مسائل وتمارين
في
الكيمياء العامة

الدكتور هنـــري دكـــر الدكتور موفق شخاشيرو

المقدمة

تشمل المسائل والتمارين الواردة في هذه المجموعة مختلف أبحاث الكيمياء العامة التي تدرس عادةً في السنوات الإعدادية والتحضيرية من كليات العلوم والهندسة والزراعة، وكذلك المعهد الصناعي العالي والمعهد الإعدادي للمعلمين، وقد أوردنا في مطلع كل بحث عرضاً سريعا للأسس النظرية والقوانين المتعلقة بالبحث، تليه تمارين محلولة نموذجية. أما المسائل غير المحلولة فقد أعطيت أجوبتها ليتحقق الطالب من صحة عمله.

وتلبي هذه المجموعة حاجة ملحة لدى الطلاب. فالمكتبة العربية خالية من المراجع التي يلجأ إليها الطالب الجامعي المبتدئ ليجد فيها تطبيقات توضح وتثبت معلوماته النظرية في الكيمياء العامة. وهذا بلا شك نقص كان يجب تلافيه منذ زمنٍ بعيد. لذا كان لابد من محاولة لسد هذه الثغرة. وإننا نأمل أن نكون قد وفقنا في ذلك.

المؤلفان

المؤلف في سطور:

الأستاذ الدكتور موفق شخاشيرو:

ولد في دمشق عام ١٩٣٢، وتخرج من كلية العلوم بجامعة دمشق.

حصل على درجة الدكتوراة في الكيمياء من الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٦٥

أعير خلال الفترة من عام ١٩٧٢ حتى ١٩٧٦ من جامعة دمشق لجامعة الكويت حيث عمل أستاذاً للكيمياء في كلية العلوم.

شارك في الكثير من المؤتمرات الدولية والإقليمية في مجال العلوم الكيميائية داخل الجمهورية العربي السورية وخارجها.

ترجم وألف العديد من الأبحاث في مجال العلوم عموماً والكيمياء خصوصاً، ونشر معظمها في كبريات الدوريات والمجلات العربية المتخصصة.

نسخه عن الأصل:

الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي

ولد في دمشق عام ١٩٥٧، وتخرج من كلية العلوم بجامعة دمشق عام ١٩٨٢

أشرف على الجوانب التطبيقية بجامعة دمشق.

مستشار في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية، ومدرب التقنيات الصباغية في جامعة دمشق وغرفتي الصناعة بدمشق وحلب والجمعية الكيميائية السورية.

الفصل الأول

تركيب المادة، الوزن المكافئ والمكافئ الغرامي، قانون المكافئات، قانون النسب المضاعفة

يُعَيَّن تركيب مادة ما بتعيين نسب العناصر المكونة لها، ويعبر عن هذا التركيب إما **بالنسبة الوزنية المئوية للعنصر** في المادة (المركب الكيميائي) أو **بالنسب الوزنية** التي تتحد وفقها العناصر لتشكيل المادة، وهي تُعين تجريبياً بطرائق التحليل أو بطرائق التركيب.

ويُعرَّف **الوزن المكافئ** لعنصر بعدد أجزائه الوزنية التي تتحد مع ٨ أجزاء وزنية من الأكسجين أو مع جزء وزني من الهيدروجين (١,٠٠٨ بصورةٍ أدق) أو تحل محلها في مركباتها، أما **المكافئ الغرامي لعنصر** فهو كميته التي تساوي بالغرامات وزنه المكافئ، فالوزن المكافئ للكلور هو ٣٥,٥، في حين يساوي مكافئه الغرامي ٣٥,٥ غ.

يمكن تعميم مفهوم الوزن المكافئ والمكافئ الغرامي على المركبات الكيميائية. فالوزن الغرامي لمركب هو عدد الغرامات من ذلك المركب التي تحوي مكافئاً غرامياً واحداً من الجزء أو العنصر (من المركب) الذي يستعمل من أجله ذلك المركب في تفاعل معين. وبمعنى آخر فإن الوزن المكافئ لمركب يتوقف في كثير من الأحيان على التفاعل الذي يقوم به المركب. ففي التفاعل:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

يساوي الوزن المكافئ لأكسيد النحاس نصف وزنه الجزيئي، لأن الجزء من هذا المركب الذي يتفاعل مع الهيدروجين هو الأكسجين الذي يساوي وزنه المكافئ نصف وزنه الذري، أما في التفاعل:

$$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

فمن الواضح أن الوزن المكافئ لحمض كلور الماء هو وزنه الجزيئي، بينما في التفاعل:

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

نجد أن الوزن المكافئ لحمض الفوسفور هو نصف وزنه الجزيئي.

وتبعاً لذلك فإن الوزن المكافئ لعنصر أو مركب يختلف حسب التفاعل الذي يدخل فيه ذلك العنصر أو المركب، فالوزن المكافئ للقصدير مثلاً هو نصف وزنه الذري عندما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة:

$$Sn + 2NaOH \rightarrow Na_2SnO_2 + H_2$$

ولكن الوزن المكافئ لنفس هذا العنصر هو ربع وزنه الذري عندما يتفاعل مع المادة السابقة نفسها وفق المعادلة:

$$Sn + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SnO_3 + 2H_2$$

وقد يطلب أحياناً تعيين الوزن المكافئ لمركب ثنائي ما (أي ناتج عن اتحاد عنصرين فقط) دون ذكر تفاعل خاص يدخل فيه ذلك المركب. يكون الوزن المكافئ في هذه الحالة مجموع الوزنين المكافئين للعنصرين المؤلفين للمركب.

ينص **قانون المكافئات** على أن العناصر تتحد فيما بينها أو يحل الواحد منها مكان الآخر في المركبات الكيميائية بكمياتٍ تتناسب مع مكافئاتها، ويعبر عن ذلك بالعبارة:

$$\frac{m_1}{m_2}=\frac{E_1}{E_2} \qquad (1)$$

باعتبار m_1 وm_2 كميتي العنصرين المتحدين أو المتبادلين، وE_1 وE_2 وزنيهما المكافئين.

وينص **قانون النسب المضاعفة (قانون دالتون)** على أنه عندما يشكل عنصران فيما بينهما أكثر من مركب واحد فإن كميات أحد العنصرين التي تتحد مع كمية واحدة من العنصر الآخر (مع مكافئ غرامي منه مثلاً) تشكل فيما بينها نسباً كالنسب التي تشكلها الأعداد البسيطة (١،٢،٣.... إلخ) فيما بينها.

تمارين

التمرين (١): لتعيين تركيب أكسيد المغنيزيوم، حصل على ١٠ غ من هذا الأكسيد بحرق ٦ غ من معدن المغنزيوم، احسب النسبة الوزنية المئوية للمغنزيوم والأكسجين في هذا الأكسيد، وعين الوزن المكافئ للمغنيزيوم والوزن المكافئ لأكسيد المغنزيوم.

الحل: ينتج من نص المسألة أن ١٠ غ من أكسيد المغنزيوم تحوي ٦ غ من المغنزيوم و ٤ غ من الأكسجين، فتكون النسبة الوزنية للمغنزيوم في أكسيده مساوية: (٦×١٠٠) /١٠=٦٠%، وللأكسجين (٤ ×١٠٠) /١٠ = ٤٠%

لحساب الوزن المكافئ للمغنيزيوم نلاحظ أن ٦ أجزاء وزنية من المغنزيوم (٦ غ) اتحدت مع ٤ أجزاء وزنية من الأكسجين (٤ غ)، فالوزن المكافئ المطلوب هو (٦×٨) /٤ = ١٢، ويكون الوزن المكافئ للأكسيد مساوياً: (١٢+٨) =٢٠

التمرين ٢: لدى إرجاع ٨ غ من أكسيد النحاس بالفحم نتج ٢,٢ غ من غاز الكربون الذي يتشكل من اتحاد الكربون مع الأكسجين بنسبة ٣ إلى ٨ وزناً، احسب النسبة الوزنية التي يتحد وفقها النحاس مع الأكسجين، ثم احسب وزنه المكافئ والوزن المكافئ لأكسيد النحاس.

الحل: بما أن ٣ غ من الكربون تتحد مع ٨ غ من الأكسجين لتشكيل ١١ غ من غاز الكربون فإن وزن الأكسجين الداخل في تركيب غاز الكربون الناتج وبالتالي في تركيب أكسيد النحاس المُرْجَع يساوي: (٨×٢,٢) /١١ = ١,٦ غ، فيكون وزن النحاس: ٨-١,٦ = ٦,٤ غ.

فالنحاس يتحد إذن مع الأكسجين بنسبة وزنية تساوي ٦,٤ إلى ١,٦، وهي كنسبة ٤ إلى ١، ويكون الوزن المكافئ للنحاس مساوياً (٨×٤) /١= ٣٢، ويكون الوزن المكافئ لأكسيده = (٨+٣٢) =٤٠

التمرين ٣: يتكون كلوريد الكالسيوم من ٣٦% من الكالسيوم و٦٤% من الكلور وزناً، احسب الوزن المكافئ للكالسيوم علماً بأن الوزن المكافئ للكلور يساوي ٣٥,٥

الحل: ينتج من نص المسألة أن ٣٦ غ من الكالسيوم تتحد مع ٦٤ غ من الكلور (بتشكل ١٠٠ غ من كلوريد الكالسيوم). فمن قانون المكافئات (العبارة ١) نكتب:

$$\frac{36}{64} = \frac{E_{Ca}}{E_{Cl}} = \frac{E_{Ca}}{35.5} \Longrightarrow E_{Ca} = \frac{36 \times 35.5}{64} = 20$$

التمرين ٤: يشكل الحديد مع الأكسجين أكسيدين مختلفين، يحويان الحديد بنسبتين وزنيتين مئويتين هما ٧٧,٧% و٧٠%. بين أن هاتين النسبتين تحققان قانون النسب المضاعفة.

الحل: نعين كميتي الحديد اللتين تتحدان مع كمية واحدة من الأكسجين ولتكن ٨ غ (أي نعين قيمتي المكافئين الغراميين للحديد في أكسيديه).

ففي الأكسيد الأول يتحد ٧٧,٧ غ من الحديد مع ١٠٠ -٧٧,٧ = ٢٢,٣ غ من الأكسجين، فيكون المكافئ الغرامي للحديد: (٧٧,٧ × ٨) /٢٢,٣ = ٩,٢٧ غ

وفي الأكسيد الثاني يتحد ٧٠ غ من الحديد مع ١٠٠ -٧٠ = ٣٠ غ من الأكسجين، فيكون المكافئ الغرامي للحديد: (٧٠ × ٨) /٣٠ = ١٨,٦ غ

وتكون نسبة كميتي الحديد الناتجتين مساوية (٢٧,٩ / ١٨,٦)، وهي كنسبة ٣ إلى ٢ مما يحقق قانون النسب المضاعفة.

التمرين ٥: يتحد ٣,٥٥ غ من الكلور مع ١,٨٧ غ من الحديد بتشكل كلوريد الحديد، عين المكافئ الغرامي لهذا المركب.

الحل: بما أن ٣,٥٥ غ من الكلور تتحد مع ١,٨٧ غ من الحديد بتشكل (٣,٥٥+١,٨٧ = ٥,٤٢) غ من كلوريد الحديد، فإن كمية كلوريد الحديد التي تحوي ٣٥,٥ غ من الكلور تساوي:

$$(٥,٤٢ \times ٣٥,٥) / ٣,٥٥ = ٤٥,٢ \text{ غ}$$

وهو المكافئ الغرامي المطلوب.

مسائل غير محلولة

المسألة ١: وجد أنه عند تشكل كبريت الحديد يتفاعل ٤,٢ غ من الحديد مع ٢,٤ من الكبريت، عين تركيب كبريت الحديد بحساب النسبة الوزنية البسيطة بين الحديد والكبريت، ومن ثم بحساب النسبة الوزنية المئوية لكل من الحديد والكبريت في هذا المركب. الأجوبة: (٤:٧، ٦٣,٦٣% من الحديد)

المسألة ٢: نتج من تفكك ٧ غ من بروم الكالسيوم تفككاً كاملاً ٥,٦ غ من البروم، عين تركيب بروم الكالسيوم بالنسبة الوزنية البسيطة بين الكالسيوم والبروم، وبالنسبة الوزنية المئوية لكل من العنصرين في المركب.

الأجوبة: (١:٤، ٢٠% من الكالسيوم)

المسألة ٣: لدى احتراق ١,٥٥ غ من الفوسفور نتج ٣,٥٥ غ من أكسيد الفوسفور. احسب النسبة الوزنية المئوية للفوسفور في أكسيده. الجواب: (٤٣,٦٦%)

المسألة ٤: لدى حرق كمية من فحم هيدروجيني نتج ٣,٣ غ من غاز الكربون و٢,٧ غ من الماء، عين نسبة الكربون في هذا الفحم الهيدروجيني. الجواب: (٧٥%)

المسألة ٥: لدى احتراق ١,٩ غ من كبريت الكربون، نتج ٣,٢ غ من غاز الكبريتي الذي يحوي الكبريت والأكسجين بنسبة وزنية (١:١)، عين نسبة الكبريت في كبريت الكربون. الجواب: (٨٤,٢%)

المسألة ٦: يتحد الكبريت مع الفضة بنسبة وزنية (٤:٢٧). احسب كمية الفضة التي يمكن الحصول عليها من تفكيك ١٢٤ غ من كبريت الفضة. الجواب: (١٠٨ غ)

المسألة ٧: لدى احتراق كمية من هيدريد الزرنيخ (ناتج تفاعل الهيدروجين مع الزرنيخ) تشكل ٠,٦٦ غ من أكسيد الزرنيخي (وهو يحوي ٧٥,٨% من الزرنيخ وزناً)، و٠,١٨ غ من الماء، عين نسبة الزرنيخ في هيدريده.
الجواب (٩٦,١٥%)

المسألة ٨: لدى حرق ١٦ غ من كبريت النحاس (ويتألف من ٨٠% من النحاس و٢٠% من الكبريت) نتج ١٦ غ من أكسيد النحاس، و٦,٤ غ من غاز الكبريتي، عين النسب الوزنية التي يتحد بها كل من النحاس والكبريت مع الأكسجين. الجواب (نحاس: أكسجين = ١:٤، كبريت: أكسجين = ١:١)

المسألة ٩: كم غراماً من الماء ينتج من حرق ٢٠ غ من فحم هيدروجيني يحوي ٧٥% كربون، و٢٥% هيدروجين؟ الجواب (٤).

المسألة ١٠: ينتج من تفكك ٥٠ غ من كربونات الكالسيوم ٢٨ غ من أكسيد الكالسيوم، و٢٢ غ من غاز الكربون، فإذا علمنا أن الكالسيوم يتحد مع الأكسجين في أكسيد الكالسيوم بنسبة وزنية كنسبة ٥ إلى ٢، وأن هذه النسبة بين الكربون والأكسجين في غاز الكربون كنسبة ٣ إلى ٨، عين تركيب كربونات الكالسيوم
الجواب (كالسيوم: كربون: أكسجين = ١٢:٣:١٠)

المسألة ١١: ينتج من تفاعل ٥ غ من الألمنيوم مع الأكسجين ٩,٤٤ غ من أكسيده، احسب الوزن المكافئ للألمنيوم.
الجواب (٩)

المسألة ١٢: يحوي كبريت معدن ٥٢% من وزنه معدناً، احسب الوزن المكافئ لهذا المعدن علماً أن الوزن المكافئ للكبريت يساوي ١٦ الجواب (١٣)

المسألة ١٣: لدى تفاعل ٣,٠٦ غ من معدن مع حمض انطلق ٢,٨ ليتر من الهيدروجين في الشروط النظامية. احسب الوزن المكافئ للمعدن. الجواب (١٢,٤١)

المسألة ١٤: احسب الوزن المكافئ لمعدن علماً أن غرامين منه يزيحان ١,١٣٢ غ من النحاس في محلول ملح له، وأن الوزن المكافئ للنحاس ٣١,٨ الجواب (٥٦,٢)

المسألة ١٥: يتحد ١ غ من معدن مع ١,٨٧ غ من الكبريت أو مع ٨,٨٩ غ من البروم، احسب الوزن المكافئ لكل من المعدن والبروم علماً أن الوزن المكافئ للكبريت ١٦. الجواب (٩، ٧٩,٩١)

المسألة ١٦: ينطلق من تفاعل ١,٦ غ من الكالسيوم أو ٢,٦١٥ غ من الزنك مع الحموض نفس الكمية من الهيدروجين، احسب المكافئ الغرامي للزنك علماً بأن المكافئ الغرامي للكالسيوم ٢٠ الجواب (٢٢,٦٩)

المسألة ١٧: كمية من معدن تزيح من محلول حمض ٧٠٠ سم^3 من الهيدروجين في الشروط النظامية، احسب كمية المعدن علماً أن وزنه المكافئ ٢٨، وأن وزن الليتر من الهيدروجين في الشروط النظامية ٠,٠٩ غ.
الجواب (١,٦٧)

المسألة ١٨: تتحد كمية من معدن مع ٠,٠٢ غ من الأكسجين أو مع ٣,١٧٣ غ من أحد الهالوجينات. احسب الوزن المكافئ للهالوجين الجواب (١٢٦,٩٢)

المسألة ١٩: تبلغ كتلة ليتر واحد من الأكسجين ١,٤ غ. كم ليتراً يلزم من هذا الغاز لاحتراق ٢١ غ من المغنزيوم علماً أن الوزن المكافئ لهذا المعدن يساوي ١٢ الجواب (١٠)

المسألة ٢٠: لإرجاع ١,٨ غ من أكسيد معدن استهلك ٨٣٣ سم^3 من الهيدروجين في الشروط النظامية (وزن الليتر منه ٠,٠٩ غ)، احسب الوزن المكافئ للأكسيد وللمعدن. الجواب (٢٤، ١٦)

المسألة ٢١: يحوي أكسيد معدن ٢٨,٥٧% من الأكسجين وزناً، ويحوي مركبه مع الفلور ٤٨,٧٢% وزناً من الفلور وزناً، احسب الوزن المكافئ للفلور. الجواب (١٩)

المسألة ٢٢: لانحلال ١٦,٨٦ غ من معدن في حمض الكبريت لزم ١٤,٧ غ من الحمض، احسب الوزن المكافئ للمعدن وحجم الهيدروجين المنطلق علماً أن الوزن المكافئ للحمض يساوي ٤٩

الجواب (٥٦,٢، ٣,٣٦ ليتر)

المسألة ٢٣: احسب الوزن المكافئ لكلوريد الحديد علماً أن ١,٣٥٥ غ منه يتفاعل تماماً مع ١ غ من هيدروكسيد الصوديوم الذي يبلغ وزنه المكافئ ٤٠ الجواب (٥٤,٢)

المسألة ٢٤: لدى تعديل حمض بهيدروكسيد الصوديوم وجد أنه لتعديل ١,١٢٥ غ من الحمض يلزم ١ غ من هيدروكسيد الصوديوم الذي يبلغ وزنه المكافئ ٤٠، احسب الوزن المكافئ للحمض. الجواب (٤٥)

المسألة ٢٥: يشكل الزرنيخ أكسيدين يحويان الزرنيخ بالنسبتين الوزنيتين المئويتين: ٦٥,١% و٧٥,٨%. عين الوزن المكافئ للزرنيخ في كل من أكسيديه، وتحقق من صحة قانون النسب المضاعفة. الجواب (١٥، ٢٥)

المسألة ٢٦: يشكل القصدير أكسيدين يدخل في تركيبهما بالنسبتين ٧٨,٨% و٨٨,١٢% وزناً، استنتج من ذلك الوزن المكافئ للقصدير في كل من هذين الأكسيدين، وتحقق من صحة قانون النسب المضاعفة.

الجواب (٢٩,٧، ٥٩,٣)

المسألة ٢٧: يُكون البلاتين ملحي كلوريد، تبلغ نسبة الكلور فيهما بالترتيب ٢٦,٧% و٤٢,١% وزناً. ما هي صيغة كل من هذين الملحين إذا علم أن الوزن الذري للبلاتين يبلغ ١٩٥ تقريباً. الجواب ($PtCl_4$, $PtCl_2$)

المسألة ٢٨: وُجد أن ملحي كلوريد لمعدن مجهول يحويان ٥٠,٩١% و٤٦,٣٧% وزناً من المعدن، ما هو هذا المعدن وما هي صيغة كل من الملحين؟ الجواب (WCl_6, WCl_5)

المسألة ٢٩: عندما يتحد العنصران (س) و (ع) يشكلان مركبين مختلفين، يتحد في المركب الأول ٠,٣٢٤ غ من (س) مع ٠,٥٠٩ غ من (ع)، بين أن هذه المعطيات تتوافق مع قانون النسب المضاعفة.

المسألة ٣٠: احسب اعتباراً من المعادلات التالية الوزن المكافئ للمادة المؤشر تحتها بخط:

$$\underline{H_3PO_4} + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$\underline{Na_2CO_2} + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$
$$ZnO + H_2 \rightarrow \underline{Zn} + H_2O$$
$$2Na + \underline{2H_2O} \rightarrow 2NaOH + H_2$$
$$Mg + \underline{H_2O} \rightarrow MgO + H_2$$
$$2FeCl_3 + H_2 \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl$$

الجواب (٩٨، ٥٣، ٣٢,٧، ١٨، ٩، ١٦٢,٣)

الفصل الثاني

قوانين الغازات، قانون أڤوكادرو، الحجم الجزيئي وعدد أڤوكادرو، الضغوط الجزيئية

ينص **قانون بويل – ماريوت** على أنه في درجة حرارة ثابتة يكون حجم غاز بضغطه مقداراً ثابتاً، أي:

$$pv = p_1v_1 = p_2v_2 = ...const \qquad (1)$$

ومن **قانون غي لوساك** الذي ينص على أن معامل التمدد الحجمي لغاز تحت ضغطٍ ثابت هو مقدار ثابت يساوي (٢٧٣/١) ينتج:

$$\alpha = \frac{v-v_0}{v_0 t} = \frac{1}{273}$$

حيث v_0 حجم الغاز في درجة الصفر المئوية، وv حجمه في درجة الحرارة المئوية t، ومنه:

$$v = v_0(1+\alpha t) = \frac{v_0 T}{273} \qquad (2)$$

حيث T درجة الحرارة المطلقة: $T= 273 + t$

لتكن كمية من غاز حجمها v وضغطها p في درجة حرارة مئوية t (درجة مطلقة T). فإذا كان حجم هذه الكمية هو v_0 في الشروط النظامية عندما يكون الضغط p_0 مساوياً ٧٦ سم زئبق في درجة الصفر المئوية، يمكن تسخين هذا الغاز تحت الضغط الثابت p_0 حتى درجة الحرارة t فيصبح حجمه حسب قانون غي لوساك مساوياً $(v_0T/273)$، وبتطبيق قانون بويل – ماريوت على هذه الكمية من الغاز ينتج:

$$pv = \frac{p_0 v_0 T}{273} \qquad (3)$$

ينص **قانون النسب الحجمية** (قانون غي لوساك) على أن حجوم الغازات المتفاعلة والناتجة من التفاعل والمأخوذة في شروطٍ واحدة تشكل فيما بينها نسباً بسيطة كنسب الأعداد: ١، ٢، ٣، .... وتعلل قيم هذه النسب بفرضية افوغادرو التي تحققت بالتجربة وأصبحت قانوناً، وهي تنص على أن حجماً واحداً من أي غاز يحوي في شروط واحدة عدداً واحداً من الجزيئات سواءً أكان الغاز عنصراً بسيطاً أو مادة مركبة.

وقد فرض افوغادرو أن جزيء الغازات البسيطة مثل الهيدروجين والكلور والأكسجين يتشكل من اتحاد ذرتين منه، وينتج من قانون افوغادرو أن الجزيء الغازي يشغل في شروطٍ واحدة حجماً واحداً مهما كانت طبيعة الغاز.

يُعرف **الوزن الذري** لعنصر بأنه النسبة بين كتلة (أو وزن) ذرته وكتلة (أو وزن) وحدة الكتل الذرية، كما يعرف **الوزن الجزيئي** لمادة بأنه النسبة بين كتلة (أو وزن) جزيئها وكتلة (أو وزن) وحدة الكتل الذرية. فإذا أخذت وحدة الكتل الذرية مساوية كتلة ذرة الهيدروجين يكون الوزن الذري

مساوياً للهيدروجين ١ وللأكسجين ١٥,٨٨، ويكون الوزن الجزيئي للماء مساوياً ١٧,٨٨، وإذا أخذت وحدة الكتل الذرية مساوية (١٦/١) من كتلة ذرة الأكسجين الطبيعي يصبح الوزن الذري مساوياً للهيدروجين ١,٠٠٨، وللأكسجين الطبيعي ١٦، كما يكون الوزن الجزيئي للماء مساوياً ١٨,٠١٦ (وهي الأوزان الذرية والجزيئية الكيميائية)، أما إذا أخذت وحدة الكتل الذرية مساوي (١٦/١) من كتلة نظير الأكسجين O^{18} [الأكسجين الطبيعي مزيج من النظائر: O^{16} (٩٩,٧٥٩%)، O^{17} (٠,٠٣٦%)، O^{18} (٠,٢٠٤%)] فإن الوزن الذري للأكسجين الطبيعي يصبح مساوياً ١٦,٠٠٣٤، ويحصل على **الأوزان الذرية والجزيئية (الفيزيائية)** للعناصر والمواد بضرب الأوزان الذرية والجزيئية الكيميائية بالمقدار (١٦,٠٠٠٠/١٦,٠٠٣٤) أي بالمقدار ١,٠٠٠٢٧٣، ولا تتغير هذه القيم بصورة تذكر إذا ما أخذت وحدة الكتل الذرية مساوية (١٢/١) من كتلة ذرة الكربون C^{12}، وهي الوحدة التي تقرر استعمالها اعتباراً من عام ١٩٦٢.

إن الأوزان الذرية والجزيئية هي قيم مطلقة ليست لها أبعاد لأنها نسب بين مقدارين من نوعٍ واحد.

أما **الذرة الغرامية** لعنصر فهي كمية من هذا العنصر تساوي بالغرامات وزنه الذري، كما أن **الجزيء الغرامي** (مول Mole) من مادة مركبة هو كمية من هذه المادة تساوي بالغرامات وزنها الجزيئي.

من التعريفين السابقين ومن قانون افوغادرو ينتج أن جزيئاً غرامياً واحداً من عنصر أو مادة ما يحوي عدداً واحداً من الجزيئات، هو **عدد افوغادرو**، وفي حالة الغازات يكون الحجم الذي يشغله جزيء غرامي في شروطٍ معينة واحداً من أجل جميع الغازات.

وقد أعطت التجارب والحسابات لعدد افوغادرو القيمة ٦,٠٢٣×١٠ ^{٢٣}، ولحجم الجزيء الغرامي الغازي في الشروط النظامية القيمة ٢٢,٤ ليتر، وهو **الحجم الجزيئي**.

يعتبر الهواء غازاً وزن جزيئه الغرامي (أي الجزيء الغرامي الوسطي للغازات المؤلفة له) هو وزن ٢٢,٤ ليتر منه في الشروط النظامية، أي يساوي: ١,٢٩٣×٢٢,٤= ٢٨,٩٨ غ # ٢٩ غ.

لنعد إلى قانون بويل – ماريوت وفق عبارته (٣). فإذا أخذ من الغاز جزيء غرامي واحد، فإن v_0 هي الحجم الجزيئي (٢٢,٤ ل) باعتبار p_0 ضغط جو واحد (٧٦ سم زئبق). وهكذا يكون المقدار ($p_0v_0/273$) ثابتاً يرمز إليه بالرمز R ويدعى **ثابت الغازات**، ويصبح قانون الغازات على النحو:

$$pv = RT \qquad (4)$$

أما إذا أخذ من الغاز n جزيء غرامي فإن v_0 تساوي جداء الحجم الجزيئي بالعدد n، ويصبح القانون السابق من الشكل:

$$pv = nRT \qquad (5)$$

يدعى هذا القانون **بالمعادلة العامة للغازات أو قانون الغازات العام**.

إذا كانت كمية الغاز مساوية m غ، وكان وزنه الجزيئي مساوياً M فإن (n=m/M)، وبالتالي:

$$pv = \frac{m}{M}RT \qquad (6)$$

تتعلق R بالوحدات المستعملة، فإذا أُخذ الحجم بالليتر والضغط بالجو فإن:

$$R = \frac{1 \times 22.4}{273.15} = 0.082$$

وإذا أخذ الحجم بالسنتمتر المكعب والضغط بالبار، فإن:

$$R = \frac{76 \times 13.59 \times 22400 \times 981}{273.15} = 8.31 \times 10^{-7}$$

وفي حالة مزيج من الغازات يطبق قانون الغازات العام على كل واحد من الغازات المكونة للمزيج باعتبار أن حجم الغاز الواحد يساوي الحجم الكلي للمزيج، أما ضغطه فيتناسب مع عدد جزيئاته في المزيج (حسب النظرية الحركية للغازات). فإذا كان p الضغط الكلي للمزيج الغازي وn_1, n_2 ... عدد الجزيئات الغرامية للغاز الأول والثاني و... فإن:

$$p_1 = \frac{n_1 p}{n_1 + n_2 + \dots} \ , \ p_2 = \frac{n_2 p}{n_1 + n_2 + \dots} \ , \dots \qquad (7)$$

حيث p_1, p_2 ... الضغط الجزئي للغاز الأول والثاني... ويكون لدينا:

$$p_1 v = n_1 RT \ , \ p_2 v = n_2 RT \ , \dots \ (8)$$

حيث v حجم المزيج الغازي، ويكون لدينا بالتالي:

$$(p_1 + p_2 + \dots)\, v = (n_1 + n_2 + \dots)\, RT$$

أو:

$$pv = nRT \qquad (9)$$

أي يطبق قانون الغازات العام على المزيج الغازي أيضاً باعتباره غازاً وحيداً حجمه v وضغطه p وعدد جزيئاته الغرامية هو مجموع الجزيئات الغرامية للغازات المكونة له.

من الممكن أن نستفيد من قانون الغازات العام لمعرفة درجة تفكك غاز ما في شروط معينة من الضغط والحرارة، وسنوضح ذلك في التمرينين ١١ و١٢.

تمارين

التمرين ١: يبلغ حجم غاز ٢,٨ ل تحت ضغط ٧٥ سم زئبق، كم يصبح حجمه عندما يصبح ضغطه ٧٠ سم زئبق دون أن تتغير درجة حرارته؟

الحل: من قانون بويل – ماريوت (١): $pv = p_i v_i$ نكتب:

$$75 \times 2.8 = 70 \times v_i \qquad \text{ومنه:} \qquad v_i = 3 \text{ lit}$$

التمرين ٢: في درجة الحرارة ٢٧°م يبلغ حجم غاز ٣٠٠ سم٣، احسب حجمه في درجة الحرارة ٥٧°م بفرض ضغطه ثابتاً.

الحل: من قانون غي لوساك (٢) نكتب:

$$v = \frac{v_0 T}{273} \ , \ v_1 = \frac{v_0 T_1}{273}$$

حيث v, v_1 حجما الغاز في درجتي الحرارة المطلقتين T_1, T، ومنه:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{T}{T_1}$$

وبالإبدال نجد:

$$\frac{300}{v_1} = \frac{273+27}{273+57} \Rightarrow v_1 = 330\ c.m^3$$

التمرين ٣: في درجة الحرارة ٢٧°م يبلغ ضغط غاز ٨٠ سم زئبق، عين درجة الحرارة التي يصبح عندها ضغط الغاز مساوياً ١٢٠ سم زئبق بفرض حجمه ثابتاً.

الحل: من القانون (٣) نكتب:

$$p_1v_1 = \frac{p_0v_0}{273}T_1 \quad , \quad Pv = \frac{p_0v_0}{273}T$$

ومنه:

$$\frac{Pv}{p_1v_1} = \frac{T}{T_1}$$

وبما أن $v_1 = v$ ينتج:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{T}{T_1}$$

وبالإبدال بالقيم العددية يصبح:

$$\frac{80}{120} = \frac{273+27}{T_1}$$

ومنه: $T_1 = 450\ ^0K$، فدرجة الحرارة المطلوبة تساوي: ٤٥٠-٢٧٣ = ١٧٧°م.

التمرين ٤: احسب الحجم الذي تشغله ٣ غرامات من الأكسجين في الشروط النظامية. عين درجة الحرارة التي يصبح فيها حجم الأكسجين هذا مساوياً ٤ ليترات تحت ضغط جو واحد.

الحل: لحساب الحجم في الشروط النظامية يجب معرفة عدد الجزيئات الغرامية من الغاز، ومن ثم نضرب القيمة الناتجة بالحجم الجزيئي (٢٢,٤ ل).

فباعتبار الوزن الجزيئي للأكسجين ٣٢ يكون عدد الجزيئات الغرامية المعطاة مساوياً ٣٢/٣، ويكون الحجم الذي تشغله هذه الكمية في الشروط النظامية: ٢٢,٤ × (٣٢/٣) = ٢,١ ليتر

لحساب درجة الحرارة اللازمة كي يصبح الحجم مساوياً ٤ ليتر، نطبق قانون غي لوساك (٢):

$$v = \frac{v_0 T}{273} \qquad (2)$$

فنجد بالإبدال: $4 = (2.1\ T/273)$، ومنه: $T = 520\ ^oc$، وبالتالي درجة الحرارة المطلوبة تساوي:

٥٢٠-٢٧٣ = ٢٤٧°م

التمرين ٥: تحوي كمية غاز ٥ × ١٠ ^{٢١} جزيئاً. احسب الحجم الذي تشغله هذه الكمية من الغاز في الشروط النظامية، ثم احسب ضغطه في درجة الحرارة ٢٧°م عندما يكون حجمه مساوياً ٣٠٠ سم^٣.

الحل: لتعين الحجم في الشروط النظامية نحسب عدد الجزيئات الغرامية من الغاز، ومن ثم نضرب القيمة الناتجة بالحجم الجزيئي ٢٢,٤.

فعدد الجزيئات الغرامية يساوي: (٥× ١٠ ٢١/٦,٠٢٣× ١٠ ٢٣)، والحجم الذي تشغله في الشروط النظامية يساوي: ٢٢,٤ × (٥× ١٠ ٢١/٦,٠٢٣× ١٠ ٢٣) = ٠,١٨٦ ليتر

لحساب ضغط الغاز في الدرجة ٢٧ْم عندما يصبح حجمه ٣٠٠ سم٣، نطبق القانون (٣):

$$pv = \frac{p_0 v_0 T}{273} \qquad (3)$$

فنجد بالإبدال:

$$P \times 0.300 = (76 \times 0.186 / 273) \times 300 \Rightarrow p = 51.8 \text{ cm Hg}$$

التمرين ٦: تشغل كمية من الأكسجين في درجة الحرارة ٢٧ْم وتحت ضغطٍ قدره ٧٠ سم زئبق حجماً قدره ٣٠٠ سم٣. احسب عدد جزيئات الأكسجين فيها.

الحل: نستطيع إيجاد المطلوب بطريقتين: فبالطريقة الأولى نعين حجم الغاز بالشروط النظامية بتطبيق القانون (٣): $pv= (p_0v_0/273).\ T$، ثم نعين عدد الجزيئات الغرامية بالتقسيم على ٢٢,٤، فبضرب القيمة الناتجة بعدد افوغادرو نحصل على عدد الجزيئات المطلوب، نبدل بالقيم:

$$70 \times 300 = (76\ v_0/273) \times 300$$

ومنه: $v_0 = 251.6\ cm^3$، ويكون عدد الجزيئات الغرامية من الغاز مساوياً: (٢٥١,٦ / ٢٢٤٠٠)، فعدد الجزيئات المطلوب هو:

(٢٥١,٦ × ٦,٠٢٣ × ١٠ ٢٣ / ٢٢٤٠٠) = ٦,٧٦ × ١٠ ٢١ جزيئة

أما بالطريقة الثانية فنحسب عدد الجزيئات الغرامية مباشرة بتطبيق قانون الغازات العام ($pv=nRT$)، ثم نحسب عدد الجزيئات بالضرب بعدد افوغادرو، فبالإبدال بالقيم العددية باعتبار ثابت الغازات R مساوياً (٠,٠٨٢) وذلك بأخذ الضغط محسوباً بالجو والحجم محسوباً باللليتر، نجد:

$$\frac{70}{76} \times \frac{300}{1000} = n \times 0.082 \times 300$$

ومنه: $n = 1.11 \times 10^{-2}$، فيكون عدد الجزيئات المطلوبة مساوياً:

١,١١ × ١٠ -٢ × ٦,٠٢٣ × ١٠ ٢٣ = ٦,٧٦ × ١٠ ٢١ جزيئاً

ما يتفق مع نتيجة الطريقة الأولى، وهذا بدهي لأن مختلف أشكال قانون بويل – ماريوت يستخلص الواحد منها الآخر.

التمرين ٧: من تفاعل حجم واحد من الآزوت مع ٣ حجوم من الهيدروجين ينتج حجمان من النشادر، أوجد صيغة النشادر.

الحل: بما أن حجوماً واحدة من الغازات تحوي في شروط واحدة حسب قانون افوغادرو عدداً واحداً من الجزيئات ينتج من نص التمرين أن الآزوت يتفاعل مع الهيدروجين بنسبة جزيء إلى ٣ جزيئات مشكلاً جزيئين من النشادر، لنكتب صيغة جزيء النشادر هي N_xH_y، فيكون:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2N_xH_y$$

ومنه: $x= 1, y= 3$، وتكون صيغة النشادر NH_3

التمرين ٨: لتحضير مزيج غازي من الهيدروجين والميتان، أُخذ ليتران من الهيدروجين تحت ضغط ٧٠ سم زئبق، و٥ ليترات من الميتان تحت ضغط ٨٤ سم زئبق، وجمع هذان الغازان في أسطوانة حجمها ١٠ ليترات، احسب الضغط الجزئي لكلٍ من الغازين في المزيج، ثم احسب الضغط الكلي للمزيج الغازي علماً أن الغازين مأخوذان في درجة واحدة من الحرارة، وأن هذه الدرجة لم تتغير بالمزج.

الحل: بما أن درجة الحرارة لم تتغير لكل من الغازين، نطبق قانون بويل – ماريوت (١) على كلٍ منهما بأخذ الحجوم بالليترات والضغط بالسنتمتر الزئبقي، فنجد:

$$70 \times 2 = P_1 \times 10$$
$$84 \times 5 = P_2 \times 10$$

حيث P_1, P_2 الضغطان الجزئيان للغازين في المزيج، ومنه $P_1= 14, P_2= 42$، ويكون الضغط الكلي للمزيج الغازي مساوياً جموع الضغطين الجزئيين للغازين المكونين له، أي أن:

$$14 + 42 = 56 \text{ cm Hg}$$

التمرين ٩: احسب وزن الهواء الجاف الموجود في ٥ ليترات من الهواء في مكان ضغطه ٧٤ سم زئبق ودرجة حرارته ٢٠°م، علماً أن ضغط بخار الماء المشبع في هذه الدرجة يساوي ٢ سم زئبق.

الحل: إن الهواء الموجود في مكان ما مزيج من الهواء الجاف وبخار الماء، وبالتالي يكون ضغط الهواء الجاف مساوياً الفرق (٧٤-٢= ٧٢) سم زئبق، نطبق قانون الغازات العام (٦) على الهواء الجاف باعتبار الوزن الجزيئي للهواء مساوياً ٢٩، فنجد:

$$(72/76) \times 5 = (m/29) \times 0.082 \times 293 \Rightarrow m= 5.72 \text{ g}$$

التمرين ١٠: وضع ٠,٦٥٥ غ من كلوريد النتروزيل NOCl في وعاء حجمه ٢ ليتر، موجود بدوره في فرن درجة حرارته ٢٥٠°م، وعندما قيس الضغط في هذا الوعاء وجد أنه يساوي ١٨٦ مم زئبق، احسب تركيب المزيج الغازي الموجود في الوعاء.

الحل: يتفكك كلور النتروزيل وفق المعادلة:

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

فلو لم تتفكك هذه المادة لوجد في الوعاء (٦٥,٥/٠,٦٥٥) جزيء غرامي من كلور النتروزيل، أي ٠,٠١ جزيء غرامي فقط من هذه المادة، ولكن بتطبيق قانون الغازات العام (pv= nRT) نجد:

$$n=\frac{pv}{RT} = \frac{186 \times 2}{760 \times 0.082 \times 523} = 0.0114 \text{ mol}$$

مما يدل على بعض التفكك لأن ذلك يرافقه زيادةً في عدد الجزيئات، فلنفرض أن x جزيئاً غرامياً من كلوريد النتروزيل قد تفكك فيكون لدينا:

$$\underset{\text{عدد المولات الكلي في الوعاء}}{0.0114} = \underset{\text{عدد مولات الكلور}}{\frac{x}{2}} + \underset{\text{عدد مولات أكسيد الآزوتي}}{x} + \underset{\text{عدد مولات كلوريد النتروزيل الباقية}}{(0.01-x)}$$

وبحل هذه المعادلة البسيطة نجد أن ($x= 0.0028$ mole)، وبالتالي فإن تركيب المزيج الغازي هو:

المركب	NOCl	NO	Cl_2
mole	0.0072	0.0028	0.0014

التمرين ١١: تزن عينة من (PCl_5) ٢,٦٩ غ، وضعت هذه العينة في وعاء حجمه ليتر واحد، ثم سخن هذا الوعاء حتى الدرجة ٢٥٠ ْم، فوجد أن الضغط الناشئ في الوعاء يبلغ ١ جو، فإذا علم أن هنالك احتمالاً في تفكك PCl_5 إلى منتجات أخرى وفق المعادلة:

$$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$$

عين الضغط الجزئي لكلٍ من مركبات المزيج الغازي في الوعاء.

الحل: عدد مولات PCl_5 الموجودة في الوعاء بادئ الأمر هو:

$$n = (2.69 / 208) = 0.0129$$

لنفرض الآن أن هذه المادة، عندما أصبحت في الحالة البخارية بالتسخين، لم تتفكك، عندئذٍ يكون ضغطها P مساوياً:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.01201).(0.082).(523)}{1} = 0.553 \text{ atm}$$

ولكن وبما أن الضغط الملاحظ أعلى من ذلك، ينتج أن هذه المادة تفككت بحيث ازداد عدد الجزيئات في الوعاء، وبما أن مجموع الضغوط الجزئية يساوي جواً واحداً، لذلك:

$$p_{PCl_5} + p_{PCl_3} + p_{Cl_2} = 1$$

ولكن: $p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$ كما أن: $p_{PCl_5} = 0.553 - p_{Cl_2}$، لذلك:

$$0.553 - p_{Cl_2} + p_{Cl_2} + p_{Cl_2} = 1$$

ومنه: $p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = 0.447 \text{ atm}$, $p_{PCl_5} = 0.106 \text{ atm}$

التمرين ١٢: يتشكل مزيج غازي من ٢٥% هيدروجين و٧٥% نشادر حجماً، وضغطه ٨٤ سم زئبق، احسب الضغط الجزئيٍ من الغازين.

