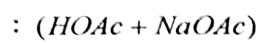


س ١ عرف المحاليل الواقية مع ذكر الأمثلة، ثم أكتب قانون حساب درجة حموضة كل نوع منها. (١٠ درجات)

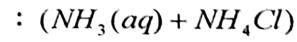
الحل: المحاليل الواقية أو الموقعة هي المحاليل التي تقاوم من تغيرات قيمة pH المزيج المدرس لدى إضافة الحمض أو الأساس إليه بكمية محددة. من أهم المحاليل الواقية تلك التي تتشكل من مزيج لحمض ضعيف مع أحد أملاحه أو من مزيج لأساس ضعيف مع أحد أملاحه مثل:

محلول واقي: حمض ضعيف مع أحد أملاحه



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

محلول واقي: أساس ضعيف مع أحد أملاحه



$$pH = 14 - \left(pK_b + \log \frac{C_s}{C_b} \right)$$

س ٢ احسب قيمة pH محلول حمض الكبريت تركيزه $0.04M$ علماً أن $K_a(HSO_4^-) = 1.3 \times 10^{-2}$. (١٠ درجات)

الحل:

إن حمض الكبريت يتشرد على مرحلتين. الوظيفة الأولى تتشرد بشكل كامل كما يأتي:

$H_2SO_4 \rightarrow$	H^+	HSO_4^-
قبل التشرد	$0.04 (M)$	$0 (M)$
بعد التشرد (عند التوازن)	$0 (M)$	$0.04 (M) \quad 0.04 (M)$

وبما أن الوظيفة الحمضية الثانية HSO_4^- ضعيفة فإنها تتشرد بشكل جزئي كما يأتي:

$HSO_4^- \rightleftharpoons$	H^+	SO_4^{2-}
قبل التشرد	$0.04 (M)$	$0 (M)$
بعد التشرد (ند التوازن)	$0.04-x (M)$	$x (M)$

وبالتالي يعطى ثابت التشرد بالعلاقة الآتية:

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

٤

$$1.5 \times 10^{-3} = \frac{[0.04 + x][x]}{[0.04 - x]}$$

(2)

وبما أن قيمة K_a كبيرة نوعاً ما فإنه لا يمكن إهمال قيمة x . وبترتيب المعادلة السابقة نجد:

$$x^2 + 0.053x - 5.2 \times 10^{-4} = 0$$

وبحل المعادلة نجد:

$$x = 8.5 \times 10^{-3} M, \quad x = -0.062M$$

وبأخذ قيمة x المقبولة نجد أن تركيز شوارد الهيدروجين في محلول يساوي:

$$[H^+] = 0.04M + x = 0.04 + 8.5 \times 10^{-3} = 0.049M \Rightarrow$$

$$pH = -\log 0.049 = 1.31$$

(2)

س3: محلول من الإيتانول (C_2H_5OH) في الماء نسبته المئوية الكلية 10.0% وكتافته 0.984g/mL، أحسب مولالية

ومolarية، وما هو حجم محلول الذي يحتوي على 0.125mol من الإيتانول.

(12 درجة)

الحل: بما أن النسبة المئوية 10% فهذا يعني أن محلول الذي كتلته 100g يحتوي على 10g من الإيتانول و 90g من الماء وبالتالي نحسب المولالية كمالي:

$$L(mol/kg) = \frac{\text{moles of solute}}{\text{mass of solvent}(kg)}$$

(2)

$$\text{moles of solute} = \frac{m}{M_m} = \frac{10}{46} = 0.217$$

$$L(mol/kg) = \frac{0.217}{90 \times 10^{-3}} = 2.41 mol/kg$$

(2)

يتم حساب المolarية من العلاقة:

$$M(mol/L) = \frac{d(g/mL) \times (1000mL/1L) \times m\%}{M_m(g/mol) \times 100}$$

(2)

$$M(mol/L) = \frac{0.984(g/mL) \times (1000mL/1L) \times 10\%}{46(g/mol) \times 100} = 2.14 mol/L$$

(2)

حساب حجم محلول الذي يحتوي على 0.125mol من الإيتانول.

