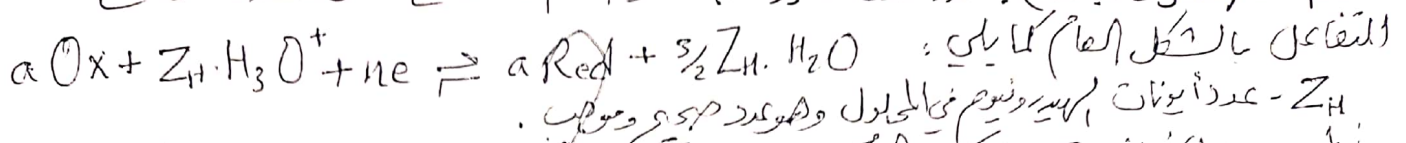


سليم تقييحي فقرة الكيمياء التحليلية (11) لطلاب السنة الثانية لبيد
الفضل الأول 2024 - 2025

لصوال الأول (عشر درجات) : دراسة تأثير درجة حموضة الوسط على تفاعل الأكسدة والإرجاع نكتب



$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{C_{\text{Red}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2 Z_H}}$$

نقدر تركيز الماء ذي قيمة ثابتة ، والماء جزيئة صغيرة تكون فعاليتها مساوية للواحد أي $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ، $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ وتصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{C_{\text{Red}}^{\alpha}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{C_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Red}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{Red}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{C_{\text{Red}}^{\alpha}}$$

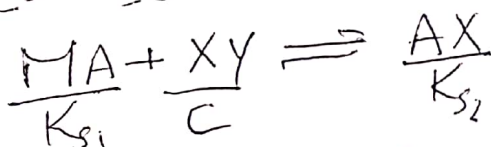
$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{\gamma_{\text{Red}}^{\alpha}} + \frac{0.0592}{n} \log C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\alpha}}{C_{\text{Red}}^{\alpha}}$$

$$E^{\circ, \text{H}} = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{\gamma_{\text{Red}}^{\alpha}} + \frac{0.0592}{n} \log C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}$$

$$E^{\circ} = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^{Z_H}}{\gamma_{\text{Red}}^{\alpha}} - \frac{0.0592 \cdot Z_H}{n} \cdot \text{pH}$$

ندعو المقدار $E^{\circ, \text{H}}$ بالكون الفياسي الحقيقي أو الفعلي . ومن العلاقة الأخيرة نلاحظ أن زيادة pH (نقص الحموضة) تؤدي إلى نقص $E^{\circ, \text{H}}$ ، وبالتالي نقص قدرة العامل المؤكسد على الأكسدة . كما أن نقص pH (زيادة الحموضة) يؤدي إلى زيادة $E^{\circ, \text{H}}$ أي زيادة قدرة العامل المؤكسد على الأكسدة .

السؤال الثاني (عشر درجات) : إذا كان لدينا الراسب الأضيء من الشكل MA ، ونؤثر فيه الكبريت الذائب من الشكل XY حسب :



$$K_{s1} = C_{\text{M}^+} \cdot C_{\text{A}^-} = C_{\text{A}^-}^2$$

فحسب البنية الخلالية الراسب الأضيء MA :
 الخلية الراسب الأضيء :
 $S_1^2 = C_{\text{A}^-}^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{s1}}$
 ثم حسب الخلية الراسب الجدير AX :

$$AX \rightleftharpoons A^- + X^+ \quad K_{s2} = \frac{C_{A^-} \cdot C_{X^+}}{C_{AX}} \quad S_2 = C_{A^-} \Rightarrow S_2 = \frac{K_{s2}}{C_{X^+}} = \frac{K_{s2}}{C}$$

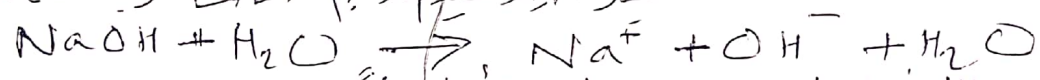
حيث C - تمثل التركيز المولي للمركب القوي والذي يتأين بشكل كامل.
بمعادلة التوازن تكون:

$$S_1 = S_2 \Rightarrow \sqrt{K_{s1}} = \frac{K_{s2}}{C}$$

والشرط الذي نرمز له K_{s1} الراسب الاصل في MA تحت تأثير الكهرليت لنوات XY ونسحل الراسب الجديد AX هو:

$$S_1 \gg S_2 \Rightarrow \sqrt{K_{s1}} \gg \frac{K_{s2}}{C}$$

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



أما هيدروكسيد الأمونيوم فهو أساس ضعيف يتأين جزئياً:



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

نكتب تفاعل القلاء الذاتي للماء:



هنا يتحقق التعادل الكهربائي فبحسب أن يساوي مجموع تركيزات الأيونات سالبة مجموع تركيزات الكاتيونات ، ويكون ذلك عندما:

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

من $C_{H_3O^+}$ إننا نجمع عند تأين الماء بسبب وجود $NaOH$ الأساس القوي الذي يزيح التوازن وفقاً لمبدأ لوشاتولييه وتصبح المعادلة السابقة بالشكل:

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

لأن $C_{Na^+} = C_{NaOH}$. نفرض متحة $C_{NH_4^+}$ المافودة من ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم

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

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

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

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

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

عندما يكون الحد الثاني تحت الجذر صغيراً أمام الحد الأول. تصبح المعادلة بالشكل:

$$\Rightarrow C_{H_3O^+} = \frac{K_w \cdot K_{a3}}{C_s} \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a3}}{C_s}}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_{a3} - \frac{1}{2} pC_s$$

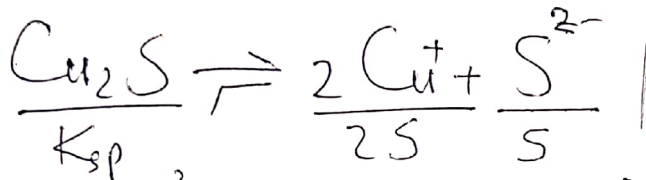
$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_w + \frac{1}{2} (pK_{a3} - pC_s)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a3} - pC_s)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a3} + \log C_s)$$

$$pC_s = -\log C_s$$

السؤال السادس (عشر درجات)



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

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \quad / \quad 10^{-7} \text{ من } K_{sp} \text{ لأن } K_{sp} \text{ صغيرة}$$

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

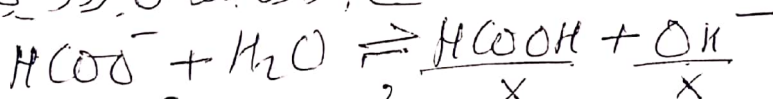
$$S = 8,55 \cdot 10^{-17} M$$

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

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

السؤال السابع (عشر درجات)

$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$
 Na⁺ : أيون صوديوم قوي (NaOH) ، بالأيون هو محض ضعيف جداً ، ليس له أي تأثير
 HCOO⁻ (البنت) : أيون صوديوم ضعيف هو
 HCOOH (حمض الفورميك) ، لذلك فهو قادر على التفاعل مع أيون الهيدروكسيد بالأيون



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

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

$$C_{OH^-} = C_{HCOOH} \quad / \quad C_s = C_{HCOO^-} = C_{HCOONa}$$