الحل: يتناسب الضغط الجزئي لغاز في مزيج طرداً مع عدد جزيئاته في هذا المزيج، وعدد الجزيئات بدوره يتناسب مع النسبة الحجمية للغاز في المزيج، فينتج أن الضغط الجزئي لغاز في مزيج يتناسب طرداً مع نسبته الحجمية في هذا المزيج، فإذا فرضنا أن ثابت التناسب هو K فإن:

$$P_{H_2} = K \times \frac{25}{100} \text{ , } P_{NH_3} = K \times \frac{75}{100}$$

ومنه:

$$K = P_{H_2} + P_{NH_3} = 84$$

وبالإبدال نجد:

$$P_{H_2} = \frac{84 \times 25}{100} = 21 \text{ cm.Hg}$$
$$P_{NH_3} = \frac{84 \times 75}{100} = 63 \text{ cm.Hg}$$

مسائل غير محلولة

قوانين الغازات

المسألة ٣١: كمية من غاز تشغل حجماً قدره ٣٠ ليتراً تحت ضغط ٢ جو، عين الضغط الذي يجب أن تخضع له ليصبح حجمها ٢٥ ليتراً مع المحافظة على درجة حرارتها. الحل: (٢,٤ جو)

المسألة ٣٢: أسطوانة فولاذية حجمها ١٢ ليتراً معبأة بالأكسجين تحت ضغط ١٥٠ جو في درجة الصفر المئوية، احسب حجم الأكسجين الذي نحصل عليه من هذه الأسطوانة بالشروط النظامية. الحل: (١٨٠٠ ليتر)

المسألة ٣٣: احسب حجم كمية من الغاز في درجة حرارة ٢٠٠°م علماً أن حجمها يصبح مساويا ٥٨٠ سم^3 إذا ما بردت دون تغيير الضغط الجواب: (٧٤٦ سم^3)

المسألة ٣٤: كم درجة حرارة مئوية يجب تسخين غاز موجود في وعاء مغلق في درجة الصفر المئوية كي يتضاعف ضغطه؟ الجواب: (٣٧٢°م)

المسألة ٣٥: يبلغ حجم كمية من الغاز ١٥٠ سم^3 في درجة حرارة ٢٧°م. عين درجة الحرارة التي يجب أن يسخن إليها هذا الغاز دون تغيير ضغطه حتى يصبح حجمه ٢٠٠ سم^3. الجواب: (١٢٧°م)

المسألة ٣٦: يبلغ ضغط غاز في وعاء مغلق ٧٢ سم زئبق في درجة حرارة ٧°م. كم ينقص ضغطه إذا ما برد حتى (-٣٣°م). الجواب: (١٠,٢٩ سم زئبق)

المسألة ٣٧: أسطوانة من الفولاذ تحوي آزوتاً تحت ضغط ١٥٠ جو في درجة حرارة ١٨°م، فإذا علمت بأن الضغط الأعظمي الذي تتحمله الأسطوانة يساوي ٢٠٠ جو، احسب الحد الأقصى لدرجة الحرارة التي يمكن أن تتعرض لها الأسطوانة. الجواب: (١١٥°م)

المسألة ٣٨: احسب الحجم الذي تشغله كمية من غاز في الشروط النظامية علماً أن حجمها يبلغ ٩١٢ سم^3 في درجة حرارة ١٥°م وتحت ضغط ٧٢ سم زئبق. الجواب: (٨١٩ سم^3)

المسألة ٣٩: ما هو حجم غاز في الدرجة ٣٩°م وتحت ضغط ٧٨ سم زئبق علماً أن حجمه يبلغ ٥ ليترات في درجة ٢٧°م وتحت ضغط ٧٢ سم زئبق. الجواب: (٤,٨ ليتر)

قانون النسب الحجمية وقانون أڤوكادرو

المسألة ٤٠: من تفاعل حجم واحد من الأكسجين مع حجمين من غاز NO ينتج حجمان من غازٍ ثالث، أوجد صيغته.

المسألة ٤١: من تفاعل حجم واحد من غاز CO مع حجم واحد من الكلور ينتج حجم واحد من غازٍ ثالث، أوجد صيغته.

المسألة ٤٢: من تفاعل حجم واحد من غاز الهيدروجين مع حجم واحد من غاز مجهول ينتج حجم واحد من بخار الماء وحجم واحد من الآزوت، أوجد صيغة الغاز المجهول.

المسألة ٤٣: ينتج من احتراق غاز النشادر في الكلور غازا الآزوت وكلور الهيدروجين. عين النسبة الحجمية التي يتفاعل وفقها النشادر مع الكلور، واحسب نسب حجوم الغازات الناتجة عن التفاعل.

الحجم الجزيئي وعدد أڤوكادرو

المسألة ٤٤: احسب الحجوم التي تشغلها المواد التالية في الشروط النظامية: ٨٠ غ أكسجين، ٣ غ أحادي أكسيد الآزوت، ١٢٨ غ غاز الكبريتي. (٥٦ ليتر، ٢,٢٤ ليتر، ٤٤,٨ ليتر)

المسألة ٤٥: إذا علمت أن غراماً واحداً من الماء يشغل في درجة ١٠٠°م حجماً قدره ١ سم^3 تقريباً، احسب كم مرة يزداد حجمه عندما يتحول إلى بخار في هذه الدرجة من الحرارة تحت الضغط الجوي العادي.
(١٧٠٠ مرة)

المسألة ٤٦: عين حجم ٧٠ غ من الآزوت في درجة حرارة ٢١°م وتحت ضغط ١,٤ جو. (٤٣,٠٨ ليتر)

المسألة ٤٧: احسب الحجوم التي تشغلها في الشروط النظامية المواد التالية: ١١ كغ من CO_2، ١ كغ من H_2، ١٦ كغ من CH_4. (٥,٦ م^3، ١١,٢ م^3، ٢٢,٤ م^3)

المسألة ٤٨: كم عدد الجزيئات الغرامية في متر مكعب من غاز ما في الشروط النظامية؟ (٤٤,٦)

المسألة ٤٩: ما هو حجم ٢٧ × ١٠ ^{٢١} جزيئاً غازياً في الشروط النظامية؟ (ليتر تقريباً)

المسألة ٥٠: ما هو حجم ٤ غ من الميتان في الشروط النظامية، وما هي كمية الهيدروجين التي تشغل نفس الحجم في الشروط النظامية؟ (٥,٦ ليتر، ٠,٥ غ)

المسألة ٥١: لدينا ليتر من الأكسجين في درجة الصفر مئوية وتحت ضغط ٧٦ سم زئبق، وليتر من CO_2 في درجة حرارة ٢٧°م تحت ضغط ٩٠ سم زئبق. أيهما يحوي عدداً أكبر من الجزيئات وبكم مرة؟
(الثاني، ١,٠٨ مرة)

المسألة ٥٢: كم عدد الجزيئات في ١ سم من الماء في درجة ٤°م؟ (٣,٣٤ × ١٠ ^{٢٢})

المسألة ٥٣: عندما يتفكك الراديوم إشعاعياً تنطلق منه أشعة ألفا (نوى الهليوم) وفق المعادلة:

$$_{88}Ra^{226} \longrightarrow {}_{86}Rn^{222} + {}_{2}He^{4}$$

ويمكن تعداد دقائق ألفا المنطلقة بواسطة عداد غيغر، كما أن هذه الدقائق تلتقط الالكترونات متحولة إلى غاز الهليوم الذي يمكن قياس حجمه، وجد في نهاية تجربة مخبرية أن عدد الدقائق يساوي ١,٨٢ × ١٠ ^{١٧}، وأن غاز الهليوم المتكون يشغل حجماً قدره ٠,٠٠٧٣٤ سم^3 في الدرجة ١٩°م وتحت ضغط ٧٤٥ مم زئبق، استنتج قيمة عدد افوغادرو من هذه التجربة (٦,٠٤ × ١٠ ^{٢٣})

قانون الغازات العام وقانون أڤوكادرو

المسألة ٥٤: احسب كتلة ١م^3 من الهواء في درجة حرارة ١٧°م، وتحت ضغط ٦٣,٤ سم زئبق. (١ كغ)

المسألة ٥٥: احسب كتلة ١م^3 من CO_2 في درجة حرارة ٢٧°م، وتحت ضغط ١,٥ جو. (٢,٦٨٣ كغ)

المسألة ٥٦: ما هو حجم ١م^3 من الهواء في درجة حرارة ١٧°م، وتحت ضغط جو واحد. (٨٢٠ ليتراً)

المسألة ٥٧: عين الحجم الذي يشغله ٨٠ غ من الاكسجين في درجة حرارة ١٧ْم، وتحت ضغط ١,٥ جو.
(٣٩,٦ ليتر)

المسألة ٥٨: ما هو الحجم الذي يشغله ٢,٢ غ من غاز الكربون في درجة حرارة ٢٣ْم، وتحت ضغط ٧٦ سم زئبق. (١,٢١٥ ليتر)

المسألة ٥٩: في وعاءٍ مغلق حجمه ليتر واحد يوجد ٠,٢٥ غ من الآزوت في درجة الصفر المئوية، احسب ضغط الآزوت. (٠,٢ جو)

المسألة ٦٠: في وعاءٍ مغلق يوجد ٠,٠٥ جزيء غرامي من غاز في درجة الصفر المئوية، احسب ضغط الغاز.
(١,١٢ جو)

المسألة ٦١: احسب الضغط الجوي في مكان تبلغ فيه كتلة ليتر من الهواء ٠,٧ غ في درجة الصفر المئوية.
(٠,٤٥١جو)

المسألة ٦٢: تحوي أسطوانة من الفولاذ حجمها ١٠ ليترات مقدار ١ كغ من الأكسجين في درجة الصفر المئوية، احسب ضغط الغاز في الأسطوانة. (٧٠ جو)

المسألة ٦٣: لدى تفكك كمية من كربونات الكالسيوم نتج ٨٥٥ سم^3 من غاز الكربون تحت ضغط ٧٥ سم زئبق في درجة حرارة ١٢ْم، عين كتلة الغاز. (١,٥٦ غ)

المسألة ٦٤: احسب كتلة ليتر واحد من الهواء الجاف في درجة حرارة ٥١ْم، وتحت ضغط ٧٠ سم زئبق.
(١ غ)

المسألة ٦٥: احسب كتلة ٢٠ ليتراً من الكلور في الشروط النظامية. (٦٣,٤ غ)

المسألة ٦٦: أسطوانة فولاذية سعتها ٢٠ ليتراً، تحوي هيدروجيناً بدرجة حرارة ١٢ْم وتحت ضغط ١٢٥ جو، عين كتلة الهيدروجين. (٠,٢١٤ كغ)

المسألة ٦٧: يحوي وعاء حجمه ٢٠ ليتراً مزيجاً غازياً من الأكسجين وغاز الكبريتي، وزن الأول ٣٢ غ، ووزن الثاني ٤٨ غ، وتبلغ درجة حرارة المزيج ٢٧ْم، احسب الضغط الكلي للمزيج، ثم الضغط الجزئي لكل من الغازين. ماذا يصبح الضغط الكلي إذا اتحد غاز الكبريتي مع الأكسجين دون أن تتغير درجة الحرارة متحولاً إلى SO_3 الذي يفترض أنه سائل في هذه الدرجة من الحرارة.
(٢,١٥ جو، ١,٢٣ جو، ٠,٩٢ جو، ٠,٧٧ جو)

المسألة ٦٨: يبلغ ضغط مزيج من CO & CO_2 جواً واحداً في الدرجة ٢٥ْم، تضاف إلى هذا المزيج كمية كافية من الأكسجين بحيث يتضاعف الضغط، ثم تمرر شرارة في المزيج فيزداد الضغط أيضاً إلى ٢,٥٦ جو، كما ترتفع درجة الحرارة إلى ١٧٥ْم بسبب تحول CO إلى CO_2. فإذا افترضنا أن جميع هذه الغازات كاملة، احسب نسبة CO_2 المئوية في المزيج الأصلي. (٦٠%)

قانون الغازات العام والضغوط الجزئية

المسألة ٦٩: يشكل مزيج غازي حجمه ٦ ليترات بأخذ ليترين من الأكسجين وأربعة ليترات من غاز الكبريتي تحت ضغط واحد قدره ٧٥ سم زئبق. احسب الضغط الجزئي لكل من الغازين في المزيج، علما أن درجة الحرارة لم تتغير بالمزج. (٢٥ سم زئبق، ٥٠ سم زئبق)

المسألة ٧٠: يشكل مزيج غازي حجمه ١٠ ليترات بأخذ ٣ ليترات من CO_2 تحت ضغط ٧٢ سم زئبق. و٤ ليترات من الأكسجين تحت ضغط ٨١ سم زئبق، و٦ ليترات من الآزوت تحت ضغط ٦٨ سم زئبق. احسب الضغوط الجزئية للغازات ضغط الكلي للمزيج. (٢١,٦، ٣٢,٤، ٤٠,٨، ٩٤,٨ سم زئبق)

المسألة ٧١: يشكل مزيج غازي من ٣٠% من الميتان، و٧٠% من الهيدروجين حجماً، ويبلغ ضغطه ٨٠ سم زئبق، احسب الضغطين الجزئيين للغازين في المزيج. (٢٤ سم زئبق، ٥٦ سم زئبق)

المسألة ٧٢: يحوي الهواء ٢١% من حجمه أكسجيناً، احسب الضغط الجزئي للأكسجين في الشروط النظامية. (١٥,٩ سم زئبق)

المسألة ٧٣: مزجت ٣ ليترات من الآزوت تحت ضغط ٧٢ سم زئبق مع ليترين من الأكسجين مجهول الضغط، فبلغ حجم المزيج ٥ ليترات وضغطه ٧٣,٢ سم زئبق. احسب ضغط الأكسجين الأصلي. (٧٥ سم زئبق)

المسألة ٧٤: لدينا ليتران من الأكسجين تحت ضغط ٧٥,٦ سم زئبق، كم ليتراً من الآزوت له نفس الضغط السابق تجب إضافته إلى الأكسجين كي ينخفض ضغط هذا الأخير حتى ٦٣ سم زئبق؟ (٠,٤ ليتر)

المسألة ٧٥: يتشكل مزيج غازي من أحادي أكسيد الآزوت وثنائي أكسيد الآزوت، ويبلغ الضغطان الجزئيان للغازين في المزيج ٢٧,٢ و٥٢,٨ سم زئبق بالترتيب، احسب النسبة الحجمية لكل من الغازين في المزيج. (٣٤%، ٦٦%)

المسألة ٧٦: أسطوانتان فولاذيتان سعتهما ٣و٤ ليتر على الترتيب، تحويان أكسجيناً تحت ضغط ٤٢ سم زئبق و٧٧,٧ سم زئبق في درجة واحدة من الحرارة، كم يصبح الضغط في الأسطوانتين إذا وصلتا فيما بينهما في نفس الدرجة من الحرارة. (٦٢,٤ سم زئبق)

المسألة ٧٧: لدى تحضير الأكسجين بجمعه في مقياس غاز فوق الماء، بلغ حجمه ٧,٤ ليتر في درجة حرارة ٢٣°م وتحت ضغط ٧٨,١ سم زئبق. فإذا علمت أن ضغط بخار الماء المشبع في نفس الشروط يساوي ٢,١ سم زئبق، احسب حجم الأكسجين الموجود في مقياس الغاز في الشروط النظامية واحسب وزنه.
(٦,٨٢٥ ليتر، ٩,٧٥ غ)

المسألة ٧٨: تحوي أسطوانة مزيج حجمين متساويين من الهيدروجين والأكسجين في درجة حرارة ١٥٠°م وتحت ضغط ٠,٢ جو، كم يصبح الضغط في الأسطوانة بعد إمرار الشرارة فيها وحصول التفاعل وعودة المزيج الغازي إلى درجة الحرارة السابقة؟ (٠,١٥ جو)

المسألة ٧٩: كيف يتغير ضغط مزيج غازي في وعاء مغلق يحوي حجماً واحداً من الآزوت و٣ حجوم من الهيدروجين عندما يتحول نصف الآزوت إلى نشادر؟ (ينقص بمقدار الربع)

المسألة ٨٠: يحوي وعاء مغلق في درجة حرارة ١٢٠ °م وتحت ضغط ٠,٥ جو مزيجاً غازياً يتألف من ٣ حجوم من الأكسجين وحجماً واحداً من الميتان. كم يصبح الضغط في الوعاء بعد حدوث الانفجار في المزيج وعودة الأسطوانة إلى درجة الحرارة الأصلية؟ (لا يتغير)

المسألة ٨١: يحوي وعاء مغلق مزيجاً غازياً يتألف من ٣ حجوم من الكلور وحجم واحد من الهيدروجين. بعد تعريض المزيج للضوء في درجة حرارة ثابتة، وجد أن نسبة الكلور قد نقصت بمقدار ٢٠%. هل تغير الضغط في الوعاء؟ احسب التركيب الحجمي المئوي للمزيج الناتج.

(لم يتغير، ٦٠% كلور، ٣٠% كلور الهيدروجين، ١٠% هيدروجين)

المسألة ٨٢: خزان غاز مملوء بالهيدروجين فوق الماء، حجمه ٢٠ ليتراً، ويبلغ ضغط الغاز فيه ٧٤,٧ سم زئبق في درجة حرارة ٢٧°م، احسب كتلة الهيدروجين علماً أن ضغط بخار الماء في هذه الدرجة يساوي ٢,٧ سم زئبق.
(١,٥٤ غ)

المسألة ٨٣: وعاء مغلق سعته ٧ ليترات، يحوي ٠,٤ غ من الهيدروجين، و٣,١٥ غ من الآزوت في درجة الصفر المئوية، احسب الضغط الجزئي للهيدروجين والضغط الكلي للمزيج. (٠,٤٦ جو، ١ جو)

المسألة ٨٤: وضعت عينة وزنها ١ غ من S_2Cl_2 في وعاء حجمه ٤,٣ ليتر، وعندما سخن الوعاء حتى الدرجة ٢١٧°م تفككت هذه المادة تفككاً جزئياً إلى SCl_2 الغازي، وتوضَّع ٠,٠٨ غ من الكبريت السائل، احسب الضغط الابتدائي (أي قبل حصول التفكك)، ثم الضغط النهائي في الوعاء، ما هي كمية SCl_2 المتشكلة محسوبة بالمولات؟
(كلاهما ٦,٩٥×١٠ $^{-٢}$ جو، ٢,٥× ١٠ $^{-٣}$ مول)

المسألة ٨٥: وضعت عينة وزنها ٣ غ من PCl_5 الصلب في وعاء مفرغ حجمه ليتر واحد، وسخنت حتى الدرجة ١٥٠°م بحيث تفككت جزئياً بنسبة ٢٠% إلى PCl_3 الغازي وCl_2. ما هو الضغط النهائي في الوعاء؟
(٠,١٣٣ جو)

المسألة ٨٦: أدخل في وعاء حجمه ليتران مقدار ٩,٢ غ من غاز N_2O_4 النقي، وبلغ الضغط داخل هذا الوعاء ١,٣٩٧ جو في الدرجة ٣٧°م، فإذا علم أن هذا الغاز يتفكك جزئياً وفق المعادلة:

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

احسب النسبة المئوية المتفككة من في تلك الدرجة من الحرارة.
(١٠%)

الفصل الثالث

كثافة الغازات وقانون أڤوغادرو ـ أمبير، الأوزان الذرية والجزيئية، ذرية العناصر

١ـ كثافة الغازات وقانون أڤوغادرو ـ أمبير

كثافة غاز بالنسبة إلى غازٍ آخر هي نسبة وزن حجم من الغاز الأول إلى وزن نفس الحجم من الغاز الثاني في شروطٍ واحدة من الضغط والحرارة (يؤخذ عادةً ليتر واحد في الشروط النظامية). ووفقاً لقانون أفوغادرو فإن حجوماً واحدة من غازات مختلفة تحوي نفس العدد من الجزيئات، لذا فإن نسبة وزني حجمين متساويين من غازين معينين هي كنسبة وزني جزيئهما، أي كنسبة وزنيهما الجزيئيين (الوزن الجزيئي لغاز ما أكبر من وزن الجزيء الواحد منه بعدد من المرات يساوي عدد أفوغادرو). فإذا أخذ حجمان متساويان من غازين مختلفين وزناهما m_1, m_2 وكان M_1, M_2 وزنيهما الجزيئيين فإن:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

وحيث أن النسبة m_1/m_2 ما هي إلا كثافة الغاز الأولي بالنسبة إلى الغاز الثاني، ولنرمز إليها بالرمز D ينتج أن:

$$\frac{M_1}{M_2} = D \Rightarrow M_1 = D\,M_2 \qquad (1)$$

فمن معرفة الوزن الجزيئي للغاز الثاني يمكن تعيين الوزن الجزيئي للغاز الأول إذا عُرفت الكثافة. تسمى العلاقة (١) **بقانون أفوغادرو- أمبير**.

عندما يكون الغاز الثاني الذي تقاس الكثافة الغازية بالنسبة إليه هو غاز الهيدروجين (وزنه الجزيئي يساوي ٢,٠١٦) تصبح العلاقة (١) على الشكل:

$$M_1 = 2.016\,D_H$$

وعندما يكون الغاز القياسي هو الهواء (وزنه الجزيئي يساوي ٢٨,٩٨ # ٢٩، وهو وزن ٢٢,٤ ليتر منه في الشروط النظامية) تصبح العلاقة (١) على الشكل:

$$M_1 = 29\,D_{\text{هواء}}$$

يطبق قانون أفوغادرو- أمبير على أبخرة المركبات الكيميائية باعتبارها غازات، فتكون D في هذه الحالة كثافة بخار المركب الكيميائي.

التمرين ١: احسب الوزن الجزيئي لغاز كثافته بالنسبة للهواء تساوي ١,١٧

الحل: من قانون أفوغادرو- أمبير (١) نجد:

$$M_1 = 1.17 \times 29 = 34$$

التمرين ٢: تبلغ كثافة الايتلين بالنسبة للأكسجين ٠,٨٧٥، احسب وزنه الجزيئي.

الحل: بما أن الوزن الجزيئي للأكسجين يساوي ٣٢، نجد من قانون أفوغادرو- أمبير:

$$M_1 = 0.875 \times 32 = 28$$

التمرين ٣: يبلغ وزن ليتر من الأوزون في الشروط النظامية ٢,١٤٣غ، احسب وزنه الجزيئي وكثافته بالنسبة إلى الهواء.

الحل: بما أن الوزن الجزيئي للغاز يساوي بالقيمة وزن ٢٢,٤ ليتر منه، فإن الوزن الجزيئي المطلوب يساوي: ٢,١٤٣×٢٢,٤= ٤٨، ومن قانون أفوغادرو- أمبير نحسب الكثافة:

$$D_{\text{هواء}} = \frac{M_1}{29} = \frac{48}{29} = 1.65$$

٢- طرائق تعيين الأوزان الجزيئية

تتعلق طريقة تعيين الوزن الجزيئي بحالة المركب الكيميائي المدروس، حسبما يكون مركباً غازياً، سائلاً طياراً، سائلاً غير طيار، أو جسماً صلباً.

أ- حالة المركبات الغازية

تطبق طريقتان، تتلخص الأولى منها بتعيين كثافة الغاز المدروس بالنسبة إلى غازٍ آخر ذي وزن جزيئي معلوم، ويطبق قانون أفوغادرو- أمبير كما هو وارد في التمارين المحلولة أعلاه.

ويلزم لتحقيق هذه الطريقة تجريبياً تعيين نسبة وزني حجمين متساوين من الغازين في شروط واحدة.

أما الطريقة الثانية فتتلخص بتعيين وزن كمية من الغاز وحجمها في شروط معلومة من الضغط ودرجة الحرارة، ومن ثم يطبق قانون الغازات العام لحساب الحجم في الشروط النظامية، وبعدها يحسب الوزن الجزيئي بحساب وزن ٢٢,٤ ليتر من الغاز في هذه الشروط؛ كما يمكن حساب الوزن الجزيئي M مباشرة بتطبيق قانون الغازات العام بشكله التالي:

$$pv = \frac{m}{M} RT$$

التمرين ٤: وجد أن كمية ٠,٤٥٥ غ من غاز مجهول تشغل حجماً قدره ٣٨٠ سم^3 في درجة حرارة ٢٧°م وتحت ضغط ٨٠ سم زئبق، احسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز.

الحل: يحسب حجم الغاز في الشروط النظامية بتطبيق العلاقة (٣) من الفصل السابق، أي من العلاقة:

$$p_1v_1 / T_1 = p_0v_0 / T_0$$

فنجد:

$$v_0 = (80/76) \times (273/300) \times 380 = 364\ cm^3$$

ومنه نحسب وزن ٢٢,٤ ليتر من الغاز في الشروط النظامية، أي وزن جزيء غرامي منه، فنجده مساوياً: (٢٢,٤ × ٠,٤٥٥ / ٠,٣٦٤) = ٢٨ غ، فالوزن الجزيئي هو ٢٨، ولو طبقنا قانون الغازات العام بشكله (٦) من الفصل السابق لوجدنا:

$$\frac{80}{76} \times \frac{380}{1000} = \frac{0.455}{M} \times 0.082 \times 300$$

ومنه: $M = 28$

ب- حالة المركبات السائلة الطيارة

لتعيين الوزن الجزيئي لمادة سائلة طيارة، تؤخذ كمية معلومة من السائل وتبخر ويعين حجم بخارها في شروطٍ معلومة من الضغط ودرجة الحرارة، وتطبق عليها طرائق تعيين الوزن الجزيئي للمركبات الغازية.

وهناك طرائق عديدة لتعيين حجم بخار كمية معلومة من مادة، أهمها طريقة ڤيكتور ماير التي يتعين بها حجم بخار المادة بحجم الهواء الذي يزيحه هذا البخار والذي يُجمع في مقياس غاز فوق الماء. فلمعرفة حجم البخار يجب حساب حجم الهواء الجاف بعد أخذ ضغط بخار الماء المشبع في شروط التجربة بعين الاعتبار.

التمرين ٥: احسب الوزن الجزيئي للبنزن علماً أن ٦٠٠ سم^3 من بخاره تزن ١,٣ غ عند درجة الحرارة ٨٧°م وتحت ضغط ٦٢,٤ سم زئبق.

الحل: من تطبيق قانون الغازات العام: pv= (m/M) RT على بخار البنزن، نجد أن M= 78:

$$\frac{62.4}{76}\times\frac{600}{1000}=\frac{1.3}{M}\times 0.082\times 360 \Rightarrow M=78$$

التمرين ٦: لتعيين الوزن الجزيئي للكلوروفورم بطريقة ڤيكتور ماير أخذ منه ٠,١٣٧ غ، ووجد أن حجم الهواء المزاح في مقياس الغاز المنكس فوق حوض ماء يساوي ٣٠ سم^3. احسب وزنه الجزيئي علماً أن ضغط بخار الماء في شروط التجربة (درجة الحرارة ٢٧°م والضغط الجوي ٧٥ سم زئبق) يساوي ٢ سم زئبق، وارتفاع عمود الماء في مقياس الغاز فوق مستوى الماء في الحوض ٢٠ سم.

الحل: يتوازن الضغط الخارجي (٧٥ سم زئبق) مع ضغط الهواء وبخار الماء داخل مقياس الغاز، بالإضافة إلى ضغط عمود من الماء ارتفاعه ٢٠ سم. فيكون ضغط الهواء الجاف p مساوياً الضغط الخارجي مطروحاً منه ضغط بخار الماء وضغط عمود ماء ارتفاعه ٢٠ سم (يعادل ضغط ١٣,٦/٢٠ سم زئبق، حيث ١٣,٦ كثافة الزئبق)، ومنه:

$$p= 75 - 2 - \frac{20}{13.6} = 71.5 \text{ cm Hg}$$

ثم نحسب حجم الهواء الجاف في الشروط النظامية وهو حجم بخار المادة في هذه الشروط، فنجد:

$$v_0 = \frac{p}{76}\times\frac{273}{T}\times v = \frac{71.5}{76}\times\frac{273}{300}\times 30 = 25.6 \text{ cm}^3$$

فيكون الوزن الجزيئي المطلوب M هو وزن ٢٢,٤ ليتر من هذا البخار، أي:

$$M = \frac{m\times 22400}{v_0} = \frac{0.137\times 22400}{23.6} \# 119$$

ج- حالة المركبات السائلة غير الطيارة والمركبات الصلبة

لتعيين الوزن الجزيئي لمادة سائلة صعبة التبخر أو لمادة صلبة (صعبة التبخر أيضاً) تُحل كمية معلومة من هذه المادة في الماء أو في محل آخر، ويعين الوزن الجزيئي للمادة من المحلول الناتج بطرائق عديدة، أهمها: طريقة انخفاض درجة تجمد المحل أو ارتفاع درجة غليانه، وطريقة القياس الحلولي للمحلول، وطريقة قياس انخفاض ضغط بخار المحل.

ففي **طريقة قياس انخفاض درجة التجمد أو ارتفاع درجة الغليان** يطبق **قانونا راؤول**:

$$\Delta t = K C_m = K C_m = K \frac{m}{M} \quad (2)$$

$$\Delta t = K C_m = E C_m = E \frac{m}{M} \quad (3)$$

حيث Δt مقدار انخفاض درجة تجمد المحل أو ارتفاع درجة غليانه، و C_m التركيز الجزيئي الوزني للمادة في المحلول، أي عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في ١٠٠٠ غ من المحل (المحل هو الماء في حالة المحاليل المائية)، و m غ كمية المادة المنحلة في ١٠٠٠ غ من المحل، كما أن M وزنها الجزيئي ($C_m = m/M$). أما K فهو ثابت التجمد (الجزيئي)، و E ثابت الغليان (الجزيئي)، وهما مقداران ثابتان لكل محل، فبمعرفة Δt و K أو E و m يُحسب الوزن الجزيئي M.

إن شروط تطبيق قانوني راؤول بالشكل الوارد أعلاه هو أن تكون المادة غير متشردة في المحلول، وألا يكون تركيزها كبيراً (حالة المحاليل الممددة اللاكهرليتية).

التمرين ٧: أذبنا ٥ غ من مادة لاكهرليتية في ١٢٥ غ من الماء فأصبحت درجة حرارة تجمد المحلول (-٠,٢ °م). احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً بأن ثابت تجمد الماء يساوي ١,٨٦ والمحلول ممدداً.

الحل: يبلغ انخفاض درجة تجمد الماء ٠,٢ °م، لكي نطبق قانون راؤول (٢) نحسب كمية المادة m المنحلة في ١٠٠٠ غ من الماء، فنجد:

$$m = \frac{5 \times 1000}{125} = 40\ gr$$

وبتطبيق قانون راؤول نستنتج الوزن الجزيئي M:

$$0.2 = 1.86 \times \frac{40}{M} \Rightarrow M = 372$$

أما في **طريقة قياس الضغط الحلولي** فيطبق قانون **فانت هوف**:

$$p = CRT = \frac{m}{M} \quad (4)$$

حيث p الضغط الحلولي للمحلول عند الدرجة المطلقة T (وهو الضغط الواجب تطبيقه على المحلول ليمنع مرور المحل النقي إلى المحلول من خلال غشاء نصف نفوذ)، و C التركيز الجزيئي الحجمي، أي عدد الجزيئات الغرامية من المادة المدروسة في ليتر واحد من المحلول، أما ثابت الغازات R فيؤخذ مساوياً ٠,٠٨٢ على أن يؤخذ الضغط بالجو، فمن قياس p في درجة حرارة معلومة ومعرفة كمية المادة المنحلة m في ليتر من المحلول يحسب الوزن الجزيئي M.

إن شروط تطبيق فانت هوف هي نفس شروط تطبيق قانوني راؤول.

التمرين ٨: محلول حجمه ٢٠٠ سم٣، يحوي ٥ غ من مادة غير متشردة. احسب الوزن الجزيئي لهذه المادة علماً أن الضغط الحلولي للمحلول يبلغ ٢٥٠ سم زئبق عند درجة الحرارة ٢٧ °م.

الحل: نحسب كمية المادة في ليتر من المحلول فنجد: [m = (5×1000) /200 = 25 gr]، ثم نطبق قانون فانت هوف فنجد أن M= 187، وهو الوزن الجزيئي المطلوب:

$$\frac{250}{76} = \frac{25}{M} \times 0.082 \times 300 \Rightarrow M = 187$$

من السهل **إيجاد العلاقة بين قانون راؤول وقانون فانت هوف،** إذ يمكننا اعتبار التركيز الأولي الجزيئي الوزني C_m مساوياً التركيز الجزيئي الحجمي C في المحاليل الممددة. فمن تقسيم العلاقة (٢) أو (٣) على العلاقة (٤) طرفاً على طرف نجد:

$$\frac{\Delta t}{p} = \frac{K}{RT} = \frac{E}{RT} \qquad (5)$$

فمن معرفة الضغط الحلولي لمحلول في درجة حرارة معينة وثابت تجمد أو غليان المحل يمكن حساب انخفاض درجة تجمده أو ارتفاع درجة غليانه، وبالعكس.

التمرين ٩: احسب الضغط الحلولي لمحلول مائي عند درجة حرارة ٢٧°م إذا علمت أن انخفاض درجة تجمده يساوي ٠,٢°م، وأن ثابت تجمد الماء ١,٨٦.

الحل: بتطبيق العلاقة (٥) نجد (جو = atm):

$$p = \frac{RT \cdot \Delta t}{K} = \frac{0.082 \times 300 \times 0.2}{1.86} = 2.64 \text{ atm}$$

وأخيراً فإن تعيين الوزن الجزيئي لمادة بقياس انخفاض ضغط بخار المحل يعتمد على العلاقة:

$$\Delta p = p \frac{n}{N+n} \qquad (6)$$

حيث p ضغط بخار المحل النقي، و Δp مقدار انخفاض هذا الضغط عند انحلال n جزيء غرامي من المادة المدروسة في N جزيء غرامي من المحل، وفي حالة المحاليل الممددة تهمل n أمام N فتصبح العلاقة السابقة على الشكل:

$$\Delta p = p \frac{n}{N} \qquad (6')$$

ويطبق قانون انخفاض ضغط بخار المحل في نفس الشروط التي تطبق فيها قوانين راؤول وفانت هوف.

التمرين ١٠: يبلغ ضغط بخار الغول النقي ٢١,٩٨ سم زئبق عند درجة حرارة ٥٠°م، وإذا أذيب ٢٣ غ من مادة مجهولة في ٢٠٠ غ من الغول يصبح ضغط بخار الغول في نفس الدرجة من الحرارة مساوياً ٢٠,٧٢ سم زئبق، احسب الوزن الجزيئي للمادة المنحلة علماً أن الوزن الجزيئي للغول يساوي ٤٦.

الحل: نحسب Δp أولاً فنجد: $\Delta p = 21.98 - 20.72 = 1.26 \text{ cm Hg}$

لتطبيق العلاقة (٦) يجب حساب N أي عدد الجزيئات الغرامية من الغول في المحلول، فنجد:

$$N = \frac{200}{46} = 4.35 \quad \Rightarrow \quad 1.26 = 21.98 \times \frac{n}{4.35}$$

وبالتالي: n = 0.25، أي أن ٢٣ غ من المادة تعادل ٠,٢٥ جزيء غرامي، فالوزن الجزيئي M للمادة يساوي إذن:

$$M = \frac{23}{0.25} = 92$$

٣- طرائق تعيين الأوزان الذرية للعناصر – ذرية العناصر

هناك طرائق فيزيائية وكيميائية عديدة في هذا المجال يهمنا منها هنا الطريقة التي يستعان فيها بالحرارة النوعية للعنصر، وكذلك الطريقة التي تعين فيها صيغة أحد مركبات العنصر ثم يستنتج من ذلك الوزن الذري لذلك العنصر. كما تمكن أيضاً الاستعانة بالأوزان الجزيئية لعدة مركبات يدخل فيها نفس العنصر.

آ- طريقة قياس الحرارة النوعية لعنصر

تعتمد هذه الطريقة على قانون **دولونغ وبيتي** الذي ينص على أن جداء الوزن الذري لعنصر بحرارته النوعية وهو في الحالة الصلبة مقدار ثابت يساوي ٦,٤، أي أن السعة الحرارية للذرة الغرامية تساوي ٦,٤ حريرة، يستفاد من هذا القانون لتعيين القيمة التقريبية فقط للوزن الذري المطلوب، أما الوزن الدقيق للعنصر فيتم تعيينه بعد ذلك بمقارنة الوزن الذري التقريبي مع الوزن المكافئ المعين بدوره بطرائق كيميائية أخرى.

التمرين ١١: وجد أن الوزن المكافئ لعنصر يساوي ٩. ووجد من تطبيق قانون دولونع وبيتي أنه يساوي ٢٩. احسب وزنه الذري بدقة.

الحل: بما أن الوزن الذري يحوي عدداً صحيحاً n من الوزن المكافئ للعنصر، فمن تقسيم الوزن الذري التقريبي على الوزن المكافئ نحصل على هذا العدد (وهو تكافؤ العنصر). فالنسبة ٩/٢٩ تساوي ٣,٢، ومنه n= 3. ويكون الوزن الذري مساوياً ٣× ٩= ٢٧.

التمرين ١٢: لدى أكسدة ٢,٢٨ غ من معدن نتج ٣,٧٨ غ من الأكسيد، فإذا علمت أن الحرارة النوعية للمعدن تساوي ٠,٢٥ حريرة/غ. درجة، احسب الوزن الذري بدقة.

الحل: من قانون دولونغ وبيتي نعين الوزن الذري التقريبي فنجد القيمة (٠,٢٥/٦,٤ = ٢٥,٦). ثم نحسب الوزن المكافئ بدقة من معطيات المسألة، فوزن المعدن الذي يتحد مع ٨ غ أكسجين يساوي: (٢,٢٨×٨/١,٥٠ = ١٢,١٦)، فالنسبة (١٢,١٦/٢٥,٦) تساوي ٢,١، ومنه n = 2، ويكون الوزن الذري الدقيق مساوياً: ٢×١٢,١٦ = ٢٤,٣٢.

ب- طريقة تعيين صيغة أحد مركبات العنصر

تعين الصيغة الكيميائية لمركب واحد للعنصر الذي نبحث عن وزنه الذري، وهذا المركب يجب أن يحوي عنصراً ذا وزن ذري معروف، فمن تعيين النسب الوزنية للعناصر الداخلة في هذا المركب يستنتج الوزن الذري للعنصر المطلوب.

تعين الصيغ الكيميائية أحياناً استناداً إلى **قانون ميتشيرلنخ** أو **قانون التماثل البلوري**. وينص هذا القانون على أن المركبات التي تضم جزيئاتها عدداً واحداً من الذرات المرتبطة وفق نمطٍ واحد تتمتع ببنية بلورية متماثلة مهما اختلفت طبيعة الذرات، وبالعكس.

التمرين ١٣: تبلغ نسبة الألمنيوم في أكسيده ٥٢,٩% وزناً، أوجد وزنه الذري علماً بأن صيغة الأكسيد الكيميائية هي Al_2O_3 قياساً على صيغة أكسيد الحديد Fe_2O_3 الذي يماثله بالبنية البلورية.

الحل: من الصيغة Al_2O_3 ينتج أن ذرتين غراميتين من الألمنيوم تتحدان مع ثلاثة ذرات من الأكسجين، ولدينا من نص المسألة أن ٥٢,٩ غ من الألمنيوم تتحد مع ٤٧,١ غ من الأكسجين، فالكمية التي تتحد مع ٤٨ غ أكسجين تساوي [(٥٢,٩×٤٨)/٤٧,١ = ٥٤ غ]، وهي وزن ذرتين غراميتين من الألمنيوم، فيكون الوزن الذري للألمنيوم المطلوب مساوياً (٥٤/٢ = ٢٧).

ج- طريقة تعيين الوزن الذري للعنصر من معرفة الأوزان الجزيئية لعددٍ من مركباته

يمكن من معرفة الأوزان الجزيئية لعددٍ من مركبات العنصر والنسب الوزنية الداخلة في تركيبها حساب كمية العنصر الموجودة في جزيء غرامي واحد من كل هذه المركبات، فيكون الوزن الذري المطلوب مساوياً أصغر هذه الكميات، وتكون الكميات الأخرى مضاعفاتٍ له، ويجب أن تكون هذه المركبات عديدة ومتنوعة حتى تصح هذه الطريقة.

التمرين ١٤: عين الوزن الذري للفوسفور استناداً إلى المعطيات التجريبية الآتية المتعلقة بعددٍ من مركباته:

اسم المركب	الوزن الجزيئي	نسبة الفوسفور الوزنية %
أكسيد الفوسفور	٣٨٤	٤٣,٦٦
الفوسفين	٣٤	٩١,١٨
حمض الفوسفور الناري	١٧٨	٣٤,٨٨
أكسيد الفوسفوري	٢٢٠	٥٦,٣٦

الحل: نحسب كمية الفوسفور الداخلة في تركيب جزيء غرامي واحد من كل من المركبات المذكورة، فنجد أنه في:

أكسيد الفوسفور	الفوسفين	حمض الفوسفور الناري	أكسيد الفوسفوري
١٢٤ غ	٣١ غ	٦٢ غ	١٢٤ غ

ينتج أن الوزن الذري للفوسفور يساوي ٣١، أما الكميات الأخرى فهي مضاعفات الرقم ٣١.

٤- ذرية العناصر

ذرية العناصر هي عدد ذراته التي ترتبط فيما بينها لتشكل جزيئاً واحداً من هذا العنصر. فذرية معظم الغازات هي ٢، وذرية أبخرة معظم المعادن هي ١.

نحسب ذرية العنصر بتعيين وزنه الذري ووزنه الجزيئي. فتكون ذرية العنصر هي نسبة وزنه الجزيئي إلى وزنه الذري.

التمرين ١٥: تبلغ كثافة بخار عنصر بالنسبة إلى الهواء ٨,٩، احسب ذريته علماً أن وزنه الذري يساوي ٣٢.

الحل: من قانون أفوغادرو- أمبير (العلاقة ١) نحسب الوزن الجزيئي لبخار العنصر فنجد:

$$M = 8.9 \times 29 = 258.1$$

وتكون النسبة (٢٥٨,١÷٣٢) مساوية ٨,١، فذرية العنصر إذن تساوي ٨، أي أن جزيء بخار العنصر (وهو الكبريت) يتألف من ثماني ذراتٍ منه.

