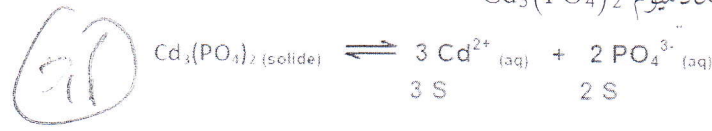


الإجابة النموذجية لامتحان الثاني في الكيمياء التحليلية 2023

حل التمرين الاول:

1- حساب ذوبانيته لفوسفات الكاديوم $Cd_3(PO_4)_2$



عبارة الذوبانية:

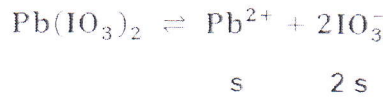
$$K_s = [Cd^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = (3^3 \cdot 2^2) \cdot S^5 = 108 S^5 \Rightarrow S = \sqrt[5]{\left(\frac{K_s}{108}\right)} = \sqrt[5]{\left(\frac{6,24 \cdot 10^{-6}}{108}\right)}$$

$$\Rightarrow S = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2- اذا ضفنا كمية من كلوريد الكاديوم $CdCl_2$ لمحلول من لفوسفات الكاديوم $Cd_3(PO_4)_2$ فانه يلاحظ ترسب كمية من لفوسفات الكاديوم $Cd_3(PO_4)_2$ وذلك بفعل تواجد الايون المشترك (Cd^{2+}) الناتج من تفكك كلوريد الكاديوم، تواجد لكمية زائدة من Cd^{2+} يؤدي لانزياح تفاعل تفكك $Cd_3(PO_4)_2$ في الاتجاه المعاكس وذلك حسب مبدأ لوشتوليه

حل التمرين الثاني:

حساب ذوبانية $Pb(IO_3)_2$ في الماء الصافي:

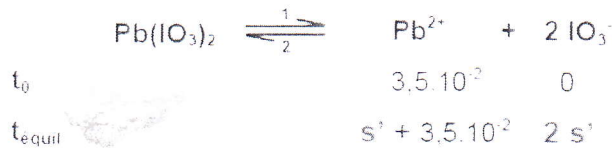


عند الاتزان (التشبع)

$$K_s = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = (K_s/4)^{1/3} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

ومنه

حساب الذوبانية في محلول سترات الرصاص Pb^{2+} هي الأيونات المشتركة:



$$K_s = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = (s' + 3,5 \cdot 10^{-2}) \cdot (2s')^2 = \text{ثابت}$$

نعلم أن

و بالتالي نحصل على معادله من الدرجة الثالثة. و من أهم طرق حل هذا النوع من المعادلات طريقة التقريبات. حيث نفترض أن الذوبانية الجديدة s' تكون أقل بكثير من التركيز $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. أي بالإمكان إهمال s' أمام c . وهذا يعني أن عبارة K_s تصبح:

$$K_s = (s' + 3,5 \cdot 10^{-2}) \cdot (2s')^2 = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot (2s')^2 = 14 \cdot 10^{-2} \cdot s'^2 \Rightarrow s' = (K_s/14 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

من الواضح أن $s' < s$. إذا اضافة أيونات Pb^{2+} الى المحلول أدت الى تناقص (تراجع) ذوبانية هذا الملح وهذا ما يعرف بفعل الأيون المشترك.