$$M(mol/L) = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow$$

$$V(L) = \frac{n(\text{mol})}{M(\text{mol/L})} = \frac{0.125}{2.14} = 0.0584l = 58.4ml$$

(4)

٤: أحسب قيمة pH عند إضافة ٠ و ١٠ و ٢٥ و ٢٦ مل من الكاشف لدى معايرة ٥٠mL من NaCN تركيزه ٠٠٥M بمحلول HCl تركيزه ٠١٠M. علماً أن: $K_a \text{ for HCN} = 6.2 \times 10^{-10}$

(١٢ درجة)

الحل: نحسب الحجم اللازم من HCl اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{NaCN}(\text{eq/L}) \cdot V_{NaCN}(mL) = N_{HCl}(\text{eq/L}) \cdot V_{HCl}(mL)$$

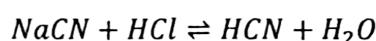
$$0.05(\text{eq/L}) \cdot 50(mL) = 0.1(\text{eq/L}) \cdot V_{HCl}(mL) \Rightarrow V_{HCl} = 25mL$$

- قبل بداية المعايرة: أي عند إضافة ٠mL من الكاشف يحتوي المحلول فقط على ملح NaCN القابل للحلمهة وبالتالي فإن قيمة pH للمحلول تعطى بالعلاقة:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_s)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}[9.20 + \log(0.05)] = 10.95$$

- عند إضافة ١٠mL من HCl يتشكل محلول موقٍ مكون من الكمية غير المتفاعلة من الملح NaCN مع حمض HCN المتتشكل وفق المعادلة الآتية:



وبالتالي فإن قيمة pH للمحلول تعطى بالعلاقة:

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

حيث يمثل C_s تركيز الملح المتبقى و C_a تركيز الحمض المتتشكل ويتم حسابهما وفق ما يأتي:

$$C_{NaCN} = \frac{\text{original no. mmol NaCN} - \text{no. mmol HCl added}}{\text{total volume soln}}$$

$$C_{NaCN} = \frac{(50mL \times 0.05M) - (10mL \times 0.1M)}{60mL} = \frac{1.5}{60} M$$

$$C_{HCN} = \frac{\text{no. mmol HCl added}}{\text{total volume soln}} = \frac{10mL \times 0.1M}{60mL} = \frac{1}{60} M$$

$$\text{pH} = 9.20 + \log \frac{1.5/60}{1/60} = 9.38$$

- عند إضافة ٢٥mL من HCl أي عند نقطة التكافؤ. يحتوي المحلول على الحمض الضعيف HCN. وبالتالي فإن قيمة pH للمحلول تعطى بالعلاقة:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a)$$

حيث يمثل C_a تركيز الحمض المتتشكل و يتم حسابه كما سبق وفق ما يأتي:

$$C_{NaCN} = \frac{25mL \times 0.1M}{75mL} = 3.33 \times 10^{-2}M$$

$$pH = 1/2[9.20 - \log(3.33 \times 10^{-2})] = 5.34$$

- عند إضافة 26mL من HCl أي بعد تجاوز نقطة التكافؤ. يحتوي محلول على فائض الحمض القوي HCl وبالتالي فإن قيمة pH للمحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = -\log[H^+]$$

حيث يمثل C_{HCl} تركيز الحمض الفائض ويتم حسابه وفق ما يأتي:

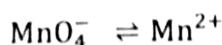
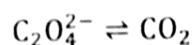
$$C_{HCl} = \frac{\text{no. mmol HCl added} - \text{original no. mmol NaCN}}{\text{total volume soln}}$$

$$C_{HCl} = \frac{(26mL \times 0.1M) - (50mL \times 0.05M)}{76mL} = 1.31 \times 10^{-3}M$$

$$pH = -\log(1.31 \times 10^{-3}) = 2.88$$

س5: (10 درجات)

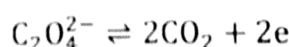
يتم ارجاع شوارد البرمنغتان (برمنغنات البوتاسيوم) بوساطة شوارد الحماسات (حمض الحماس) في وسط حمضي (حمض الكبريت) وفق المعادلات النصفية الآتية:



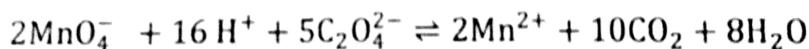
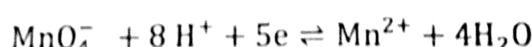
والمطلوب: وازن هذين التفاعلين. ثم اكتب التفاعل الكلي بشكليه الشاردي والجزئي.