مسائل غير محلولة

قانون أفوغادرو- أمبير – الأوزان الجزيئية للمركبات الغازية والمواد السائلة الطيارة

المسألة ٨٧: كثافة غاز بالنسبة إلى الهيدروجين تساوي ١٧. احسب وزن ليتر واحد منه في الشروط النظامية، واحسب كثافته بالنسبة للهواء. (١,٥٢ غ، ١,١٧)

المسألة ٨٨: احسب وزن ليتر واحد من غاز الفون علماً أن صيغته $COCl_2$. ثم احسب كثافته بالنسبة إلى الهيدروجين وبالنسبة إلى الهواء. (٤,٤٢ غ، ٤٩,١، ٣,٤)

المسألة ٨٩: تبلغ كثافة غاز الاشتعال بالنسبة إلى الهواء ٠,٤. احسب كتلة متر مكعب منه في الشروط النظامية. (٥١٧ غ)

المسألة ٩٠: احسب كتلة ليتر واحد من غاز بروم الهيدروجين HBr في الشروط النظامية. ما هي كثافة هذا الغاز بالنسبة إلى الهواء؟ (٣,٥٧ غ، ٢,٧٦)

المسألة ٩١: تبلغ كثافة غاز بالنسبة إلى الهواء ١,٥٢، ما هو الحجم الذي يشغله في الشروط النظامية ٥,٥ غ من هذا الغاز؟ (٢,٨ ليتر)

المسألة ٩٢: غاز وزنه ١,٥٦ غ، وحجمه ٦٢٤ سم^3 في درجة الحرارة ١٧ $^\circ$م وتحت ضغط ٧٨ سم زئبق، احسب وزنه الجزيئي. (٥٨)

المسألة ٩٣: وجد أن وزن ٢٥٠ سم^3 من غاز في الشروط النظامية يساوي ٠,٩٠٣ غ، احسب وزنه الجزيئي وكثافته بالنسبة إلى الهواء. (٨٠,٩، ٢,٨)

المسألة ٩٤: تساوي كتلة ليتر واحد من غاز في الشروط النظامية ١,٥٢ غ، وتساوي كتلة ليتر واحد من الآزوت في الشروط نفسها ١,٢٥ غ. احسب الوزن الجزيئي للغاز انطلاقاً من: آ- من كثافته بالنسبة إلى الآزوت (الوزن الجزيئي للآزوت ٢٨). ب- من الحجم الجزيئي. (٣٤)

المسألة ٩٥: احسب الوزن الجزيئي لمادة علماً أن حجم بخار ١,٩ غ منها يبلغ ٣٨٠ سم^3 في درجة حرارة ٩٧ $^\circ$م وتحت ضغط ٧٤ سم زئبق (١٥٦)

المسألة ٩٦: احسب الوزن الجزيئي للكلوروفورم علما أن ٣٥٠ سم^3 من أبخرته تزن ١,٣٤ غ في درجة حرارة ٩١ ْم وتحت ضغط ٧٢,٨ سم زئبق. (١١٩,٥)

المسألة ٩٧: ما هو الوزن الجزيئي للأسيتون علماً أن أبخرة ٠,٩٣ غ منه تشغل حجماً قدره ٥٠٠ سم^3 في درجة الحرارة ٨٧ ْم وتحت ضغط ٧٢ سم زئبق. (٥٨)

الأوزان الجزيئية للسوائل غير الطيارة والمركبات الصلبة

المسألة ٩٨: كم غراماً من سكر القصب $C_{12}H_{22}O_{11}$ يجب أن يحل في ١٠٠ غ من الماء لخفض درجة التجمد درجة مئوية واحدة أو لرفع درجة الغليان درجة مئوية واحدة أيضاً علما أن ثابت تجمد الماء يساوي ١,٨٦، وثابت غليانه ٠,٥٢؟ (١٨,٤، ٦٥,٨)

المسألة ٩٩: كم درجة مئوية ترتفع درجة غليان الماء إذا حُل في ١٠٠ غ منه ٩ غ من سكر العنب $C_6H_{12}O_6$؟ (٠,٢٦ ْم)

المسألة ١٠٠: كم تنخفض درجة تجمد البنزن C_6H_6 إذا حل في ١٠٠ غ منه ٤ غ من النفتالين $C_{10}H_8$، علماً أن ثابت تجمد البنزن يساوي ٥,٢. (١,٦٢ ْم)

المسألة ١٠١: بأي نسبة وزنية يجب مزج الماء مع الايتانول C_2H_5OH للحصول على مزيج يتجمد عند درجة الحرارة (-٢٠ ْم). (١:٢)

المسألة ١٠٢: لدى انحلال ٥ غ من مادة في ٢٠٠ مل من الماء أصبحت درجة تجمد الماء (-١,٥٥ ْم). احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً أن ثابت تجمد الماء ١,٨٦، وأن المحلول الناتج غير ناقل للكهرباء. (٣٠)

المسألة ١٠٣: يحوي محلول ٦ غ من البولة و٥٠ غ من الماء، احسب الوزن الجزيئي للبولة علماً أن درجة تجمد المحلول (-٣,٧٢ ْم). (٦٠)

المسألة ١٠٤: لدى انحلال ١٣ غ من الكافور في ٤٠٠ غ من الايتر ارتفعت درجة غليان الايتر ٠,٤٥٣ ْم احسب الوزن الجزيئي للكافور علماً بأن ثابت غليان الايتر ٢,١٢ (١٥٢)

المسألة ١٠٥: يحوي محلول ٢,٧ غ من الفينول C_6H_5OH، و٧٥ غ من البنزن C_6H_6، وتبلغ درجة تجمده ٣,٥ ْم، في حين تبلغ درجة تجمد البنزن النقي ٥,٥ ْم. احسب ثابت تجمد البنزن (٥,٢)

المسألة ١٠٦: كم جزيئاً غرامياً من مادة لا كهرليتية يجب أن توجد في ليتر من محلول كي يبلغ ضغطه الحلولي جواً واحداً في الصفر المئوي؟ (٠,٠٤٤)

المسألة ١٠٧: وجد أن الضغط الحلولي لمحلول مائي من الصمغ العربي تركيزه ١% وزناً يبلغ ٧,٣ مم زئبق في الدرجة ٢٥ ْم. ما هو الوزن الجزيئي التقريبي لهذه المادة، وما هي درجة تماثرها (Polymerization) علماً بأن هذه المادة هي إحدى مضاعفات $C_{12}H_{22}O_{11}$. (٢٥٤٤٠، ٧٥ تقريباً)

المسألة ١٠٨: إذا علم أن الوزن الجزيئي للهيموغلوبين يقارب ٦٨,٠٠٠، فكم غراماً من هذه المادة يجب أن يوجد في ليتر من محلول مائي حتى ترتفع سوية الماء في جهاز قياس الضغط الحلولي بمقدار ١٣,٦ سم في الدرجة ٢٧ ْم. (٣٦,٤)

المسألة ١٠٩: احسب الضغط الحلولي في درجة ٢١°م لمحلول يحوي في ليتر منه ٣,١ غ من الأنيلين علماً أن صيغة الأنيلين $C_6H_5NH_2$. (٠,٨ جو)

المسألة ١١٠: يحوي محلول في ليتر منه ٣,٧٥ غ من الفورمالين، ويبلغ ضغطه الحلولي في درجة الصفر المئوية ٢,٨ جو، احسب الوزن الجزيئي للفورمالين. (٣٠)

المسألة ١١١: يحوي محلول في ٢٥٠ سم^3 سكر قصب، ويبلغ ضغطه الحلولي ٠,٨٢ جو في درجة ١٢°م. احسب الوزن الجزيئي للسكر. (٣٤٢)

المسألة ١١٢: تبلغ درجة تجمد محلول مائي لسكر القصب (-٠,٤٦°م)، احسب ضغطه الحلولي في درجة حرارة ٢٧°م علماً أن ثابت تجمد الماء يساوي ١,٨٦. (٦ أجواء)

المسألة ١١٣: يحوي محلول ١٣,٦٨ غ من سكر القصب $C_{12}H_{22}O_{11}$ و٩٠ غ ماء. احسب ضغط بخار الماء للمحلول في درجة حرارة ٦٥°م علما أن ضغط بخار الماء النقي في نفس درجة الحرارة يبلغ ١٨,٧٥ سم زئبق. (١٨,٦ سم زئبق)

المسألة ١١٤: يبلغ ضغط بخار الماء في درجة ٤٢°م ٦,١٥ سم زئبق. كم ينخفض هذا الضغط للمحلول الذي يحوي ٥٤٠ غ سكر عنب $C_6H_{12}O_6$ في تلك الدرجة من الحرارة؟ (٠,٠٤١ سم زئبق)

المسألة ١١٥: يبلغ ضغط بخار الماء ١,٧٥ سم زئبق في درجة حرارة ٢٠°م. كم غراماً من الغليسرين $C_3H_5(OH)_3$ يجب حلها في ١٨٠ غ من الماء لينخفض ضغط بخار الماء ٠,١ سم زئبق؟ (٥٢,٦)

المسألة ١١٦: يبلغ ضغط بخار الماء ٢٣,٣٨ سم زئبق في درجة حرارة ٧٠°م. ولدينا محلول يحوي ١٢ غ من مادة مجهولة و٢٧٠ غ ماء، احسب الوزن الجزيئي لهذه المادة علماً أن ضغط بخار الماء للمحلول في نفس الدرجة من الحرارة يبلغ ٢٣,٠٦٨ سم زئبق؟ (٦٠)

المسألة ١١٧: لدينا محلول يحوي ٣,٠٩ غ من مادة مجهولة، و٣٧٠ غ من الايتر، ويبلغ ضغط الايتر فوق هذا المحلول ٦٤,٣٦ سم زئبق في درجة الحرارة ٣٠°م. احسب الوزن الجزيئي لتلك المادة علماً أن ضغط بخار الايتر النقي في نفس الدرجة من الحرارة يبلغ ٦٤,٧٩ سم زئبق. (٩٣,١)

المسألة ١١٨: يبلغ ضغط بخار CCl_4 في درجة الحرارة العادية ١١٥ مم زئبق. احسب ضغط بخار محلول من هذه المادة يحوي ٥ غ يود في ١٠٠ سم^3 من رباعي كلور الكربون الذي كثافته ١,٥٩٥. (١١٠,٨ مم زئبق)

الأوزان الذرية – ذرية العناصر

المسألة ١١٩: يبلغ الوزن المكافئ لمعدن ٢٣,٢٤. عين وزنه الذري بدقة علماً أن حرارته النوعية تساوي ٠,٠٩ حريرة/غ. درجة. (٦٩,٧٢)

المسألة ١٢٠: احسب بدقة الوزن الذري للتنغستين علماً أن وزنه المكافئ ٣٠,٦٥ علماً أن حرارته النوعية تساوي ٠,٠٣٥ حريرة/غ. درجة. (١٨٣,٩٠)

المسألة ١٢١: يحوي أكسيد النيكل ٧٠,٩٧% من وزنه نيكل، احسب بدقة وزنه الذري علماً أن حرارته النوعية تساوي ٠,١١ حريرة/غ. درجة (٥٨,٦٥)

المسألة ١٢٢: يحوي كلوريد معدن ٤٤,٧٦% من وزنه كلوراً. عين بدقة وزنه الذري علماً بأن حرارته النوعية تساوي ٠,٠٧٤ حريرة/ غ. درجة. (٨٧,٦٢)

المسألة ١٢٣: يحوي كبريت معدن ٦٤,٧٢% من وزنه معدناً. عين بدقة الوزن الذري للمعدن علماً أن الوزن المكافئ للكبريت ١٦، وأن الحرارة النوعية للمعدن ٠,١١ حريرة/غ. درجة. (٥٨,٧)

المسألة ١٢٤: لدى تفاعل ٢ غ من معدن مع حمض الكبريت نتج ٤,٥١ غ من الكبريتات، عين تكافؤ المعدن ووزنه الذري علماً أن حرارته النوعية ٠,٠٥٧ حريرة/غ. درجة. (٣، ١١٤,٧٥)

المسألة ١٢٥: لدى تفاعل ١,٤٨ غ من معدن مع حمض معدني ينطلق ٠,٥٩٤ ليتر من الهيدروجين في الشروط النظامية، احسب بدقة الوزن الذري للمعدن علماً أن حرارته النوعية ٠,١١ حريرة/غ. درجة. (٥٥,٨٥)

المسألة ١٢٦: تبلغ كثافة بخار مادة عضوية مجهولة بالنسبة للهيدروجين ٤٦، وتبلغ نسبة الكربون فيها ٩٣,١% وزناً، احسب عدد ذرات الكربون الداخلة في تركيب جزيء من هذه المادة علماً بأن الوزن الذري للكربون ١٢.
(٧ ذرات)

المسألة ١٢٧: أوجد عدد ذرات الكلور الداخلة في تركيب جزيء من مادة مجهولة علماً أن كثافة بخار هذه المادة بالنسبة للهواء تساوي ٤,١٢، وأن نسبة الكلور فيها تساوي ٨٩,١% وزناً، وأن الوزن الذري للكلور ٣٥,٥.
(٣ ذرات)

المسألة ١٢٨: عين الوزن الذري للكبريت استناداً إلى المعطيات التجريبية المتعلقة بمركباته الغازية الآتية:

اسم المركب	كثافته بالنسبة إلى الهيدروجين	نسبة الكبريت الوزنية %
كبريت الهيدروجين	١٧	٩٤,١
غاز الكبريتي	٣٢	٥٠,٠
كبريت الكربون	٣٨	٨٤,٢

(٣٢)

المسألة ١٢٩: عين الوزن الذري لمعدن الفاناديوم استناداً إلى المعطيات التجريبية المتعلقة بمركباته:

اسم المركب	وزنه الجزيئي	نسبة الفاناديوم الوزنية %
أكسيد الفاناديوم	١٨٢	٥٦,٠
فلوريد الفاناديوم	١٠٨	٤٧,٢
كبريت الفاناديوم	١٩٨	٥١,٥

(٥٠,٩٧)

المسألة ١٣٠: تبلغ كثافة بخار الكبريت بالنسبة للآزوت ٩,١٤. احسب ذرية بخار الكبريت علماً أن وزنه الذري ٣٢، وأن الوزن الجزيئي للآزوت ٢٨. (٨ ذرات)

المسألة ١٣١: تبلغ كثافة بخار الزئبق بالنسبة إلى الهواء ٦,٩٢. احسب ذرية بخار الزئبق علماً أن وزنه الذري ٢٠٠. (١)

المسألة ١٣٢: تبلغ كثافة بخار الفوسفور بالنسبة إلى الهواء ٤,٢٨. احسب ذرية بخار الفوسفور علماً أن وزنه الذري ٣١. (١)

المسألة ١٣٢: لدى انحلال ٣,٢٤ غ من الكبريت في ٤٠ غ من البنزن ارتفعت درجة حرارة غليان البنزن بمقدار ٠,٨١ °م، احسب ذرية الكبريت في المحلول علماً أن ثابت غليان البنزن ٢,٥٧، وأن الوزن الذري للكبريت ٣٢. (٨)

الفصل الرابع

إيجاد الصيغ الكيميائية – المعادلات الكيميائية وحساباتها

١- إيجاد الصيغ الكيميائية

تبين **الصيغة الكيميائية** لمركب ما العناصر التي تشكل هذا المركب وعدد الذرات التي تدخل من كل عنصر في تركيب جزيء واحد منه.

لإيجاد صيغة مركب كيميائي تعين هوية العناصر التي تدخل في تركيبه، كما تعين النسب الوزنية لهذه العناصر في المركب، ومن معرفة الأوزان الذرية لهذه العناصر تعين أبسط نسب صحيحة بين أعداد ذراتها في جزيء المركب، فينتج ما يسمى الصيغة المبسطة للمركب، وهي أبسط صيغة للمركب تظهر التركيب الوزني لجزيء هذا المركب، أما **الصيغة الحقيقية (الجزيئية)** فهي الصيغة التي تبين العدد الحقيقي للذرات الداخلة في تركيب الجزيء، وهي الصيغة التي تتفق مع الوزن الجزيئي للمركب، فلإيجاد الصيغة الحقيقية بعد إيجاد الصيغة المبسطة يقسم الوزن الجزيئي الموافق للمركب على الوزن الجزيئي الموافق للصيغة المبسطة ليُحصل على الصيغة الحقيقية.

وهذا يعني أنه لتعيين الصيغة الجزيئية لمركب ما تجب معرفة النسب الوزنية للعناصر المشكلة له وأوزانها الذرية والوزن الجزيئي للمركب.

التمرين ١: وجد من تحليل ٥,٢٥ غ من حمض الخل أنها تحوي ٢,١ غ من الكربون، و٠,٣٥ غ من الهيدروجين، و٢,٨ غ من الأكسجين. أوجد صيغة حمض الخل علماً بأن وزنه الجزيئي ٦٠.

الحل: لنفرض أن x وy وz هي بالترتيب أصغر عدد من ذرات الكربون والهيدروجين والأكسجين التي توافق النسب الوزنية لهذه العناصر في حمض الخل، فتكون الصيغة المبسطة $C_xH_yO_z$. فمن نتائج التحليل يمكن تعيين أبسط النسب الصحيحة التي تشكلها هذه الأعداد فيما بينها بتقسيم كميات العناصر الثلاثة على أوزانها الذرية فنجد:

$$x: y: z = \frac{2.1}{12} = \frac{0.35}{1} = \frac{2.8}{16} = 1.75: 0.35: 0.175$$

وبالتقسيم على ٠,١٧٥ نحصل على أبسط النسب الصحيحة:

$$x: y: z = 1 : 2 : 1$$

ومنه: $x= 1, y= 2, z=1$، وتكون الصيغة المبسطة: CH_2O، ويوافقها الوزن الجزيئي ٣٠. وبما أن الوزن الجزيئي الحقيقي هو ٦٠، فللحصول على الصيغة المطلوبة يجب ضرب الصيغة بالعدد (٦٠÷٣٠= ٢). فتكون الصيغة الحقيقية: $C_2H_4O_2$.

التمرين ٢: أوجد الصيغة الجزيئية لمركب يحوي ٨٤,٢% من الكبريت، و١٥,٨% من الكربون وزناً علماً أن كثافة بخاره بالنسبة للهواء تساوي ٢,٦٢.

الحل: ليكن x, y بالترتيب أصغر عدد من ذرات الكربون والكبريت التي توافق النسب الوزنية لهذين العنصرين في المركب المدروس. فتكون الصيغة المبسطة هي C_xS_y. نجد من نص المسألة أن ١٥,٨ غ من الكربون تتحد في المركب مع ٨٤,٢ غ من الكبريت، ومنه:

$$x : y = \frac{15.8}{12} : \frac{84.2}{32} = 1.31 : 2.63 = 1 : 2$$

وبالتالي: $x=1, y=2$ ، وتكون الصيغة المبسطة: CS_2، ويوافقها وزن جزيئي قدره ٧٦.

لنحسب الآن الوزن الجزيئي للمادة المدروسة بالاستناد إلى قانون أفوغادرو- أمبير فنجد:

$$M = 2.62 \times 29 = 75.98$$

ينتج أن الوزن الجزيئي للمركب هو نفسه الوزن الجزيئي الناتج عن الصيغة المبسطة، فالصيغة الحقيقية (الجزيئية) المطلوبة هي إذن: CS_2.

التمرين ٣: أوجد صيغة الفلز الذي يحوي ٧٣% من أكسيد الزنك ZnO، و٢٧% من السيليكا SiO_2 وزناً.

الحل: لنفرض أن عدد جزيئات أكسيد الزنك في جزيء الفلز هو x، وعدد جزيئات السيليكا هو y فتكون صيغة الفلز $(ZnO)_x(SiO_2)_y$. لكي نعين x, y نعين نسبتهما. من نص المسألة يتحد ٧٣ غ من ZnO (وزنه الجزيئي ٨١,٤) مع ٢٧ غ من SiO_2 (وزنه الجزيئي ٤٤)، ومنه:

$$x : y = \frac{73}{81.4} : \frac{27}{44} = 0.9 : 0.6 = 3 : 2$$

وبالتالي: $x= 3, y= 2$. والصيغة المطلوبة هي: $(ZnO)_3(SiO_2)_2 = Zn_3Si_2O_7$.

التمرين ٤: أوجد صيغة كلوريد الكالسيوم المميه (هيدرات) علماً بأن ٧,٣ غ منه تفقد ٣,٦ غ من الماء بالتسخين.

الحل: إن صيغة هذا الملح المميه هي من الشكل $CaCl_2 . xH_2O$، ولتعيين x نعين وزن الماء المرتبط بجزيء غرامي من كلوريد الكالسيوم. ومن نص المسألة لدينا أن ٣,٦ غ من الماء ترتبط مع ٣,٦-٧,٣= ٣,٧ غ من كلوريد الكالسيوم الجاف. فوزن الماء المرتبط بجزيء غرامي (١١١ غ) من كلوريد الكالسيوم يساوي إذن: (٣,٦×١١١) /٣,٧ = ١٠٨ غ، ومنه: $x= (108/18) = 6$، وبالتالي تكون الصيغة المطلوبة هي: $CaCl_2 . 6H_2O$.

٢- المعادلات الكيميائية وحساباتها

تعبر المعادلة الكيميائية عن التفاعل الكيميائي بالرموز والصيغ كيفاً وكماً، فتبين هوية العناصر والمركبات الداخلة في التفاعل والناتجة منه خاضعةً بذلك لقانون **لومونوسوف – لافوازييه** الذي ينص على أن كتل (أو أوزان) المواد الداخلة في التفاعل تساوي كتل (أو أوزان) المواد الناتجة عنه.

تسمح المعادلات الكيميائية بحساب كميات (أوزان أو حجوم) عدد من المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه وذلك من معرفة كمية مادة أو عدد من المواد المتفاعلة، إذ تتفاعل المواد فيما بينها بنسبٍ وزنية أو حجمية تساوي النسب الوزنية أو الحجمية الموافقة لمعادلة التفاعل. فلإجراء الحسابات تجب كتابة معادلة التفاعل بدقة ومن ثم تعيين النسب اللازمة للحساب.

التمرين ٥: كم غراماً من هيدروكسيد الصوديوم يلزم لتعديل ١٢,٢٥ غ من حمض الكبريت؟

الحل: نكتب معادلة التفاعل:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

فنجد أنه يلزم جزيئان غراميان (٨٠ غ) من هيدروكسيد الصوديوم لتعديل جزيء غرامي (٩٨ غ) من حمض الكبريت. وهذا يعني أن هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع حمض الكبريت بنسبة وزنية هي (٩٨/٨٠: تساوي وزن هيدروكسيد الصوديوم لتعديل غرام واحد من حمض الكبريت). فإذا فرضنا أن x غ من هيدروكسيد الصوديوم هي ما يلزم لتعديل ١٢,٢٥ غ من حمض الكبريت هي:

$$\frac{X}{12.25} = \frac{80}{98}$$

من هذا التناسب نحسب x فنجد:

$$X = \frac{80}{98} \times 12.25 = 10\ gr$$

ومن الواضح أنه كان يمكن التوصل إلى النتيجة نفسها بقولنا أن ما يلزم من هيدروكسيد الصوديوم لتعديل غرام واحد من حمض الكبريت يساوي (٩٨/٨٠) غ، فلإيجاد وزن هيدروكسيد الصوديوم اللازم لتعديل ١٢,٢٥ غ من حمض الكبريت يلزم ضرب هذه النسبة بِـ ١٢,٢٥.

ومن الممكن التعبير عما ورد أعلاه بالقاعدة الثلاثية الحسابية الطردية فنكتب:

لتعديل (٩٨) غ من الحمض يلزم (٨٠) غ هيدروكسيد صوديوم

لتعديل (١٢,٢٥) غ من الحمض يلزم (x) غ هيدروكسيد صوديوم

ومنه: $x = (80 \times 12.25)\ /98 = 10\ gr$

التمرين ٦: احسب في الشروط النظامية حجم الهيدروجين الذي ينطلق من تفاعل ٤ غ من الزنك مع حمض الكبريت الممدد، واحسب كمية الحمض المستهلكة.

الحل: نكتب معادلة التفاعل:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

فنجد أن ذرة غرامية من الزنك (٦٥,٤ غ) تعطي بتفاعلها مع جزيء غرامي (٩٨ غ) من حمض الكبريت جزيئاً غرامياً من الهيدروجين (حجمه: ٢٢٤٠٠ سم^3 في الشروط النظامية)، أي أن نسبة وزن الزنك إلى حجم الهيدروجين تساوي (٢٢٤٠٠/٦٥,٤)، ونسبة وزن الزنك إلى وزن الحمض المستهلك تساوي (٩٨/٦٥,٤). فإذا فرضنا أن ٥ غ من الزنك تطلق هيدروجيناً حجمه x سم^3 وتستهلك بذلك y غ من حمض الكبريت فإن:

$$\frac{5}{X} = \frac{65.4}{22400} \quad , \quad \frac{5}{y} = \frac{65.4}{98}$$

ومنه: $x = 1712\ cm^3,\ y = 7.5\ gr$

ومن الممكن حل المسألة بتطبيق القاعدة الثلاثية الطردية مرتين كما يلي:

(٦٥,٤) غ من المعدن تطلق (٢٢٤٠٠) سم^3 غازاً وتستهلك (٩٨) غ من الحمض

(٥) غ من المعدن تطلق (x) سم^3 غازاً وتستهلك (y) غ من الحمض

ومنه: $x = (22400 \times 5)\ /65.4 = 1712\ cm^3,\ y = (98 \times 5)/65.4 = 7.5\ gr$

التمرين ٧: يحوي مزيج من الهيدروجين والآزوت ٢٠ جزيئاً غرامياً من كل من الغازين، وبعد مرور زمن معين وفي شروط معينة تشكل في المزيج ٤ جزيئات غرامية من النشادر. احسب عدد الجزيئات الغرامية الناتجة في المزيج من كل من الغازين.

الحل: نكتب معادلة تفاعل تشكل النشادر:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

فنجد أنه من تفاعل جزيء من الآزوت مع ٣ جزيئات من الهيدروجين ينتج جزيئان من النشادر، فنسبة عدد جزيئات النشادر إلى عدد جزيئات كل من الهيدروجين والآزوت بالترتيب ٣/٢ و١/٢. فإذا فرضنا أنه لتشكل ٤ جزيئات غرامية نشادر يتفاعل x جزيء غرامي من الهيدروجين، و y جزيء غرامي من الآزوت فإن:

$$\frac{4}{X}=\frac{2}{3} \ , \ \frac{4}{y}=\frac{2}{1}$$

ومنه: x= 6, y= 2. فما يبقى من الهيدروجين يساوي ٢٠-٦= ١٤ جزيئاً غرامياً، وما يبقى من الآزوت يساوي ٢٠-٢ = ١٨ جزيئاً غرامياً.

وكان من الممكن تطبيق القاعدة الثلاثية الطردية على النحو التالي:

يتشكل (٢) مول من NH_3 من تفاعل (٣) مول من H_2 و (١) مول من الآزوت

يتشكل (٤) مول من NH_3 من تفاعل (x) مول من H_2 و (y) مول من الآزوت

ومنه: x= (3×4)/2= 6, y= (1×4)/2= 2

مسائل غير محلولة

إيجاد الصيغ الكيميائية

المسألة ١٣٤: أوجد الصيغة المبسطة لمركب يحوي ٦٣,٦٤% من الآزوت و٣٦,٣٦ من الأكسجين وزناً. (N_2O)

المسألة ١٣٥: أوجد الصيغة المبسطة لمركب يتشكل من اتحاد الهيدروجين والكربون والأكسجين والآزوت وفق النسب الوزنية (١: ٣: ٤: ٧). (H_4CON_2)

المسألة ١٣٦: أوجد الصيغة المبسطة للمركب الذي يتكون من ٤٣,٤% من الصوديوم و١١,٣% من الكربون و٤٥,٣% من الأكسجين وزناً. (Na_2CO_3)

المسألة ١٣٧: أوجد صيغة كربونات الصوديوم المميهة (الهيدرات) علماً أنه لدى تسخين ١٤,٣ غ من الملح المميه ينتج ٥,٣ غ من الملح الجاف (Na_2CO_3) ($Na_2CO_3. 10H_2O$)

المسألة ١٣٨: أوجد صيغة ملح مميه (هيدرات) يتكون من ٩,٨% مغنيزيوم و١٣% كبريت و٢٦% أكسجين (غير أكسجين الماء) و٥١,٢% من الماء وزناً. ($MgSO_4. 7H_2O$)

المسألة ١٣٩: يحوي ملح مميه ١٨,٦% صوديوم و٢٥,٨% كبريت و١٩,٤% أكسجين (غير أكسجين الماء) و٣٦,٢% من الماء وزناً. أوجد صيغته. ($Na_2S_2O_3.\ 5H_2O$)

المسألة ١٤٠: أوجد الصيغة المبسطة لسيليكات تحوي ٤٠% أكسيد مغنيزيوم MgO و٦٠% سيليكا SiO_2. ($MgSiO_3$)

المسألة ١٤١: أوجد الصيغة الجزيئية لمركب يتألف من ٩٣,٧٥% من الكربون، و٦,٢٥% من الهيدروجين وزناً، علماً أن كثافة بخاره بالنسبة للهواء تساوي ٤,٤١. ($C_{10}H_8$)

المسألة ١٤٢: أوجد الصيغة الجزيئية لمركب يتشكل من اتحاد جزء وزني من الهيدروجين مع ٦ أجزاء وزنية من الكربون و٨ أجزاء وزنية من الأكسجين، علماً أن وزنه الجزيئي ١٨٠. ($C_6H_{12}O_6$)

المسألة ١٤٣: أوجد صيغة حمض الزبدة علماً أنه يحوي ٥٤,٥% كربون، و٣٦,٤% أكسجين، و٩,١% هيدروجين وزناً، كما أن كثافة بخاره بالنسبة للهيدروجين تساوي ٤٤. ($C_4O_2H_8$)

المسألة ١٤٤: تتألف مادة عضوية من الكربون والهيدروجين والكبريت، وقد نتج من حرق كميةٍ منها ٢,٦٤ غ من غاز الكربون، و١,٦٢ غ من الماء، و١,٩٢ غ من غاز الكبريتي. أوجد الصيغة المبسطة لهذه المادة. (C_2H_6S)

المسألة ١٤٥: نتج من حرق ٤,٣ غ من فحم هيدروجيني ١٣,٢ غ من غاز الكربون. أوجد صيغته الجزيئية علماً بأن كثافة بخاره بالنسبة إلى الهيدروجين تساوي ٤٣. (C_6H_{14})

المسألة ١٤٦: لدى احتراق ١٣,٨ غ من مادة عضوية نتج ٢٦,٤ غ غاز الكربون، و١٦,٢ غ ماء. أوجد صيغة هذه المادة علماً بأن كثافة بخارها بالنسبة إلى الهيدروجين تساوي ٢٣. (C_2H_6O)

حساب المعادلات الكيميائية

المسألة ١٤٧: لدى انحلال كمية من المغنيزيوم في حمض الكبريت الممدد تشكل ٣٦ غ من كبريتات المغنيزيوم. احسب وزن المغنيزيوم ووزن حمض الكبريت المستهلك. (٧,٢ غ، ٢٩,٤ غ)

المسألة ١٤٨: كم جزيئاً غرامياً من الماء ينتج لدى إرجاع ٢٠٠ غ من أكسيد النحاس إلى نحاس حر؟ (٢,٥)

المسألة ١٤٩: كم ليتراً من الهيدروجين في الشروط النظامية ينتج من تفاعل الماء مع ١٥ غ من الكالسيوم؟ (٨,٤)

المسألة ١٥٠: كم غراماً يلزم من الزنك للحصول على ٥٦ ليتراً من الهيدروجين في الشروط النظامية بالتفاعل مع محلول مائي لحمض الكبريت يحوي حمض الكبريت بنسبة ٢٠% وزناً، ما وزن محلول الحمض المستهلك؟ (١٦٢,٥، ١٢٢٥ غ)

المسألة ١٥١: ما هو حجم الاستيلن في الشروط النظامية الذي ينتج من تفاعل الماء مع ٨ غ من كربيد الكالسيوم؟ (٢,٨ ليتر)

المسألة ١٥٢: احسب وزن الرخام اللازم للحصول على ٨٤ ليتراً من غاز الكربون في الشروط النظامية بالتفاعل مع حمض كلور الماء. (٣٧٥ غ)

المسألة ١٥٣: ما هو وزن كلورات البوتاسيوم المتفككة لدى الحصول على ١٠٠ ليتر من الأكسجين في الشروط النظامية؟ (٣٦٤,٥ غ)

المسألة ١٥٤: كم ليتراً من الأكسجين في الشروط النظامية يلزم لحرق ١٠٠ غ من الغول الايتيلي C_2H_5OH؟ (١٤٦ ليتر)

المسألة ١٥٥: احسب وزن كلوريد الصوديوم اللازم للحصول على ٥٦ ليتراً من كلوريد الهيدروجين بالتفاعل مع حمض الكبريت وفق المعادلة:

$$H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

(١٤٦,٢٥ غ)

المسألة ١٥٦: كم ليتراً من غاز الكربون في الشروط النظامية يجب إمرارها في ماء الكلس للحصول على ٢٥ غ من كربونات الكالسيوم؟ (٥,٦ ليتر)

المسألة ١٥٧: لدى إمرار بخار الماء على الفحم المتوهج ينتج غاز الماء (مزيج بنسبة حجم إلى حجم من أكسيد الكربون والهيدروجين) وفق المعادلة:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

احسب حجم غاز الماء في الشروط النظامية والناتج عن استهلاك ٣ كغ من الفحم في هذا التفاعل. (١١,٢ م^3)

المسألة ١٥٨: يمزج ٧,٣ غ من كلوريد الهيدروجين مع ٤ غ من النشادر. احسب وزن كلوريد الأمونيوم الناتج، وكمية أحد الغازين الباقية من التفاعل. (١٠,٧، ٠,٦ غ نشادر)

المسألة ١٥٩: يضاف إلى محلول يحوي ٣٤ غ من نترات الفضة محلول آخر يحوي ٣٤ غ من كلوريد الصوديوم. هل تتفاعل نترات الفضة بكاملها؟ احسب وزن كلوريد الفضة المترسب. (نعم، ٢٨,٧ غ)

المسألة ١٦٠: لدى إمرار مزيج من ١٠ جزيئات غرامية من غاز الكبريتي و١٥ جزيئاً غرامياً من الأكسجين على وسيط كيميائي مناسب تشكل ٨ جزيئات غرامية من بلا ماء حمض الكبريت SO_3. احسب عدد الجزيئات الغرامية لكلٍ من غاز الكبريتي والأكسجين الباقية من التفاعل. (٢، ١١)

المسألة ١٦١: يضاف محلول يحوي ٠,٢٤ جزيء غرامي من هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول يحوي ٠,٢٠ جزيء غرامي من كلوريد الحديد $FeCl_3$. احسب عدد الجزيئات الغرامية المتشكلة من ماءات الحديد وعدد الجزيئات الغرامية من كلوريد الحديد الباقية من التفاعل. (٠,٠٨، ٠,١٢)

المسألة ١٦٢: لتحضير كمية من كبريتات النحاس سخن ٢٠ غراماً من أكسيد النحاس مع محلول يحوي ٢١ غ من حمض الكبريت، هل تنحل كل كمية أكسيد النحاس؟ احسب كمية كبريتات النحاس الناتجة من التفاعل.
(كلا، ٣٤,٣ غ)

المسألة ١٦٣: لدى حرق ٣ غ من الانتراسيت نتج ٥,٣ ليتر من غاز الكربون في الشروط النظامية. احسب النسبة المئوية للكربون في الانتراسيت. (٩٤,٦% وزناً)

المسألة ١٦٤: لتعديل ٥٠ غ من محلول حمض الكبريت لزم ٢ غ من هيدروكسيد الصوديوم. احسب النسبة المئوية لحمض الكبريت في هذا المحلول. (٤,٩% وزناً)

المسألة ١٦٥: لدى انحلال ٠,٨ غ من غبار الزنك في حمض الكبريت انطلق ٢٢٤ سم^3 من الهيدروجين في الشروط النظامية. احسب نسبة الزنك في هذا الغبار. (٨١,٢٥% وزناً)

المسألة ١٦٦: لتعيين نسبة كلوريد الصوديوم في هيدروكسيد الصوديوم التجاري حضر محلول مائي يحوي ٢ غ من هيدروكسيد الصوديوم وأضيف إليه محلول نترات الفضة حتى توقف تشكل الراسب AgCl، ووجد أن وزن الراسب المتشكل بعد تجفيفه يساوي ٠,٢٨٧ غ. احسب نسبة كلوريد الصوديوم في هيدروكسيد الصوديوم المستعمل. (٥,٨٥% وزناً)

المسألة ١٦٧: إذا فرضنا أن كربونات الصوديوم Na_2CO_3 تتشكل بالتفاعل المباشر بين عناصرها، أوجد كتلة كربونات الصوديوم المتشكلة من تفاعل ٥ غ من كل من الصوديوم والكربون والأكسجين مع بعضها.
(١١,٠٤ غ)

المسألة ١٦٨: تقوم إحدى الطرائق البدائية لتعيين الوزن الجزيئي للبروتينات على التحليل الكيميائي. فقد وجد مثلاً أن الهيموغلوبين يحوي ٠,٣٣٥% وزناً من الحديد، فإذا فرض أن جزيء الهيموغلوبين يحوي ذرة واحدة من الحديد. فكم يبلغ عندئذٍ الوزن الجزيئي للهيموغلوبين؟ ($١,٦٧ \times ١٠^{٤}$)

المسألة ١٦٩: تبلغ نقاوة هيدروسلفيت الصوديوم $Na_2S_2O_4$ التجاري ٩٠%، وتحضر هذه المادة صناعياً وفق التفاعلين:

$$Zn + 2SO_2 \rightarrow ZnS_2O_4$$
$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + Na_2S_2O_4$$

كم هو وزن هيدروسلفيت الصوديوم التجاري الناتج عن تفاعل ١٠٠ كغ من الزنك وفق التفاعلات السابقة؟
(٢٩٦ كغ)

الفصل الخامس

حرارة التفاعل وقانون هيس – حرارة الإماهة والتشكل

طاقة الرابطة الكيميائية

غالباً ما يرافق التفاعلات الكيميائية امتصاص أو انتشار حرارة (أو طاقة). لذا تقسم التفاعلات من وجهة النظر هذه إلى تفاعلات **ماصة للحرارة** وتفاعلات **ناشرة للحرارة**. ويعبر عن ذلك في معادلة التفاعل بأن نكمل المعادلة في الطرف الثاني بطرح أو إضافة كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة فيحصل على ما يسمى **بالمعادلة الكيميائية الحرارية**. فالمعادلة:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 + 135.2\ K.cal$$

(حيث Kilo calories = K.cal = كيلو حريرة) تبين أن جزيئين غراميين من أكسيد الكربون يتفاعلان مع جزيء غرامي من الأكسجين، فيتشكل جزيئان غراميان من غاز الكربون مع انتشار كمية من الحرارة قدرها ١٣٥,٢ كيلو حريرة. كما أن المعادلة:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43.2\ K.cal$$

تبين أن جزيئاً غرامياً من الآزوت يتفاعل مع جزيء غرامي من الأكسجين، فيتشكل جزيئان غراميان من أكسيد الآزوت ويُمتص أثناء ذلك ٤٣,٢ كيلو حريرة.

إن القانون الأساسي المتعلق بحرارة التفاعلات الكيميائية التي تجري بحجمٍ ثابت أو تحت ضغطٍ ثابت هو **قانون هيس**. وهو ينص على أن **حرارة تفاعل معين لا تتعلق بالطريق التي يتبعها التفاعل، بل تتوقف على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للجملة المتفاعلة**. وينتج عن ذلك أن حرارة التفاعل تساوي مجموع حرارات جميع مراحله. فتشكل غاز الكربون مثلاً يمكن أن يحدث مباشرةً وفق التفاعل (a):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + Q_a \qquad (a)$$

كما أن هذا التفاعل يمكن أن يتم على مرحلتين وفق التفاعلين (b) و (c):

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + Q_b \qquad (b)$$
$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + Q_c \qquad (c)$$

فحسب قانون هيس يجب أن يكون:

$$Q_a = Q_b + Q_C$$

لأن من الواضح أن التفاعل (a) هو محصلة التفاعلين (b) و (c).

يطبق قانون هيس لتعيين حرارات بعض التفاعلات التي لا يمكن تحديدها تجريبياً بصورة مباشرة، كحرارة الإماهة وحرارة (أو طاقة) تشكل بعض المركبات، وطاقة الروابط الكيميائية انطلاقاً من المعطيات التجريبية الموافقة لتفاعلات الانحلال والاحتراق وغيرها، كما يتضح من المسائل الواردة أدناه.

التمرين ١: عين حرارة تشكل أكسيد الكربون CO علماً أن حرارة احتراق الكربون (الغرافيت) تساوي ٩٤ كيلو حريرة (وهي حرارة تشكل غاز الكربون) وحرارة احتراق أكسيد الكربون تساوي ٦٧,٢ كيلو حريرة.

الحل: إن حرارة تشكل أكسيد الكربون هي حرارة التفاعل الذي يتشكل به جزيء غرامي منه انطلاقاً من العناصر الأولية المكونة له وهي في حالتها المعروفة، أي تساوي حرارة التفاعل:

$$C_{(\text{غرافيت})} + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + Q \qquad (a)$$

أما حرارة احتراق الكربون (غرافيت) وهي حرارة تشكل غاز الكربون، فهي حرارة التفاعل:

$$C_{(\text{غرافيت})} + O_2 \rightarrow CO_2 + 94\ \text{K.cal} \qquad (b)$$

كما أن حرارة احتراق أكسيد الكربون هي حرارة التفاعل:

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 67.6\ \text{K.cal} \qquad (c)$$

ومن الواضح أن التفاعل (b) هو محصلة التفاعلين (a) و (c)، فمن قانون هيس ينتج:

$$94 = Q + 67.6$$

ومنه: $Q = 26.4$ K.cal، وهي حرارة تشكل أكسيد الكربون المطلوبة.

التمرين ٢: احسب حرارة تشكل البنزن C_6H_6 علماً أن حرارة احتراق كل من البنزن والكربون والهيدروجين (بتشكل ماء سائل) هي بالترتيب: ٧٨١، ٩٤، ٦٨,٣ كيلو حريرة.

الحل: إن حرارة تشكل البنزن هي حرارة تشكل جزيء غرامي منه وفق التفاعل:

$$6C_{(\text{غرافيت})} + 3H_2 \rightarrow C_6H_6 + Q \qquad (a)$$

ولدينا من معطيات المسألة التفاعلات التالية (liq تعني أن المادة في الحالة السائلة):

$$C_6H_{6(liq)} + 7.5\ O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O_{(liq)} + 781\ \text{K.cal} \qquad (b)$$

$$C_{(\text{غرافيت})} + O_2 \rightarrow CO_2 + 94\ \text{K.cal} \qquad (c)$$

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O_{(liq)} + 67.6\ \text{K.cal} \qquad (d)$$

لإجراء الحساب نجد أن التفاعل (a) هو محصلة التفاعلات الثلاثة الأخرى بعد ضربها بأمثالٍ مناسبة (موجبة أو سالبة) كما يلي:

$$(a) = 6(c) + 3(d) - (b)$$

فمن قانون هيس ينتج:

$$Q = (6\times 94) + (3\times 68.3) - (781) = -12\ \text{K.cal}$$

أي أن حرارة تشكل البنزن سالبة. فتفاعل تشكله ماص للحرارة.

التمرين ٣: لدينا التفاعل:

$$AB + CD \rightarrow AC + BD + Q_1 \qquad (a)$$

برهن أن حرارة هذا التفاعل Q_1 تساوي مجموع حرارات تشكل المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه.

الحل: لتكن لدينا تفاعلات تشكل المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه:

$$A + B \longrightarrow AB + Q_2 \qquad (b)$$
$$C + D \longrightarrow CD + Q_3 \qquad (c)$$
$$A + C \longrightarrow AC + Q_4 \qquad (d)$$
$$B + D \longrightarrow BD + Q_5 \qquad (e)$$

نجد أن: $(a) = (d+c) - (b+c)$

فينتج من قانون هيس أن:

$$Q_1 = Q_4 + Q_5 - (Q_2 + Q_3)$$

وهو المطلوب، وتعتبر هذه النتيجة من القوانين الهامة المشتقة من قانون هيس، وتطبق إما لحساب حرارة التفاعل من حرارات تشكل المواد المتفاعلة أو لحساب حرارة التفاعل من معرفة حرارات تشكل المواد الأخرى وحرارة التفاعل، علماً بأن حرارة تشكل العناصر الحرة وهي في شكلها المعروف تساوي الصفر.

التمرين ٤: احسب حرارة التفاعل:

$$\underset{151.7}{CaO} + \underset{0}{3C} \rightarrow \underset{14.1}{CaC_2} + \underset{26.4}{CO} + \underset{?}{Q}$$

وذلك من معرفة حرارات التشكل الواردة تحت الصيغ الكيميائية.

الحل: بتطبيق النتيجة الواردة في التمرين (٣) والمشتقة من قانون هيس ينتج:

$$Q = (14.1+26.4) - (151.7+0) = -111.2 \text{ K.cal}$$

فالتفاعل المذكور ماص جداً للحرارة.

التمرين ٥: احسب حرارة تشكل الاستيلن من معرفة حرارة التفاعل:

$$\underset{14.1}{CaC_2} + \underset{68.32}{2H_2O} \rightarrow \underset{235.8}{Ca(OH)_2} + \underset{X}{C_2H_2} + 29.98 \text{ K.cal}$$

وحرارات التشكل الواردة تحت الصيغ في معادلة التفاعل أعلاه.

الحل: ينتج من قانون هيس أن:

$$29.98 = (235.8+X) - (14.1+2\times68.32)$$

ومنه نجد أن حرارة التشكل X تساوي (-٥٥,٠٦) حرة. أي أن تفاعل تشكل الاستيلن ماص للحرارة.

التمرين ٦: لتعيين حرارة تشكل أكسيد الزنك أحرق ٣,٢٥ غ من المعدن في القنبلة المسعرية، ووجد أن الحرارة المنتشرة تساوي ٤,١٧ كيلو حريرة. احسب حرارة التشكل المطلوبة.

الحل: إن حرارة التشكل المطلوبة هي حرارة التفاعل اللازم لتشكل جزيء غرامي واحد من أكسيد الزنك وفق التفاعل:

$$Zn + 1/2\ O_2 \rightarrow ZnO + Q$$

وهي الحرارة المنتشرة من احتراق ذرة غرامية من الزنك (٦٥,٤ غ). وبما أن الحرارة المنتشرة من احتراق ٣,٢٥ غ من التوتياء تساوي ٤,١٧ كيلو حريرة فإن الحرارة المطلوبة هي:

$$Q = (4.17\times65.4) / 3.25 = 83.9 \text{ K.cal}$$

التمرين ٧: احسب حرارة إماهة كلور الباريوم علماً أن حرارة انحلال كلوريد الباريوم غير المميه تساوي ٢,٠٧ كيلو حريرة، وأن حرارة انحلال كلوريد الباريوم المميه $BaCl_2.\ 2H_2O$ (هيدرات) تساوي (-٤,٩) كيلو حريرة.