3- حساب الذوبانية لفوسفات الكاديوم $Cd_3(PO_4)_2$ في محلول يوديد الصوديوم NaI

في هذه الحالة تحلل NaI لا يحرر ايون مشترك كما هو مبين في المعادلة

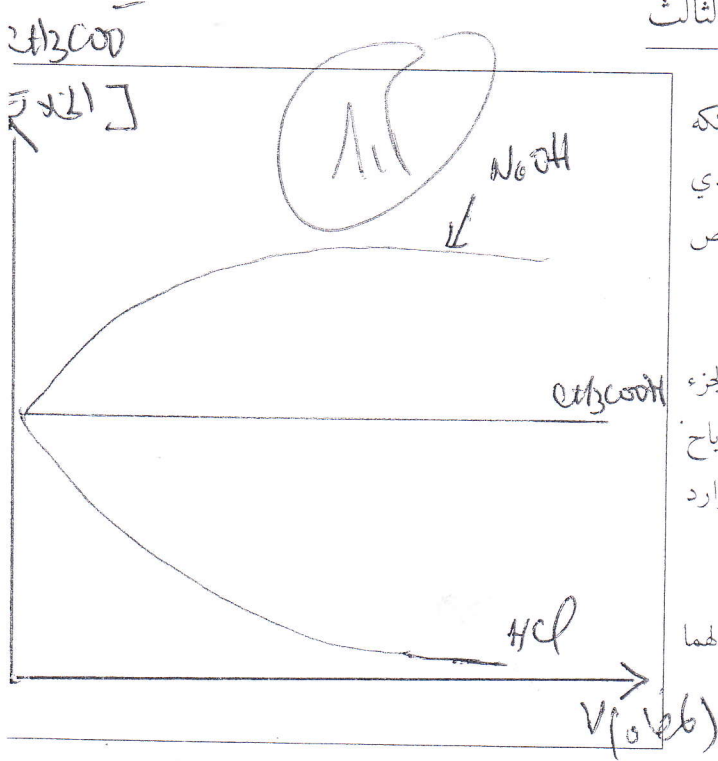


$$s = (K_s/4)^{1/3} = 4.10^{-6} \text{ mol/L}$$

وبهذا لا يحدث انزياح في التوازن و بالتالي الذوبانية تتغير و تبقى كما هي

١١٧

حل التمرين الثالث



• في حالة محلول من HCl: بما ان حمض كلور الماء حمض قوي فان تفككه كلي يؤدي لزيادة كبيرة في تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول مما يؤدي لانزياح تفاعل تفكك حمض الخل في الاتجاه المعاكس مما يؤدي لتناقص كمية شوارد الخلات في المحلول و ذلك حسب مبدأ لوشاتوليه

• في حالة محلول من NaOH: تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع الجزء المتفكك من حمض الخل للتحويل للمح متفكك و يؤدي بالضرورة لانزياح تفاعل تفكك حمض الخل في الاتجاه المباشر مما يؤدي لزيادة كمية شوارد الخلات في المحلول و ذلك حسب مبدأ لوشاتوليه

• في حالة محلول آخر من حمض الخل له نفس التركيز: بمكان المحولين لهما نفس التركيز فان تركيز شوارد الخلات يبقى ثابت في المحلول

حل التمرين الرابع

1- ينص المبدأ الاول لفرادي على ان كمية المواد الناتجة عند الأقطاب في خلية تحليل كهربائي تتناسب طرئاً مع كمية الكهرباء المارة في الخلية، بينما ينص المبدأ الثاني لفرادي على أنه عند مرور نفس الكمية من الكهرباء في خليتي تحليل (أو أكثر) متصلتين على التوالي فإن المواد الناتجة عند الأقطاب تتناسب طرئاً في ما بينها و تتناسب مع الكمية من الكهرباء المارة في الخلايا.

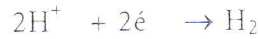
2- واحد فرادي (1F) هو عبارة عن كمية الكهرباء الناتجة من مرور 1 مول من الالكتروليتات و الذي يقدر ب 96500 كولوم

$$1F = Na \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ c}$$

١١٨

3- أحسب ضغط المفاعل عند نهاية العملية

اثناء هذه العملية يحدث



$$P_T = P_0 + P_{O_2} + P_{H_2} \quad \text{منه}$$

ولحساب الضغط الناتج من غاز الهيدروجين والاكسجين نتبع الخطوات التالية

h et r → V

$$3F \rightarrow Q_t \rightarrow Q_r \rightarrow n_e \rightarrow n_{H_2} \rightarrow P_{H_2}$$

$$n_{H_2} \rightarrow n_{O_2} \rightarrow P_{H_2}$$

○ حساب الحجم

$$V = h \cdot 3.14 \cdot (r)^2 = 10 \times 3.14 \times (5)^2 = 785 \text{ cm}^3 = 7.85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