الحل

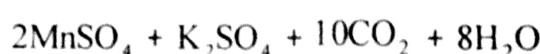
$\times 5$



$\times 2$



ويكون الشكل الجزيئي للتفاعل:



من 6: (درجة 16)

أحسب pCl وكتلك pAg عند معايرة 10 mL من كلوريد الصوديوم بنترات الفضة تركيز كلٍّ منها 0.1 N و $(K_{SP} = 1.6 \times 10^{-10})$ عند النقاط الآتية:

- 1- قبل بداية المعايرة
- 2- عند ترسيب 50% من شوارد الكلوريد
- 3- عند نقطة التكافؤ
- 4- بعد تجاوز نقطة التكافؤ بمقدار 10%.

الحل:

نقوم بحساب حجم AgNO_3 اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق ما يأتي:

$$N_{Cl^-}(eq/L) \cdot V_{Cl^-}(mL) = N_{Ag^+}(eq/L) \cdot V_{Ag^+}(mL)$$

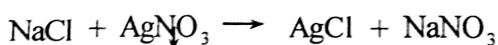
$$0.1(eq/L) \cdot 10(mL) = 0.1(eq/L) \cdot V_{Ag^+}(mL) \Rightarrow V_{Ag^+} = 10mL$$

- قبل بداية المعايرة: المحلول عبارة عن كلوريد الصوديوم تركيز الكلوريد فيه 0.1 M وبالتالي:

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

ولا يمكن تحديد pAg قبل بدء المعايرة لعدم وجود Ag^+ في المحلول.

- خلل المعايرة: عند إضافة نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم يحصل التفاعل الآتي:



يخضع راسب كلوريد الفضة الناتج للتفكك المتوازن الآتي:



حيث يتفاعل نترات الفضة مع كمية مكافئة من كلوريد الصوديوم ويبقى في المحلول فائض من كلوريد الصوديوم. يتم حساب تركيز الكلوريد المتبقى في المحلول كما يأتي:

$$C_{Cl^-} = \frac{\text{original no. mmol } Cl^- - \text{no. mmol } Ag^+ \text{ added}}{\text{total volume soln}}$$

عند ترسيب 50% من شوارد الكلوريد أي إضافة 5 mL من نترات الفضة يتم حساب تركيز شوارد الكلوريد المتبقى في المزيج

كما يأتي:

$$C_{Cl^-} = \frac{(10mL \times 0.1M) - (5mL \times 0.1M)}{15mL} = \frac{0.5}{15} M$$

ومنه يكون:

$$pCl = -\log \frac{0.5}{15} = 1.48$$

$$pAg = 9.8 - 1.48 = 8.32$$

- عند نقطة التكافؤ: في هذه النقطة تكون المعايرة قد انتهت ويكون:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$pAg = pCl = -\log \sqrt{1.6 \times 10^{-10}} = 4.90$$

$$= =$$

$$pAg + pCl = pK_{sp} = 9.8$$

$$pCl = pAg = \frac{9.8}{2} = 4.90$$

أو

- بعد تجاوز نقطة التكافؤ: يحتوي محلول على كمية فائضة من نترات الفضة التي يحسب تركيزها وفق العلاقة الآتية:

$$C_{Ag^+} = \frac{\text{no. mmol } Ag^+ \text{ added} - \text{original no. mmol } Cl^-}{\text{total volume soln}}$$

فبعد تجاوز نقطة التكافؤ بمقدار 10%， أي عند إضافة 11mL من نترات الفضة يتم حساب تركيزها الفائض في محلول كما يأتي:

$$C_{Ag^+} = \frac{(11mL \times 0.1M) - (10mL \times 0.1M)}{21mL} = \frac{0.1}{21} M$$

وبالتالي يكون:

$$pAg = -\log \frac{0.1}{21} = 2.32$$

$$pCl = 9.8 - 2.32 = 7.48$$