الحل: إن حرارة إماهة كلوريد الباريوم هي الحرارة المنتشرة أو الممتصة لدى ارتباط جزيء غرامي من كلوريد الباريوم بجزيئين غراميين من الماء بتشكل البلورات المميهة $BaCl_2.\ 2H_2O$. فهي إذن حرارة التفاعل:

$$BaCl_2 + 2H_2O \rightarrow BaCl_2.\ 2H_2O + Q \qquad (a)$$

ولدينا من معطيات المسألة حرارتا انحلال كلوريد الباريوم غير المميه والمميه. فإذا فرضنا أن الانحلال يحدث في n جزيء غرامي من الماء، يكون لدينا:

$$BaCl_2 + nH_2O \rightarrow BaCl_2.\ nH_2O + 2.07\ K.cal \qquad (b)$$
$$BaCl_2.\ 2H_2O + (n-2)\ H_2O \rightarrow BaCl_2.\ nH_2O - 4.9\ K.cal \qquad (c)$$

نجد أن:

$$(b) = (a) + (c)$$

فمن قانون هيس ينتج أن:

$$2.07 = Q + (-4.9)$$

ومنه:

$$Q = 2.07 + 4.9 = 6.97\ K.cal$$

وهي حرارة إماهة كلوريد الباريوم.

التمرين ٨: احسب طاقتي الرابطتين C-H و C-C استناداً إلى حرارات التفاعلات التالية:

$$C_{(\text{غرافيت})} + 2H_2 \rightarrow CH_4 + 15.99\ K.cal \qquad (a)$$
$$2C_{(\text{غرافيت})} + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 + 16.52\ K.cal \qquad (b)$$
$$C_{(\text{غرافيت})} \rightarrow C_{(g)} - 172.7\ K.cal \qquad (c)$$
$$H_2 \rightarrow 2H - 103.05\ K.cal \qquad (d)$$

(الدليل g يعني أن الجسم موجود في الحالة الغازية أو البخارية).

الحل: إن طاقة رابطة معينة هي الطاقة اللازمة لتفكيك جزيء غرامي من المادة الحاوية على هذه الرابطة إلى ذراتٍ حرة بانفصام هذه الرابطة. ويكون مجموع طاقات جميع الروابط في الجزيء الغرامي مساوياً حرارة تشكل المركب عددياً ولكنه يخالفها بالإشارة، وتحسب هذه الطاقات عادةً للمركبات والعناصر وهي في الحالة الغازية.

لحساب طاقة الرابطة C-H نلاحظ أن جزيء الميتان يحوي ٤ روابط منها، فتكون طاقة الرابطة الواحدة هي (٤/١) طاقة التفاعل:

$$CH_{4(g)} \rightarrow C_{(g)} + 4H_{(g)} + Q_1 \qquad (c)$$

أما لحساب طاقة الرابطة C-C فنلاحظ أن جزيء الايتان C_2H_6 يحوي رابطة واحدة C-C و٦ روابط C-H. فمن حرارة التفاعل:

$$C_2H_{6(g)} \longrightarrow 2C_{(g)} + 6H_{(g)} + Q_2 \qquad (f)$$

يمكن حساب طاقة الرابطة C-C بعد معرفة طاقة الرابطة C-H.

نلاحظ أن:

$$(e) = (c) + 2(d) - (a)$$

فمن قانون هيس ينتج:

$$Q_1 = (-172.7) + (-2\times103.05) - 15.99 = -394.80 \text{ K.cal}$$

فالتفاعل (e) ماص للحرارة كما هو منتظر، أي أنه لتفكيك الروابط الأربع في جزيء غرامي من الميتان يلزم صرف طاقة قدرها ٣٩٤,٨ كيلو حريرة، فتكون طاقة الرابطة الواحدة مساوية:

$$E_{C-H} = (394.80/4) = 98.70 \text{ K.cal}$$

لحساب طاقة تفكك الايتان إلى ذراته نلاحظ أن:

$$f = 2(c) + 3(d) - (b)$$

ومنه:

$$Q_2 = 2(-172.7) + 3(-103.05) - 16.52 = -671.10 \text{ K.cal}$$

فالتفاعل ماص للحرارة أيضاً. أي أنه لتفكيك جزيء غرامي من الايتان إلى ذراته الحرة يلزم صرف طاقة قدرها ٦٧١,١٠ كيلو حريرة، وبما أن جزيء الايتان يحوي رابطة واحدة C-C و٦ روابط C-H فإن طاقة الرابطة C-C تساوي: ٦٧١,١٠- (٩٨,٧٠×٦) = ٧٨,٩٠ كيلو حريرة.

مسائل غير محلولة

المسألة ١٧٠: يجري تشكل كلوريد الهيدروجين من الكلور والهيدروجين وفق المعادلة:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 44.2 \text{ K.cal}$$

احسب الحرارة المنتشرة عند تشكل ليتر واحد من هذا الغاز. (١,٩٧ كيلو حريرة)

المسألة ١٧١: احسب الحرارة المنتشرة من احتراق كمية من الهيدروجين حجمها ١ م^3 في الشروط النظامية بتشكل الماء السائل علماً أن حرارة تشكل الماء السائل تساوي ٦٨,٣ كيلو حريرة. (٣٠٠٠ كيلو حريرة تقريباً)

المسألة ١٧٢: احسب حرارة تشكل أكسيد الألمنيوم علماً أن احتراق ٩ غ من الألمنيوم في الأكسجين ينشر ٦٥,٥٥ كيلو حريرة. (٣٩٣,٣ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٣: احسب حرارة التفاعل:

$$CO + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_2 + H_2$$

علماً أن حرارة تشكل كل من CO و $H_2O_{(g)}$ و CO_2 تساوي بالترتيب: ٢٦,٤، ٥٧,٨، ٩٤ كيلو حريرة.
(٩,٨ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٤: احسب حرارة احتراق ١٠٠ ليتر من الايتيلن C_2H_4 مقاسة في الشروط النظامية علماً أن ناتج الاحتراق هو غاز CO_2 والماء السائل، وأن حرارة تشكل كل من الايتيلن وغاز الكربون والماء السائل هي بالترتيب: -١٢,٥، ٩٤، ٦٨,٣ كيلو حريرة. (١٥٠٥ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٥: احسب حرارة تشكل $CaCO_3$ علماً أن حرارتي تشكل CaO وCO_2 تساويان بالترتيب ١٥١,٩، ٩٤ كيلو حريرة، وأن حرارة التفاعل:

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

تساوي ٤٢,٥ كيلو حريرة. (٢٨٨,٤٥ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٦: احسب حرارة تشكل الميتان علماً أن حرارة احتراقه تساوي ٢١٢,٧٩ كيلو حريرة، وأن حرارتي احتراق الهيدروجين والكربون تساويان بالترتيب: ٦٨,٣١٧، ٩٤,٠٥ كيلو حريرة. (١٧,٨٨٩ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٧: احسب حرارة التفاعل:

$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

علماً أن حرارتي تشكل Fe_2O_3 وAl_2O_3 تساويان ١٩٦,٥، ٣٩٩,٠٩٠ كيلو حريرة بالترتيب.
(٢٠٢,٥٩٠ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٨: حرارة التفاعل:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

تساوي ٦,٣٠٨ كيلو حريرة، فإذا علمت أن حرارتي تشكل CO وCO_2 تساويان بالترتيب: ٢٦,٤١٦، ٩٤,٠٥ كيلو حريرة. احسب حرارة تشكل Fe_2O_3. (١٩٦,٥٠ كيلو حريرة)

المسألة ١٧٩: احسب حرارة تشكل غاز النشادر من المعطيات التالية:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 136.634\ K.cal$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O + 2N_2 + 365.742\ K.cal$$

(١١,٠٤٠ كيلو حريرة)

المسألة ١٨٠: احسب حرارة تشكل NH_4Cl علماً أن تفاعل جزيء غرامي من HCl مع جزيء غرامي من NH_3 ينشر حرارة تساوي ٤٢,٢٧٧ كيلو حريرة، وأن حرارتي تشكل NH_3 و HCl تساويان بالترتيب ١١,٠٤٠ و٢٢,٠٦٣ كيلو حريرة. (٧٥,٣٨٠ كيلو حريرة)

المسألة ١٨١: تبلغ حرارة انحلال كبريتات النحاس غير المميه $CuSO_4$ ١٥,٨٠ كيلو حريرة، وتبلغ حرارة انحلال كبريتات النحاس المميه $CuSO_4 . 5H_2O$ (-٢,٧٥) كيلو حريرة. احسب حرارة التفاعل:

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O$$

(١٨,٥٥٠ كيلو حريرة)

الفصل السادس

سرعة التفاعل الكيميائي – التوازن الكيميائي

سرعة التفاعل وقانون فعل الكتل

لا يكتمل فهمنا للتفاعل الكيميائي ما لم نأخذ فكرة عن السرعة التي يتم بها التفاعل وعن إمكانية حدوثه، وهذا ما يدخل ضمن نطاق الحركية الكيميائية Chemical Kinetics. وقد وجد أنه لكي يحدث تفاعل معين بين مادتين أو أكثر يجب أن يحصل تماس بين جزيئات هاتين المادتين أو ذراتهما أو شواردهما أو أن يدخل كل منهما في حقل تأثير الأخرى.

ليكن لدينا التفاعل التالي:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \alpha' A' + \beta' B'$$

فسرعة هذا التفاعل يمكن تعريفها بالاعتماد على سرعة اختفاء A أو B، أو بالاعتماد على سرعة تشكل 'A أو 'B. فإذا رمزنا بـِ c إلى تركيز إحدى المواد المتفاعل فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة ($V= dc/dt$)، حيث dc تغير تركيز إحدى المواد المتفاعلة وdt زمن حدوث ذلك التغير.

تتعلق سرعة التفاعل بكثير من العوامل أهمها تراكيز المواد المتفاعلة. فمن أجل التفاعل العام:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C + ... \rightarrow \alpha' A' + \beta' B' + \gamma' C' + ...$$

حيث ... α, β, γ ... α', β', γ' أمثال المعادلة، و ... A, B, C **المواد الداخلة** في التفاعل، و A', B', C'... **المواد الناتجة** منه، تعطى السرعة في كثير من الحالات بالعبارة (ترمز المعترضة إلى التركيز الجزيئي الحجمي للمادة المعنية):

$$V= K [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} ...$$

حيث K ثابت في درجة معينة من الحرارة يدعى **ثابت السرعة**.

هناك تفاعلات تبدو وكأنها لا تخضع لعلاقة السرعة الواردة أعلاه إذا ما طبقت هذه العلاقة على معادلة التفاعل. في هذه الحالة يكون التفاعل المعطى محصلة لتفاعلات مرحلية يخضع كل منها لعلاقة السرعة السابقة، في حين تتحدد سرعة التفاعل الكلي بسرعة التفاعل الأبطأ.

وعندما يكون مجموع القوى ...$\alpha, \beta, \gamma,$ مساوياً الواحد يكون التفاعل من المرتبة الأولى، وهو ما يحصل عادةً عندما تتفكك مادة من المواد، كما في حالة كلوريد الأمونيوم:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$$

أما إذا كان مجموع القوى ...$\alpha, \beta, \gamma,$ مساوياً (٢) فإن التفاعل من المرتبة الثانية، وبصورةٍ عامة فإن مرتبة التفاعل هي مجموع القوى التي ترفع إليها التراكيز التي تدخل في عبارة سرعة التفاعل.

وفي حالة تفاعل من المرتبة الأولى تصبح علاقة السرعة على الشكل:

$$V= Kc$$

حيث c تركيز المادة المتفككة في الزمن t، فإبدال V بالقيمة (dc/dt) مع ملاحظة أن dc مقدار سالب يصبح: $-dc/dt = Kc$

وبحل هذه المسألة التفاضلية ينتج:

$$c = c_0 e^{-Kt}$$

حيث c_0 التركيز الابتدائي للمادة المتفككة في لحظة بدء التفاعل (عندما t=0)، وتتحول العلاقة السابقة إلى علاقة خطية بأخذ اللوغاريتم العشري فتصبح:

$$\text{Log } c = \text{Log } c_0 - \frac{K}{2.303} t$$

ويكون زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة الأولية (عندما $t=t_{1/2}$ يكون $c = c_0/2$) فنجد:

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \text{ Log } 2}{K} = \frac{0.69}{K}$$

هناك **تفاعلات عكوسة** حيث تتفاعل المواد الناتجة من التفاعل بدورها مع بعضها لتعطي المواد الداخلة في التفاعل، في هذه الحالة يحدث **توازن كيميائي** عندما تتساوى سرعة التفاعل في الاتجاه المباشر مع سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي. ويعبر عن التفاعل العكوس المتوازن بالمعادلة التالية:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C + \ldots \rightleftharpoons \alpha' A' + \beta' B' + \gamma' C' + \ldots$$

فمن تساوي السرعتين في الاتجاهين المباشر والعكسي ينتج **قانون فعل الكتل** (قانون فاغ وغولدبرغ):

$$\frac{\alpha A + \beta B + \gamma C + \ldots}{\alpha' A' + \beta' B' + \gamma' C' + \ldots} = K_c$$

حيث K_c مقدار ثابت في درجة ثابتة من الحرارة يسمى **ثابت التوازن**. ويمكن البرهان على أن هذه العلاقة صحيحة مهما كانت عبارة سرعة التفاعلين المباشر والعكسي.

وفي حالة التفاعلات الغازية يستبدل التركيز بدلالة الضغط الجزئي للغاز. فتركيز الغاز A مثلاً يعطى بالعلاقة:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

فبإبدال تراكيز الغازات بدلالة ضغوطها الجزئية ينتج قانون فعل الكتل المطبق على التفاعلات الغازية:

$$K_P = \frac{P_{A'}^{\alpha'} \cdot P_{B'}^{\beta'} \cdot P_{C'}^{\gamma'} \cdots}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta} \cdot P_C^{\gamma} \cdots} = K_c\,[RT]^{(\alpha' + \beta' + \gamma' \ldots) - (\alpha, \beta, \gamma \ldots)}$$

حيث K_P ثابت ينتج من ثابت التوازن العام K_c (أو K كما يرمز له أحياناً) بضربه بالمقدار RT المرفوع إلى قوة تساوي تغير عدد الجزيئات الذي ينتج من معادلة التفاعل.

وفي حالة التفاعلات التي تحوي طوراً غازياً بالإضافة إلى طورٍ سائل أو صلب (عندما يكون عدد من المواد المتفاعلة في الحالة الغازية) يطبق قانون فعل الكتل على الطور الغازي دون اعتبار وجود المواد السائلة أو الصلبة.

أما في التفاعلات التي تحوي طوراً سائلاً بالإضافة إلى طور صلب فإن قانون فعل الكتل يطبق على الطور السائل بدون اعتبار الطور الصلب.

انزياح التوازن

ينزاح توازن التفاعل العكوس بتغير درجة الحرارة أو التراكيز (أو الضغوط في التفاعلات الغازية).

فمن علاقة **فانت هوف** التي تربط بين ثابت التوازن ودرجة الحرارة ينتج أنه بارتفاع درجة الحرارة ينزاح التفاعل الكيميائي في اتجاه التفاعل الماص للحرارة، والعكس.

وينتج من مبدأ **لوشاتوليه** أنه بازدياد تركيز إحدى المواد في التفاعل ينزاح التوازن في الاتجاه الذي ينقص من هذا التركيز، والعكس. كما أنه في حالة التفاعلات الغازية تؤدي زيادة الضغط في الجملة المتفاعلة إلى انزياح التوازن في اتجاه التفاعل الذي ينقص الضغط أي الذي ينقص عدد الجزيئات في الجملة المتفاعلة.

التمرين ١: كيف تتغير سرعة تفاعل غاز الكبريتي مع الأكسجين بتشكل بلا ماء حمض الكبريت عند إنقاص حجم الجملة المتفاعلة ثلاث مرات؟

الحل: يجري التفاعل المذكور وفق المعادلة:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

فسرعة التفاعل المباشر إذن تعطى بالعلاقة:

$$V = K[SO_2]^2.[O_2]$$

بفرض $[SO_2]$ تركيز غاز الكبريتي، و$[O_2]$ تركيز الأكسجين في المزيج الغازي المتفاعل. بعد إنقاص حجم الجملة ثلاث مرات (دون تغيير عدد الجزيئات) يزداد كل تركيز بنفس النسبة، فيصبح تركيز غاز الكبريتي $3[SO_2]$ والأكسجين $3[O_2]$، وتصبح السرعة مساوية:

$$V = K(3[SO_2])^2.3[O_2] = 27K[SO_2]^2.[O_2]$$

أي أن سرعة التفاعل تزداد ٢٧ مرة بإنقاص حجم الجملة المتفاعلة ثلاث مرات.

التمرين ٢: عندما يتفكك خماسي كلور الفوسفور يمتص حرارة وفق المعادلة (g ترمز إلى الحالة الغازية):

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_2 - 22\ K.cal$$

كيف ينزاح هذا التفاعل:

أ- بزيادة درجة الحرارة ب- بزيادة الضغط ج- بزيادة تركيز Cl_2
د- بزيادة تركيز PCl_5 هـ- بوجود وسيط

الحل:

أ: بما أن التفاعل المباشر (أي تفاعل التفكك المتجه من اليسار إلى اليمين) ماص للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة درجة التفكك.

ب: بما أن تفاعل التفكك يؤدي إلى زيادة الضغط (بسبب ازدياد عدد الجزيئات) فإن زيادة الضغط تؤدي إلى انزياح التوازن في الجهة التي تمتص هذه الزيادة، أي في جهة اتحاد الكلور مع PCl_3 وإعادة تشكيل PCl_5.

ج: تؤدي زيادة تركيز Cl_2 إلى انزياح التوازن نحو اليسار، أي لإعادة تشكيل PCl_5.

د: تؤدي زيادة تركيز PCl_5 إلى انزياح التوازن في جهة امتصاص هذه الزيادة، أي نحو اليمين.

هـ: لا يؤدي وجود الوسيط إلى انزياح التوازن، أي يقتصر فعله على زيادة سرعة حصول التوازن.

التمرين ٣: سخنت كمية من PCl_5 في وعاءٍ حجمه ١٢ ليتراً في الدرجة ٢٥°م. وعند التوازن وجد أن الوعاء يحوي ٠,٢١ مول من PCl_5 و٠,٣٢ مول من PCl_3 ومثلها من Cl_2. احسب K_c في هذه الدرجة من الحرارة، ثم احسب أيضاً K_p.

الحل: من معادلة التفاعل:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

نكتب عبارة ثابت التوازن، ثم نبدل مباشرةً بالقيم:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{0.32}{12} \times \frac{0.32}{12}}{\frac{0.21}{12}} = 0.041$$

أما لحساب K_p فإن هذا الثابت يرتبط مع K_c كما ذكرنا سابقاً بالعلاقة:

$$K_P = K_c\,[RT]^{(\alpha' + \beta' + \gamma' \ldots) - (\alpha, \beta, \gamma \ldots)}$$

ومنه:

$$K_p = 0.041(0.082 \times 523) = 1.76$$

لأن α', β' (مثلي PCl_3 و Cl_2 في معادلة التفاعل) تساويان الواحد، و α تساوي الواحد أيضاً.

التمرين ٤: وجد أنه لدى مزج جزيء غرامي من الايتانول مع جزيء غرامي من حمض الخل يحصل التوازن بتشكل (٣/٢) جزيء غرامي من خلات الايتيل والماء، احسب ثابت التوازن.

الحل: نكتب معادلة التفاعل العكوس:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

أي أن جزيئاً واحداً من الماء أو خلات الايتيل ينتج من استهلاك جزيء واحد من كل من الايتانول وحمض الخل، فلحساب K يجب حساب التراكيز الموافقة للمواد المتفاعلة والناتجة عن التوازن، لنفرض أن حجم المزيج بعد حصول التوازن هو (V) ليتر، فقيمة الثابت K تعطى عندئذٍ بالعلاقة:

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]} = \frac{\frac{2}{3V} \times \frac{2}{3V}}{\frac{1}{3V} \times \frac{1}{3V}}$$

وبعد حذف V^2 من البسط والمقام نجد أن قيمة هذا الثابت تساوي (٤).

التمرين ٥: لدينا التفاعل العكوس التالي:

$$A + 2B \rightleftharpoons C$$

إذا علم أن التوازن يحدث عندما:

$$[A] = 0.6\ \text{mole/lit} \qquad [B] = 1.2\ \text{mole/lit} \qquad [C] = 2.16\ \text{mole/lit}$$

فالمطلوب حساب ثابت التوازن، وكذلك حساب التركيزين الابتدائيين للمادتين الأوليتين A, B.

الحل: بما أن التراكيز التوازنية معطاة نحسب K بتطبيق قانون فعل الكتل مباشرة:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{2.16}{(0.6)\,(1.2)^2} = 2.5$$

أما التركيز الابتدائي للمادة الأولية A فيساوي مجموع تركيزها التوازني مع تركيزها الذي تفاعل لتشكيل ٢,١٦ جزيء غرامي في الليتر من المادة C. نرى من معادلة التفاعل أن تشكل جزيء غرامي من C يتطلب تفاعل جزيء غرامي من A وجزيئين غراميين من B. فيكون ما تفاعل من

A مساوياً ٢,١٦ جزيء غرامي في الليتر، وما تفاعل من B مساوياً ٤,٣٢ جزيء غرامي في الليتر. ويكون التركيز الابتدائي للمادة A مساوياً: ٠,٦ + ٢,١٦ = ٢,٧٦ جزيء غرامي في الليتر، وبنفس الطريقة نجد أن التركيز الابتدائي للمادة B يساوي ٥,٥٤ جزيء غرامي في الليتر.

التمرين ٦: احسب ثابت التوازن للتفاعل الغازي:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

بفرض أن مردود التفاعل يساوي ٧٩% عند درجة حرارة ٤٤٥ ْم.

الحل: إذا أخذنا جزيئاً غرامياً واحداً من H_2 و I_2 فإن التفاعل التام يجب أن يعطي جزيئين غراميين من HI، غير أن المردود يساوي ٧٩%، وبالتالي تكون كمية HI عند التوازن مساوية: (٧٩×٢)/١٠٠ = ١,٥٨ جزيء غرامي. وتبقى من H_2 أو I_2 كمية مساوية: ١-٠,٧٩ = ٠,٢١ جزيء غرامي. فبفرض V حجم الجملة الغازية المتفاعلة تكون تراكيز المواد الثلاث HI, I_2, H_2 في المزيج المتوازن مساوية بالترتيب: (1.58/V, 0.21/V, 0.21/V)، وبكتابة عبارة ثابت التوازن يمكن بسهولة إيجاد قيمته:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = \frac{(\frac{1.58}{V})^2}{(\frac{0.21}{V}) \times (\frac{0.21}{V})} \quad \#57$$

التمرين ٧: لدينا التفاعل الغازي التالي:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

إذا علم أن ثابت التوازن يساوي الواحد (K=1)، وأن التركيزين الابتدائيين للمادتين الأوليتين CO_2, H_2 يساويان بالترتيب ٠,٢ مول/ليتر و ٠,٨ مول /ليتر، فالمطلوب حساب التركيز التوازنية للمواد الأربع في التفاعل.

الحل: نرى من معادلة التفاعل أن عدد الجزيئات لم يتغير في المزيج بنتيجة التفاعل، وبالتالي تحافظ الجملة على حجمٍ ثابت، وينتج من المعادلة أيضاً أن التفاعل يؤدي إلى عددٍ واحد من جزيئات CO و H_2O، فإذا فرضنا أن تركيز CO التوازني يساوي x مول/ ليتر، فإن تركيز H_2O يساوي أيضاً x، أما تركيز CO_2 التوازني فيساوي تركيزه الابتدائي مطروحاً منه ما تفاعل لتشكيل x جزيء غرامي من CO أو H_2O. وبما أن تشكل x جزيء من CO أو H_2O يتطلب تفاعل x جزيء من CO_2 أو H_2 فإن تركيز CO_2 التوازني يساوي إذن (0.2-x). وبنفس الطريقة نجد أن تركيز H_2 التوازني يساوي (0.8-x)، فبتطبيق قانون فعل الكتل نجد:

$$K = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{x \,.\, x}{(0.2-x)\,.\,(0.8-x)} = 1$$

ومنه x= 0.16. فالتركيز التوازني للهيدروجين يساوي: ٠,٨-٠,١٦ = ٠,٦٤ مول/ ليتر، ولغاز الكربون: ٠,٢-٠,١٦ = ٠,٠٤ مول/ليتر، ولأكسيد الكربون أو لبخار الماء: ٠,١٦ مول/ ليتر.

التمرين ٨: من تفاعل حجمين متساويين من H_2 و I_2 في درجة حرارة معينة يتم التفاعل الغازي العكوس:

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$$

احسب الضغط الجزئي لكل من الغازات الثلاثة في المزيج المتوازن علماً أن ثابت التوازن العام K يساوي (٥٠)، وأن الضغط الكلي للمزيج يساوي (٢) جو.

الحل: من معادلة التفاعل نجد أن عدد الجزيئات لم يتغير بنتيجة التفاعل، إذ أن:

$$(\alpha' + \beta' + \gamma' \ldots) - (\alpha + \beta + \gamma \ldots) = 0$$

وبالتالي:

$$K_p = K (RT)^0 = K = 50$$

ومن تطبيق قانون فعل الكتل بدلالة الضغوط الجزئية نجد:

$$K_p = \frac{P^2_{HI}}{P^2_{I_2} \cdot P^2_{H_2}} = 50$$

فإذا فرضنا أن الضغط الجزئي التوازني لليود يساوي x جو، فإن الضغط التوازني للهيدروجين يساوي أيضاً x جو، إذ أن العدد الابتدائي لجزيئات كل من الغازين واحد بالفرض، وما يتفاعل من جزيئات أحدهما يساوي ما يتفاعل من جزيئات الآخر. فيكون الضغط الجزئي ليود الهيدروجين مساوياً (2-x-x)، وبالإبدال ينتج:

$$\frac{(2-2x)^2}{x \cdot x} = 50$$

ومنه: x # 5/23 atm، وهو الضغط التوازني لكل من الهيدروجين وبخار اليود. ويكون ضغط يود الهيدروجين مساوياً:

$$٢ - \frac{٥ \times ٢}{٢٣} = \frac{٣٦}{٢٣} \text{ جو}$$

التمرين ٩: مُزج في وعاء مغلق ٨ جزيئات غرامية من غاز الكبريتي مع ٤ جزيئات غرامية من الأكسجين، وأجري التفاعل في درجة حرارة ثابتة، ووجد أنه لدى حدوث التوازن بلغ ما بقي من غاز الكبريتي ٢٠% من كميته الأصلية، عين ضغط المزيج الغازي عند حدوث التوازن. علماً أن ضغطه الأولي قبل بدء التفاعل يساوي ٣ أجواء، احسب أيضاً K_p لهذا التوازن.

الحل: يجري التفاعل وفق المعادلة:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

وبما أن ما بقي من SO_2 يساوي ٢٠% من كميته الأولية، أي (٢٠×٨)/١٠٠ = ١,٦ مول، فإن ما تفاعل منه يساوي: (٨-١,٦) = ٦,٤ مول. وبما أن كل جزيئين غراميين يتفاعلان مع جزيء غرامي واحد من O_2 بتشكل جزيئين غراميين من SO_2 فإن ما تفاعل من O_2 يساوي إذن: (٦,٤÷٢) = ٣,٢ مول، وما نتج من SO_2 يساوي ٦,٤ مول، وما بقي من الأكسجين يساوي: ٤-٣,٢= ٠,٨ مول. ويكون عدد الجزيئات الغرامية في المزيج الغازي عند التوازن: ١,٦+٠,٨+٦,٤ = ٨,٨ مول.

وبتطبيق قانون الغازات العام على المزيج الغازي قبل التفاعل وعند التوازن نجد في درجة حرارة واحدة وبحجمٍ واحد:

$$3V = (8+4)\,RT$$

$$pv = 8.8\,RT$$

وبتقسيم المساواتين طرفاً على طرف، ينتج:

$$\frac{3}{p} = \frac{12}{8.8} \Rightarrow p = 2.2\ atm$$

ولحساب K_p نكتب عبارة ثابت التوازن ونبدل بالضغوط الجزيئية:

$$K_p = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2} P_{O_2}} = \frac{\left(2.2\times\frac{6.4}{8.8}\right)}{\left(2.2\times\frac{1.6}{8.8}\right)^2 \left(2.2\times\frac{0.8}{8.8}\right)} = 80$$

التمرين ١٠: تبلغ قيمة ثابت تفكك الفوسجين K وفق المعادلة:

$$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

٠,٣٢٩ في الدرجة ٧٢٣°م. فإذا وضعنا جزيئاً غرامياً من الفوسجين في وعاء حجمه ١٠ ليترات. احسب النسبة المئوية المتفككة منه.

الحل: لنفرض أنه يتفكك عند حصول التوازن x جزيء غرامي من الفوسجين، فتكون التراكيز التوازنية في هذه الحالة مساوية:

$$[COCl_2] = 1\text{-}x \quad ، \quad [CO] = x \quad ، \quad [Cl_2] = x$$

بتطبيق علاقة ثابت التوازن العام ينتج أن:

$$K = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{\left(\frac{x}{10}\right)\left(\frac{x}{10}\right)}{\left(\frac{1-x}{10}\right)} = 0.329 \Rightarrow X^2 + 3.29\,X - 3.29 = 0$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية ينتج أن $x = 0.8$ جزيء غرامي، أي أن نسبة التفكك المئوية تساوي ٨٠%.

التمرين ١١: يتفكك كبريت النشادر الحمضي NH_4HS الصلب وفق المعادلة:

$$NH_4HS_{(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

وتبلغ قيمة ثابت التوازن K_p لهذا التفاعل ٠,١١، فإذا وضعنا قليلا من المادة الصلبة في وعاء يحوي نشادراً غازياً ضغطه ٠,٥ جو. احسب الضغوط الجزئية لكل من NH_3, H_2S عند حصول التوازن.

الحل: يجري التفكك في هذه الحالة بوجود النشادر في الوعاء، وهذا يعني وفق مبدأ لوشاتوليه أن التفاعل سينزاح نحو اليسار، أي أن التفكك سيكون أقل مما لو لم يكن هناك أي نشادر، لنفرض أن الضغط الجزئي التوازني لكبريت الهيدروجين P_{H2S}، فبما أن تفكك المادة الصلبة يعطي نفس المقدار

من الغازين فإن الضغط الجزئي للنشادر يساوي ٠,٥ جو مضافاً إليه ضغط النشادر الناتج عن التفكك (الذي يساوي بدوره P_{H2S})، ومنه:

$$P_{NH_3} = 0.5 + P_{H_2S}$$

ومن علاقة ثابت التوازن لدينا أيضاً:

$$K_p = P_{NH_3}.\ P_{H_2S} = 0.11 \Rightarrow (0.5 + P_{H_2S})\,P_{H_2S} = 0.11$$

ومنه: $P_{H2S} = 0.17$، وبالتالي: $P_{NH3} = 0.5 + 0.17 = 0.67$ atm

---

التمرين ١٢: تتفكك كربونات الكالسيوم وفق التفاعل العكوس:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

برهن أن ما يتفكك من كربونات الكالسيوم في درجة حرارة ثابتة يتناسب طرداً مع حجم الوعاء المغلق الذي يجري فيه التفكك، احسب مقدار الكمية المتفككة بدلالة ضغط غاز الكربون الناتج ودرجة الحرارة المئوية التي يجري فيها التفكك وحجم الوعاء v.

الحل: بما أن الجملة تحوي طوراً غازياً وطورين صلبين فإننا نطبق قانون فعل الكتل على الطور الغازي، فنجد:

$$K_p = P_{CO_2} = const$$

أي أن ضغط غاز الكربون p يساوي قيمة ثابتة في درجة حرارة ثابتة، فبتطبيق قانون الغازات العام:

$$pv = nRT$$

نجد أن عدد الذرات الغرامية من CO_2 وهو n يساوي (pv/RT)، أي يتناسب طرداً مع v أي مع حجم الوعاء. غير أن المقدار n ما هو إلا عدد الجزيئات الغرامية المتفككة من كربونات الكالسيوم، إذ أن جزيئاً من CO_2 ينتج من تفكك جزيء من كربونات الكالسيوم، كما هو واضح من معادلة التفاعل، فينتج أن كمية كربونات الكالسيوم المتفككة تتناسب طرداً مع حجم الوعاء الذي يجري فيه التفاعل في درجة حرارة ثابتة، وهي تساوي بالجزيئات الغرامية (n = pv/RT).

التمرين ١٣: ماهي الشروط الأفضل (من درجة حرارة وضغط) للحصول على بلا ماء حمض الكبريت من التفاعل:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 46\ K.cal$$

الحل: بما أن المطلوب تحديد الشروط الأفضل للحصول على SO_3، نفتش عن شروط حدوث التفاعل في الاتجاه المباشر (تشكل SO_3)، فاستناداً إلى قانون فانت هوف يجب إجراء التفاعل في درجة حرارة منخفضة كونه تفاعل ناشر للحرارة، ومن جهةٍ أخرى نجد أن عدد الجزيئات ينقص بحدوث التفاعل المباشر أي نحو اليمين، فاستناداً لمبدأ لوشاتوليه تجب لإزاحة التفاعل في هذا الاتجاه زيادة الضغط، فالشروط الأفضل للحصول على SO_3 باستخدام التفاعل السابق هي: درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع.

التمرين ١٤: يتوازن CO_2 مع الكربون الصلب المتقد وأكسيد الكربون وفق المعادلة:

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

وتبلغ قيمة K_p لهذا التوازن (١٠) عند درجة حرارة ٨١٧°م، والمطلوب:

أ- إذا كان الضغط الكلي مساوياً ٤ جو، فما هو الكسر الجزيئي لأكسيد الكربون عند التوازن؟

ب- كم يجب أن يكون الضغط الكلي حتى يحوي المزيج ٦% حجماً من CO_2؟

الحل:

أ- لنفرض أن الجملة تحوي في بدء التفاعل جزيئاً غرامياً واحداً من CO_2 وأن α جزيء غرامي من CO_2 قد تحولت إلى CO، فعند التوازن يكون لدينا:

$$[CO_2] = 1-\alpha \qquad [CO] = 2\alpha$$

ويكون عدد الجزيئات الكلي:

$$1-\alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$$

نكتب عبارة ثابت التوازن علماً أن تركيز الكربون لا يدخل في هذه العبارة كونه جسم صلب:

$$K_p = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times 4)^2}{(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times 4)} = 10$$

بحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية بعد ترتيبها نجد أن α تساوي ٠,٦٢، أي أن عدد جزيئات CO_2 عند التوازن يساوي ٠,٣٨، وأن عدد جزيئات CO يبلغ: ٢× ٠,٦٢، أي ١,٢٤ جزيء غرامي، فالعدد الكلي للجزيئات يساوي ١,٦٢، أما الكسر الجزيئي لِـ CO_2 فيساوي:

$$\frac{\text{عدد مولات } CO_2}{\text{عدد المولات الكلي}} = \frac{٠,٣٨}{١,٦٢} = ٠,٢٣$$

وبالتالي فالكسر الجزيئي لِـ CO يساوي ٠,٧٧. يعبر الكسر الجزيئي أيضاً عن النسبة الحجمية في حالة الغازات، أي أن المزيج الغازي يحوي ٧٧% CO و٢٣% CO_2 حجماً.

ب- إذا فرضنا أن الضغط الكلي المبحوث عنه هو x يكون:

$$K_p = \frac{(0.94\,x)^2}{0.06\,x} \Rightarrow x = 0.68 \text{ atm}$$

تتفق هذه النتيجة مع مبدأ لوشاتوليه، إذ أن إزاحة التوازن السابق نحو اليمين (زيادة نسبة CO من ٧٧% إلى ٩٤%) يمكن تحقيقها بإنقاص الضغط.

مسائل غير محلولة

المسألة ١٨٢: يتفاعل أكسيد الكربون مع الكلور وفق التفاعل:

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

ويبلغ تركيز أكسيد الكربون الابتدائي ٠,٣ مول/ليتر، وتركيز الكلور الابتدائي ٠,٢ مول/ليتر، كيف تتغير سرعة التفاعل المباشر إذا جعل تركيز الكلور مساوياً ٠,٦ مول/ليتر، وتركيز أول أكسيد الكربون ١,٢ مول/ل؟

(تزداد ١٢ مرة)

المسألة ١٨٣: يجري التفاعل:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

في وعاء مغلق. كيف تتغير سرعة هذا التفاعل إذا ازداد الضغط ٤ مرات؟ (تزداد ٦٤ مرة)

المسألة ١٨٤: تتفاعل المادة A مع المادة B وفق التفاعل:

$$A + 2B \longrightarrow C$$

ويبلغ التركيز الابتدائي للمادة A (٠,٣) مول/ليتر، وللمادة B (٠,٥) مول/ليتر، كما تبلغ قيمة ثابت السرعة ٠,٤، احسب سرعة التفاعل عند بدئه، ثم بعد مرور زمن ينقص فيه تركيز A بمقدار (٠,١) مول.

(٠,٠٠٧٢ ،٠,٠٣)

المسألة ١٨٥: اكتب عبارة ثابت التوازن K للتفاعلات التالية:

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

$$COCl_{2\,(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

$$Fe_{(s)} + Cu^{++}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{++}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(liq)}$$

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+++}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)}$$

حيث: (g) غاز، (s) صلب، (liq) سائل، (aq) وسط مائي.

المسألة ١٨٦: لدى حدوث التفاعل التالي في درجة معينة من الحرارة:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

تم التوازن من أجل قيم تراكيز I_2 و H_2 و HI المساوية بالترتيب: ٠,٠٥، ٠,٢٥، ٠,٩ مول/ليتر. احسب التركيزين الابتدائيين للمادتين الأوليتين: اليود والهيدروجين. (٠,٧ ،٠,٥)

المسألة ١٨٧: وجد أن توازن التفاعل:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

يحدث عندما تساوي تراكيز الآزوت والهيدروجين والنشادر بالترتيب: ٣، ٩، ٤ مول/ليتر. احسب ثابت التوازن وكذلك التركيزين الابتدائيين للمادتين الأوليتين: الآزوت والهيدروجين. (٧,٣ × ١٠ $^{-٣}$، ٥، ١٥)

المسألة ١٨٨: لدى تسخين ثنائي أكسيد الآزوت في وعاء مغلق حتى درجة معينة من الحرارة يحدث التوازن:

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

من أجل تراكيز O_2, NO, NO_2 المساوية بالترتيب: ٠,٠٦، ٠,٢٤، ٠,١٢ مول/ليتر، احسب ثابت التوازن في درجة الحرارة المذكورة واحسب التركيز الابتدائي لثنائي أكسيد الآزوت. (١,٩٢، ٠,٣ مول/ليتر)

المسألة ١٨٩: يجري التفاعل:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

في وعاء مغلق وفي درجة حرارة ثابتة، ويبلغ التركيزان الابتدائيان للمادتين الأوليتين N_2 وH_2 بالترتيب ٢ و٦ مول/ليتر. كيف يتغير الضغط في المزيج عندما يتم التوازن بتفاعل ١٠% من كمية الآزوت الأولية.

(ينقص بمقدار ٢٠/١ من قيمته الأولية)

المسألة ١٩٠: يجري تفاعل معين وفق المعادلة:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

ويبلغ ثابت التوازن الواحد، كما يبلغ التركيز الابتدائي للمادة A (٢) مول/ليتر. احسب نسبة ما يتفاعل من المادة A عندما يكون التركيز الابتدائي للمادة B مساوياً ٢ أو ١٠ أو ٢٠ مول/ليتر. (٥٠%، ٨٣,٣%، ٩٠,٩%)

المسألة ١٩١: يتفكك خماسي كلور الفوسفور وفق التفاعل:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإذا وضع جزيئات غراميان منه في وعاء مغلق سعته ١٠ ليترات، يتفكك منه ١,٥ جزيء غرامي في درجة معينة من الحرارة. احسب ثابت التوازن في هذه الدرجة. (٠,٤٥)

المسألة ١٩٢: لدى تسخين غاز الكربون مع الهيدروجين في وعاءٍ مغلق يتم التوازن:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

ويبلغ ثابت التوازن في درجة ٨٥٠°م الواحد. احسب نسبة ما يتفاعل من غاز الكربون في هذه الدرجة عند مزج جزيء غرامي من هذا الغاز مع ٥ جزيئات غرامية من الهيدروجين. (٨٣,٣%)

المسألة ١٩٣: في درجة الحرارة ٤٥٥°م يبلغ ثابت توازن التفاعل:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

القيمة ٥٠. احسب عدد الجزيئات الغرامية الواجب أخذها من الهيدروجين مع جزيء غرامي واحد من اليود ليتفاعل ٩٠% من اليود. (١,٥٥)

المسألة ١٩٤: لدى تسخين مزيج من غاز الكربون والهيدروجين حتى درجة ٨٥٠°م يتم التوازن:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

ويبلغ ثابت التوازن K الواحد. ماهي النسبة الحجمية التي يجب أن يمزج بها هذان الغازان كي يتفاعل ٩٠% من الهيدروجين. (١:٩)

المسألة ١٩٥: لدى تسخين أكسيد الحديدي مع أكسيد الكربون يتم التوازن:

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

ويبلغ ثابت التوازن K القيمة ٠,٥ في الدرجة ١٠٠٠°م. احسب التركيزين التوازنيين لأكسيد الكربون وغاز الكربون إذا كان تراكيزهما الابتدائيان ٠,٠٥ و٠,٠١ مول/ليتر بالترتيب. (٠,٠٤، ٠,٠٢ مول/ليتر)

المسألة ١٩٦: في شروطٍ معينة يتأكسد كلوريد الهيدروجين بالأكسجين ويتشكل بخار الماء والكلور وفق التفاعل التالي الناشر للحرارة:

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$

المطلوب:

أ- كيف ينزاح التفاعل بالتسخين؟

ب- هل يختل التوازن في درجة ثابتة من الحرارة بازدياد الضغط وكيف؟

(في الاتجاه العكسي، في الاتجاه المباشر)

المسألة ١٩٧: يُرجع غاز الكربون بالفحم وفق التفاعل:

$$CO_2 + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO - 41.2\ K.cal$$

كيف ينزاح التوازن بارتفاع درجة الحرارة؟ هل يختل التوازن بارتفاع الضغط وكيف؟

(في الاتجاه المباشر، في الاتجاه العكسي)

المسألة ١٩٨: كيف يؤثر في كل مرة ارتفاع درجة الحرارة أو الضغط على التوازنات التالية؟

$$2H_2S_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2\,(g)} + S_{2\,(g)} - 9.6\ K.cal$$
$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 - 15.92\ K.cal$$
$$CO + H_2O_{\,(g)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 9.8\ K.cal$$
$$2HBr_{\,(g)} \rightleftharpoons H_2 + Br_{2\,(g)} - 17.3\ K.cal$$
$$2CO + O_{2\,(s)} \rightleftharpoons 2CO_2 + 135.2\ K.cal$$
$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43.2\ K.cal$$

المسألة ١٩٩: عين الشروط الأفضل للحصول على الكلور من التفاعل الناشر للحرارة:

$$4HCl_{(g)} + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2\,(g)}$$

(درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع)

المسألة ٢٠٠: عين الشروط الأفضل للحصول على غاز NO من التفاعل:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43.2\ K.cal$$

(درجة حرارة عالية)

المسألة ٢٠١: يتفكك بخار الماء في الدرجة ٢٠٠٠ °م وتحت الضغط الجوي إلى هيدروجين وأكسجين بنسبة ١%. احسب ثابت التوازن K_p من أجل هذا التفكك المعبر عنه بالمعادلة:

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

($٠,٥ \times ١٠^{-٦}$ تقريباً)

المسألة ٢٠٢: يتفكك بروم النتروزيل NOBr وفق المعادلة:

$$NOBr_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Br_{2(g)}$$

بنسبة ٣٤% في الدرجة ٢٥ °م والضغط ٠,٢٥ جو. احسب K_p. (١×١٠^{-٢})

المسألة ٢٠٣: تتفكك كاربامات الأمونيوم الصلبة $NH_4CO_2NH_{3(s)}$ وفق التفاعل:

$$NH_4CO_2NH_{3(s)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + CO_{2(g)}$$

في الدرجة ٢٥ °م يبلغ ضغط المزيج الغازي المتوازن مع المادة الصلبة ٠,١١٦ جو. ما هي قيمة ثابت التوازن K_p؟ إذا أدخل في الوعاء بعد التوازن غاز CO_2 بضغط ٠,١ جو، فهل سيكون الضغط النهائي لِـ CO_2 أكبر أم أصغر من ٠,١ جو؟ وهل سيتناقص ضغط NH_3 الجزئي أم يزداد؟ ($٢,٣١ \times ١٠^{-٤}$، يتناقص)

المسألة ٢٠٤: يوجد ثنائي أكسيد الآزوت في درجات الحرارة المنخفضة على شكل ثنائي الجزيء N_2O_4، لكنه يتفكك بارتفاع درجة الحرارة وفق التفاعل:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

وقد وجد أنه في الدرجة ٧٠ °م وتحت الضغط الجوي يتفكك N_2O_4 بنسبة ٦٦%. احسب K_p باستعمال الجو كوحدة للضغط. (٣,٠٩)

المسألة ٢٠٥: يتفاعل الهيدروجين مع اليود وفق المعادلة:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

فإذا وضع جزيء غرامي من الهيدروجين مع جزيء غرامي من اليود في وعاء حجمه ليتر واحد وفي الدرجة ٤٢٦ °م. ما هو وزن يود الهيدروجين الذي يوجد عند حصول التوازن علماً بأن ثابت التوازن K في هذه الدرجة يساوي ٥٥,٣؟ (٢٠٢ غ)

المسألة ٢٠٦: يبلغ ثابت التوازن K_p للتفاعل:

$$CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

٠,١ في الدرجة ٤٢٠ْم، ما هو الضغط التوازني لكلٍ من المواد الموجودة في المزيج المتوازن الناتج عن مزج ٠,٥ مول من CO_2 ومثلها من H_2 في وعاء حجمه ٥ ليتر.