○ حساب كمية الكهرباء المستهلكة فعليا في التحليل

$$Q_T = 3F = 3 \times 96500$$

$$Q_r = \frac{Q_T \times 96}{100} = \frac{3 \times 96500 \times 96}{100} = 277920 \text{ C}$$

حساب عدد مولات الالكتروليت الهيدروجين و غاز الاكسجين

$$n_{H_2} = n_e / 2 = \frac{Q_r}{2 \times 96500} = 1.44 \text{ mol} \quad n_{O_2} = n_{H_2} / 2 = 0.72 \text{ mol}$$

○ حساب الضغط الناتج من غاز الهيدروجين والاكسجين

أولا نفرض ان هذه الغازات مثالية ثم

$$P_{H_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{1.44 \times 8.31 \times 298}{7.85 \cdot 10^{-4}} = 4.5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.72 \times 8.31 \times 298}{7.85 \cdot 10^{-4}} = 2.25 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

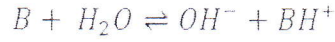
$$P_T = P_0 + P_{O_2} + P_{H_2} =$$

4- عند نهاية العملية التحليل يبقى ضاهرة التفكك الذاتي للماء و بالتالي تركيز شوارد الهيدرونيوم H^+ و الهيدروكسيد OH^- ثابتا عند

10^{-7} mol/L و بهذا لا يحدث أي تغيير في درجة حموضة و يبقى الوسط معتدل و قيمة pH في حدود 7

حل التمرين الخامس

1- إثبات وإيجاد عبارة الاس الهيدروجيني لقاعدة ضعيفة



معادلة إنحفاظ المادة للقاعدة:

$$[BH^+] + [B]_M = C_b \Rightarrow [B]_M = C_b - [BH^+] \dots (38)$$

معادلة التعادل الكهربائي للمحلول:

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \dots (39)$$

التقريب 1: الوسط قاعدة قوية و منه $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ و منه $[BH^+] = [OH^-] \dots (39)$

التقريب 2: القاعدة ضعيفة التشرّد و منه:

$$[BH^+] = C_b \dots (40)$$

$$K_b = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]_M}$$

و بالتعويض $[B]_M$ بقيمته في عبارة K_b يصبح لدينا:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \dots (41)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \times (pK_a + \log C_b) \dots (42)$$

• إذا كان التشرّد غير مهم أي α غير مهم يصبح pH المحلول هو حل المعادلة:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \dots (43)$$

و عبارة ال pH هي:

$$pH = 14 - \log 2 + \log \left(-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \times K_b \times C_b} \right) \dots (44)$$

2- إثبات وإيجاد عبارة الاس الهيدروجيني الحمض ضعيفة



معادلة انحفاظ المادة للحمض:

$$[AH] = [A^-] + [AH]_m = C_a \dots (23)$$

معادلة التعادل الكهربائي للمحلول:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \dots (24)$$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]_m} \dots (25)$$

التقريب 1: الوسط حمض قوي و منه $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

و منه:

$$[H_3O^+] = [A^-] \dots (26)$$

التقريب 2: الحمض ضعيف التثرد و منه:

$$[AH]_m \cong C_a \dots (27)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \dots (28)$$

و منه:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_a - \log C_a) \dots (29)$$

• إذا كان التثرد غير مهمل أي α غير مهمل يصبح لدينا:

$$[AH]_m = C_a - [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} \dots (*)$$

و منه ال pH يمثل حل المعادلة (*):

$$pH = \log 2 + \log (K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_a}) \dots (30)$$

$$pH = \log 2 + \log (K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C_a})$$