الحلالية الراسب الأصلي

ثم نحسب الحلالية الراسب الجديد AX:

$$AX \rightleftharpoons A^- + X^+$$

$$K_{S_2} = C_{A^-} C_{X^+} \quad , \quad S_2 = C_{A^-} \Rightarrow S_2 = \frac{K_{S_2}}{C_{X^+}} = \frac{K_{S_2}}{C}$$

حيث C - تمثل التركيز المولي للكهرليت القوي والذي يتأين بشكل كامل.

إن معادلة التوازن هي:

$$S_1 = S_2 \Rightarrow \sqrt{K_{S_1}} = \frac{K_{S_2}}{C}$$

والشرط اللازم والكافي لكي يحل الحمض الضعيف MA تحت تأثير الكهرليت لنواتج XY وتشكل الراسب الجديد AX هو:

$$S_1 \gg S_2 \Rightarrow$$

$$\sqrt{K_{S_1}} \gg \frac{K_{S_2}}{C}$$

السؤال الثالث (عشر درجات): نعتبر هيدروكسيد الصوديوم أساساً قوياً لذلك يتأين بشكل كامل

$$NaOH + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + H_2O$$

أما هيدروكسيد الأمونيوم فهو أساس ضعيف يتأين جزئياً:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

نكتب ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم بالشكل:

$$K_b = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3 + H_2O}} = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_b}$$

ونكتب تفاعل التمذوع الذاتي للماء:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

حتى يتحقق التعادل الكهربائي في أي محلول يجب أن يساوي مجموع تراكيز الأنيونات مع مجموع تراكيز الكاتيونات، ويكون ذلك عندما:

$$C_{OH^-} = C_{Na^+} + C_{NH_4^+} + C_{H_3O^+}$$

حيث $C_{H_3O^+}$ الناجم عن تأين الماء بسبب وجود NaOH الأساس القوي الذي يزيح التوازن وفقاً لمبدأ لوشاتوليه وتصبح المعادلة السابقة بالشكل:

$$C_{OH^-} = C_{Na^+} + C_{NH_4^+} = C_{NaOH} + C_{NH_4^+}$$

لأن $C_{Na^+} = C_{NaOH}$ نعوض حيث $C_{NH_4^+}$ الناتجة عن ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم

$$C_{NH_4^+} = \frac{K_b \cdot C_b}{C_{OH^-}} \Rightarrow C_{OH^-} = C_{NaOH} + \frac{K_b C_b}{C_{OH^-}} \Rightarrow$$

نعوض في المعادلة الأخيرة:

$$C^2_{OH^-} = C_{NaOH} \cdot C_{OH^-} + K_b C_b \Rightarrow C^2_{OH^-} - C_{NaOH} \cdot C_{OH^-} - K_b C_b = 0$$

نحل هذه المعادلة بطريقة المميز:

$$C_{OH^-} = \frac{C_{NaOH} + \sqrt{C^2_{NaOH} + 4K_b C_b}}{2}$$

الحل المقبول هو الإشارة الموجبة أمام الجذر التربيعي فقط

$$C_{OH^-} = \frac{C_{NaOH} + \sqrt{C^2_{NaOH} + 4K_b C_b}}{2}$$

عندما يكون الحد الثاني تحت الجذر صغيراً أمام الحد الأول، تصبح العلاقة بالشكل:

$$C_{OH^-} = \frac{C_{NaOH} + \sqrt{C^2_{NaOH}}}{2} = C_{NaOH}$$

السؤال الرابع (عشر درجات) :

$$M(OH)_2 \rightleftharpoons \underset{0,1M}{M^{2+}} + 2OH^-$$

$$K_S = C_{M^{2+}} \cdot C^2_{OH^-} = 5 \cdot 10^{-12}$$

من هذه العلاقة يمكن حساب C_{OH^-} اللازم لبدء عملية الترسيب

$$C_{M^{2+}} \cdot C^2_{OH^-} = 0,1 \cdot C^2_{OH^-} = 5 \cdot 10^{-12} \Rightarrow C^2_{OH^-} = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{0,1} = 5 \cdot 10^{-11}$$

$$C_{OH^-} = \sqrt{5 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{50 \cdot 10^{-12}} = 7,07 \cdot 10^{-6} M \Rightarrow$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 7,07 \cdot 10^{-6} = 5,15$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,15 = 8,85$$ pH بداية الترسيب