(ضغط CO = ضغط H_2O = ١,٣٦ جو، ضغط CO_2 = ضغط H_2 = ٤,٣ جو)

المسألة ٢٠٧: يبلغ ثابت التوازن K_p للتفاعل:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

١,٧٨ في الدرجة ٢٥٠ْم (يقاس الضغط بالجو). فإذا وضعنا جزيئين غراميين من PCl_5 في وعاء مفرغ سعته ٥ ليتر، وجعلت درجة الحرارة ٢٥٠ْم المطلوب حساب الضغط الكلي في الوعاء عند حصول التوازن.

(٢١,٩ جو)

المسألة ٢٠٨: يبلغ ضغط تفكك $CaCO_3$ وفق التفاعل:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

١٦٧ مم زئبق في الدرجة ٨٠٠ْم. كم هي كمية CaO المتشكلة في هذه الدرجة من الحرارة عندما نضع ١٠ غ من كربونات الكالسيوم في وعاء مفرغ سعته ١٠ ليترات؟ (٠,٠٢٥ مول)

الفصل السابع

المحاليل وتراكيزها

المحلول مزيج متجانس يمكن تغيير تركيبه ضمن حدود معينة، وهذا المزيج يمكن أن يكون غازياً، سائلاً، أو صلباً، تدعى المادة التي توجد في المحلول بكمية أكبر بالمادة المُحلة أو اختصاراً

المُحِل Solvent، أما المادة أو المواد الموجودة بكمية أقل فيدعى كل منها بالمادة المنحلة أو اختصاراً **المُنحل** Solute، وعندما تكون إحدى المواد سائلة في حين تكون المواد الأخرى المكونة للمحلول صلبة فإن المادة السائلة تعتبر هي المُحل حتى ولو كانت كميتها أقل من إحدى المواد الصلبة. وهنالك عدة طرائق للتعبير عن تركيز المادة المنحلة في المحلول:

١- النسبة المئوية: هي عادةً نسبة وزنية، وتعبر عن الأجزاء الوزنية من المادة المنحلة الموجودة في ١٠٠ جزء وزني من المحلول، وقد تكون هذه النسبة مختلطة أي وزنية وحجمية في نفس الوقت. فمحلول مائي من ملح الطعام تركيزه ٥٠ غ/ليتر يحضر بإضافة كفاية من الماء النقي إلى ٥٠ غ من الملح حتى يصبح حجم المحلول الناتج ليتراً.

٢- التركيز الجزيئي الحجمي (المولية Molarity): هو عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة الموجودة في ليتر واحد من المحلول. ويرمز إلى التركيز المولي بالحرف (M).

٣- التركيز الجزيئي الوزني (Molality): هو عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة الموجودة في كغ واحد من المحل النقي.

٤- النظامية (Normality): هو عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة الموجودة في ليتر من المحلول. فمحلول مائي يحوي ٩٨ غ من حمض الكبريت في الليتر هو محلول ٢ نظامي. ويرمز إلى التركيز النظامي بالحرف (ن أو N).

٥- الكسر الجزيئي (Mole Fraction): وهو نسبة عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة إلى العدد الكلي للجزيئات الغرامية من جميع المواد في المحلول. ومن الواضح هنا أن مجموع الكسور الجزيئية للمواد المؤلفة لمزيج ما يساوي الواحد.

يجب أن نلاحظ هنا أنه لا يمكن معرفة جميع الأعداد المعبرة عن التراكيز السابقة في محلول إلا إذا عرفت كثافة المحلول أو وزنه النوعي.

التمرين ١: لدينا محلول مائي يحوي ١١٧ غ من كلوريد الصوديوم في الليتر، وتبلغ كثافته ١,٠٥. المطلوب حساب النسبة المئوية الوزنية، والتركيز الجزيئي الحجمي والوزني، والنظامية، والكسر الجزيئي للمادة المنحلة في هذا المحلول.

الحل:

وزن ليتر من المحلول يساوي: ١,٠٥×١٠٠٠ = ١٠٥٠ غ.

وزن الماء الصافي الموجود في ليتر من المحلول: ١٠٥٠-١١٧ = ٩٣٣ غ

النسبة المئوية الوزنية لملح الطعام: (١١٧×١٠٠) /١٠٥٠ = ١١,١%

عدد الجزيئات الغرامية من كلوريد الصوديوم في ليتر من المحلول: ١١٧÷ ٥٨,٥ = ٢، أي أن التركيز الجزيئي الحجمي (المولية) = ٢

التركيز الجزيئي الوزني: (٢×١٠٠٠) / ٩٣٣ = ٢,١٤

عدد الجزيئات الغرامية من الماء الموجودة في ليتر من المحلول: ١٨/٩٣٣ = ٥١,٨

الكسر الجزيئي لملح الطعام في المحلول: ٢÷ (٢ + ٥١,٨) = ٠,٠٣٧

التمرين ٢: لدينا محلول مائي من الايتانول تركيزه ١٠% حجماً، وكثافته ٠,٩٨٦٦. احسب النسبة المئوية الوزنية لهذا المزيج إذا علمت أن كثافة الايتانول تبلغ ٠,٧٨٥

الحل: إن ليتراً من هذا المحلول يحوي ١٠٠ سم^{٣} من الايتانول النقي.
وزن الايتانول النقي: ١٠٠× ٠,٧٨٥ = ٧٨,٥ غ
وزن ليتر محلول: ٩٨٦,٦ غ
وزن الماء الصافي: ٩٨٦,٦-٧٨,٥ = ٩٠٨,١ غ
النسبة المئوية الوزنية للايتانول: (٧٨,٥×١٠٠) / ٩٨٦,٦ = ٧,٩٦%

التمرين ٣: تبلغ كثافة حمض كلور الماء المركز ١,١٨، ويحوي ٣٨% وزناً من الحمض الصافي، ما هو التركيز الجزيئي الحجمي، والتركيز الجزيئي الوزني والكسر الجزيئي لحمض كلور الماء في المحلول؟

الحل: وزن ليتر من حمض كلور الماء المركز: ١١٨٠ غ،
محتوى الليتر من الحمض الصافي: ١١٨٠×(٣٨/١٠٠) = ٤٤٨ غ
التركيز الجزيئي الحجمي: (٤٤٨÷٣٦,٥) = ١٢,٣.
وزن الماء في ليتر من المحلول المركز: ١١٨٠- ٤٤٨ = ٧٣٢ غ
التركيز الجزيئي الوزني هو: ١٢,٣×(١٠٠٠÷٧٣٢) = ١٦,٨.
عدد جزيئات الماء الغرامية في ليتر من المحلول: (٧٣٢÷١٨) = ٤٠,٦.
الكسر الجزيئي لحمض كلور الماء في المحلول: ١٢,٣÷ (١٢,٣+٤٠,٦) = ٠,٢٣

التمرين ٤: كم سم^{٣} من حمض الكبريت المركز الذي كثافته ١,٨٤ والحاوي ٩٨% من الحمض الصافي وزناً يلزم لتحضير ليتر تركيزه (٣) نظامي من هذا الحمض؟

الحل: وزن ليتر من المحلول الحمضي المركز يساوي: ١٠٠٠×١,٨٤ = ١٨٤٠غ،
وزن الحمض الصافي في ليتر من المحلول الحمضي المركز: ١٨٤٠× (٩٨÷١٠٠) = ١٨٠٣غ.
محتوى ليتر من المحلول النظامي لحمض الكبريت: (٩٨÷٢) = ٤٩.
محتوى ليتر من المحلول (٣) نظامي: ٤٩×٣ = ١٤٧غ،
وبما أن ليتراً من الحمض المركز يحوي ١٨٠٣غ حمض صافي فحجم الحمض المركز الذي يحوي ١٤٧غ من الحمض الصافي هو: (١٠٠٠×١٤٧) ÷١٨٠٣ = ٨١,٦ سم^{٣}.

التمرين ٥: كم كيلوغراماً من هيدروكسيد الصوديوم الصلبة التي تحوي ١٢% من الماء يلزم لتحضير ٦٠ ليتراً من محلول هذه المادة تركيزه ٠,٥ نظامي؟

الحل: يحوي الليتر الواحد من المحلول المطلوب تحضيره:٤٠×٠,٥ = ٢٠غ من هيدروكسيد الصوديوم الصافية، ففي ٦٠ ليتراً من المحلول يوجد: ٢٠×٦٠ = ١٢٠٠ غ من الصود الصافي، وهذه الكمية من الصود الصافي موجودة في: ١,٢×(٨٨/١٠٠) = ١,٣٦ كغ من الصود الصلب.

قانون التمديد

نلجأ في كثيرٍ من الأحيان إلى تحضير محلول مادة ما من محلول آخر لنفس المادة ذي تركيزٍ أعلى، فإذا كان V_1 حجم المحلول المطلوب تحضيره، وM_1 تركيزه الجزيئي الحجمي فإنه يلزم V_2 من المحلول المركز ذي التركيز M_2 لتحضير المحلول الأول بالتمديد، وبما أن كمية المادة المنحلة في المحلول لا تتغير بالتمديد، فإن هذه المقادير ترتبط فيما بينها بالعلاقة:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

وإذا عبرنا عن التراكيز بالنظامية N فإن العلاقة السابقة تصبح:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

التمرين ٦: كيف نمدد محلولاً يحوي ٥٠ غ من ملح الطعام في الليتر بحيث يصبح كل سم^3 منه حاوياً ١٠مغ منه حاوياً ١٠مغ من الملح؟

الحل: يحوي المحلول المطلوب ١٠ غ من الملح في الليتر، إذن يجب أن نمدد كل حجم من المحلول الأول ١٠/٥٠ = ٥ مرات، لذلك نأخذ ٢٠٠ سم^3 من المحلول الأصلي ونمددها بالماء حتى يصبح الحجم النهائي ليتراً واحداً.

التمرين ٧: ما هما الحجمان اللازم مزجهما من محلولين لحمض كلور الماء، الأول منهما نصف نظامي، والثاني عشر نظامي كي نحصل على ليترين من محلول خمس نظامي من هذا الحمض؟

الحل: نفرض أن X ليتر هو حجم المحلول نصف النظامي الواجب مزجه، فيكون (2-X) ليتر حجم المحلول عشر النظامي، فإذا كتبنا أن كمية الحمض الموجودة في المزيج الناتج تساوي كميتي الحمض في هذين الحجمين، نجد:

$$2 \times \frac{1}{5} = X \times \frac{1}{2} + (2-X) \times \frac{1}{10}$$

بحل هذه المعادلة البسيطة نجد أن X تساوي نصف ليتر، وهو حجم المحلول اللازم مزجه من المحلول نصف النظامي مع ١,٥ ليتر من المحلول عشر النظامي.

مسائل غير محلولة

المسألة ٢٠٩: كم غراماً من هيدروكسيد الصوديوم يلزم لتحضير ٣ ليترات من محلول له تركيزه ١٠% وزناً، علماً أن كثافته تساوي ١,١٠٩؟ (٣٣٢,٧)

المسألة ٢١٠: احسب التركيز الجزيئي الحجمي لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يحوي في ٣٠٠ سم^3 منه ١٠,٥ غ من الهيدروكسيد الصافي. (٠,٦٢٥)

المسألة ٢١١: كم غراماً من كبريتات النحاس المميهة $CuSO_4.5H_2O$ يلزم لتحضير ليتر من محلول نصف نظامي بالنسبة لهذه المادة؟ (١٢٥)

المسألة ٢١٢: كم غراماً من $NaNO_3$ يجب أن نستعمل لتحضير ١٠٠ سم^3 من محلول يحوي كل سم^3 منه ٧٠مغ من شاردة الصوديوم Na^+ ؟ (٢٥,٨)

المسألة ٢١٣: كم غراماً من $BaCl_2 . 2H_2O$ يلزم لتحضير ٥٠٠غ من محلول يحوي ١٢% وزناً من $BaCl_2$؟ (٧٠)

المسألة ٢١٤: كم سم^3 من محلول النشادر، الذي وزنه النوعي ٠,٨٩غ/سم^3 والحاوي على ٣١,٧% وزناً من NH_3، يتشكل عند إمرار النشادر في ١٠٠ غ من الماء النقي؟ (١٦٤ سم^3)

المسألة ٢١٥: لتعيين نسبة حمض الكبريت في محلول أخذت ١٠ غرامات من هذا المحلول ومددت بالماء ثم عولجت بزيادة من كلور الباريوم، فنتج راسب وزنه ١٠,٢غ. عين النسبة المئوية للحمض في المحلول الأصلي؟ (٤٣%)

المسألة ٢١٦: يحوي محلول ٣٦غ من الماء، و٤٦غ من الغليسرين $C_3H_5(OH)_3$. احسب الكسر الجزيئي لكلٍ من المادتين في هذا المحلول. (٠,٨، ٠,٢)

المسألة ٢١٧: تحتاج إحدى العمليات الكيميائية إلى محلول لحمض الكبريت تركيزه ٢٠% وزناً وكثافته ١,١٤، كم سم^3 من الحمض المركز ذي الكثافة ١,٨٤ والذي يحوي ٩٨% وزناً يجب أن تمدد بالماء للحصول على ١٠٠ سم^3 من المحلول المطلوب؟ (١٢,٧)

المسألة ٢١٨: كم هو حجم الغول الذي تركيزه ٩٥% وزناً وكثافته (٠,٨٠٩) يلزم لتحضير ١٥٠ سم^3 من الغول الذي تركيزه ٣٠% وزناً وكثافته (٠,٩٥٧)؟ (٥٦ سم^3)

المسألة ٢١٩: احسب حجم الماء الواجب إضافته إلى ٢٠٠ سم^3 من محلول حمض الآزوت الحاوي على ٦٨% من الحمض وزناً وذي الكثافة (١,٤) للحصول على محلول تركيزه ١٠% وزناً؟ (١٦٢٤سم^3)

المسألة ٢٢٠: احسب التركيز الوزني المئوي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم 2N علماً بأن كثافته (١,٠٨). (٧,٤%)

المسألة ٢٢١: كم سم^3 من حمض الكبريت الذي تركيزه ١٠% وزناً وكثافته (١,٠٧) يلزم لتعديل محلول يحوي ١٦غ من NaOH؟ (١٨٣,١)

المسألة ٢٢٢: يحوي محلول لحمض الآزوت (١٨,٩غ) من الحمض النقي في الليتر، ويحوي محلول آخر لهيدروكسيد الصوديوم ٣,٢غ من الصود في الليتر. بأي نسبة حجمية يجب مزج هذين المحلولين للحصول على محلول معتدل؟ (١٥/٤)

المسألة ٢٢٣: لتعديل ٢٠ سم^3 من محلول حمض تركيزه ٠,١ ن لزم ٨ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز. احسب كمية الصود الموجودة في ليتر واحد من هذا المحلول. (١٠غ)

المسألة ٢٢٤: كتب على قارورة أنها تحوي حمض فوق الكلور $HClO_4$ بتركيز وزني ٣٥%، والوزن النوعي للمحلول يبلغ ١,٢٥١غ/سم^3، عين التركيزين الجزيئي الحجمي والجزيئي الوزني لهذا المحلول. (٤,٣٦، ٥,٣٦)

المسألة ٢٢٥: عين عدد الغرامات اللازمة من كلٍ من المواد التالية لتحضير ليتر ٢ نظامي من كلٍ منها:
$GaCl_3$, $BaCl_2.2H_2O$, CH_3COOH, (١٢٠، ٢٤٤، ١١٧)

المسألة ٢٢٦: تبلغ كثافة محلول مائي يحوي ٥٠% وزناً ايتانول ٠,٩١٤، احسب الكسر الجزيئي والتركيز الجزيئي الحجمي والتركيز الجزيئي الوزني للغول في هذا المحلول. (٠,٢٨١، ٩,٩٣، ٢١,٧)

المسألة ٢٢٧: يبلغ تركيز حمض الآزوت المركز ٧٠% وزناً على وجه التقريب، كما تبلغ كثافته في درجة حرارة المخبر ١,٤٢، احسب تركيزه الجزيئي الحجمي ونظاميته، كم سم^{٣} يجب أن نأخذ منه لتحضير ليتر نصف نظامي من الحمض؟ (١٥,٨ ن، ٣١,٧)

المسألة ٢٢٨: ما هو الكسر الجزيئي لمادة ما في محلول مائي لها تركيزها الجزيئي الوزني فيه يساوي ١,٥؟ (٠,٠٢٦٢)

المسألة ٢٢٩: يبلغ تركيز ملح الطعام في السوائل التي يحويها جسم الإنسان ٠,٩% وزناً بالتقريب، ما هو تركيزه الجزيئي الحجمي؟ (٠,١٥٤)

المسألة ٢٣٠: لدينا محلول مائي يحوي ١٨% وزناً من كبريتات الألمنيوم، كما يبلغ تركيزه الجزيئي الحجمي ٠,٦٢٣ في الدرجة ٢٠°م، ما هو الوزن النوعي لهذا المحلول في هذه الدرجة؟ (١,٢٠٢غ/سم^{٣})

المسألة ٢٣١: تبلغ كثافة محلول مائي لغاز النشادر ٠,٩١، ويحوي هذا المحلول ٢٥% وزناً من النشادر، ما هو حجم غاز النشادر (في الشروط النظامية) اللازم لتحضير ليتر من المحلول السابق؟ (٢٩٩,٨ ليتر)

المسألة ٢٣٢: مزجنا ١٠٠ سم^{٣} من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ نظامي مع ٥٠٠ سم^{٣} من حمض كلور الماء ٠,٠٥ نظامي، ماهي نظامية المحلول الناتج بالنسبة لحمض كلور الماء، وما هي نظاميته بالنسبة إلى ملح الطعام؟ (٠,٠٢٥، ٠,٠١٦٦)

المسألة ٢٣٣: في أي حالة يكون التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة أصغر من تركيزها الجزيئي الحجمي؟

الفصل الثامن

التوازن الشاردي
مفهوم pH

التوازن في المحاليل المائية:

من أهم تطبيقات بحث التوازن الكيميائي دراسة التوازن الحاصل بين الشوارد في المحاليل المائية، وهنالك في هذا المجال شكلان أساسيان من التوازنات التي يمكن أن تحصل في مثل هذه المحاليل:

آ- فهنالك توازنات **التفكك الشاردي** أو **التشرد** حيث يحصل التوازن بين جزيئات منحلة غير متشردة من جهة، وبين الشوارد الناتجة عن تشردها من جهةٍ أخرى، مثال ذلك التوازن الحاصل في محلول مائي لحمض الخل بين جزيئات هذا الحمض غير المتشردة وبين الشوارد الناتجة عن تشرد بعض جزيئات هذا الحمض:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

فالتوازن في هذه الحالة يحصل بين شوارد وجزيئات موجودة جميعها في نفس الطور، هو الطور السائل.

ب- وهنالك أيضاً **توازنات الانحلال**، حيث يحصل التوازن بين جسم صلب غير منحل وبين الشوارد التي تنتج عن انحلال بعض جزيئات هذا الجسم في الماء، مثال ذلك التوازن الحاصل عند وجود كبريتات الباريوم الصلبة في محلول مائي:

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{++}_{(aq)} + SO^{--}_{4(aq)}$$

فالتوازن في هذه الحالة يحصل بين شوارد وجزيئات موجودة في طورين مختلفين.

سندرس في هذا الفصل التوازنات من النوع الأول، بينما نترك توازنات النوع الثاني للفصل المقبل.

تُدعى المواد التي تنحل في الماء وتتشرد بصورة كاملة أو شبه كاملة **بالكهرليتات القوية**، مثال ذلك الحموض المعدنية والأسس القوية وكثير من الأملاح مثل: $NaCl$، K_2SO_4، $AgNO_3$...، أما المواد الأخرى مثل حمض الكربون وغاز كبريت الهيدروجين وغاز النشادر وحمض الخل، فإنها لا تتشرد عندما تنحل في الماء إلا بدرجةٍ محدودة بحيث نستطيع حساب ثابت توازنها، وبالتالي معرفة درجة تشردها، وتدعى أمثال هذه المواد **بالكهرليتات الضعيفة**.

وتجب الإشارة إلى أن الشوارد في المحلول لا تبقى بشكلها البسيط، إذ غالباً ما ترتبط بجزيئات الماء مشكلةً شوارد مميهة، وبصورةٍ خاصة فإن شوارد الهيدروجين الناتجة عن تشرد الحموض، القوية منها والضعيفة، تشكل بارتباطها شوارد الهيدرونيوم H_3O^+. وهذا يعني أن تركيز الماء الحر يجب أن يتغير في المحلول. غير أنه في حالة المحاليل الممددة يُهمل عادةً ما يرتبط من جزيئات الماء بشوارد المادة المنحلة، خاصةً في المحاليل الممددة للكهرليتات الضعيفة، فيعتبر تركيز الماء ثابتاً لا يتغير بوجود المادة المنحلة، ويؤخذ مساوياً تركيز الماء في حالته النقية، أي ١٠٠٠÷١٨= ٥٥,٥ جزيء غرامي/ليتر. وسوف نعبر فيما يلي عن تفاعلات التشرد بصورةٍ مبسطة دون اعتبار إماهة الشوارد.

١- التوازن في محلول حمض ضعيف أو أساس ضعيف:

يتشرد الحمض الضعيف HA في الماء وفق معادلة التوازن:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

فإذا رمزنا لثابت التوازن بالرمز K_a (a ترمز إلى الحمض acid) يكون لدينا:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

يدعى الثابت K_a بثابت تشرد الحمض، وهو يتغير بصورةٍ عامة بتغير درجة الحرارة.

أما في حالة أساس ضعيف BOH فإن ثابت توازن تفاعل التفكك الشاردي:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

يعطى بعلاقةٍ مشابهة للعلاقة السابقة، أي:

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

(حيث b ترمز إلى الأساس base).

ينبغي الانتباه إلى أن تركيز الماء لا يدخل في عبارة ثابت التوازن حتى ولو كان طرفاً في التفاعل، كما هو الأمر في تشرد البيريدين:

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$$

فثابت التوازن هنا يعطى بالعلاقة:

$$K_b = \frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N]}$$

وعندما يكون الحمض أو الأساس الضعيف متعدد الوظيفة الحمضية أو الأساسية فإن التشرد يكون مرحلياً، بحيث يوافق كل مرحلة تشردية ثابت تشرد مرحلي خاص بها. ففي محلول لكبريت الهيدروجين يتم التوازنان الآتيان:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

٢- التوازن في محلول ملح ضعيف التشرد:

لا نقصد بالكلام هنا التوازن في حالة الأملاح الضعيفة الانحلال، إذ أن ذلك يدخل ضمن نطاق بحث جداء الانحلال، ولكن المقصود قلة من الأملاح التي تنحل في الماء ولكنها لا تتشرد إلا بدرجةٍ محدودة مثل كلوريد الزئبق $HgCl_2$ وكبريتات الكادميوم. هذه الأملاح لها ثوابت تفكك كما لغيرها من المواد الضعيفة التشرد.

من المهم جداً أن نشير هنا إلى أن معظم الأملاح المنحلة في الماء تتشرد بصورة كاملة أو شبه كاملة حتى لو كانت مشتقة من حمض ضعيف أو أساس ضعيف، مثل ذلك كلوريد النشادر المشتق من أساسٍ ضعيف، وخلات الصوديوم المشتقة من حمضٍ ضعيف، فهذان الملحان يتشردان بصورة كاملة تماماً مثل كلوريد الصوديوم وكبريتات البوتاسيوم وغيرهما.

٣- درجة التشرد:

هي نسبة عدد الجزيئات المتشردة من المادة إلى العدد الكلي لجزيئاتها المنحلة، ويرمز إلى هذه النسبة بـِ (α). فإذا فرضنا أنه لدينا n جزيء غرامي من حمض HA منحلة في (V) ليتر من المحلول، يكون عدد الجزيئات الغرامية المتشردة من الحمض مساوياً (αn)، وهو عدد الجزيئات

الغرامية H^+ أو A^- الناتجة عن التشرد. أما عدد الجزيئات الغرامية التي لم تتشرد من الحمض فيساوي $n-\alpha n = n\ (1-\alpha)$. فيكون لثابت التشرد K_a القيمة:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha n/V)(\alpha n/v)}{[n(1-\alpha)/V]} = \frac{\alpha^2 n}{V(1-\alpha)}$$

وبما أن المقدار (V/n) هو التركيز الأولي C، يصبح لدينا:

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

فدرجة التشرد تابعة للتركيز C وثابت التشرد K_a. ومن الواضح من العبارة السابقة أن α تأخذ قيماً صغيرة عندما يكون التركيز كبيراً، وثابت التشرد صغيراً (أصغر من $١٠^{-٥}$ غالباً). وفي هذه الحالة يمكن إهمال تركيز ما يتشرد من الحمض بالمقارنة مع تركيزه الابتدائي، أما عندما يكون التركيز صغيراً وثابت التشرد كبير نسبياً (أكبر من $١٠^{-٤}$) فإن α تأخذ قيماً لا يمكن معها إهمال تركيز ما يتشرد من الحمض (أو المادة الكهرليتية المدروسة) أمام تركيزه الابتدائي. وسنوضح ذلك في التمارين المحلولة أدناه.

٤ـ تشرد الماء ومفهوم pH:

إن درجة تشرد الماء ضئيلة جداً، إذ وجد أن تركيز شاردة الهيدروجين (وبالتالي تركيز شاردة الهيدروكسيل) في محلولٍ معتدل (الماء النقي مثلاً) يبلغ $١٠^{-٧}$ مول/ليتر. فثابت توازن التفكك الشاردي:

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

يساوي في الدرجة العادية من الحرارة $١,٨ \times ١٠^{-١٦}$، أي:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K = 1.8 \times 10^{-16}$$

وبما أن درجة تشرد الماء ضئيلة جداً، فإن $[H_2O] \# 55.55$، ومنه:

$$K \times 55.55 = K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

يسمى الجداء $[H^+][OH^-]$ **بالجداء الشاردي** للماء، فهو يساوي مقداراً ثابتاً K_w في درجةٍ معينةٍ من الحرارة. وتبلغ قيمته $١٠^{-١٤}$ في درجة الحرارة العادية (٢٥°م).

أما الـ pH فهو بالتعريف:

$$pH = -Log_{10}\ [H^+]$$

فبما أن $[H^+] > 10^{-7}$ في المحاليل الحمضية فإن pH أمثال هذه المحاليل أصغر من (٧). أما المحاليل التي تغلب عليها الصفة القلوية فإن $pH > 7$.

وعلى غرار تعريف pH يمكن تعريف pOH وpK كما يلي:

$$pOH = -Log_{10}\ [OH^-]$$

$$pK = -Log_{10}\ [K]$$

وبما أن جداء التركيزين $[OH^-]$ و$[H^+]$ في أي محلول مائي (مهما كان تفاعله) يساوي $١٠^{-١٤}$ في الدرجة العادية من الحرارة. فإن:

$$pH + pOH = 14$$

٥- الحلمهة:

تحصل **الحلمهة** عندما يوجد بتماس الماء ملح مشتق من حمض ضعيف أو أساس ضعيف، وهذه الحادثة نتيجة طبيعية لتوازن الكهرليتات الضعيفة ولتشرد الماء، فعندما يضاف ملح مثل خلات الصوديوم إلى الماء يتشرد هذا الملح بادئ الأمر تشرداً تاماً معطياً شوارد الخلات CH_3COO^- والصوديوم Na^+. وبما أن الماء يحوي بعض شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل فإن شاردة الخلات ترتبط بـِ H^+ معطية حمض الخل غير المتشرد، أما Na^+ فلا ترتبط مع شاردة الهيدروكسيل لأن هيدروكسيد الصوديوم كهرليت قوي، وبما أن شوارد الهيدروجين قد استهلكت نتيجة الارتباط مع شاردة الخلات فإن جزيئات جديدة من الماء تتشرد من جديد لإعادة التوازن. يؤدي ذلك بالنتيجة إلى ازدياد شوارد الهيدروكسيل في الماء واكتسابه الصفة القلوية، ويمكن تلخيص ذلك بالتوازن:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

ويمكن البرهان بسهولة على أنه عندما يتحلمه الملح AB (حيث HA الحمض الضعيف) فإن ثابت توازن الحلمهة:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

يعطى بالعلاقة:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

أما عندما يتحلمه الملح AB المشتق من الأساس الضعيف BOH فإن ثابت توازن الحلمهة:

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

يعطى بالعلاقة:

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

وأخيراً فإنه عندما يتحلمه ملح مشتق من حمض وأساس ضعيفين:

$$AB + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$

فإن ثابت توازن الحلمهة يعطى بالعلاقة:

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[AB]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

٦- قوانين راؤول وفانت هوف في حالة محاليل الكهرليتات:

ذكرنا فيما سبق أن قوانين انخفاض درجة التجمد (أو ارتفاع درجة الغليان) والضغط الحلولي أي:

$$\Delta t = KC \text{ و } P = CRT$$

لا تطبق إلا إذا كان المحلول ممدداً وكانت المادة المُحلة غير كهرليتية (لا تعطي شوارد في المحلول). نستطيع الآن بعد دراسة التوازن الشاردي أن نعدل العلاقات السابقة بحيث يمكن تطبيقها على محاليل المواد المتشردة، ففي العلاقات تعبر C عن عدد مولات المادة المنحلة في كغ من المحل النقي أو ليتر من المحلول. ولكن الذي يحصل هنا هو أن قسماً من C يتشرد ويؤدي إلى زيادة في عدد

جسيمات المادة المنحلة الموجودة في المحلول. فبما أن C تعبر عن تركيز هذه الجسيمات لذلك يجب أن نأخذ هذه الزيادة بعين الاعتبار.

لنفرض أن درجة التشرد هي α، وأن التركيز الجزيئي الوزني الابتدائي للمادة المنحلة هو C، وأن عدد الشوارد التي تنتج عن تشرد جزيء واحد هو q. في هذه الحالة يكون العدد الكلي للجزيئات والشوارد في المحلول مساوياً:

$$C[1+\alpha(q-1)] \quad \text{أو} \quad (C-\alpha C)+\alpha Cq$$

أي أن عدد جسيمات المادة الكهرليتية في المحلول قد ازداد بنسبة [1+α(q-1)]. ويعرف هذا المقدار **بمعامل فانت هوف**، ويرمز إليه بالحرف (i)، فعلاقتا راؤول وفانت هوف تصبحان على الشكل:

$$\Delta t = iKC$$

$$P = iCRT$$

فمن حساب الضغط الحلولي أو انخفاض درجة التجمد يمكن حساب معامل فانت هوف، الذي يسمح بدوره بحساب درجة التشرد الظاهرية α للكهرليت. ندعو هذه الدرجة ظاهرية لأنها لا تعبر في الواقع عن درجة التشرد الحقيقية للمادة الكهرليتية. فقد دلت الوقائع على أن كهرليتاً ما يمكن أن يكون متشرداً بصورةٍ كاملة بالرغم من أن الحسابات السابقة تعطي قيمة لدرجة تشرده أقل من (١) بكثير أحياناً، يعود ذلك كما يبين العالمان ديباي وهوكل إلى الأفعال المتبادلة بين الشوارد، مما يؤدي إلى تشكل تجمعات شاردية وانخفاض العدد الكلي للشوارد في المحلول، غير أنه بإنقاص تركيز المادة المنحلة وبالتالي إنقاص تركيز الشوارد التي تنتج عن تشرد هذه المادة تضعف الأفعال المتبادلة بين الشوارد، وتقترب قيمة درجة التشرد الظاهرية من قيمة التشرد الحقيقية وتصبح مساوية لها في المحاليل العظيمة التمديد.

التمرين ١: لدينا محلول ١ جزيئي من حمض الخل. احسب تركيز شوارد الهيدروجين والخلات في المحلول، وكذلك تركيز حمض الخل غير المتشرد. احسب أيضاً درجة التشرد، علماً بأن ثابت التشرد لحمض الخل يساوي $١,٨ \times ١٠^{-٥}$

الحل: يمكن القول بأن التشرد يتم وفق التوازن التالي (بإهمال تشكل شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ لأن ذلك لا يؤثر في نتيجة الحسابات):

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

هنالك مصدران لشاردة الهيدروجين في المحلول، أولهما التشرد السابق، والثاني تشرد الماء، ولكن تشرد الماء ضئيل جداً بحيث يمكننا إهماله واعتبار أن شاردة الهيدروجين تأتي فقط من التشرد السابق، فإذا فرضنا أن x مول من حمض الخل قد تشردت نتيجةً للتوازن، يكون:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = x$$

ويكون تركيز الحمض غير المتشرد $[HCH_3COO] = 1-x$.

نعيد الآن كتابة معادلة التوازن ونضع تحت كل صيغة التراكيز الموافقة عند حصول التوازن:

$$HCH_3COO \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

التراكيز التوازنية $\quad 1-x \quad x \quad x$

فوفقاً لتعريف ثابت التوازن K_a يكون لدينا:

$$K_a=\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[HCH_3COO]}=\frac{x^2}{1-x}=1.8\times10^{-5}$$

يمكن الافتراض في هذه الحالة أن x صغيرة بالمقارنة مع (١) بحيث يمكننا حذفها من المقام، وبالتالي:

$$x^2=1.8\times10^{-5} \text{ أي أن } x=4.2\times10^{-3}\ M$$

نلاحظ هنا أن الافتراض الأخير له ما يبرره، وأن الخطأ المرتكب من رتبة ٤,٣ بالألف، كما نلاحظ أيضاً أن الافتراض الأول القائل بأن المصدر الرئيس لشاردة الهيدروجين هو تشرد الحمض معقول أيضاً*. وبالتالي تكون التراكيز على الشكل:

$$[H^+]=[CH_3COO^-]=4.2\times10^{-3}\ M,\ [HCH_3COO]=0.9958\ M$$

فدرجة التشرد تساوي إذن:

$$\alpha=\frac{4.2\times10^{-3}}{1}=4.2\times10^{-3}$$

* في هذا المحلول كما في أي محلول مائي آخر لدينا: $[H^+][OH^-]=10^{-14}$
فبما أن $[H^+]=4.2\times10^{-3}$ فإن $[OH^-]=2.4\times10^{-12}$، ومصدر الشاردة OH^- طبعاً هو تشرد الماء الذي يعطي أيضاً ٢,٤×١٠ $^{-١٢}$ مول/ليتر من شاردة الهيدروجين، وهو تركيز ضئيل جداً بالمقارنة مع ٤,٢× ١٠ $^{-٣}$.

التمرين ٢: لدينا محلول حجمه ٢٠٠ سم^٣، ويحوي ٠,٢٧غ من HCN، والمطلوب:
آ- ما هو تركيز شاردة الهيدروجين في المحلول علماً بأن ثابت تشرد HCN يساوي ٤×١٠$^{-١٠}$.
ب- ماذا يصبح تركيز شاردة السيان في المحلول إذا أضفنا إلى المحلول السابق ٠,٣٦٥غ من HCl بفرض عدم تغير حجم المحلول.

الحل:
آ- الوزن الجزيئي لسيان الهيدروجين هو ٢٧، لذا فإن ٠,٢٧غ من هذه المادة تمثل ٠,٠١ جزيء غرامي، فالتركيز الجزيئي يساوي إذن (١٠٠٠×٠,٠١)/٢٠٠ = ٠,٠٥ مول/ليتر، نكتب الآن معادلة التوازن الشاردي ونكتب كالعادة تحت كل صيغة تركيزها التوازني:

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

التراكيز التوازنية $0.05-x$ x x

وبالتالي:

$$K_a=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}=\frac{x^2}{0.05-x}=4\times10^{-10}$$

هنا أيضاً نستطيع أن نحذف x من المقام* لأنها صغيرة بالمقارنة مع ٠,٠٥، إذ أن درجة التشرد صغيرة كونها تساوي تقريباً:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K}{C}}<10^{-4}$$

ونجد نتيجة لذلك أن:

$$x=[H^+]=[CN^-]=0.45\times10^{-5}\ mole/lit$$

* بصورةٍ عامة يمكن أن نحذف x سواءً من المقام أم من البسط فقط عندما يكون مطروحاً من عدد معين أو مضافاً إليه وذلك بشرطين:
- يجب أن يكون ثابت التشرد صغيراً (١٠$^{-٥}$ أو أقل).
- يجب أن ألا يكون العدد الذي نطرح منه صغيراً جدا (أصغر من ١٠$^{-٢}$)
وفي كل حالة يجب بعد حل المعادلة أن نقارن قيمة x المستنتجة مع العدد الذي طرحت منه بحيث لا يتعدى الخطأ المرتكب بالحذف ١٠% بحالٍ من الأحوال.

ب- تمثل كمية ٠,٣٦٥ غ من HCN الصافي ٠,٠١ مول، وبالتالي فإن تركيز المحلول بالنسبة إلى حمض كلور الماء هو ٠,٠٥ مول/ليتر، فلنكتب معادلة توازن التشرد من جديد:

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

فالمحلول يحوي إذن حمضين، الأول HCN الضعيف التشرد، والثاني HCl الذي يتشرد بصورةٍ كاملة، أي يعطي تركيزاً من شاردة الهيدروجين قدره ٠,٠٥ مول/ليتر، لنفرض أن ما يتشرد من HCN في هذه الشروط هو y مول/ليتر، عندئذٍ يكون:

$$[HCN] = 0.05-y \ ، \ [H^+] = 0.05+y \ ، \ [CN^-] = y$$

فتركيز شاردة الهيدروجين في المحلول هو مجموع التركيزين الناتجين عن تشرد الحمضين، وهو ما يجب أن يدخل في الحساب لأن $[H^+]$ تعني تركيز شاردة الهيدروجين في المحلول بغض النظر عن مصدر هذه الشاردة سواءً كان من تشرد الحمض الضعيف أو من غيره، نكتب الآن عبارة ثابت التوازن من جديد، ونبدل:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{y(0.05+y)}{(0.05-y)} = 4 \times 10^{-10}$$

لنفرض هنا أيضاً أن y صغيرة بالمقارنة مع ٠,٠٥، في هذه الحالة يمكن حذف y من داخل القوس من البسط والمقام، ويكون بالتالي:

$$y = 4 \times 10^{-10} \ mole/lit$$

تتفق هذه النتيجة مع مبدأ لوشاتوليه، إذ أنه بغياب حمض كلور الماء كان تركيز شاردة السيانيد (الطلب الأول من المسألة):

$$[CN^-] = 0.45 \times 10^{-5} \ mole/lit$$

أما بوجود حمض كلور الماء في المحلول فقد انخفض هذا التركيز إلى ٤×١٠$^{-١٠}$ مول/ليتر، ذلك أن التوازن:

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

قد انزاح نحو اليسار (أي قل التشرد) بسبب زيادة تركيز الشاردة H^+ في المحلول الناتجة عن إضافة حمض كلور الماء. وهذا ما يسمى **بفعل الشاردة المشتركة**.

التمرين ٣: في الدرجة ٢٥°م يتشرد محلول من النشادر تركيزه الجزيئي الابتدائي ٠,٠١ مول/ليتر بنسبة ٤,٣%، والمطلوب:
آ- ما هو تركيز الشاردتين OH^- وNH_4^+ والنشادر الجزيئي غير المتشرد؟

ب- ما هو ثابت تشرد النشادر في الماء؟
ج- ما هو تركيز شاردة الهيدروكسيل بعد إضافة ٠,١ مول من كلوريد النشادر إلى ليتر من المحلول بفرض أن حجم المحلول لم يتغير.
د- احسب تركيز شاردة الهيدروكسيل في محلول حل فيه ٠,٠١ مول من النشادر و ٠,٠٠٥ مول من حمض كلور الماء في الليتر.

الحل:

آ- لنكتب معادلة توازن تشرد النشادر:

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

من نص المسألة ينتج بسهولة أن:

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 0.043 \times 0.01 = 4.3 \times 10^{-4}\ M$$

$$[NH_3] = (100-4.3)\ 10^{-4} = 95.7\ 10^{-4}\ M$$

ب- نكتب عبارة ثابت التوازن ونبدل مباشرةً:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(4.3 \times 10^{-4})^2}{95.7 \times 10^{-4}} = 1.85 \times 10^{-5}$$

ج- يتشرد كلوريد النشادر بصورةٍ كاملة، وبالتالي يكون لدينا في المحلول ٠,١ مول/ليتر، لنفرض أن ما يتشرد من النشادر في هذه الحالة هو x مول فيكون:

$$\underset{0.01-x}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{0.1+x}{NH_4^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{(0.1+x)(x)}{(0.01-x)} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وكما في المسألة السابقة يمكن هنا حذف المقدار x المضاف إلى ٠,١ أو المطروح من ٠,٠١، ومنه:

$$x = 1.85 \times 10^{-6}\ M$$

د- بما أن HCl حمض قوي فإن ٠,٠٠٥ مول منه ستتفاعل مع ٠,٠٠٥ مول من النشادر مشكلةً ٠,٠٠٥ مول من كلوريد النشادر. وهكذا وكما في الطلب السابق، يكون لدينا:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0.005\,x}{0.005} = 1.85 \times 10^{-5}\ M$$

$$X = [OH^-] = 1.85 \times 10^{-5}\ M$$

التمرين ٤: بالرغم من أن حمض الكبريت حمض قوي إلا أن تشرده الثاني ليس كاملاً:

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$ تشرد كامل

$$HSO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--} \quad K = 1.3 \times 10^{-2}$$

احسب تركيز الشاردة HSO_4^- في محلول لحمض الكبريت ٠,١ جزيئي، واستنتج النسبة المئوية من الحمض التي تتشرد كاملاً.

الحل: بما أن التشرد الأول كامل يكون تركيز شاردة الهيدروجين الناتج عن هذا التشرد مساوياً (٠,١) مول/ليتر. لنفرض أن x مول من HSO_4^- تتشرد نتيجةً للتوازن:

$$\underset{0.01-x}{HSO_4^-} \rightleftharpoons \underset{0.1+x}{H^+} + \underset{x}{SO_4^{--}}$$

التراكيز التوازنية

نكتب عبارة ثابت التوازن ونبدل بالقيم:

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]} = \frac{x(0.1+x)}{(0.1-x)} = 1.3 \times 10^{-2}$$

يفضل في هذه الحالة (عندما تكون قيمة ثابت التشرد كبيرة نسبياً) ألا نحذف x من داخل الأقواس، لذلك نرتب المعادلة ونحلها كأية معادلة عادية من الدرجة الثانية:

$$x^2 + 11.3\times10^{-2}\,X - 0.13\times10^{-2} = 0$$

وبأخذ الجذر الموجب نجد:

$$x = 1.05\times10^{-2}\ mole/lit$$

فتركيز الشاردة HSO_4^- يساوي إذن:

$$[HSO_4^-] = 0.1 - 1.05\times10^{-2} = 8.95\times10^{-2}$$

فالنسبة المئوية للحمض التي تتشرد كاملاً:

$$\frac{1.05\times10^{-2}}{0.1} \times 100 = 10.5\%$$

بينما يبقى ٨٩,٥% من الحمض على شكل HSO_4^- في محلول ٠,١ جزيئي منه.

التمرين ٥: مزج مول واحد من كلٍ من HCl و$NaCH_3COO$ مع كفاية من الماء بحيث نتج ليتر واحد من المحلول. كم يساوي تركيز شاردة الهيدروجين في هذا المحلول؟

الحل: بما أن كلاً من المادتين كهرليت قوي فإنهما ستتشردان كاملاً، ولكن شوارد الصوديوم والكلور لا ترتبط مع بعضها لأن NaCl كهرليت قوي. أما شوارد الهيدروجين والخلات فترتبط لأن حمض الخل كهرليت ضعيف. وبمعنى آخر فإن التوازن:

$$HCH_3COO \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

لا يميل نحو اليمين إلا بنسبةٍ ضئيلة (ثابت التشرد: ١,٨ × ١٠$^{-٢}$) فإنه بلا شك يميل نحو اليسار بشدة (ثابت التشكل يساوي مقلوب ثابت التشرد، أي ٥,٦ × ١٠^{٤}).

يمكن أن نحل هذا التمرين بالطريقة العادية: لنكتب معادلة التوازن والتراكيز التوازنية تحت كل صيغة. نفرض أن y عدد الشوارد الغرامية من H^+ أوCH_3COO^- التي ترتبط مع بعضها لتشكيل الحمض، ومنه:

$$\underset{y}{HCH_3COO} \rightleftharpoons \underset{0.1-y}{H^+} + \underset{1-y}{CH_3COO^-}$$

التراكيز التوازنية

$$K_a = \frac{(1-y)^2}{y} = 1.8\times10^{-5}$$

لا يمكن هنا حذف y من داخل القوس لأنه كما يتضح من المناقشة السابقة سترتبط معظم شوارد الهيدروجين بمعظم شوارد الخلات، أي أن قيمة y ستكون قريبة من الواحد. نرتب هذه المعادلة ونحلها بالطريقة العادية كأية معادلة من الدرجة الثانية فنجد: y= 0.996. أي أن:

$$[H^+] = 1-0.996 = 0.004\ mole/lit$$

يمكن حل هذا التمرين بطريقة أسهل إذا أدركنا أن الجملة السابقة مكافئة تماماً لمحلولٍ يحوي الليتر منه مولاً واحداً من حمض الخل بالإضافة إلى مول من كلوريد الصوديوم. فتركيز شاردة الهيدروجين في هذا المحلول هو ٤,٢×١٠-٣ شاردة غرامية/ليتر، كما رأينا في التمرين الأول من هذا الفصل، وهي نفس النتيجة السابقة.

التمرين ٦: يبلغ ثابت تشرد حمض النمل HCOOH (١,٨×١٠-٤). كم تساوي النسبة المئوية المتشردة من الحمض في محلول له ٠,٠٠١ جزيئي؟

الحل: لنكتب معادلة التوازن والتراكيز التوازنية:

$$\underset{0.001-x}{HCOOH} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{HCOO^-}$$

التراكيز التوازنية

$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x^2}{0.001-x} = 1.8\times10^{-4}$$

إن القيمة ٠,٠٠١ صغيرة، وقد تكون قيمة x قريبة منها (خاصةً أن K ذات قيمة من مرتبة ١٠-٤). لذلك فإننا لن نحذف x من المقام، وسنرى بعد إيجاد الجواب إن كنا محقين في ذلك. لدينا معادلة من الدرجة الثانية يجب حلها:

$$x^2 + 1.8\times10^{-4}x - 1.8\times10^{-7} = 0$$

بأخذ الجذر الموجب نجد: $x = 3.4\times10^{-4}$ M. فالنسبة المئوية للتشرد تساوي:

$$(3.4\times10^{-4}/0.001)\times100 = 34\%$$

نلاحظ هنا أننا كنا على صواب عندما لم نحذف x من المقام، فلو فعلنا ذلك لكانت قيمة x تساوي ٤,٢ × ١٠-٤. ويكون الخطأ المرتكب في هذه الحالة قريباً من ٢٣%، وهو خطأ غير مقبول في مثل هذه الحسابات.

التمرين ٧: يتشرد حمض كبريت الهيدروجين على مرحلتين:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = 8.9\times10^{-8}$$
$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--} \qquad K_2 = 1.3\times10^{-13}$$

والمطلوب:

آ- برهن أن ثابت التوازن الكلي $H_2S \leftrightarrow 2H^+ + S^{--}$، وليكن K، يساوي الجداء K_1K_2.

ب- احسب تركيز الشوارد: S^{--}, HS^-, H^+ في محلول ٠,٠٠١ جزيئي من الحمض.

ج- ما تركيز الشاردة S^{--} في محلول ٠,٠٠١ جزيئي من H_2S و٠,١ جزيئي من HCl؟

الحل:

آ- لنكتب عبارة ثابت توازن التشرد الكلي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--} \quad \Rightarrow \quad K = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]}$$

ولنكتب أيضاً عبارتي ثابتي التوازن المرحليين:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad ☆ \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]}$$

إذا ضربنا هاتين المساواتين طرفاً بطرف لوجدنا أن الجداء K_1K_2 يساوي K.

ب- بما أن ثابت التشرد الثاني K_2 أصغر من ثابت التشرد الأول بكثير، لذلك يمكن القول بأن تشرد الحمض يحصل بصورةٍ رئيسة وفق المرحلة الأولى التي تتشكل فيها شوارد H^+ وHS^- بتركيزٍ واحد، أي أنه يمكن إهمال المرحلة الثانية على تركيز هذه الشوارد، ومنه:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^{--}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{x^2}{0.001-x} = 8.9\times10^{-8}$$

وبإهمال x في المقام (K_1 مقدار صغير) نجد:

$$x = [H^+] = [HS^-] = 8.9\times10^{-8}$$

ومن جهةٍ أخرى تتشكل الشوارد S^{--} وفق المرحلة الثانية:

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--} \quad ⇩ \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = 1.3\times10^{-13}$$

ولكن $[HS^-] \# [H^+]$ كما رأينا، لذلك $1.3\times10^{-13} \# [S^{--}]$.

إن هذا التمرين مثال بسيط على التوازنات المترافقة. فلشاردة الهيدروجين في المحلول مصدران: التشرد الأول والتشرد الثاني. كما أن الشاردة HS^- تنتج عن التشرد الأول، ولكن قسماً من ناتج هذا التشرد يتشرد بدوره وفق التوازن الثاني، يُبسط الأمور في هذا المثال كون التشرد الثاني ضعيفاً جداً، لذلك يهمل تأثيره على تركيز شوارد H^+ وHS^-.

ج- لدينا هنا مصدر جديد لشاردة الهيدروجين هو حمض كلور الماء الذي يتشرد بصورةٍ كاملة لأنه كهرليت قوي. يمكن استعمال ثابت التوازن الكلي لحل هذا الطلب:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

فتركيز شاردة الهيدروجين في المحلول هو ٠,١ شاردة غرامية/ليتر مضاف إليه تركيز شوارد الهيدروجين الناتجة عن تشرد الحمض الضعيف. ولكن تركيز H^+ الناتج عن تشرد الحمض الضعيف ضئيل جداً بالمقارنة مع ٠,١ (أقل بكثير من ٩,٤ × ١٠$^{-٦}$ وفق مبدأ لوشاتوليه)، لذلك يمكن إهماله. كما يمكن أيضاً الفرض أن $[H_2S]$ لم يتغير كثيراً بسبب التشرد، لذلك:

$$K = K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = \frac{[0.1]^2[S^{--}]}{0.001} = 8.9\times 1.3\times10^{-21} \quad ⇩ \quad [S^{--}] = 1.15\times10^{-21}$$

تتفق هذه النتيجة مع مبدا لوشاتوليه، إذ أن زيادة تركيز الشاردة H^+ بإضافة HCl تؤدي إلى انزياح التوازن السابق نحو اليسار، وبالتالي إضعاف تشرد الحمض الضعيف.

التمرين ٨: كم يبلغ pH كل من المحاليل التالية؟

آ- محلول ٠,١ جزيئي من حمض كلور الماء.

ب- محلول ٠,١ جزيئي من هيدروكسيد الصوديوم.

ج- ٢٠٠ سم^3 ماء تحوي ١,٧ من NH_3 علماً بأن $K_b = 1.8\times10^{-5}$

د- ٥٠٠ سم^3 ماء تحوي ٦غ من حمض الخل علماً بأن $K_a = 1.8\times10^{-5}$

هـ- محلول يحوي الليتر منه ٠,١ مول من حمض الخل و٢غ من هيدروكسيد الصوديوم.

الحل:

آ- حمض كلور الماء كهرليت قوي، لذلك: $[H^+] = 0.1 \rightarrow pH = 1$

ب- هيدروكسيد الصوديوم ايضاً كهرليت قوي، لذلك: $[OH^-] = 0.1 \rightarrow pOH = 1$، ولكن وبما أن:

$$pH + pOH = 14$$

فإن pH محلول ٠,١ نظامي من هيدروكسيد الصوديوم يساوي ١٣.

ج- بما أن ٢٠٠ سم^3 من المحلول تحوي ١,٧غ من NH_3 إذن يوجد في ليتر من المحلول ٨,٥غ NH_3، أي ٠,٥ مول من NH_3 الذي يمكن الافتراض بأنه يرتبط مع الماء ليعطي ٠,٥ مول من NH_4OH. لدينا التوازن:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ومنه:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{[OH^-]^2}{0.5} = 1.8\times10^{-5}$$

وبالتالي: $[OH^-] = 3\times10^{-3}$، ومنه:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{3\times10^{-3}} = 3.33\times10^{-12}$$

إذن:

$$pH = -Log\,[H^+] = 12 - Log\,3.33 = 11.48$$

د- الوزن الجزيئي لحمض الخل ٦٠، لذلك فإن تركيز حمض الخل الابتدائي في المحلول هو ٠,٢ مول/ليتر، لدينا التوازن:

$$HCH_3COO \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

ومنه:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[HCH_3COO]} = \frac{[H^+]^2}{0.2} = 1.8\times10^{-5}$$

وبالتالي:

$$[H^+] = 1.9\times10^{-3} \Rightarrow pH = 3 - Log\,1.9 = 2.72$$

هـ- الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم ٤٠، لذا فإن ٢ غ من هذه المادة تمثل ٠,٠٥ مول. تتفاعل هذه الكمية من هيدروكسيد الصوديوم مع كمية مساوية لها من حمض الخل معطيةً ٠,٠٥ مول من خلات الصوديوم، ويبقى في المحلول ٠,٠٥ مول من حمض الخل، لنكتب معادلة التوازن مع التراكيز التوازنية:

$$\underset{0.05-x}{HCH_3OOH} \rightleftharpoons \underset{0.05+x}{CH_3OOH^-} + \underset{x}{H^+}$$

ومنه:

$$K_a = \frac{x\,(0.05+x)}{0.05-x} = 1.8\times10^{-5}$$

يمكن اعتبار قيمة x صغيرة بالمقارنة مع ٠,٠٥، لذا تهمل أمامها في البسط والمقام، وبالتالي:

$$x = [H^+] = 1.8\times10^{-5}$$

$$pH = -Log\,[H^+] = 5 - Log\,1.8 = 4.74$$

التمرين ٩: لدينا محلول مائي لأساس ضعيف يحوي في الليتر ٠,٠١٥ مول من أساس أحادي، فإذا كان pH المحلول يساوي ١٠,٧. المطلوب حساب ثابت تشرد الهيدروكسيد.

الحل: لدينا:

$$pH = -Log\,[H^+] = 10.7$$

ومنه: $[H^+] = 2\times10^{-11}$، وبالتالي:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2\times10^{-11}} = 5\times10^{-4}$$

من معادلة تشرد الهيدروكسيد:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \quad \Rightarrow \quad K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{(5\times10^{-4})^2}{0.015} = 1.7\times10^{-5}$$

التمرين ١٠: يبلغ ثابت تشرد حمض تحت الكلوري HOCl (٣,٢×١٠$^{-٨}$). كم يساوي pH كلٍ من المحلولين التاليين:

آ- محلول يحوي ٠,٢٥ مول من NaOCl و٠,٢٥ مول من HCl في ٥٠٠ سم^{3}من الماء.

ب- محلول يحوي ٠,٥ مول من NaOCl و٠,٢٥ مول من HCl في ٥٠٠ سم^{3}من الماء.

الحل:

آ- بما أن الملح NaOCl كهرليت قوي وكذلك HCl فإن هذه الجملة مكافئة لمحلول يحوي الليتر منه ٠,٥ مول من الحمض الضعيف HOCl. لنكتب معادلة تشرد هذا الحمض مع قيم التراكيز التوازنية:

$$\underset{0.5-x}{HOCl} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OCl^-} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} = \frac{x^2}{0.5-x} = 3.2\times10^{-8}$$

نحذف x من المقام فنجد: $x = [H^+] = 1.26\times10^{-4}$، ومنه:

$$pH = -Log\,[H^+] = 4 - Log\,1.26 = 3.9$$

ب- يتفاعل ٠,٢٥ مول من HCl مع ٠,٢٥ مول من NaOCl، ويتشكل بالنتيجة ٠,٢٥ مول من HOCl، ويبقى ٠,٢٥ مول من NaOCl. ويحصل كل ذلك في حجم من المحلول قدره ٥٠٠ سم^3. لذلك فإن التراكيز في الليتر هو ضعفي هذا الرقم. إن كمية NaOCl المتبقية في المحلول تتشرد بصورةٍ تامة من الشاردة OCl^- قدره ٠,٥ شاردة غرامية/ليتر. لنكتب معادلة تشرد الحمض HOCl مع التراكيز التوازنية:

$$\underset{0.5-x}{HOCl} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{0.5+x}{OCl^-}$$

ومنه:

$$K_a = \frac{x(0.5+x)}{0.5-x} = 3.2\times10^{-8} \Rightarrow x = [H^+] = 3.2\times10^{-8}$$

فالمحلول إذن قلوي، إذ ينتج: pH = 7.5.

التمرين ١١: يتحلمه سيان البوتاسيوم وفق التوازن:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons KOH + HCN$$

فإذا كان ثابت تشرد حمض سيان الماء ٧,٢×١٠^-١٠، المطلوب حساب درجة حلمهة الملح المذكور في محلولٍ له تركيزه ٠,٠١ مول/ليتر، ثم حساب pH هذا المحلول.

الحل: يساوي ثابت الحلمهة في هذه الحالة:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7.2\times10^{-10}} = 1.4\times10^{-5}$$

من المعادلة الشاردية للحلمهة:

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCN$$

نكتب:

$$K_h = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{0.01-x} = 1.4\times10^{-5}$$

يمكن هنا حذف x من المقام، فنجد:

$$x = [OH^-] = 3.7\times10^{-4}$$

ومن الجداء الشاردي للماء نكتب:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{3.7\times10^{-4}} = 2.7\times10^{-11} \Rightarrow pH = 11-\text{Log}\,2.7 = 10.57$$

أما درجة الحلمهة فتحسب كما يلي:

$$\alpha = \frac{x}{[CN^-]} = \frac{3.7\times10^{-4}}{0.01} = 3.7\times10^{-4} = 3.7\%$$

التمرين ١٢: ليكن لدينا الملح BA المشتق من الحمض الضعيف HA والأساس الضعيف BOH. والمطلوب:

آ- برهن أن $[H^+] = K_a/\sqrt{K_h}$.

ب- إذا كان هذا الملح هو NH_4CN بتركيز قدره ٠,٠١ مول/ليتر. فالمطلوب حساب ثابت الحلمهة والنسبة المئوية للحلمهة وpH المحلول علماً بأن K_a لحمض سيان الماء يساوي ٧,٢× ١٠^-١٠ وأن K_b لهيدروكسيد النشادر يساوي ١,٨× ١٠^-٥.

الحل:

آ- تحدث حلمهة هذا الملح وفق التوازن:

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$

ويمكن البرهان بسهولة على أن ثابت الحلمهة في هذه الحالة يعطى بالعلاقة:

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b} \qquad (1)$$

حيث K_w الجداء الشاردي للماء، وK_a وK_b ثابتا تشرد الحمض والأساس بالترتيب. ولدينا أيضاً:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad ☆ \quad K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{[BOH]}$$

ولكن: $[B^+] = [A^-]$، كما أن $[HA] = [BOH]$، لذلك يكون لدينا من الثابتين السابقين:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^+]}{[OH^-]} \qquad (2)$$

ومن علاقة الجداء الشاردي للماء نجد أن:

$$[OH-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

كما نجد من العلاقة (١) أن:

$$K_b = \frac{K_w}{K_h K_a}$$

نبدل هذه القيم في العلاقة (٢) فنجد:

$$K_a \frac{K_h K_a}{K_w} = \frac{[H^+]^2}{K_w}$$

ومنه نجد العلاقة المطلوبة وهي: $[H^+] = K_a \sqrt{K_h}$.

ب- من عبارة ثابت الحلمهة (١) نجد:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{7.2\times10^{-10} \times 1.8\times10^{-5}} = 77$$

إذن:

$$K_h = \frac{[HCN][NH_4OH]}{[CN^-]\,[NH_4^+]} = 77$$

ولكن: $[HCN] = [NH_4OH]$، كما أن: $[NH_4^+] = [CN^-]$، فإذا فرضنا أن: $[HCN]= x$ يكون:

$$77 = \frac{x^2}{(0.01-x)^2}$$

ومنه نجد أن: $x= 4.6\times10^{-3}$، فتكون درجة الحلمهة:

$$\alpha = \frac{4.6 \times 10^{-3}}{0.01} = 0.46 = 46\%$$

أما $[H^+]$ فيعطى بالعلاقة التالية، كما برهنا في الطلب السابق:

$$[H^+] = K_a \sqrt{K_h}$$

ومنه:

$$[H^+] = 7.2 \times 10^{-10} \sqrt{0.77} = 6.3 \times 10^{-10}$$

وبالتالي:

$$pH = -Log\,[H^+] = 9.2$$

التمرين ١٣: حللنا في ١٢٥غ من الماء ٠,٨٥غ من كلوريد الزنك $ZnCl_2$. فإذا علم أن انخفاض درجة تجمد المحلول يبلغ ٠,٢٣°م، وأن ثابت تجمد الماء يساوي ١,٨٦. المطلوب حساب معامل فانت هوف ودرجة التشرد الظاهرية.

الحل: نحسب عدد مولات كلوريد الزنك المنحلة في كغ من الماء:

$$C = \frac{0.85 \times 1000}{125 \times 136} = 0.05 \text{ mole/lit}$$

ومن قانون راؤول العام: $\Delta t = iKC$ نجد قيمة معامل فانت هوف i:

$$i = \frac{\Delta t}{KC} = \frac{0.23}{1.86 \times 0.05} = 2.47$$

وكما وجدنا ففي مقدمة هذا الفصل، فإن:

$$i = 1 + \alpha\,(q-1)$$

حيث: α درجة التشرد، و q عدد الشوارد التي تنتج عن تشرد جزيء واحد من المادة. فبما أن كلوريد الزنك يعطي ثلاث شوارد لذلك:

$$2.47 = 1 + \alpha\,(3-1)$$

ومنه: $\alpha = 0.735$، أو ٧٣,٥%

نعود هنا فنؤكد ما ذكرناه في مقدمة هذا الفصل من أن النتيجة لا تعني أن قسماً من كلوريد الزنك (٢٦,٥%) لم يتشرد. فدرجة التشرد المحسوبة **ظاهرية**، ولكن درجة التجمد لم تنخفض بما يقابل التشرد الكامل بسبب الأفعال المتبادلة بين الشوارد.

التمرين ١٤: لدينا محلول يحوي ٠,٠٠٥ شاردة غرامية/لتير من شاردة الفضة Ag^+، و١ مول/ليتر نشادر NH_3. ترتبط شاردة الفضة كما هو معلوم بالنشادر مشكلةً الشاردة المعقدة $Ag(NH_3)_2^+$. فإذا علم أن ثابت تفكك المعقد $K_d = 5.9\times10^{-8}$. احسب تركيز شاردة الفضة الحرة في المحلول.

الحل: يتفكك معقد الفضة النشادري وفق التوازن:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

ويبلغ ثابت هذا التفكك ٥,٩×١٠$^{-٨}$، ومعنى ذلك أن التوازن السابق يميل بشدة نحو اليسار، أي أن معظم شوارد الفضة توجد على شكل معقد نشادري، يستلزم هذا التعقيد كمية من النشادر تساوي ضعفي كمية النشادر، أي ٠,٠١ مول/ليتر، فيكون التركيز التوازني للنشادر مساوياً ٠,٩٩ مول/ليتر. نكتب الآن عبارة ثابت التفكك:

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5.9\times10^{-8} \Rightarrow \frac{X\,(0.99)^2}{0.005} = 5.9\times10^{-8}$$

بحل هذه المعادلة نجد: $x = [Ag^+] = 3\times10^{-10}$ M.

التمرين ١٥: لدينا ١٠٠ سم^3 من محلول يحوي حمض الخل وخلات الصوديوم بتركيز ٠,٥ مول/ليتر لكلٍ منهما، والمطلوب:

آ- كم يساوي pH هذا المحلول؟

ب- إذا أضفنا ٠,٠٠١ مول من NaOH إلى المحلول السابق، فكم يصبح pH؟

ج- إذا أضفنا ٠,٠٠١ مول من NaOH إلى ١٠٠ سم^3 ماء فقط، فكم يصبح pH؟

الحل:

آ- من معادلة التوازن:

$$HCH_3COO \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

نكتب:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[HCH_3COO]} = 1.8\times10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \frac{[H^+]\times 0.5}{0.5} = 1.8\times10^{-5}$$

وبالتالي: $[H^+] = 1.8\times10^{-5}$، إذاً pH=4.75.

ب- يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم المضاف مع حمض الخل متحولاً إلى خلات الصوديوم. ففي ١٠٠ سم^3 يصبح لدينا من الخلات ٠,٠٥١ مول، ويبقى من حمض الخل ٠,٠٤٩ مول، وبنفس الطريقة السابقة يكون:

$$\frac{[H^+]\times 0.51}{0.49} = 1.8\times10^{-5} \Rightarrow pH = 4.76$$

ج- إن إضافة ٠,٠٠١ مول من NaOH إلى ١٠٠ سم^3 من الماء تعني أن تركيز شاردة الهيدروكسيل في المحلول يساوي ١٠$^{-2}$ شاردة غرامية/ليتر، وبالتالي:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \Rightarrow pH = 12$$

يبين هذا التمرين فعل **المحلول الموقي** بكل وضوح، ففي مزيج حمض الخل والخلات الذي يقوم بهذا الدور لا يتغير pH إلا بمقادير عند إضافة أية مادة حتى لو كانت أساساً أو حمضاً قوياً، فعندما أضيفت كمية ضئيلة من الصود (٠,٠٠١ مول) إلى ١٠٠ سم^3 من الماء رفعت pH من ٧ إلى ١٢، ولكن عندما أضيفت نفس الكمية من الأساس إلى مزيج حمض الخل والخلات رفعت pH بمقدار لا يذكر من ٤,٧٥ إلى ٤,٧٦.

مسائل غير محلولة

المسألة ٢٣٤: احسب تركيز كل من شاردة الهيدروجين وشاردة الخلات في محلول من حمض الخل تركيزه ٠,٢ مول/ليتر علماً بأن درجة تشرده تساوي ٠,٠١٢ (٢,٤×١٠$^{-3}$ شاردة غرامية)

المسألة ٢٣٥: عين درجة تشرد حمض سيان الماء HCN في محلول تركيزه ٠,٠٥ مول/ليتر علماً بأن ثابت تشرده يساوي ٧×١٠$^{-١٠}$ (١٨×١٠$^{-٥}$)

المسألة ٢٣٦: احسب تركيز شاردة الهيدروجين في محلول من حمض الآزوتي HNO_2 تركيزه ٠,١ مول/ليتر علماً بأن ثابت تشرده يساوي ٥×١٠$^{-٤}$. (٠,٠٠٧شاردة غرامية)

المسألة ٢٣٧: احسب حجم الماء الواجب إضافته إلى ٣٠٠ سم^3 من محلول لحمض الخل تركيزه ٠,٢ مول/ليتر كي تتضاعف درجة تشرده علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل ١,٨× ١٠$^{-٥}$. (٩٠٠ سم^3)

المسألة ٢٣٨: احسب تركيز شاردة الهيدروجين في محلول لحمض الكبريتي H_2SO_3 تركيزه ٠,٢ مول/ليتر باعتبار المرحلة الأولى فقط من التشرد، علماً بأن ثابت التشرد الموافق لهذه المرحلة يساوي ١,٧× ١٠$^{-٢}$ (٥,١×١٠$^{-٢}$ شاردة غرامية)

المسألة ٢٣٩: كم مرة ينقص تركيز شاردة الهيدروجين إذا أضفنا إلى ليتر واحد من حمض الخل تركيزه ٠,٢ مول/ليتر كمية من خلات الصوديوم تساوي ٠,١ مول، علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل ١,٨× ١٠-٥.

(٥٣ مرة)

المسألة ٢٤٠: احسب تركيز شاردة الخلات في محلول يحوي ليتر واحد منه جزيئاً غرامياً من حمض الخل و ٠,١ جزيء غرامي من HCl، علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل ١,٨×١٠-٥.

(١,٨×١٠ -٤ شاردة غرامية/ليتر)

المسألة ٢٤١: احسب النسبة المئوية المتحلمهة من محلول ٠,١ جزيئي من كلوريد النشادر علما بأن ثابت تشرد النشادر K_b يساوي ١,٨×١٠-٥. (٧,٥×١٠-٣%)

المسألة ٢٤٢: احسب pH محلول ٠,٠٠١ جزيئي من $ZnCl_2$ علماً بأن هذا الملح يتحلمه وفق المعادلة:

$$Zn^{++} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+$$

حيث يبلغ ثابت التوازن ٢,٤×١٠-١٠. (٦,٣)

المسألة ٢٤٣: لدينا محلول مائي من حمض الكبريت يحوي في ٢٠٠ سم٣ منه ٠,٤٩ غ من الحمض النقي. احسب pH هذا المحلول بفرض التشرد كاملاً في المرحلتين (١,٣)

المسألة ٢٤٤: احسب pH كل من المحاليل التالية:

آ- محلول من HNO_3 تركيزه ٠,٠٠٢ مول/ليتر

ب- محلول من حمض الخل تركيزه ٠,٠١ مول/ليتر إذا كانت درجة التشرد ٠,٠٤٢

ج- محلول هيدروكسيد الصوديوم يحوي في ليتر منه ٠,١ غ من هذه المادة.

د- محلول يحوي في ليتر منه ٠,٠٠٥١ غ من الشوارد OH^-.

هـ- محلول من حمض الخل تركيزه ٠,١٥ مول/ليتر

(٢,٧ - ٣,٣٨ - ١١,٤ - ١٠,٤٨ - ٢,٧٧)

المسألة ٢٤٥: يحوي الماء المقطر المعرض للهواء ١,٣٥×١٠-٥ مول/ليتر من غاز ثاني أكسيد الكربون. احسب pH هذا الماء باعتبار المرحلة الأولى فقط من تشرد حمض الكربون. علما بأن ثابت تشرد هذه المرحلة يساوي ٣×١٠-٧ (٥,٧)

المسألة ٢٤٦: احسب ثابت تشرد حمض الآزوتي HNO_2 إذا علمت أن pH محلول له تركيزه ٠,٢ مول/ليتر يبلغ (٢). (٥×١٠-٤)

المسألة ٢٤٧: احسب ثابت تشرد الهيدروكسيل أمين NH_2OH (أساس ضعيف) علماً بأن pH محلول له تركيزه ٠,١ مول/ليتر يبلغ ٩,٤٩ (٩,٦×١٠-٩)

المسألة ٢٤٨: احسب pH المحلول الناتج عن إضافة ٢٠ سم٣ من HCl عشر النظامي إلى ١٩,٥ سم٣ من محلول NaOH تركيزه ٠,١٥ نظامي. (١٢,٤)

المسألة ٢٤٩: احسب pH المحلول الناتج عن إضافة ٥٠ سم٣ من محلول HCl عشر النظامي إلى ٥٠ سم٣ من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ٠,٢ نظامي علماً بأن ثابت تشرد هيدروكسيد الأمونيوم يساوي ١,٨×١٠-٥.

(٩,٢٥)

المسألة ٢٥٠: احسب pH المحلول الناتج عن إضافة ٢٠ سم٣ من محلول NaOH عشر النظامي إلى ٢٠,٨ سم٣ من حمض النمل HCOOH تركيزه ٠,١١ نظامي علماً بأن ثابت تشرد حمض النمل يبلغ ٢×١٠-٤.

(٤,٥٤)

المسألة ٢٥١: احسب pH محلول موقي خلاتي يحوي الليتر منه ٠,١ مول من حمض الخل، و٠,٠١ مول من خلات الصوديوم علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل ١,٨×١٠$^{-٥}$. (٣,٧٤)

المسألة ٢٥٢: يتكون محلول من ٢,١غ KOH، و٢٥٠غ ماء، وتبلغ درجة تجمده (-٠,٥١٩°م). احسب معامل فانت هوف ودرجة التشرد الظاهرية في هذا المحلول علماً بأن ثابت تجمد الماء ١,٨٦. (١,٨٦، ٠,٨٦)

المسألة ٢٥٣: عين الضغط الحلولي لمحلول كلوريد البوتاسيوم ٠,١ نظامي عند درجة حرارة ٢٧°م إذا كانت درجة التشرد الظاهرية مساوية ٠,٨. (٤,٤٣ جو)

المسألة ٢٥٤: ما كمية NH_3 الواجب إضافتها لمحلول ٠,٠٠١ جزيئي من نترات النحاس لإنقاص تركيز الشاردة Cu^{++} في المحلول إلى ١٠$^{-١٢}$ شاردة غرامية/ليتر، علماً بأن ثابت تفكك شاردة النحاس النشادرية المعقدة $Cu(NH_3)^{++}$ يبلغ ٤,٧×١٠$^{-١٥}$؟ (٠,٠٥ مول/ليتر)

المسألة ٢٥٥: كم وزن NaOH الواجب إضافته إلى ليتر من حمض البور H_3BO_3 لتحضير محلول موقي ذي pH= 10، علماً بأن حمض البور وحيد الأساس وثابت تشرده ٥,٨×١٠$^{-١٠}$. (٠,٠٠٨٥ مول)

المسألة ٢٥٦: تشكل شاردة الفضة المعقد $Ag(CN)_2^-$ بوجود زيادة من الشاردة CN^-. كم مولاً من KCN يجب إضافتها إلى ليتر من تركيز شاردة الفضة فيه ٥×١٠$^{-٤}$ مول/ليتر كي ينقص تركيز هذه الشاردة إلى ٩×١٠$^{-١٩}$ مول/ليتر، علماً بأن ثابت تفكك المعقد $Ag(CN)_2^-$ إلى Ag^+ و$2CN^-$ يساوي ١,٨×١٠ $^{-١٩}$. (٠,٠١١ مول)

المسألة ٢٥٧: ما تركيز شاردة الهيدروجين في محلول ٠,٠٠٦ جزيئي من حمض الكبريت؟ بفرض أن التشرد الأول كامل وأن ثابت التشرد الثاني يساوي ١×١٠$^{-٢}$. احسب تركيز الشاردة SO_4^{--} في المحلول.

($[H^+] = 9\times10^{-3}$, $[SO_4^{--}] = 3.1\times10^{-3}$ mole/lit)

المسألة ٢٥٨: كيف تتغير النسبة المئوية للحلمهة عندما نمدد بالماء محلولاً من NaCN تركيزه ٠,٢٥ مول/ليتر عشر مرات؟ (من ١% إلى ٣%)

المسألة ٢٥٩: المرحلة الرئيسة في حلمهة Na_2CO_3 هي المرحلة الأولى، أي:

$$CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$$

فإذا كان K_2 لحمض الكربون يساوي ٤,٨×١٠$^{-١١}$، المطلوب حساب pH محلول ٠,١ جزيئي من كربونات الصوديوم Na_2CO_3. (١١,٦٥)

المسألة ٢٦٠: احسب pH قبل وبعد إضافة ٠,٠١ مول من HCl إلى ليتر لكلٍ مما يلي:

آ- الماء

ب- محلول ٠,١ جزيئي من خلات الصوديوم.

ج- محلول ٠,١ جزيئي من حمض الخل و٠,١ جزيئي من خلات الصوديوم.

د- محلول ٠,١ جزيئي من حمض الخل، علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل: ١,٨×١٠$^{-٥}$.

(٧ و٢ - ٨,٨٧ و٥,٧٠ - ٧,٧٤ و٤,٦٦ - ٢,٨٧ و١,٩٩)

المسألة ٢٦١: المرحلة الرئيسة في حلمهة فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 هي:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HPO_4^{2-}$$

فإذا عُلم أن K_3 لحمض الفوسفور (أي ثابت تشرد المرحلة الثالثة للحمض) يساوي ١×١٠$^{-١٢}$، المطلوب حساب ثابت الحلمهة والنسبة المئوية المتحلمهة في محلول ٠,١ جزيئي من Na_3PO_4. (١×١٠$^{-٢}$، ٦٢%)

المسألة ٢٦٢: لدينا محلول ٠,٥ جزيئي بالنسبة لحمض الخل (ثابت تشرده ١,٨×١٠$^{-٥}$). كم يجب أن يصبح حجم ليتر من هذا المحلول بالتمديد وذلك:

آ- كي تتضاعف pH فيه؟

ب- كي نضاعف تركيز شاردة الهيدروكسيل؟ (٣٧٠٠٠ ليتراً، ٤ ليترات)

المسألة ٢٦٣: إذا افترضنا أن المرحلة الأولى من تشرد حمض الكبريت كاملة، وأن ثابت التشرد الثاني K_2 يساوي ١,٣×١٠$^{-٢}$. المطلوب حساب pH كل من المحاليل التالية:

آ- محلول ٠,٢٥ جزيئي من حمض الكبريت.

ب- محلول ٠,٢٥ جزيئي من $KHSO_4$ (التشرد الكامل إلى K^+ و HSO_4^-).

ج- محلول ٠,٢٥ جزيئي من K_2SO_4 (التشرد الكامل إلى $2K^+$ و SO_4^{--}).

(٠,٥٨، ١,٢٩، ٧,٦٥)

الفصل التاسع

جداء الانحلال

التوازن غير المتجانس في المحاليل المائية:

عندما تضاف مادة ما بكمية زائدة إلى الماء فإن قسماً من هذه المادة ينحل، بينما تبقى بتماس المحلول كمية من هذه المادة على شكل بلورات صلبة غير منحلة. وقد وجد عملياً أن عملية الانحلال لا تتوقف، ولكن مقدار ما ينحل في زمن معين يساوي تماماً ما يعود فيترسب باتحاد الشوارد الناتجة عن الانحلال مع بعضها من جديد، يتم إذن في هذه الحالة توازن غير متجانس بين بلورات المادة (ملح على الأغلب) من جهة، وبين شواردها في المحلول من جهةٍ أخرى. ففي حالة كبريتات الباريوم مثلاً يحصل توازن من الشكل:

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{--}$$

وكأي توازن آخر يعطى ثابت هذا التوازن بالعلاقة:

$$K=\frac{[Ba^{++}][SO_4^{--}]}{BaSO_{4(s)}}$$

ولكن تركيز الجسم الصلب في الطور الصلب ثابت بغض النظر عن كمية هذا الجسم، لذلك يمكن دغم قيمة هذا الثابت في قيمة الثابت K نفسه والحصول على ثابت جديد:

$$[Ba^{++}]\ [SO_4^{--}]=K\,[BaSO_{4(s)}]=K_{sp}$$

يدعى الثابت K_{sp} (أو SP في كثيرٍ من الكتب) **بجداء الانحلال**، ويدعى الجداء $[Ba^{++}][SO_4^{--}]$ **بالجداء الشاردي**.

يفيد جداء الانحلال في تعيين ما ينحل من جسم ضعيف الانحلال عند درجة معينة من الحرارة. ففي حالة ملح ثنائي AB مثلاً حيث يحصل التوازن:

$$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^{n+} + B^{n-}$$

يكون مقدار الانحلال (S: mole/lit) مساوياً تركيز الشوارد A^{n+} أو B^{n-}، فيرتبط بجداء الانحلال K_{sp} بالعلاقة:

$$S=\sqrt{K_{sp}}$$

وسنرى في التمارين المحلولة أدناه كيف يمكن بمعرفة جداء الانحلال تعيين مقدار الانحلال S عند درجةٍ معينةٍ من الحرارة مهما كانت صيغة الملح. ونستنتج مما سبق ومن مفهوم التوازن عدة أمورٍ بالغة الأهمية:

١- عندما يكون المحلول متوازناً مع زيادةٍ من الملح الصلب غير المنحل يكون الجداء الشاردي مساوياً جداء الانحلال K_{sp}. وبما أن قيمة هذا الثابت لا تتعلق إلا بدرجة الحرارة لذلك فإن **الكمية المنحلة من الملح في حجم معين من الماء ثابتة ولا تتعلق إلا بدرجة الحرارة أيضاً**.

٢- إذا كان الجداء الشاردي لمادة ما أقل من جداء انحلالها فالمحلول غير مشبع ولا يوجد توازن في المحلول، لأن الطور الصلب لم يتشكل بعد. وبمعنى آخر **فإن ترسب مادة ما لا يبدأ ما لم يتجاوز الجداء الشاردي جداء الانحلال**.

٣- عندما يوجد الجسم الصلب بتماس محلوله المائي فالتوازن موجود بالطبع، ويكون الجداء الشاردي مساوياً جداء الانحلال. فإذا استطعنا أن ننقض التوازن بحيث ينقص الجداء الشاردي فإن الجسم الصلب سينحل بالتدريج كي يعود الجداء الشاردي إلى قيمته الأولى. وهذا ما يحصل فعلاً عند انحلال الرواسب المختلفة، كما في الحالات التالية:

آ- انحلال أملاح الحموض الضعيفة في الحموض القوية: فكربونات الكالسيوم وكبريت الحديدي FeS مثلاً مركبان غير منحلان عملياً في الماء، ولكنهما ينحلان في محلول حمضي قوي مثل محلول HCl. ففي حالة محلول كربونات الكالسيوم في الماء لدينا التوازن التالي:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{++} + CO_3^{--}$$

فبإضافة HCl إلى هذا المزيج المتوازن ترتبط شوارد H^+ الناتجة عن تشرد HCl بشوارد الكربونات مشكلةً الحمض الضعيف H_2CO_3، فينقص تركيز شوارد الكربونات. فلإعادة التوازن إلى وضعه السابق تنحل كربونات الكالسيوم بالتدريج طالما أن الجداء الشاردي أقل من جداء الانحلال. وبالتدقيق في هذه الحالة نلاحظ أنه كلما كان جداء انحلال الملح غير المنحل صغيراً كلما تطلب الأمر حمضاً أقوى أو تركيزاً أكبر من الحمض لتحقيق الانحلال.

ب- انحلال الهيدروكسيدات في الحموض: فهيدروكسيد الحديد مثلا ينحل في وسط حمضي. ذلك أن التوازن:

$$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3OH^-$$

ينتقض بإضافة شوارد H^+ إلى المحلول، إذ أن هذه الشوارد ترتبط مع شوارد الهيدروكسيل مشكلةً الماء، وهذا يستدعي انحلال هيدروكسيد الحديد بالتدريج لإعادة التوازن إلى وضعه السابق.

ج- انحلال بعض المركبات بسبب تشكل المعقدات: إذا أمكن أن تشكل إحدى شوارد المركب الصعب الانحلال معقداً فإن تركيز هذه الشاردة يقل مما يؤدي إلى إنقاص الجداء الشاردي، وبالتالي إلى انحلال الراسب. ففي حالة كلوريد الفضة لدينا التوازن التالي:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

فإذا أضفنا هيدروكسيد النشادر إلى هذا المركب الصعب الانحلال اتحد NH_3 (الموجود في محلول هيدروكسيد النشادر) مع شاردة الفضة مشكلاً معها المعقد $Ag(NH_3)_2^+$، مما يؤدي إلى إنقاص الجداء الشاردي، وبالتالي إلى انحلال كلوريد الفضة.

التمرين ١: احسب تركيز كل من شاردتي الكبريتات والباريوم في محلول مشبع من كبريتات الباريوم علماً بأن جداء انحلال هذا الملح يساوي $١٠^{-١٠} \times ١$. احسب أيضاً كم غراماً من هذه المادة ينحل في الليتر.

الحل: نكتب عبارة جداء الانحلال:

$$K_{sp} = [SO_4^{--}][Ba^{++}] = 10^{-10}$$

وبما أن $[Ba^{++}] = [SO_4^{--}]$ نجد:

$$[SO_4^{--}] = [Ba^{++}] = 10^{-5}\ mole/lit$$

بما أن كل جزيء غرامي كبريتات باريوم يعطي شاردة غرامية من كل من الكبريتات والباريوم، فإن ما ينحل من كبريتات الباريوم في ليتر من الماء يساوي إذن $١٠^{-٥}$ جزيء غرامي، أي:

$$١٠^{-٥} \times ٢٣٣ = ٢,٣٣ \times ١٠^{-٣}\ غ/ل$$

التمرين ٢: يبلغ جداء انحلال يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ($٣,٢ \times ١٠^{-١٣}$) عند الدرجة ٢٥°م، احسب انحلال هذه المادة في ليتر من الماء.

الحل: لنفرض أن x عدد الجزيئات الغرامية من يودات الرصاص التي تنحل في ليتر من الماء، ولنكتب توازن الانحلال:

$$Pb(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{++} + 2IO_3^-$$

بما أنه تنتج شاردة واحدة من الرصاص وشاردتان من اليودات عند انحلال جزيء من يودات الرصاص، لذلك:

$$[Pb^{++}] = x \quad \Leftrightarrow \quad [IO_3^-] = 2x$$

نكتب الآن عبارة جداء الانحلال ونبدل بالقيم مباشرة، فنجد:

$$K_{sp} = [Pb^{++}][IO_3^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3.2\times10^{-13} \Rightarrow x = 4.3\times10^{-5}\ mole/lit$$

أما بالغرامات فإن الانحلال يساوي: ٤,٣×١٠^-٥ × ٥٥٧ = ٠,٠٢٤ غ/ل

التمرين ٣: يبلغ انحلال كرومات الفضة Ag_2CrO_4 في الماء ١,٠٣×١٠^-٤ مول/ليتر، احسب جداء انحلال هذا الملح.

الحل: ينتج من انحلال جزيء غرامي من الملح المذكور شاردة غرامية من الكرومات CrO_4^{--} وشاردتان غراميتان من الفضة Ag^+، فيكون لدينا:

$$[CrO_4^{--}] = 1.03\times10^{-4} \quad \Leftrightarrow \quad [Ag^+] = 2.06\times10^{-4}$$

نكتب عبارة جداء الانحلال ونبدل بالقيم مباشرةً:

$$K_{sp} = [CrO_4^{--}]\,[Ag^+]^2 = (1.03\times10^{-4})\,(2.06\times10^{-4})^2 = 4.4\times10^{-12}$$

التمرين ٤: إذا علم أن ٢٠٠ سم^٣ من محلول مائي مشبع بكلوريد الرصاص تحوي ٠,٩٠غ من هذا الملح. فالمطلوب حساب جداء انحلال هذا الملح.

الحل: يحوي الليتر من المحلول المشبع بكلوريد الرصاص:

(٠,٩×١٠٠٠) ÷ ٢٠٠ = ٤,٥غ. وبالتالي يحوي: (٤,٥ ÷ ٢٧٨) مول من كلوريد الرصاص

نكتب الآن معادلة توازن كلوريد الرصاص:

$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Cl^-$$

فبما أن تشرد جزيء غرامي من هذه المادة يعطي شاردة غرامية من الرصاص وشاردتين من الكلور، نكتب:

$$[Pb^{++}] = \frac{4.5}{278} \quad \Leftrightarrow \quad [Cl^-] = \frac{2\times4.5}{278}$$

ومنه:

$$K_{sp} = [Pb^{++}][Cl^-]^2 = \frac{4.5}{278}\left(\frac{9}{278}\right)^2 = 1.7\times10^{-5}$$

التمرين ٥: جداء انحلال فلور الثوريوم ThF_4 (١,٣×١٠^-١٩). كم غراماً من الشاردة Th^{4+} يوجد في ٥٠٠ مل من محلول مشبع من هذه المادة؟ كم غراماً من كلوريد الثوريوم ينحل في ٥٠٠ مل من محلول يحوي ٩,٥غ من شوارد الفلور؟ الوزن الذري للثوريوم ٢٣٢، وللفلور ١٩، وللكلور ٣٥,٥.