- يتوقف الترسيب عندما يصبح تركيز أيونات المعدن أقل بالفعرة أي

$$C_{M^{2+}} = \frac{0,1}{1000} = 10^{-4} M$$

نفرض في عبارة K_S الأخيرة،

$$C_{M^{2+}} \cdot C^2_{OH^-} = 10^{-4} \cdot C^2_{OH^-} = 5 \cdot 10^{-12} \Rightarrow$$

$$C^2_{OH^-} = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-8} \Rightarrow C_{OH^-} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8}} = 2,24 \cdot 10^{-4} M$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 2,24 \cdot 10^{-4} = 3,65$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,65 = 10,35$$ pH نهاية الترسيب :

السؤال الخامس (عشر درجات) : نتج الملح من النوع Na_3A عن تفاعل حمض ضعيف ثلاثي الوظيفة H_3A مع أساس قوي هيدروكسيد الصوديوم . المطلوب :

- أساس بوينستد لمرحلة التفاعل الثالثة : A^{3-}
- K_{a_3} ثابت تأين المرحلة الثالثة للحمض
- التركيز المولي للملح Na_3A : C_S

مخطط يبين المعادلة التي تعطي pH الخاص بالمحلول البروتوليتي لـ A^{3-} :

$$Na_3A \rightarrow 3Na^+ + A^{3-}$$

$$\underset{C_S}{A^{3-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HA^{2-}} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_{b_1} = \frac{C_{HA^{2-}} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^{3-}}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_S} \quad (1)$$ ولدينا، $K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_3}}$ (2)

$$\frac{K_w}{K_{a_3}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_S} \Rightarrow \frac{K^2_w}{C_S \cdot C^2_{H_3O^+}}$$

من (1) و (2) نجد

$$C^2_{OH^-} = \frac{K^2_w}{C^2_{H_3O^+}}$$ حيث

$$\Rightarrow C^2_{H_3O^+} = \frac{K_w \cdot K_{a_3}}{C_s} \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_3}}{C_s}}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_{a_3} - \frac{1}{2}pC_s$$

$$pH = \frac{1}{2}\cdot pK_w + \frac{1}{2}(pK_{a_3} - pC_s)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a_3} - pC_s)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a_3} + \log C_s) \quad / \; pC_s = -\log C_s$$

السؤال الخامس (عشرون ٢٠ نقطة):

$$\underset{K_{sp}}{Cu_2S} \rightleftharpoons \underset{2S}{2Cu^+} + \underset{S}{S^{2-}}$$

$$K_{sp} = C^2_{Cu^+} \cdot C_{S^{--}} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \Rightarrow$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad / \; 10^{-7} \text{ مع } K_s \text{ نعوض}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{2,5\cdot 10^{-48}}{4}} = \sqrt[3]{0,625\cdot 10^{-48}} = \sqrt[3]{625\cdot 10^{-51}} = 8,549\cdot 10^{-17}\,M$$

$$S = 8,55\cdot 10^{-17}\,M$$

$$C_{S^{--}} = S = 8,55\cdot 10^{-17}\,M \quad 2$$

$$C_{Cu^+} = 2S = 2 \times 8,55\cdot 10^{-17} = 17,1\cdot 10^{-17}\,M \quad 2$$

السؤال السابع (عشرون ٢٠ نقطة):

$HCOONa \rightleftharpoons HCOO^- + Na^+$ ملح مرافق لأساس قوي ($NaOH$) بالتالي هو ملح متعادل، ليس له أي تأثير حمضي أو قلوي، أما $HCOO^-$ (الميثانوات) فهي أساس مرافق لحمض ضعيف هو حمض الميثانويك ($HCOOH$). لذلك فهي قادرة على الدخول بتفاعل بروتولي بالكامل بالماء

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HCOOH} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{C_{HCOOH}\cdot C_{OH^-}}{C_{HCOO^-}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_s} \quad /$$

$$K_b = \frac{C^2_{OH^-}}{C_s} = \frac{K_w}{K_a} \quad (1)$$

/ نلاحظ من التفاعل:

$$\begin{cases} C_{OH^-} = C_{HCOOH} \\ C_s = C_{HCOO^-} = C_{HCOONa} \end{cases}$$

نوض العلاقة (1) :

$$\sim \frac{1}{2} C_{OH^-}^2 = \frac{K_w^2}{C_{H_3O^+}^2}$$

$$\frac{K_w^2}{C_s \cdot C_{H_3O^+}^2} = \frac{K_w}{K_a} \Leftrightarrow \frac{K_w}{C_s} = \frac{C_{H_3O^+}^2}{K_a} \Rightarrow$$

$$C_{H_3O^+}^2 = \frac{K_w \cdot K_a}{C_s} \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_s}} \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pC_s = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_s)$$