الحل:

آ- لدينا: $ThF_{4(s)} \rightleftharpoons Th^{4+}\ 4F^-$

لنفرض أن x تركيز شاردة الثوريوم فيكون 4x تركيز شاردة الفلور، ومنه:

$$4x\,(4x)^2 = 1.3\times10^{-19} \implies x = 5.5\times10^{-9}\ \text{mole/lit}$$

فعدد الغرامات من شاردة الثوريوم الموجود في ٥٠٠ سم^3 من المحلول يساوي:

$$\text{٥,٥}\times\text{١٠}^{-\text{٥}}\times\text{٢٣٢}\times(\text{٥٠٠/١٠٠٠}) = \text{٦,٤}\times\text{١٠}^{-\text{٣}}$$

ب- إن ٩,٥ غ من شاردة الفلور في ٥٠٠ سم^3 من المحلول تعادل محلولاً من هذه الشاردة تركيزه ١مول/ليتر. فبفرض x عدد مولات كلوريد الثوريوم المنحلة في الليتر ينتج:

$$[Th^{4+}]\,[F^-]^4 = (x)\,(1)^4 = 1.3\times10^{-19}$$

ومنه نجد أن x تساوي ١,٣×١٠$^{-١٩}$. إذن في ٥٠٠ سم^3 من المحلول الحاوي على شاردة الفلور يبلغ ما ينحل من كلور الثوريوم بالغرامات:

$$\text{١,٣}\times\text{١٠}^{-\text{١٩}}\times\text{٣٧٤}\times(\text{٥٠٠/١٠٠٠}) = \text{٢,٤}\times\text{١٠}^{-\text{١٧}}$$

التمرين ٦: إذا علم أن جداء انحلال كلوريد الفضة يساوي ١×١٠$^{-١٠}$، فالمطلوب:

آ- حساب انحلال هذا الملح في الماء.

ب- حساب انحلال هذا الملح في محلول من حمض كلور الماء تركيزه ٢ نظامي.

ج- حساب انحلال هذا الملح في محلول من نترات الفضة تركيزه ١ مول/ليتر.

الحل:

آ- لدينا التوازن:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \;\Rightarrow\; K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

بما أنه لا يوجد في المحلول أي مصدر آخر لشوارد الكلور أو الفضة فإن تركيزهما متساويان، أي:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}\ \text{mole/lit}$$

وبما أن كل جزيء كلوريد فضة يعطي شاردة واحدة من الفضة وشاردة من الكلور، فإن انحلال هذه المادة، أي S، يساوي ١٠$^{-٥}$ مول/ليتر، وبالغرامات:

$$S = 143\times10^{-5} = 1.43\times10^{-3}\ \text{gr/lit}$$

ب- حمض كلور الماء كهرليت قوي، لذا يمكن القول بأنه يتشرد بصورةٍ تامة، وهكذا فإنه في هذه المرة لا يكون تركيز شوارد الكلور مساوياً تركيز شوارد الفضة. فإذا كان S: mole/lit انحلال الملح، فإن: $S=[Ag^+]$.

أما تركيز شوارد الكلور فهو مجموع تركيزي شوارد الكلور المتأتية من انحلال AgCl (وهو S) وشوارد الكلور المتأتية من تشرد حمض كلور الماء، أي $[Cl^-] = 2+S$. وبما أن العلاقة:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}\ \text{mole/lit}$$

تبقى صحيحة مهما كان مصدر الشوارد لذلك يكون لدينا: $S\,(S+2) = 10^{-10}$.

ويمكننا حذف S من داخل القوس لأنها صغيرة بالمقارنة مع ٢، وبالتالي:

$$S = 5\times10^{-11}\ \text{mole/lit}$$

وهكذا نرى أن انحلال كلوريد الفضة في حمض كلور الماء ٢ نظامي أقل من انحلاله في الماء النقي بمقدار (١٠$^{-٥}$ ÷ ٥×١٠$^{-١١}$) = ٢×١٠^{٥} مرة. وتناقص الانحلال هذا يأتي كنتيجة مباشرة لفعل الشاردة المشتركة التي هي شاردة الكلور في هذا التمرين.

ج- بنفس الطريقة السابقة نفرض أن انحلال كلوريد الفضة في محلول جزيئي من نترات الفضة هو S، فيكون (باعتبار نترات الفضة كهرليتاً قوياً):

$$[Ag^+] = 1+S \qquad \hexagon \qquad [Cl^-] = S$$

وبالتالي: $K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-] = S\,(1+S) = 10^{-10}$

وبعد إهمال S داخل القوس نجد: $S = 10^{-10}\ mole/lit$.

التمرين ٧: احسب كم ينحل من AgCN في ليتر من محلول موقي يبلغ pH: 3، علماً بأن جداء انحلال هذا الملح يساوي $١,٦\times١٠^{-١٤}$، وأن ثابت تشرد HCN يساوي $٤,١\times١٠^{-١٠}$.

الحل: ينتج عن انحلال AgCN في الماء شوارد الفضة والسيان، ولكن بما أن الشاردة CN^- تشتق من حمض ضعيف فإن تركيزها في المحلول يتوقف على تركيز شاردة الهيدروجين. فبما أن pH:3 لذلك $[H^+] = 10^{-3}$. لنكتب عبارة توازن الحمض الضعيف:

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \;\Rightarrow\; K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

وبالتالي:

$$\frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-3}}{4.1\times10^{-10}} = 2.4\times10^{-6}$$

تعني النسبة السابقة أن معظم شوارد السيان تتحول إلى HCN بفعل حموضة المحلول الثابتة، لنفرض الآن أن x مول من الملح ينحل في ليتر من الماء، عندئذٍ تكون التراكيز التوازنية كما يلي:

$$[Ag^+] = x$$

$$[CN^-] + [HCN] = x$$

إن الخطأ المرتكب هنا عند إهمال $[CN^-]$ بالمقارنة مع $[HCN]$ بسيط جداً كما بينت النسبة السابقة، لذلك يكون لدينا:

$$[CN^-] = \frac{[HCN]}{2.4\times10^{-6}} = \frac{x}{2.4\times10^{-6}}$$

نكتب الآن عبارة جداء الانحلال مع الإبدال بالقيم فنجد:

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-] = 1.6\times10^{-14}$$

$$K_{sp} = x\,\frac{[HCN]}{2.4\times10^{-6}} = \frac{x^2}{2.4\times10^{-6}} = 1.6\times10^{-14} \;\Rightarrow\; X = 2\times10^{-4}\ mole/lit$$

التمرين ٨: هيدروكسيد الكالسيوم أساس متوسط القوة ولكنه ضعيف الانحلال. تبلغ pH المحلول المشبع من هذا الأساس ١٢,١٤، والمطلوب:

آ- ما تركيز شاردة الهيدروكسيل في المحلول، وكذلك تركيز شاردة الكالسيوم.

ب- احسب جداء انحلال هذه المادة.

ج- كم غراماً من CaO يجب أن ينحل في ليتر من الماء حتى يصبح المحلول مشبعاً؟

الحل:

آ- $pH = 12.14 = 13-0.86 \rightarrow [H^+] = 7.25\times10^{-13}\ mole/lit$، وبالتالي يكون:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = 1.4\times10^{-2}$$

لنكتب الآن معادلة تشرد هيدروكسيد الكالسيوم:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2OH^-$$

فمن الواضح أن تركيز شاردة الكالسيوم في المحلول نصف تركيز شاردة الهيدروكسيل، أي:

$$[Ca^{++}] = 0.7\times10^{-2}\ mole/lit$$

ب- نكتب عبارة جداء الانحلال:

$$K_{sp} = [Ca^{++}]\,[OH^-]^2$$

ثم نبدل مباشرة بالقيم التي وجدناها في الطلب الأول:

$$K_{sp} = (0.7\times10^{-2})(1.4\times10^{-2})^2 = 1.37\times10^{-6}$$

ج- إن تركيز شاردة الكالسيوم (من الطلب الأول) في المحلول المشبع هو ٠,٧×١٠^-٢ شاردة غرامية في الليتر، وبما أن كل جزيء غرامي CaO يعطي عندما ينحل شاردة غرامية واحدة من Ca^{++} لذلك فإن ما ينحل من الكلس الحي في ليتر ماء هو ٠,٧×١٠^-٢ جزيء غرامي. وبالغرامات نجد:

٠,٧×١٠^-٢×٥٦ = ٠,٣٩ غ/ل

التمرين ٩: يحوي ليتر محلول شوارد الكلور بتركيز ٢×١٠^-٢ شاردة غرامية/ليتر. إذا أضيف إلى ليتر من هذا المحلول ١٠^-٣ مول من نترات الرصاص فهل يتشكل راسب علماً بأن جداء انحلال كلوريد الرصاص يساوي ١,٧×١٠^-٥؟

الحل: نكتب أولاً معادلة تشرد كلوريد الرصاص:

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Cl^-$$

نحسب الآن الجداء الشاردي ونقارنه مع جداء الانحلال:

$$[Pb^{++}][Cl^-]^2 = (10^{-3})(2\times10^{-2})^2 = 4\times10^{-7}$$

بما أن الجداء الشاردي أصغر من جداء الانحلال لذلك لا يتشكل راسب من $PbCl_2$.

التمرين ١٠: يبلغ تركيز شاردة الفضة في محلول ٤×١٠^-٣ مول/ليتر. ما هو أقل تركيز من شاردة الكلور يؤدي إلى بدء ترسب كلوريد الفضة علماً بأن جداء انحلال كلوريد الفضة في الدرجة ٢٥°م يساوي ٢,٨×١٠^-١٠؟

الحل: لدينا:

$$AgCl_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + 2Cl^-$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow 2.8\times10^{-10} = 4\times10^{-3}[Cl^-]$$

ومنه:

$$[Cl^-] = \frac{2.8\times10^{-10}}{4\times10^{-3}} = 7\times10^{-8}\ mole/lit$$

إذن يجب أن يتجاوز تركيز شاردة الكلور القيمة السابقة حتى يبدأ الترسب.

التمرين ١١: أضيف ٢٠٠ سم^٣ من حمض كلور الماء الذي تركيزه ٠,٠١ نظامي إلى ٣٠٠ سم^٣ من محلول نترات الزئبقي $Hg_2(NO_3)_2$ تركيزه ٠,٠٠١ مول/ليتر، إذا علمت أن جداء انحلال كلور الزئبقي Hg_2Cl_2 يساوي ١×١٠^-١٨. فهل يتشكل راسب؟

الحل: حمض كلور الماء ونترات الزئبقي كهرليتان قويان يمكن الافتراض أنهما كاملا التشرد. يجب الانتباه إلى أن رمز شاردة الزئبقي هو Hg_2^{++} ولهذا فإن كلوريد الزئبقي يتشرد وفق المعادلة:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{++} + 2Cl^-$$

فلمعرفة فيما إذا كان سيتشكل راسب عند إضافة المحلولين السابقين إلى بعضهما نعين أولاً تركيزي شوارد الكلور والزئبقي في المزيج الحاصل، ومن ثم نعين الجداء الشاردي للملح Hg_2Cl_2 ونقارنه مع جداء الانحلال.

فلحساب تركيز شوارد الكلور والزئبقي نطبق قانون التمديد إذ أن عملية إضافة ٢٠٠ سم^3 من الحمض إلى ٣٠٠ سم^3 من محلول الملح تعادل تمديد الحمض حتى الحجم ٥٠٠ سم^3، وكذلك تمديد محلول الملح إلى نفس الحجم، ومنه:

$$0.01\times200 = [Cl^-] \times 500$$
$$0.001\times300 = [Hg^{++}] \times 500$$

وبالتالي:

$$[Hg^{++}] = 0.0006\ mole/lit$$
$$[Cl^-] = 0.004\ mole/lit$$

نحسب الآن الجداء الشاردي:

$$[Hg^{++}]\,[Cl^-]^2 = 6\times10^{-4} \times (4\times10^{-3})^2 = 9.6\times10^{-9}$$

بما أن الجداء الشاردي أكبر بكثير من جداء الانحلال، لذلك فإن راسباً من Hg_2Cl_2 سيتشكل عند إضافة المحلولين السابقين إلى بعضهما.

التمرين ١٢: لدينا محلول من كلوريد الحديدي تركيزه ٠,٠٠١ مول/ليتر ويحوي حمض كلور الماء بتركيز ١٠$^{-٤}$ مول/ليتر. يُمرر في هذا المحلول تيار مستمر من غاز كبريت الهيدروجين بحيث يبقى المحلول مشبعاً بكبريت الهيدروجين (٠,١ مول/ليتر). إذا علمت أن جداء انحلال كبريت الحديدي يساوي ٣,٧×١٠$^{-١٩}$ فهل يتشكل راسب؟ احسب في حال تشكل راسب، كمية الحديد الباقية في المحلول علماً أن حجمه يبلغ ٢٠٠ سم^3.

الحل: لنحسب تركيز شاردة الكبريت S^{--} في المحلول:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$
$$\frac{[H^+]^2\,[S^{--}]}{[H_2S]} = K_1K_2$$
$$[S^{--}] = \frac{0.1\times10^{-7}\times10^{-13}}{(10^{-4})^2} = 10^{-13}\ mole/lit$$

نحسب الآن الجداء الشاردي لكبريت الهيدروجين:

$$[Fe^{++}][S^{--}] = 0.01\times10^{-13} = 10^{-15}$$

بما أن هذا الجداء أكبر من جداء الانحلال فإن FeS يترسب.

لحساب كمية الحديد الباقية في المحلول نكتب أن تركيز شاردة الحديدي الباقية في المحلول بعد الترسيب هو التركيز الذي يجعل الجداء الشاردي لكبريت الحديدي مساوياً جداء انحلاله، أي:

$$[Fe^{++}][S^{--}] = 3.7\times10^{-19}$$

فبما أن: $10^{-13} = [S^{--}]$، لذلك:

$$[Fe^{++}] = \frac{3.7\times10^{-19}}{10^{-13}} = 3.7\times10^{-6}\ mole/lit$$

إذن يبقى في ليتر من المحلول بعد الترسيب ٣,٧×١٠$^{-٦}$ شاردة غرامية من الحديدي. أما في ٢٠٠ سم^{٣} فيبقى ٧,٤×١٠$^{-٧}$ شاردة غرامية، وبالغرامات: ٧,٤×١٠$^{-٧}$× ٥٦ = ٤,١٤×١٠$^{-٥}$غ، أي يبقى في المحلول ٠,٠٤١٤ مغ من الحديد.

ملاحظة: من المعلوم أن شوارد الفئة الثانية في التحليل الكيفي تترسب بواسطة H_2S في وسط حمضي (٠,٣ نظامي) بينما تترسب الفئة الرابعة بواسطة H_2S في وسط قلوي. يعود السبب في ذلك إلى أن جداءات انحلال كباريت الفئة الثانية أخفض بكثير من جداءات انحلال الفئة الرابعة (راجع جدول جداءات الانحلال في كتب الكيمياء العامة). ولذلك فإن ترسيب شوارد الفئة الثانية يحتاج إلى تركيز من شاردة الكبريت أخفض من التركيز اللازم لترسيب الفئة الرابعة. ويتم التحكم بتركيز هذه الشاردة المرسبة S^{--}عن طريق التحكم بحموضة الوسط، إذ أن زيادة الحموضة تؤدي إلى إضعاف تشرد H_2S. وسنوضح هذه الملاحظة بواسطة التمرين التالي.

التمرين ١٣: لدينا محلول يحوي شاردتي النحاس Cu^{++} والمنغنيزي Mn^{++} بتركيز ٢×١٠$^{-٤}$ مول/ليتر لكلٍ منهما. كما أن المحلول يحوي حمض كلور الماء ٠,٠٠٣ نظامي. إذا مرر H_2S في هذا المحلول حتى الإشباع (٠,١ مول/ليتر) فماذا يترسب؟ ثابتا تشرد H_2S في الماء هما بالترتيب ١٠$^{-٧}$ و١٠$^{-١٣}$، جداءا انحلال CuS وMnS هما بالترتيب أيضاً ٩×١٠$^{-٣٦}$ و٨×١٠$^{-١٤}$. كم هو تركيز شاردة النحاس الباقية في المحلول؟

الحل: لنحسب تركيز الشاردة S^{--} في المحلول:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 10^{-7}\times10^{-13} = 10^{-20}$$

$$[S^{--}] = \frac{0.1\times10^{-20}}{(0.003)^2} = 1.1\times10^{-16}\ mole/lit$$

لنحسب الآن الجداء الشاردي لكلٍ من CuS وMnS:

$$[Cu^{++}][S^{--}] = (2\times10^{-4})(1.1\times10^{-16}) = 2.2\times10^{-20}$$

$$[Mn^{++}][S^{--}] = (2\times10^{-4})(1.1\times10^{-16}) = 2.2\times10^{-20}$$

من الواضح أن الجداء الشاردي لكبريت النحاس أكبر بكثير من جداء انحلاله (٩×١٠$^{-٣٦}$) لذلك فإن CuS سيترسب حتماً، أما الجداء الشاردي لكبريت المنغنيزي فأصغر من جداء انحلاله (٨×١٠$^{-١٤}$) لذلك فإن MnS لا يترسب.

لحساب تركيز شاردة النحاس في المحلول بعد الترسيب نكتب:

$$K_{sp} = [Cu^{++}][S^{--}]$$

ومنه:

$$[Cu^{++}] = \frac{K_{sp}}{[S^{--}]} = \frac{9\times10^{-36}}{1.1\times10^{-16}} = 8.2\times10^{-20}\ mole/lit$$

التمرين ١٤: هل يتشكل راسب عندما يضاف ٥٠ سم^3 من محلول ٥×١٠^{-٤} جزيئي من نترات الكالسيوم إلى ٥٠ سم^3 من محلول ٢×١٠^{-٤} جزيئي من فلوريد الصوديوم. علماً بأن جداء انحلال فلوريد الكالسيوم يبلغ $١,٧\times١٠^{-١٠}$.

الحل: لنفرض أنه عندما يُمزج المحلولان لا يحصل تقلص أو تمدد في المزيج الناتج، على هذا الأساس سيكون لدينا محلول حجمه ١٠٠ سم^3. يجب حساب تركيز شاردتي الكالسيوم والفلور فيه. بما أن كلاً من المحلولين يتمدد إلى ضعفيه عندما يمزج مع الآخر. لذلك:

$$[Ca^{+}] = 2.5\times10^{-4}\ mole/lit,\ [F^{-}] = 1\times10^{-4}\ mole/lit$$

نحسب الآن الجداء الشاردي ونقارنه بجداء الانحلال:

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^{-}$$

$$[Ca^{++}]\,[F^{-}]^2 = (2.5\times10^{-4})\,(1\times10^{-4})^2 = 2.5\times10^{-12}$$

بما أن الجداء الشاردي السابق أصغر من جداء انحلال فلوريد الكالسيوم ($١,٧\times١٠^{-١٠}$) فإن هذا الملح لا يترسب بمزج محلولي نترات الكالسيوم وفلوريد الصوديوم مع بعضهما.

التمرين ١٥: لدينا محلول يحوي شاردة الكلور بتركيز ٠,١ شاردة غرامية/ليتر، وشاردة الكرومات بتركيز ٠,٠١ شاردة غرامية/ليتر، لنفرض أننا نضيف تدريجياً إلى هذا المحلول محلولاً آخر شديد التركيز من نترات الفضة بحيث يمكن اعتبار الحجم النهائي مساوياً بالتقريب حجم المحلول الأول (أي بإهمال حجم محلول النترات المضاف). هل يترسب بادئ الأمر كلوريد الفضة أو كرومات الفضة؟ كم هي النسبة المئوية المتبقية في المحلول من شاردة الكلور عندما تبدأ كرومات الفضة بالترسب؟ جداء انحلال كلوريد الفضة $٢,٨\times١٠^{-١٠}$، وجداء انحلال كرومات الفضة $١,٩\times١٠^{-١٢}$.

الحل: لنحسب تركيز شاردة الفضة الضروري لبدء ترسب كل من الملحين $Ag_2CrO_4,\ AgCl$:

$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = K_{sp} = 2.8\times10^{-10} \Rightarrow [Ag^{+}] = \frac{2.8\times10^{-10}}{0.1} = 2.8\times10^{-9}\ mole/lit$$

أما تركيز شاردة الفضة الضروري لبدء ترسب كرومات الفضة فيحسب كما يلي:

$$[Ag^{+}]^2\,[CrO_4^{--}] = K_{sp} = 1.9\times10^{-12} \Rightarrow [Ag^{+}] = \sqrt{\frac{1.9\times10^{-12}}{0.01}} = 1.4\times10^{-5}\ mole/lit$$

فبما أن ترسب كلوريد الفضة يتطلب تركيزاً من شاردة الفضة أقل مما يلزم لترسب كرومات الفضة فإنه هو الذي سيبدأ ترسبه أولاً عند إضافة نترات الفضة بالتدريج إلى المحلول.

لنحسب الآن تركيز شاردة الكلور في المحلول عندما تبدأ كرومات الفضة بالترسب. لقد رأينا في القسم الأول من هذا التمرين أنه عندما تبدأ هذه المادة بالترسب يكون تركيز شاردة الفضة في المحلول $١,٤\times١٠^{-٥}$ مول/ليتر، فبما أن كلوريد الفضة متوازن مع شوارد الفضة والكلور في المحلول يكون لدينا:

$$[Ag^{+}][Cl^{--}] = K_{sp} = 2.8\times10^{-10} \Rightarrow [Cl^{--}] = \frac{2.8\times10^{-10}}{1.4\times10^{-5}} = 2\times10^{-5}\ mole/lit$$

أي أن تركيز الكلور قد انخفض من ٠,١ مول/ليتر إلى ٢×١٠^{-٥} مول/ليتر عند بدء ترسب كرومات الفضة. وبالتالي فإن ترسب كلوريد الفضة شبه تام إذ أن النسبة المئوية المتبقية من هذه الشاردة في المحلول لا تتعدى:

$$(٢\times١٠^{-٥} \div ٠,١) \times ١٠٠ = \%٠,٠٢$$

يوضح هذا التمرين مبدأ طريقة معايرة شوارد الكلور حجمياً بواسطة نترات الفضة باستعمال كرومات الفضة كمشعر، حيث أن كرومات الفضة حمراء بنية اللون، أما كلوريد الفضة فمادة بيضاء.

التمرين ١٦: لدينا محلول مائي لكلوريد المغنيزيوم تركيزه $٥,٥\times١٠^{-٤}$ مول/ليتر. كم يجب أن يكون تركيز هيدروكسيد الأمونيوم كي يبدأ ترسب هيدروكسيد المغنيزيوم. علماً بأن جداء انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم $٥,٥\times١٠^{-١٢}$ وأن ثابت تشرد هيدروكسيد النشادر $١,٨\times١٠^{-٥}$؟

الحل: من قيمة جداء انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ نعين تركيز الشوارد OH^- في محلول مائي مشبع منها:

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^-$$

$$[Mg^{++}][OH^-]^2 = K_{sp} = 5.5\times10^{-12}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5.5\times10^{-12}}{5.5\times10^{-4}}} = 10^{-4}\ mole/lit$$

إن مصدر شوارد الهيدروكسيل هو تشرد هيدروكسيل النشادر التي هي بدورها كهرليت ضعيف يتشرد وفق التوازن:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ويعطي هذا التشرد كميات متساوية من شوارد النشادر والهيدروكسيل، أي أن $[NH_4^+] = [OH^-]$.

لنكتب عبارة ثابت التوازن:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.8\times10^{-5}$$

ولنحسب تركيز هيدروكسيد النشادر المتوازن مع تركيز كلٍ من شاردتي الهيدروكسيل والنشادر قدره $١٠^{-٤}$ مول/ليتر، فنجد:

$$\frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]} = \frac{(10^{-4})^2}{[NH_4OH]} = 1.8\times10^{-5} \Rightarrow [NH_4OH] = 5.5\times10^{-4}\ mole/lit$$

وبما أن تشرد جزيء من NH_4OH يعطي شاردة من كلٍ من شاردتي الأمونيوم والهيدروكسيل فإن شوارد الهيدروكسيل والأمونيوم الموجودة في المحلول تتأتى من تشرد كمية مقابلة من هيدروكسيد النشادر أي $١٠^{-٤}$ مول/ليتر. وبمعنى آخر يجب أن يتعدى تركيز هيدروكسيد النشادر ($٥,٥\times١٠^{-٤}$ + ١×١٠^{-٤}) مول/ليتر كي يبدأ ترسب هيدروكسيد المغنيزيوم. فالتركيز المطلوب إذن $٦,٥\times١٠^{-٤}$ مول/ليتر.

التمرين ١٧: إذا فرضنا أن المحلول السابق (كلوريد المغنيزيوم بتركيز $٥,٥\times١٠^{-٤}$ مول/ليتر) يحوي هيدروكسيد النشادر بتركيز قدره $١٠^{-٢}$ مول/ليتر فإن هيدروكسيد المغنيزيوم سيترسب، كما رأينا من نتيجة التمرين السابق. ولكن إن أضيف كلوريد النشادر بتركيز مناسب إلى هذا المحلول فإن ذلك يؤدي لإضعاف تشرد هيدروكسيد النشادر، وبالتالي إلى إنقاص الجداء الشاردي لهيدروكسيد المغنيزيوم حتى يصبح أقل من جداء انحلاله. فالمطلوب في هذا التمرين حساب تركيز كلوريد الأمونيوم الضروري لمنع ترسب هيدروكسيد المغنيزيوم.

الحل: إن تركيز شاردة الهيدروكسيل الذي يجعل المحلول المائي مشبعاً بهيدروكسيد المغنيزيوم هو $١٠^{-٤}$ مول/ليتر كما نتج من التمرين السابق. فلكي لا يحدث ترسيب لهيدروكسيد المغنيزيوم يجب أن يتحقق الشرط:

$$[OH^-] \leqslant 10^{-4}\,mole/lit$$

فمن عبارة تشرد هيدروكسيد الأمونيوم سنعين تركيز شاردة الأمونيوم الذي يجعل تركيز شاردة الهيدروكسيل محققاً الشرط السابق:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.8\times10^{-5}\,mole/lit$$

إن هيدروكسيل النشادر موجود في المحلول بتركيزٍ قدره ٠,٠١ مول/ليتر، وهو مادة ضعيفة التشرد، خصوصاً بوجود كلوريد الأمونيوم (فعل الشاردة المشتركة)؛ لذا يمكن افتراض أن تركيزه يساوي ٠,٠١ مول/ليتر، ومنه:

$$[OH^-] = \frac{1.8\times10^{-5}\times0.01}{[NH_4^+]} = \frac{1.8\times10^{-7}}{[NH_4^+]}$$

فلكي لا يترسب هيدروكسيد المغنيزيوم يجب أن يكون:

$$\frac{1.8\times10^{-7}}{[NH_4^+]} \leqslant 10^{-4} \quad \text{أي:} \quad [NH_4^+] \geqslant 1.8\times10^{-3}\,mole/lit$$

وبما أن تركيز شاردة الأمونيوم هو نفسه تركيز كلوريد الأمونيوم المضاف وذلك بفرض تشرده كاملاً وبإهمال تشرد هيدروكسيد الأمونيوم، فإن تركيز كلوريد الأمونيوم الذي يمنع ترسب هيدروكسيد المغنيزيوم يجب أن يكون إذن مساوياً $١,٨\times١٠^{-٣}$ مول/ليتر أو أعظم من ذلك.

التمرين ١٨: كم جزيئاً غرامياً من NH_3 يجب أن يضاف إلى ليتر من محلول نترات الفضة تركيزه ٠,٠٠٤ مول/ليتر لمنع ترسب $AgCl$ عندما يحوي المحلول أيضاً شاردة الكلور بتركيز ٠,٠٠١ شاردة غرامية/ليتر؟ جداء انحلال كلوريد الفضة $٢,٨\times١٠^{-١٠}$، وثابت تفكك معقد الفضة النشادري $Ag(NH_3)_2^+$ يساوي $٥,٩\times١٠^{-٨}$؟

الحل: بنفس الطريقة التي تستعمل فيها الحموض لإنقاص تركيز بعض الشوارد السالبة المشتقة من حموض ضعيفة، تستعمل المواد المعقدة لإنقاص تركيز بعض الشوارد الموجبة. ففي هذا التمرين تؤدي إضافة النشادر إلى تعقيد شاردة الفضة وتحويلها إلى معقد الفضة النشادري $Ag(NH_3)_2^+$.

بما أن المحلول يحوي شاردة الكلور بتركيز ٠٠١ مول/ليتر، فلنحسب أكبر تركيز يمكن أن يكون لشاردة الفضة دون أن يتشكل راسب كلوريد الفضة:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K_{sp} = 2.8\times10^{-10} \quad \Rightarrow [Ag^+] = \frac{2.8\times10^{-10}}{0.001} = 2.8\times10^{-7}$$

فيجب إذن أن تضاف كفاية من NH_3 بحيث يبقى تركيز شاردة الفضة أقل من القيمة السابقة أو مساوياً لها، فتركيز المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ في حالة إشباع المحلول بكلوريد الفضة سيكون عندئذٍ: ($٠,٠٠٤-٢,٨\times١٠^{-٧}$) شاردة غرامية/ليتر، أي عملياً ٠,٠٠٤ شاردة غرامية/ليتر. لنكتب الآن معادلة توازن تفكك المعقد:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \quad \Rightarrow K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5.9\times10^{-8}$$

ومنه:

$$[NH_3]^2 = K_d \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = \frac{(5.9\times10^{-8})(0.004)}{2.8\times10^{-7}} \Rightarrow [NH_3] = 0.029 \text{ mole/lit}$$

إن كمية النشادر الواجب إضافتها لجعل المحلول مشبعاً بكلوريد الفضة تساوي مجموع كمية النشادر الحر الباقي (٠,٠٢٩ مول/ليتر) مع كمية النشادر الذي استخدم في تشكيل معقد الفضة النشادري (٠,٠٠٤×٢ مول/ليتر). فالحد الأدنى من النشادر الواجب إضافته لمنع ترسب كلوريد الفضة إذن:

٠,٠٢٩+ (٠,٠٠٤×٢) = ٠,٠٣٧ مول/ليتر

مسائل غير محلولة

المسألة ٢٦٤: يبلغ جداء انحلال يود الرصاص PbI_2 ١,٤×١٠$^{-٨}$. احسب انحلال هذا الملح S (عدد المولات المنحلة في الليتر) وكذلك تراكيز شوارده في المحلول المشبع.

(١,٥×١٠$^{-٣}$، ١,٥×١٠$^{-٣}$، ٣×١٠$^{-٣}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٦٥: يبلغ انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم في الماء ٢×١٠$^{-٤}$ مول/ليتر. احسب جداء انحلاله.

(٣,٢×١٠$^{-١١}$)

المسألة ٢٦٦: إذا علم أن جداء انحلال حماضات الكالسيوم CaC_2O_4 يساوي ٣,٨×١٠$^{-٩}$ فالمطلوب:

آ- احسب انحلال هذا الملح بالماء.

ب- احسب انحلاله في محلول حماضات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$ تركيزه ٠,٠٥ مول/ليتر بفرض أن درجة تشرد هذا الملح تساوي ٠,٧.

(٦,٢×١٠$^{-٥}$ مول /ليتر، ١,٠٩×١٠$^{-٧}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٦٧: ينحل في ٥٠٠ سم^٣ من الماء، عند الدرجة ١٨°م مقدار ٠,٠١٦٥ غ من كرومات الفضة Ag_2CrO_4. احسب جداء انحلال هذا الملح.

(٤×١٠$^{-١٢}$)

المسألة ٢٦٨: يبلغ تركيز شوارد الفلور في محلول مشبع من CaF_2 ٤×١٠$^{-٤}$ مول/ليتر. احسب جداء انحلال هذا الملح.

(٣,٢×١٠$^{-٩}$)

المسألة ٢٦٩: يساوي جداء انحلال بروم الفضة AgBr ٣,٦×١٠$^{-١٣}$. كم غراماً من الفضة يوجد في ٢٠٠ سم^٣ من محلول مشبع بهذا الملح.

(١,٣×١٠$^{-٥}$)

المسألة ٢٧٠: يبلغ جداء انحلال كبريتات الفضة ٧×١٠$^{-٥}$. احسب انحلال هذا الملح في الليتر وبالمول في الليتر.

(٨,١، ٢,٦×١٠$^{-٢}$)

المسألة ٢٧١: كم هو حجم الماء اللازم لانحلال ١غ من كربونات الباريوم $BaSO_4$ علماً بأن جداء انحلالها يساوي ١,٩×١٠$^{-٩}$.

(١١٧ ليتراً)

المسألة ٢٧٢: يبلغ جداء انحلال يودات الكالسيوم $Ca(IO_3)_2$ ٦,٤×١٠$^{-٩}$ والمطلوب:

آ- كم مغ من هذه المادة تنحل في ٥٠٠ سم^٣ من الماء؟

ب- كم مغ من Ca^{++} يمكن أن تبقى في محلول حجمه ٥٠٠ سم^٣ وتركيز شاردة اليودات فيه ٠,٢ مول/ليتر؟

(٢٢٨، ٠,٠٠٣٢)

المسألة ٢٧٣: يحوي محلول مشبع للملح المعقد K_2PtCl_6 ١١ مغ من هذا الملح في كل سم^3. والمطلوب:
آ- كم هو جداء انحلال هذا الملح علماً بأنه يتشرد وفق التوازن:

$$K_2PtCl_6 \rightleftharpoons 2K^+ + PtCl_6^{--}$$

ب- كم مغ من البلاتين توجد منحلة (على شكل $PtCl_6^{--}$) في سم^3 من محلول يحوي ٣,٩غ من K^+ في الليتر.
(٠,٩ ،$٤,٦\times10^{-5}$)

المسألة ٢٧٤: كم ملغ من Mn^{++} يمكن أن توجد منحلة في ١٠٠ سم^3 من محلول فيه pH: 8.6 دون أن يترسب هيدروكسيد المنغنيزي $Mn(OH)_2$ علماً بأن جداء انحلال هذه المادة يساوي ٤×10^{-14}؟ (١٣,٧)

المسألة ٢٧٥: يبلغ جداء انحلال كبريتات الرصاص $PbSO_4$ $1,8\times10^{-8}$، احسب انحلال هذه المادة في:
آ- الماء النقي.
ب- محلول ٠,١ جزيئي من نترات الرصاص.
ج- محلول 10^{-3} جزيئي من كبريتات الصوديوم. ($1,34\times10^{-4}$، $1,8\times10^{-7}$، $1,8\times10^{-5}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٧٦: يبلغ جداء انحلال كبريتات الراديوم $RaSO_4$ 4×10^{-11}، احسب انحلال هذه المادة في:
آ- الماء النقي.
ب- محلول ٠,١ جزيئي من كبريتات الصوديوم. ($6,3\times10^{-6}$مول/ليتر، 4×10^{-10} مول/ليتر)

المسألة ٢٧٧: إذا كان جداء انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم يساوي $8,9\times10^{-12}$، فالمطلوب حساب انحلال هذه المادة في محلول ٠,٠٥ نظامي من هيدروكسيد الصوديوم. ($3,6\times10^{-9}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٧٨: يحوي محلول شوارد الزنك بتركيز ٠,٢ شاردة غرامية/ليتر، وشوارد النحاس بتركيز 10^{-5} شاردة غرامية/ليتر، كما يحوي شوارد الهيدروجين بتركيز ١ شاردة غرامية/ليتر. ماذا يترسب عندما يمرر H_2S حتى الإشباع (٠,١ مول/ليتر) علماً بأن K_1K_2 لكبريت الهيدروجين يساوي 10^{-31}، وأن جداء انحلال ZnS يساوي 1×10^{-22}، وجداء انحلال CuS يساوي 8×10^{-37}. (يترسب CuS ولا يترسب ZnS)

المسألة ٢٧٩: يبلغ جداء انحلال $La(OH)_3$ 1×10^{-19}، كما يبلغ جداء انحلال $BaSO_4$ $1,5\times10^{-9}$، هل يتشكل راسب لدى مزج ٤٠ سم^3 من محلول 10^{-4} جزيئي بالنسبة إلى $Ba(OH)_2$ مع ٦٠ سم^3 من محلول 2×10^{-5} جزيئي بالنسبة إلى $La_2(SO_4)_3$؟ (يترسب La(OH) بينما لا يترسب $BaSO_4$)

المسألة ٢٨٠: وضع $SrCO_3$ الصلب في محلول موقي ذي pH: 8.5، فوجد بعد حصول التوازن أن تركيز شوارد السترونسيوم في المحلول يساوي $2,2\times10^{-4}$ شاردة غرامية/ليتر. كم هو جداء انحلال $SrCO_3$ إذا علم أن ثابت التشرد الثاني K_2 لحمض الكربون يساوي $4,7\times10^{-11}$؟ (7×10^{-11})

المسألة ٢٨١: يحوي محلول شاردتي الكالسيوم والباريوم بتركيز ٠,١ مول/ليتر لكلٍ منهما، تضاف إلى هذا المحلول كبريتات الصوديوم بالتدريج. جداءا انحلال كبريتات الكالسيوم وكبريتات الباريوم على الترتيب $2,4\times10^{-5}$ و $1,1\times10^{-10}$ والمطلوب:
آ- ما هو الراسب الذي يتشكل في البداية؟
ب- ما هو تركيز شاردة الكبريتات لحظة بدء تشكل هذا الراسب؟
ج- ما هو تركيز شاردة الباريوم في المحلول عندما يبدأ ترسب كبريتات الكالسيوم؟
افترض في حل هذه المسألة أن التمديد الحاصل من إضافة كبريتات الصوديوم إلى المحلول مهمل.
(كبريتات الباريوم، $1,1\times10^{-9}$ مول/ليتر، $4,6\times10^{-7}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٨٢: بين بالحساب هل يتشكل راسب من كبريتات الكالسيوم عند مزج حجمين متساويين من محلولي كلوريد الكالسيوم وكبريتات الصوديوم تراكيزهما ٠,٠٢ نظامي، علما بأن جداء انحلال كبريتات الكالسيوم يساوي $٢,٣\times١٠^{-٤}$. (كلا)

المسألة ٢٨٣: يساوي جداء انحلال $PbCl_2$ $٢,٤\times١٠^{-٤}$. هل يتشكل راسب من هذا الملح عند إضافة ١٠٠ سم^3 من محلول نترات الرصاص ٠,٠٣ جزيئي إلى ٥٠ سم^3 من محلول كلوريد الصوديوم ٠,٩ نظامي؟ وفي حال تشكل راسب احسب كمية الرصاص الباقية في المحلول. (نعم، ٨٢,٥ مغ)

المسألة ٢٨٤: لدينا ٥٠ سم^3 من محلول لكلوريد الزنك تركيزه ٨×١٠^{-٤} مول/ليتر، أضيف إليه ٥٠ سم^3 من محلول مائي لهيدروكسيد الأمونيوم تركيزه ٠,٢ نظامي، تحقق بالحساب أنه يتكون راسب من هيدروكسيد الزنك علماً بأن جداء انحلال هذه المادة يساوي ٤×١٠^{-١٦}. كم يجب أن يكون تركيز كلوريد الأمونيوم في محلول كلوريد الزنك لمنع ترسب هيدروكسيد الزنك عند إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم؟ ثابت تشرد هيدروكسيد الأمونيوم يساوي $١,٧٥\times١٠^{-٥}$). (أكبر من ٣,٥ مول/ليتر)

المسألة ٢٨٥: احسب تركيز شوارد الهيدروكسيل في محلول مشبع من هيدروكسيد الكالسيوم علماً بأن جداء انحلاله يساوي $٥,٨\times١٠^{-٦}$. احسب التركيز الأعظمي الذي يمكن أن يكون لهيدروكسيد الأمونيوم في محلول لكلوريد الكالسيوم تركيزه ١ مول/ليتر دون أن يتشكل راسب، علماً بأن ثابت تشرد هيدروكسيد الأمونيوم يساوي $١,٧٥\times١٠^{-٥}$. ($٢,٢٨\times١٠^{-٢}$، ٠,٣٣ مول/ليتر)

المسألة ٢٨٦: إذا فرض أن جداء انحلال هيدروكسيد السكانديوم $Sc(OH)_3$ يبلغ $١,١\times١٠^{-١٥}$، فما هو انحلال هذه المادة في:

آ- في الماء النقي؟

ب- في محلول ٠,١ جزيئي من $Sc_2(SO_4)_3$؟

ج- في محلول ٠,١ نظامي من NaOH؟ (٨×١٠^{-٥}، ٦×١٠^{-٦}، $١,١\times١٠^{-١٢}$ مول/ليتر)

المسألة ٢٨٧: احسب تركيز شوارد الهيدروجين، وبالتالي قيمة pH الذي يجب أن يكون في محلول لكلوريد الزنك تركيزه ٠,١ مول/ليتر كي لا يترسب كبريت الزنك إذا ما أشبع المحلول بـ H_2S، علماً بأن جداء انحلال كبريت الزنك يساوي $١,٢\times١٠^{-٢٣}$، وأن الجداء الشاردي لكبريت الهيدروجين (الجداء: $[H^+]^2[S^{--}]$) يساوي $١,١\times١٠^{-٢٣}$. (٠,٣ مول/ليتر، pH= 0.52)

المسألة ٢٨٨: احسب كمية الكادميوم التي تبقى في محلول من كلوريد الكادميوم يبلغ تركيز HCl فيه ٠,٣ مول/ليتر إذا ما أشبع هذا المحلول بكبريت الهيدروجين علماً بأن جداء انحلال كبريت الكادميوم $٣,٦\times١٠^{-٢٩}$، وأن الجداء الشاردي لكبريت الهيدروجين يساوي $١,١\times١٠^{-٢٣}$. ($٣,٣٧\times١٠^{-٥}$ غ/ليتر)

المسألة ٢٨٩: ما هو أعلى تركيز ممكن لشاردة الفضة في محلول مشبع بكبريت الهيدروجين (٠,١ مول/ليتر) علماً بأن جداء انحلال Ag_2S يبلغ ٧×١٠^{-٥٠}. وأن الجداء K_1K_2 لكبريت الهيدروجين يساوي $١,٣\times١٠^{-٢٠}$. (٧×١٠^{-١٩} مول/ليتر)

المسألة ٢٩٠: لدينا ليتر من محلول النشادر تركيز NH_3 فيه ٠,٠٧ مول/ليتر. نضيف له ٣×١٠^{-٥} مول من شاردة النحاس Cu^{++}. المطلوب:

آ- ما هو تركيز الشاردة Cu^{++} غير المعقدة في المحلول؟

ب- ما هو تركيز S^{--} الضروري لبدء ترسب CuS؟

جداء انحلال CuS هو ٩×١٠^{-٣٦}، وثابت تفكك معقد النحاس النشادري $Cu(NH_3)_4^{++}$ هو $٤,٧\times١٠^{-١٥}$.

(٥,٩×١٠^-١٥، ١,٥×١٠^-٢١ مول/ليتر)

المسألة ٢٩١: لدينا محلولان حُضر الأول منهما بمزج حجمين متساويين من محلول لشاردة الكادميوم تركيزه ٠,٠٠١ مول/ليتر، ومحلول لأساس قوي تركيزه ٠,٠٠٧٢ نظامي. أما الثاني فحُضر أيضاً بمزج حجمين متساويين من محلو لشاردة الكادميوم تركيزه ٠,٠٠١ مول/ليتر ومحلول نشادر مجهول التركيز. إذا وجد أن تركيز شاردة الكادميوم واحد في المحلولين الأول والثاني فماذا كان تركيز النشادر في المحلول الذي استعمل لتحضير المحلول الثاني؟ جداء انحلال هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ هو ٢×١٠^-١٤، وثابت تفكك معقد الكادميوم النشادري $Cd(NH_3)_4^{++}$ هو ٧,٥×١٠^-٨. (٠,٦٦ جزيئي من NH_3)

المسألة ٢٩٢: كم هو تركيز شاردة الكبريت S^{--} في محلول مشبع من H_2S (٠,١ جزيئي) يبلغ pH فيه (١)؟ ما هو أكبر تركيز يمكن أن يكون لشاردة البزموت في مثل هذا المحلول دون أن يترسب كبريت البزموت Bi_2S_3؟ جداء انحلال كبريت البزموت ١,٦×١٠^-٧٢، كما أن الجداء الشاردي لكبريت الهيدروجين ١,١×١٠^-٢٣.
(١,١×١٠^-٢١، ٣,٥×١٠^-٥ مول/ليتر)

المسألة ٢٩٣: ينحل كلوريد الفضة في النشادر وفق التوازن:

$$AgCl_{(s)} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

إذا كان جداء انحلال كلوريد الفضة ١,٦×١٠^-١٠، وثابت تفكك المعقد النشادري ٦×١٠^-٨. المطلوب:
آ- ما هي قيمة ثابت التوازن السابق؟
ب- كم هو وزن AgCl الذي ينحل في ليتر تركيزه ١ جزيئي بالنسبة إلى NH_3؟
ج- إذا كان جداء انحلال يود الفضة ١×١٠^-١٦ فكم هو وزن يود الفضة الذي ينحل في ليتر تركيزه ١ جزيئي بالنسبة إلى NH_3؟ (٢,٦٧×١٠^-٣، ٦,٧غ، ٩,٥٥×١٠^-٣غ)

الفصل العاشر

تفاعلات الأكسدة والإرجاع وموازنتها

تفاعلات الأكسدة والإرجاع هي التفاعلات التي يحدث فيها نتيجة للتفاعل تغير في درجة أكسدة عنصر أو أكثر من العناصر الداخلة في تركيب المواد المتفاعلة.

إن درجة أكسدة عنصر في مركب كيميائي هي الشحنة الكهربائية (بفرض القيمة العددية لشحنة الالكترون مساوية الواحد) التي تحملها ذرة هذا العنصر في هذا المركب فيما لو فرضنا أن جميع الروابط فيه ذات طبيعة شاردية. ففي المركب FeO تبلغ درجة الأكسدة للحديد (+٢) وللأكسجين (-٢). ودرجة الأكسدة للكبريت في حمض الكبريت (أو شاردة الكبريتات) هي (+٦)، وللكربون في شاردة الكربونات (+٤) وللآزوت في شاردة النترات (+٥) وللكروم في شاردة ثاني الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) أو الكرومات (CrO_4^{2-}) هي (+٦)، وللمنغنيز في شاردة فوق المنغنات (MnO_4^-) هي (+٧)... إلخ. وتكون درجة أكسدة العناصر الحرة سواءً أكانت في الحالة الذرية أو الجزيئية مساوية الصفر، كما هو الأمر في حالة المواد Cl_2, H_3, S, Zn...

ينبغي الانتباه هنا إلى أنه ليس لدرجة الأكسدة (أو رقم الأكسدة كما هو وارد في بعض المراجع) أي مدلول حقيقي، فعندما نقول أن درجة أكسدة المنغنيز في MnO_4^- هي (+٧) فذلك لا يعني أن المنغنيز يحمل في هذا المركب شحنة قدرها (+٧)، بل يعني أنه لو انتقلت الالكترونات السبعة كلياً إلى ذرات الأكسجين (أي لو كانت الروابط شاردية ١٠٠%، وهذا غير صحيح) لكانت شحنة المنغنيز (+٧). كما ينبغي الانتباه أيضا إلى أنه عندما نفترض أن مركباً ما شاردي فالالكترونات تنتقل إلى العنصر الأعظم كهرسلبية، ففي المركب CH_4 تبلغ درجة أكسدة الكربون (-٤) لأن الكربون أعظم كهرسلبية من الهيدروجين الذي تبلغ درجة أكسدته في هذا المركب (+١)، أما في المركب NaH فإن درجة أكسدة الهيدروجين (-١) لأنه أعظم كهرسلبية من الصوديوم. وتجب الإشارة أيضاً إلى أن صيغة المركب المفصلة ليس لها أي دور في تعيين درجة أكسدة العنصر، ففي الميتانول CH_3OH تبلغ درجة أكسدة الكربون (-٢) بغض النظر عن أن هذا العنصر رباعي التكافؤ.

تتغير درجة الأكسدة لعنصر بتخلي ذرته أو شاردته عن عددٍ من الالكترونات أو باكتسابها عدد من الالكترونات الإضافية. فعندما تتخلى ذرة أو شاردة عنصر عن عددٍ من الكتروناتها (وهي شحنات سالبة) فإن قيمة درجة الأكسدة تزداد جبرياً، ويكون العنصر قد تأكسد، تسمى هذه العملية **تفاعل أكسدة**. فأكسدة الزنك تتم بتخلي ذرته عن الكترونين متحولةً إلى الشاردة Zn^{++}، أي تتحول درجة أكسدته من صفر إلى (+٢)، ويعبر عن ذلك بالمعادلة الالكترونية:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

كما أن تحول الكبريت من درجة الأكسدة (+٤: في غاز الكبريتي مثلاً) إلى درجة الأكسدة (+٦: في حمض الكبريت مثلاً) يتم بتخليه عن الكترونين. ويعبر عن تفاعل الأكسدة هذا بالمعادلة الالكترونية:

$$\underset{\text{غاز الكبريتي}}{S^{4+}} \longrightarrow \underset{\text{كبريتات}}{S^{6+}} + 2e$$

أما إذا اكتسبت ذرة العنصر أو شاردته الكترونات إضافية فإن درجة الأكسدة تنقص جبرياً، ويكون العنصر قد أُرجع، وتسمى هذه العملية **بتفاعل إرجاع**. فتحول الكبريت الحر إلى كبريت الهيدروجين يتم باكتساب ذرة الكبريت الكترونين، فدرجة أكسدة الكبريت قد تغيرت من صفر إلى (-٢). ويعبر عن تفاعل الإرجاع هذا بالمعادلة الالكترونية:

$$S + 2e \longrightarrow S^{2-}$$

ومن الواضح أن **الأكسدة والإرجاع عمليتان متلازمتان دوماً**. فالالكترونات التي تتخلى عنها ذرات أو شوارد عنصر تكتسبها ذرات أو شوارد عنصر آخر (بفرض الروابط شاردية دوماً). فتلعب الذرات أو الشوارد المانحة للالكترونات دور المرجع، في حين تلعب الذرات أو الشوارد الآخذة للالكترونات دور المؤكسد. ففي التفاعل:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

يلعب الهيدروجين دور المرجع والكلور دور المؤكسد. وفي التفاعل:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

يلعب القصدير الثنائي دور المرجع والكلور دور المؤكسد.

يتم توازن تفاعل الأكسدة والإرجاع بتساوي عدد الالكترونات التي تتخلى عنها الذرات أو الشوارد المُرجعة مع عدد الالكترونات التي تكتسبها الذرات أو الشوارد المُؤكسدة. فلموازنة معادلة تفاعل أكسدة وإرجاع يجب إجراء ما يلي:

١- **كتابة المعادلة الوصفية للتفاعل** ببيان صيغ المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة منه (وذلك من معرفة مسبقة بخواص هذه المواد وتفاعلاتها).

٢- **تحديد المواد المؤكسدة والمرجعة** مع عدد الالكترونات التي تتخلى عنها ذرة مُرجِعة واحدة وعدد الالكترونات التي تكتسبها ذرة مُؤكسِدة واحدة، ومن ثم تعيين عدد الالكترونات الكلي الموافق لأكسدة أو إرجاع جزيء من المادة المرجعة أو المادة المؤكسدة.

٣- **اختيار الأمثال العددية للمادة المؤكسدة والمادة المرجعة** في أحد طرفي المعادلة بحيث يتساوى عدد الالكترونات المكتسبة مع عدد الالكترونات المعطاة. تدعى هذه الأمثال بالأمثال الرئيسة للمعادلة، وهي التي تحدد التوازن الالكتروني في التفاعل، ولا يمكن تغيير قيمة أحد هذه الأمثال دون الآخر، إذ يجب أن تبقى نسبة الواحد إلى الآخر ثابتة، فإذا ضوعف أحد الأمثال مثلاً فيجب مضاعفة الأمثال الأخرى للمحافظة على التوازن الكيميائي.

٤- **إيجاد الأمثال العددية للمواد الأخرى** في المعادلة استناداً إلى الأمثال الرئيسة.

إن الخطوة الرئيسة في موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع كما يتبين من الطريقة السابقة، هي **معرفة الذرة أو الشاردة التي تتغير درجة أكسدتها نتيجةً للتفاعل**. وهذا يستوجب بدوره حساب درجة الأكسدة بدقة.

التمرين ١: احسب درجة الأكسدة في: البروم في $NaBrO_3$، الآزوت في N_2O_4، القصدير في Na_2SnO_2، الكبريت في $Na_2S_2O_3$، الهيدروجين في CaH_2، الكربون في C_3H_8، النحاس في $CuCl_4^-$، الكبريت في SO_3^{2-}، الألمنيوم في $Al(OH)_6^{3-}$، الكلور في $Ca(OCl)_2$، الكربون في $C_2O_4H_2$:

الحل:

العنصر والمركب		درجة الأكسدة		العنصر والمركب		درجة الأكسدة
البروم	$NaBrO_3$	+5		الآزوت	N_2O_4	+4
القصدير	Na_2SnO_2	+2		الكبريت	$Na_2S_2O_3$	+2
الهيدروجين	CaH_2	-1		الكربون	C_3H_8	-8/3
النحاس	$CuCl_4^{2-}$	+2		الكبريت	SO_3^{2-}	+4
الألمنيوم	$Al(OH)_6^{3-}$	+3		الكلور	$Ca(OCl)_2$	+1
الكربون	$C_2O_4H_2$	+3				

نطبق الآن الطريقة السابقة من أجل موازنة بعض المعادلات النموذجية المعبرة عن معادلات الأكسدة والإرجاع.

التمرين ٢: بإضافة مسحوق معدن الألمنيوم إلى محلول مائي لكبريتات النحاس يترسب النحاس الحر وتتشكل كبريتات الألمنيوم، وبالتالي يزيح الألمنيوم النحاس من مركبه وفق المعادلة الوصفية الجزيئية التالية:

$$CuSO_4 + Al \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cu$$

فالذرة المُرجعة هي ذرة الألمنيوم التي تتخلى عن (٣) الكترونات متحولةً من درجة الأكسدة صفر إلى درجة الأكسدة (+٣) وفق المعادلة:

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e$$

أما الذرة المؤكسدة فهي النحاس الذي يرجع من درجة الأكسدة (+٢) إلى درجة الأكسدة صفر وفق المعادلة:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

فيتم التوازن الالكتروني بأخذ ذرتي ألمنيوم مقابل ثلاث ذرات نحاس، ويكون عدد الالكترونات المتبادل مساوياً ٦(وهو المضاعف المشترك الأصغر للعددين ٢و٣). ويعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$\begin{array}{r|l} 2 & Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e \\ 3 & Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu \end{array}$$

وبكتابة الطرف الأول من معادلة التفاعل مع الأمثال الرئيسة تصبح كما يلي:

$$3CuSO_4 + 2Al \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cu$$

ويتمم التوازن الكمي بإيجاد أمثال المواد الأخرى في التفاعل فتصبح معادلته على النحو:

$$3CuSO_4 + 2Al \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3Cu$$

إن التفاعل السابق يجري في الواقع بين شوارد النحاس والألمنيوم، ولذلك تُفضل كتابة المعادلة السابقة بالشكل الشاردي على الشكل:

$$3Cu^{2+} + 2Al \longrightarrow 2Al^{3+} + 3Cu$$

التمرين ٣: بتفاعل البروم الحر مع غاز الكبريتي ينتج حمض الكبريت وحمض بروم الماء وفق المعادلة الوصفية الآتية الممثلة بالصيغ:

$$SO_2 + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HBr$$

فالذرة المرجعة هي ذرة الكبريت إذ تتخلى عن الكترونين لتتحول من درجة الأكسدة (+٤) إلى درجة الأكسدة (+٦) وفق المعادلة:

$$S^{4+} \longrightarrow S^{6+} + 2e$$

أما الذرة المؤكسدة فهي ذرة البروم، إذ تكتسب الكتروناً واحداً متحولةً من درجة الأكسدة صفر إلى درجة الأكسدة (-١) وفق المعادلة:

$$Br + e \longrightarrow Br^-$$

غير أن البروم يدخل في معادلة التفاعل بشكله الجزيئي Br_2، وبالتالي يكون عدد الالكترونات التي يكتسبها الجزيء كله مساوياً (٢) حسب المعادلة:

$$Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$$

فيتم التوازن الالكتروني بأخذ جزيء بروم مقابل كل ذرة كبريت، أي مقابل جزيء من غاز الكبريتي. ويعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$\begin{array}{r|l} 1 & S^{4+} \longrightarrow S^{6+} + 2e \\ 1 & Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^- \end{array}$$

فيكون عدد الالكترونات المتبادلة مساوياً (٢: وهو المضاعف الأصغر للعددين ٢و٣)، وتكون الأمثال الرئيسة في معادلة التفاعل المذكور كما يلي:

$$1SO_2 + 1Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HBr$$

وتتمم المعادلة باستنتاج الأمثال الأخرى فتصبح:

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

التمرين ٤: باحتراق كبريت الحديدي FeS ينتج أكسيد الحديد وغاز الكبريتي، فتكون المعادلة الوصفية الممثلة بالصيغ كما يلي:

$$FeS + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

فالمادة المؤكسدة هنا هي الأكسجين، إذ تكتسب الذرة الواحدة الكترونين متحولة من درجة الأكسدة صفر إلى درجة الأكسدة (-٢)، وبالتالي يكتسب الجزيء O_2 (وهو الذي يدخل في المعادلة) أربعة الكترونات وفق المعادلة:

$$O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$$

أما المادة المرجعة فهي كبريت الحديدي الذي يحوي جزيئه ذرتين مرجعتين هما الكبريت الذي يتأكسد من درجة الأكسدة (-٢) إلى (+٤) متخلياً عن (٦) الكترونات، والحديد الذي يتأكسد من (+٢) إلى (+٣) متخلياً عن الكترون واحد. وتتم عملية الأكسدة هذه وفق المعادلتين:

$$S^{2-} \longrightarrow S^{4-} + 6e$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$$

وبالتالي لدى أكسدة الجزيء FeS بكامله يتخلى عن (٧) الكترونات. فلكي يتم التوازن الالكتروني يجب أخذ (٧) جزيئات من الأكسجين مقابل (٤) جزيئات من كبريت الحديدي، فيكون عدد

الالكترونات المتبادلة مساوياً (٢٨: وهو المضاعف المشترك الأصغر للعددين ٤و٧). ويعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$\begin{array}{|l} 4 \\ 7 \end{array} \begin{array}{l} Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + S^{4+} + 7e \\ O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-} \end{array}$$

فتحدد الأمثال الرئيسة كالتالي:

$$4FeS + 7O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

وتتمم المعادلة بإيجاد الأمثال الأخرى فتصبح:

$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

التمرين ٥: يتفاعل محلول فوق منغنات البوتاسيوم مع محلول كبريتات الحديدي في وسطٍ من حمض الكبريت وفق المعادلة الوصفية التالية:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

والمطلوب موازنة هذه المعادلة بشكلها الجزيئي السابق.

الحل: العنصر المؤكسد هو المنغنيز إذ تكتسب ذرته (٥) الكترونات ليتحول من درجة الأكسدة (+٧) في شاردة فوق المنغنات إلى درجة الأكسدة (+٢) في المنغنيزي. أما العنصر المرجع فهو الحديد إذ تتخلى ذرته عن الكترون متحولةً من درجة الأكسدة (+٢) إلى درجة الأكسدة (+٣). فيتم التوازن الالكتروني بأخذ ذرة منغنيز (أي جزيء من فوق منغنات البوتاسيوم) مقابل خمس ذرات من الحديد (أي خمسة جزيئات من كبريتات الحديدي). فيكون عدد الالكترونات المتبادلة مساوياً (٥). ويُعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$\begin{array}{|l} 5 \\ 1 \end{array} \begin{array}{l} Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \\ Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} \end{array}$$

ومنه:

$$5FeSO_4 + 1KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

وتتمم المعادلة بعد ذلك كمياً فتصبح:

$$5FeSO_4 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 5/2\ Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 1/2K_2SO_4 + 4H_2O$$

ويمكن ضرب طرفي المعادلة بالعدد (٢) للتخلص من الكسور فتصبح:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

بما أن التفاعل السابق يجري في محلول مائي فتفضل كتابته بشكل شاردي. وفي الواقع فإن الجزء من $FeSO_4$ الذي يدخل في التفاعل هو Fe^{2+} فقط، أما SO_4^{2-} فلم تعانِ من أي تغير خلال التفاعل، ويقال نفس الشيء عن $KMnO_4$، إذ أن الجزء المؤكسد منها هو الشاردة MnO_4^-؛ أما شاردة البوتاسيوم K^+ فلا دور لها في التفاعل أيضاً. وكذلك فإن الجزء من حمض الكبريت الذي يدخل في التفاعل هو شاردة الهيدروجين H^+. وهكذا يصبح التفاعل السابق (بشكله الأول):

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + 2Mn^{2+} + 4H_2O$$

من الضروري عند كتابة المعادلة بالشكل الشاردي (بالإضافة إلى التوازن الكمي بين الطرفين) أن يكون مجموع الشحنات متماثلاً أيضاً في الطرفين. ونلاحظ أن ذلك محقق في المعادلة السابقة.

التمرين ٦: تتفاعل كبريتات الحديدي مع ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط مائي من حمض الكبريت وفق المعادلة الوصفية الجزيئية التالية:

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

والمطلوب موازنة هذه المعادلة.

الحل: العنصر المؤكسد في هذا التفاعل هو الكروم الذي تكتسب ذرته (٣) الكترونات فتتحول درجة أكسدته من (+٦) إلى (+٣). وبما أن الكروم يدخل في التفاعل بشكل جزيء ثاني كرومات البوتاسيوم وهذا الجزيء يحتوي ذرتي كروم فإن الجزيء بكامله يكتسب (٦) الكترونات، أما العنصر المرجع فهو الحديد الذي تتخلى ذرته عن الكترون لتتحول درجة أكسدته من (+٢) إلى (+٣). فيتم التوازن الالكتروني بأخذ جزيء من ثاني الكرومات مقابل (٦) ذرات حديد (أي ٦ جزيئات كبريتات حديدي). ويكون عدد الالكترونات المتبادلة مساوياً (٦)، ويعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$\begin{array}{c|l} 6 & Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \\ 1 & 2Cr^{6+} + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} \end{array}$$

فتحدد الأمثال الرئيسة كما يلي:

$$6FeSO_4 + 1K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

ويتمم التوازن الكمي بعد ذلك فتصبح المعادلة على النحو التالي:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

وكما في المثال السابق فإن هذا التفاعل يجري في الأصل بين شوارد Fe^{2+} وشوارد $Cr_2O_7^{2-}$ في وسط حمضي. لذلك يمكن كتابة المعادلة بالشكل الشاردي التالي:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{-} + 14H^{+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

هذه المعادلة متوازنة **كماً وشحنة**. وفي الواقع فإن الشحنة في الطرف الأول (+٢٤) مماثلة للشحنة في الطرف الثاني.

التمرين ٧: يتفاعل النحاس مع حمض الآزوت وفق المعادلة الوصفية الجزيئية التالية المطلوب موازنتها:

$$HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

الحل: الذرة المُرجعة هي النحاس إذ تتخلى عن الكترونين متحولةً من درجة الأكسدة صفر إلى درجة الأكسدة (+٢):

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$$

أما الذرة المؤكسدة فهي الآزوت في حمض الآزوت إذ تكتسب (٣) الكترونات لتتغير درجة أكسدتها من (+٥) إلى (+٢):

$$N^{5+} + 3e \longrightarrow N^{2+}$$

فيتم التوازن الالكتروني بأكسدة (٣) ذرات نحاس وإرجاع ذرتي آزوت، ويعبر عن ذلك بالمعادلتين الالكترونيتين:

$$3 \mid \quad Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$$
$$2 \mid \quad N^{5+} + 3e \longrightarrow N^{2+}$$

فلكتابة الأمثال العددية الرئيسة في المعادلة يلاحظ أن الإرجاع لا يصيب جميع ذرات الآزوت في حمض الآزوت، إذ ينتج في الطرف الثاني نترات نحاس يُحِافظ فيها على الآزوت على تكافئه (+٥). فلوضع الأمثال الرئيسة يجب اختيار جزيء المادة الذي يحوي جميع ذرات الآزوت المرجعة، وهذه المادة هي الأكسيد NO في الطرف الثاني. لذا يختار الطرف الثاني من المعادلة لوضع الأمثال الرئيسة فتكتب كما يلي:

$$HNO_3 + Cu \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

ويتمم التوازن الكمي بالطريقة العادية فتصبح المعادلة النهائية:

$$8HNO_3 + 3Cu \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

تمكن كتابة هذه المعادلة أيضاً بالشكل الشاردي:

$$2NO_3^- + 3Cu + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

نلاحظ هنا أن أمثال حمض الآزوت وشاردة النترات ليست متماثلة عندما نقارن المعادلتين الجزيئية والشاردية، ذلك أن شوارد النترات الموجودة في المحلول (وفق المعادلة الجزيئية) لا تؤخذ بعين الاعتبار في المعادلة الشاردية. وعلى كل حال فإن المعادلتين متماثلتان، ذلك أننا نحتاج إلى ثماني شوارد من الهيدروجين تتأتى من ثمانية جزيئات من حمض الآزوت طالما أنه لا يوجد حمض آخر في المحلول.

التمرين ٨: يتفاعل كبريت الزرنيخي As_2S_3 مع حمض الآزوت في محلول مائي وفق المعادلة الجزيئية التالية المطلوب موازنتها:

$$As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + S + NO$$

الحل: إن درجة أكسدة الكبريت في الأملاح المشتقة من كبريت الهيدروجين هي دوماً (-٢). وعلى هذا الأساس فإن درجة أكسدة الزرنيخ في As_2S_3 هي (+٣). من الواضح أن الذرة المؤكسدة في هذا التفاعل هي ذرة الآزوت في حمض الآزوت، إذ تنخفض درجة أكسدتها من (+٥) إلى (+٢):

$$N^{5+} + 3e \longrightarrow N^{2+}$$

وبالمقابل هناك ذرتان مرجعتان، إذ أن درجة أكسدة ذرة الزرنيخ ترتفع من (+٣) إلى (+٥)، كما أن درجة أكسدة ذرة الكبريت ترتفع من (-٢) إلى صفر. وبما أن جزيء As_2S_3 يحوي ذرتي زرنيخ وثلاث ذرات كبريت لذلك نعبر عن عملية الإرجاع بما يلي:

$$2As^{3+} \longrightarrow 2As^{5+} + 4e$$
$$3S^{2-} \longrightarrow 3S^0 + 6e$$

إذن فأكسدة جزيء من As_2S_3 تحرر عشرة الكترونات. وبما أن إرجاع ذرة الآزوت من (+٥) إلى (+٢) يحتاج إلى ثلاثة الكترونات فإن الأمثال الرئيسة تكون كما يلي:

$$3As_2S_3 + 10HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + S + NO$$

نكمل موازنة المعادلة بإيجاد بقية الأمثال فتصبح كما يلي:

$$3As_2S_3 + 10HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9S + 10NO$$

التمرين ٩: وازن المعادلة الجزيئية التالية:

$$Se_2Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + H_2SeO_3 + Se$$

الحل: نلاحظ في هذه المعادلة أن ذرة السيلينيوم فقط هي التي تعاني تغيراً في درجة الأكسدة، وأنه لا توجد ذرة مرجعة أو مؤكسدة سوى ذرة السيلينيوم. وفي الواقع فإن هذه الذرة تقوم في هذا التفاعل بدور المرجع والمؤكسد معاً. فدرجة أكسدة السيلينيوم في الطرف الأول (+١). أما في الطرف الثاني فدرجة أكسدة السيلينيوم (+٤) في حمض السيليني H_2SeO_3 وصفر في السيلينيوم الحر. إذن فقسم من السيلينيوم (+١) يتأكسد إلى (+٤)، بينما يُرجع القسم الآخر من (+١) إلى صفر:

$$\begin{array}{r|l} 1 & Se^{+} \longrightarrow Se^{4+} + 3e \\ 3 & Se^{+} + e \longrightarrow Se^{0} \end{array}$$

إذن يتوجب أن تنتج ثلاث ذرات سيلينيوم حر مقابل تشكل جزيء من حمض السيليني. فتكون الأمثال الرئيسة في الطرف الثاني من المعادلة كما يلي:

$$Se_2Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + 1H_2SeO_3 + 3Se$$

وبإتمام بقية الأمثال تصبح المعادلة:

$$2Se_2Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 4HCl + H_2SeO_3 + 3Se$$

كتابة المعادلات بصورة شاردية:

لاحظنا في أكثر الأمثلة السابقة أن من الممكن كتابة بعض التفاعلات بصورةٍ شاردية، وأن هذا الشكل من المعادلات يبين القسم من المركب الذي اشترك في التفاعل بصورةٍ أوضح مما تبينه المعادلة الجزيئية. لا تقتصر هذه الطريقة في كتابة المعادلة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع بل تتعداها إلى أي تفاعل يجري في الواقع بين الشوارد. فلدى تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم في وسط مائي يُكتب تفاعل التعديل بالشكل الجزيئي على النحو التالي:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

غير أن HCl وNaOH وNaCl مواد تنحل جيداً في الماء كما أنها توجد في الواقع متشردة في المحلول تشرداً كاملاً بصورةٍ عملية. في حين أن H_2O يوجد عملياً بصورةٍ جزيئية، إذ أن تركيز الشوارد H^+ وOH^- الناتجة في المحلول عن تشرد الماء ضئيل جداً، كما رأينا عند الحديث عن التوازنات الشاردية في المحاليل المائية. لذلك يصبح التفاعل السابق على الشكل:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

نلاحظ من هذه المعادلة أن الشوارد Na^+ وCl^- تبقى كما هي قبل التفاعل وبعده، فهي إذن لم تدخل في التفاعل. فبحذفها من طرفي المعادلة نحصل على المعادلة الشاردية للتفاعل:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

إن ميزة هذه المعادلة إظهارها بوضوح أن التفاعل يحصل بارتباط شوارد H^+ وOH^- لتشكيل الماء، وهو نفس التفاعل الحاصل مهما كان نوع الحمض والأساس المستعملين على شرط أن يكونا قويين.

يقال نفس الشيء عند ترسيب كبريتات الباريوم بإضافة محلول $BaCl_2$ على محلول Na_2SO_4. فالتفاعل الجزيئي يكتب على الشكل:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

ولكن الترسيب في الواقع يعود إلى تفاعل الشاردتين Ba^{++} وSO_4^{--}. لذلك تفضل كتابة المعادلة على الشكل:

$$Ba^{++} + SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4$$

أما عندما يتحلمه كلوريد النشادر مثلاً فإن التوازن يكتب على الشكل:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

ولكن الحمض HCl والملح NH_4Cl كهرليتان قويان، في حين أن الماء وهيدروكسيد الأمونيوم كهرليتان ضعيفان. ولذلك فإن التفاعل يصبح على الشكل:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

إن كتابة المعادلة في حالة الأكسدة والإرجاع، بصورةً شاردية تظهر بوضوح الذرة المؤكسدة والذرة المرجعة. فعند إضافة محلول كلوريد الحديد إلى كلوريد القصديري يحصل التفاعل الجزيئي التالي:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

ولكن المواد المتفاعلة والمنتجة كهرليتات قوية بحيث يمكن حذف شوارد الكلور التي لا تدخل عملياً في التفاعل، وبالتالي يمكن التعبير عن هذا التوازن بالشكل الشاردي:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

وهذا الشكل يمكن التعبير عنه بسهولة وفق نصفي تفاعل أكسدة وإرجاع كما يلي:

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e$$
$$2Fe^{3+} + 2e \longrightarrow 2Fe^{2+}$$

من الواضح مما سبق أنه يلزم لكتابة المعادلة الشاردية تمييز الكهرليتات القوية عن الضعيفة، كما يلزم معرفة المنحل وضعيف الانحلال من المواد المختلفة. ويجب الانتباه إلى التساوي الكمي المعهود بين طرفي المعادلة، فإن تساوي الشحنة بين الطرفين أيضاً شرط أساسي لصحة المعادلة الشاردية.

التمرين ١٠: اكتب المعادلات الشاردية للتفاعلات التالية:

التمرين	الحل
$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2NaCl$	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_{3(s)}$
$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_{2(s)} + 2KNO_3$	$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_{2(s)}$
$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S$	$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$
$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_{2(s)} + 2NaCl$	$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$
$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$	$AgCl + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$
$CuSO_4 + Mg \rightarrow MgSO_4 + Cu$	$Cu^{2+} + Mg \rightarrow Mg^{2+} + Cu$
$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$	$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$
$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$
$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$	$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

مسائل غير محلولة

٢٩٤: عين درجة أكسدة: المنغنيز في MnO_2، الكبريت في As_2S_5، الزرنيخ في AsS_4^{3-}، الألمنيوم في Al_2Cl_6، الكلور في $KClO_3$، الأكسجين في H_2O_2، الكربون في الفورم الدهيد $HCHO$، الحديد في $Fe(CrO_2)_2$، الكربون في CO_3^{2-}، البروم في KBr، النحاس في $Cu(CN)_4^{2-}$، المنغنيز في K_2MnO_4، الكربون في C_3H_8، الحديد في $K_2Fe(CN)_6$. (٤، -٢، ٥، ٣، ٥، -١- صفر، ٢، ٤، -١، ٢، ٦، -٣/٨، ٢)

٢٩٥: بين أين الأكسدة والإرجاع في العمليات التالية:

1) $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$	4) $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$	7) $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	10) $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$
2) $S^{2-} \rightarrow S$	5) $Cl^{7+} \rightarrow Cl^-$	8) $2H^+ \rightarrow H_2$	11) $S \rightarrow SO_2$
3) $Na \rightarrow Na^+$	6) $Ni \rightarrow Ni^{2+}$	9) $NO \rightarrow NO_2$	12) $H_2S \rightarrow H_2SO_4$

(أكسدة: ٢، ٣، ٤، ٦، ٩، ١١، ١٢)

٢٩٦: اذكر مع التعليل أي من التفاعلات التالية أكسدة إرجاع:

1) $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg$
2) $FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$
3) $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$
4) $2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
5) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
6) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$
7) $2KCrO_4 + 2HCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$
8) $2FeCl_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + 6HCl + S$

(أكسدة وإرجاع: ١، ٤، ٦، ٨)

٢٩٧: عبر عن التفاعلات التالية بالطريقة الشاردية:

آ- نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم.
ب- خلات الرصاص مع كبريتات النشادر.
ج- كلوريد النحاس مع هيدروكسيد البوتاسيوم.
د- حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم
هـ- هيدروكسيد الأمونيوم مع حمض سيان الماء.
و- كربونات الصوديوم مع كلوريد النيكل.
ز- سيان البوتاسيوم مع كلوريد الحديد.
ح- حلمهة كبريتات الألمنيوم.
ط- هيدروكسيد الكالسيوم مع حمض كلور الماء.
ي- تعكر رائق الكلس بغاز الكربون.

٢٩٨: وازن المعادلات الشاردية التالية:

المعادلات	الأمثال
$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$	$(1, 6, 14 \rightarrow 2, 3, 7)$

$MnO_4^- + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn_2^+ + Cl_2 + H_2O$	(2, 10, 16 → 2, 5, 8)
$ClO_3^- + Br^- + H^+ \rightarrow Cl^- + Br_2 + H_2O$	(1, 6, 6 → 1, 3, 3)
$MnO_2 + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$	(1, 2, 4 → 1, 1, 2)
$Ag + H^+ + NO_3^- \rightarrow Ag^+ + NO + H_2O$	(3, 4, 1 → 3, 1, 2)
$PbO_2 + Sn^{2+} + H^+ \rightarrow Pb^{2+} + Sn^{4+} + H_2O$	(1, 1, 4 → 1, 1, 2)
$H_2O_2 + HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^- + H_2O$	(1, 1 → 1, 1, 1)
$ClO_4^- + H_3AsO_3 \rightarrow Cl^- + H_3AsO_4$	(1, 4 → 1, 4)
$CH_2O + Ag_2O + OH^- \rightarrow Ag + HCO_2^- + H_2O$	(1, 1, 1 → 2, 1, 1)
$C_2H_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow CO_2 + Mn^{2+} + H_2O$	(1, 2, 6 → 2, 2, 4)
$C_2H_3OCl + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow CO_2 + Cl_2 + Cr^{3+} + H_2O$	(2, 3, 24 → 4, 1, 6, 15)
$Ag^+ + AsH_5 + H_2O \rightarrow Ag + H_3AsO_3 + H_2O$	(6, 1, 3 → 6, 1, 6)
$C_2H_4O + NO_3^- + H^+ \rightarrow NO + C_2H_4O_2 + H_2O$	(3, 2, 2 →1, 3, 1)
$IO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$	(1, 5, 6 → 3, 3)
$I^- + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + SO_4^{2-} + H_2O$	(8, 5 →4, 1, 4, 4)
$Cl^- + NO_3^- + H^+ \rightarrow NOCl + Cl_2 + H_2O$	(3, 1, 4 → 1, 1, 2)
$NO_3^- + Zn + OH^- \rightarrow NH_3 + ZnO_2^{2-} + H_2O$	(1, 4, 7 → 1, 4, 2)
$HgS + NO_3^- + Cl^- + H^+ \rightarrow S + HgCl_4^{2-} + NO + H_2O$	(3, 2, 12, 8 → 3, 3, 2, 4)
$CrI_3 + OH^- + Cl_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + IO_4^- + Cl^- + H_2O$	(1, 32, 27/2 → 1, 3, 27, 16)
$WO_3 + Sn^{2+} + H^+ \rightarrow W_3O_8 + Sn^{4+} + H_2O$	(3, 1, 2 → 1, 1, 1)
$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow MnO_2 + SO_4^{2-} + H^+$	(1, 1, 2 → 1, 2, 4)

٢٩٩: وازن المعادلات التالية مع بيان عدد الالكترونات المتداولة في كلٍ منها:

المعادلات	عدد الالكترونات المتداولة
$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$	(1, 1, 1 → 1, 2)
$HClO_4 + H_2SO_3 \rightarrow HCl + H_2SO_4$	(1, 4 → 1, 4,)
$HNO_3 + S \rightarrow H_2SO_4 + NO$	(2, 1 → 1, 2)
$H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	(2, 3 → 2, 2)
$H_2S + H_2SO_3 \rightarrow S + H_2O$	(2, 1 → 3, 3)
$I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$	(1, 5, 6 → 2, 10)
$As_2O_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_4AsO_4 + NO$	(3, 4, 7 → 6, 4)
$AsH_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$	(1, 8 → 1, 8, 4)
$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + H_2O$	(1, 6, 7 → 4, 1, 3, 7)
$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + S + H_2O$	(1, 3, 4 → 1, 1, 3, 7)
$KMnO_4 + HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + HNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$	(2, 5, 3 → 2, 5, 1, 3)
$K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$	(3, 2 → 2, 1, 4)
$MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O$	(3, 1, 6 → 3, 1, 3)
$KOH + Br_2 \rightarrow KBrO_3 + KBr + H_2O$	(6, 3 → 1, 5, 3)
$Fe(CrO_2)_2 + K_2CO_3 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$	(4, 8, 7 → 2, 8, 8)
$As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$	(3, 28, 4 → 6, 9, 28)

المعايرة الحجمية
طرائق التعديل والترسيب والتعقيد والأكسدة والإرجاع

التحليل الحجمي طريقة رئيسة من طرائق التحليل الكيميائي، يتم بواسطته تعيين تركيز مادة معينة في محلول ما من معرفة الحجم الواجب إضافته من محلول مادة أخرى ذات تركيز معروف، يدعى هذا المحلول الأخير **بالمحلول المعاير**، وهو يضاف إلى محلول المادة المدروسة تدريجياً حتى تمام حدوث التفاعل الذي يعين وفقه تركيز هذه المادة. تدعى اللحظة التي ينتهي فيها التفاعل **بلحظة انتهاء المعايرة**، ويستدل عليها بطرائق عديدة منها تغير لون مشعر معين في هذه اللحظة، أو تغير لون أحد الكواشف المستعملة للمعايرة، أو ظهور تعكر أو اختفائه... إلخ

يُستنتج القانون العام في مختلف طرائق المعايرة الحجمية بالاستناد إلى أن عدد المكافئات الغرامية من المادة الموجودة في المحلول المعاير يساوي في لحظة انتهاء المعايرة عدد المكافئات الغرامية من المادة المدروسة الموجودة في المحلول المأخوذ للمعايرة. فإذا كان V_1 سم^3 حجم المحلول المأخوذ للمعايرة وN_1 التركيز النظامي للمادة المحلولة فيه، ولزم V_2 سم^3 من المحلول المعاير الذي يحوي المادة المتفاعلة الأخرى بتركيز نظامي قدره N_2 فإن:

$$\frac{N_1V_1}{1000}=\frac{N_2V_2}{1000} \Rightarrow N_1V_1 = N_2V_2$$

وكما ذكرنا في الفصل الأول من هذا الكتاب فإن المكافئ الغرامي لمادة يتعلق بالتفاعل المدروس الذي تساهم فيه هذه المادة، وسنوضح ذلك أدناه.

وقد يُعبر أحياناً عن تركيز مادة في المحلول **بالعيار**، وهو عدد غرامات هذه المادة في ١ سم^3 من المحلول.

تقسم التفاعلات التي تستند إليها طرائق المعايرة الحجمية إلى نوعين، يشمل الأول منهما التفاعلات التي تجري بدون تغير درجات الأكسدة لعناصر المواد المتفاعلة، كتفاعلات تعديل الحموض والأسس وأملاح الحموض والأسس الضعيفة، وتفاعلات الترسيب، وتفاعلات التعقيد، ويشمل النوع الثاني التفاعلات التي تجري بتغير درجات الأكسدة لبعض عناصر المواد المتفاعلة، فتتم المعايرة في هذه الحالة بالاستناد إلى تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

١- طريقة التعديل: تُجمل هذه الطريقة بالتفاعلات التوازنية الآتية التي تكون مزاحة بشدة نحو اليمين:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_3O$$
$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$$
$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH$$

يساوي المكافئ الغرامي للمادة المتفاعلة في هذه الحالة كمية المادة التي تأخذ أو تعطي شاردة غرامية من H^+ أو OH^-. فالوزن المكافئ لحمض الفوسفور في تفاعل التعديل:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$(H^+ + OH^- \longrightarrow H_3O)$$

يساوي الوزن الجزيئي لهذا الحمض. كما أن الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم عندما يتم تعديلها جزئياً وفق التفاعل:

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$(CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-)$$

يساوي وزنها الجزيئي. أما إذا عدلت بصورةٍ تامة وفق التفاعل:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$$
$$(CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3)$$

فإن جزيئاً واحداً من كربونات الصوديوم يكون قد استهلك شاردتين من H^+ فيساوي وزنها المكافئ عندئذٍ نصف وزنها الجزيئي.

يتغير pH المحلول عند لحظة انتهاء المعايرة بصورة فجائية (**قفزة التعادل**). ويستدل على ذلك باستعمال مشعر مناسب (حمض أو أساس عضوي ضعيف) يتغير لونه عند حدوث هذه القفزة.

فإذا رمزنا إلى المشعر بالصيغة العامة HR فإنه يتشرد في المحلول وفق المعادلة:

$$HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$$

إن الميزة الرئيسة للمشعر هي اختلاف لون شاردته R^- عن لون الجزيء HR. فعندما تزداد قيمة pH المحلول بتناقص تركيز H^+ تزداد درجة تشرد المشعر تطبيقاً لمبدأ لوشاتوليه في انزياح التوازن ويتلون المحلول بلون الشاردة R^-. أما عندما يتناقص pH بازدياد تركيز H^+ فتقل درجة تشرد المشعر ويتلون المحلول بلون الشكل الجزيئي لهذا المشعر.

أهم المشعرات المستعملة: الهليانتين (برتقالي الميتيل) الذي يتغير لونه من الأحمر الوردي إلى الأصفر عند حصول ازدياد في pH يشمل مجال القيم (٣,١-٤,٤)، وأحمر الميتيل الذي يتغير لونه من الأحمر إلى الأصفر عند حصول ازدياد في pH يشمل مجال القيم (٥-٨)، وصبغة عباد الشمس التي يتغير لونها من الأحمر إلى الأزرق عند حصول ازدياد في pH يشمل مجال القيم (٥-٨)، والفينول فتاليين الذي يتغير لونه من عديم اللون إلى الأحمر عند حصول ازدياد في pH يشمل مجال القيم (٨-١٠)، ففي حالة معايرة كربونات الصوديوم بمحلول معاير بحمض كلور الماء تعين لحظة انتهاء معايرة القلوية الأولى باستعمال الفينول فتاليين. أما لحظة انتهاء معايرة القلويتين الأولى والثانية فتعين باستعمال الهليانتين. وسنرى في التمرين (٢) السبب في ذلك.

٢ـ طريقة الترسيب: يؤدي التفاعل في هذه الطريقة إلى تشكل راسب يمكن تحديد لحظة انتهاء تشكله (لحظة انتهاء المعايرة) في عددٍ من الحالات باستعمال مشعرات خاصة لكل تفاعل على حدة. ففي حالة معايرة شوارد الكلور Cl^- بنترات الفضة وفق التفاعل:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl_{(s)}$$

يضاف محلول معاير من نترات الفضة إلى محلول شوارد الكلور الذي يحوي قليلاً من شاردة الكرومات، ويستدل على انتهاء المعايرة ببدء ظهور اللون الأحمر الآجري في المحلول، وهو لون كرومات الفضة Ag_2CrO_4 التي لا تترسب إلا بعد انتهاء ترسب كلور الفضة بتمامه تقريباً.

يساوي المكافئ الغرامي للمادة المتفاعلة في هذه الحالة كمية المادة التي تحوي مكافئاً من المادة المترسبة، باعتبار المكافئ الغرامي لعنصر هو نسبة وزن ذرته الغرامية إلى تكافؤه.

٣- طريقة التعقيد: تعتمد هذه الطريقة على أن عدداً من الشوارد المعدنية يشكل معقدات منحلة في الماء بصورةٍ جيدة أو صعبة الانحلال أو ذات لون مميز... إلخ. فشاردة الفضة مثلاً تشكل معقداً سيانياً جيد الانحلال بالماء، وفق التفاعل:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

وفي مزيدٍ من شوارد الفضة يترسب المركب $Ag[Ag(CN)_2]$ الذي يُعرف بسيان الفضة، يسمح هذا التفاعل بمعايرة شوارد السيان بأن يضاف إلى محلولها بالتدريج محلول معاير من نترات الفضة فتوافق لحظة انتهاء المعايرة بدء ظهور تعكر في المحلول (بدء ترسب سيان الفضة). فالمكافئ الغرامي لسيان البوتاسيوم في هذه الحالة يساوي ضعفي جزيئه الغرامي بسبب ارتباط شاردتي سيان بشاردة فضة واحدة في المعقد المنحل.

٤- طريقة الأكسدة والإرجاع: يُعين بهذه الطريقة تركيز مادة مرجعة باستعمال محلول معاير لمادة مؤكسدة، والعكس. ويكون المكافئ الغرامي للمادة المرجعة أو المؤكسدة مساوياً كمية هذه المادة التي تأخذ أو تعطي في التفاعل الكتروناً غرامياً واحداً (أي عدد أفوكادرو من الالكترونات). ففي وسط حمضي مثلاً يساوي الوزن المكافئ من فوق منغنات البوتاسيوم ٥/١ الوزن الجزيئي لهذه المادة، إذ يرجع المنغنيز في هذا الوسط من درجة الأكسدة (+٧) إلى (+٢) بأخذه (٥) الكترونات. ويصبح الوزن المكافئ لهذه المادة مساوياً ٣/١ وزنها الجزيئي في وسط معتدل إذ يرجع المنغنيز في هذا الوسط حتى درجة الأكسدة (+٤). وبصورةٍ عامة تجب معرفة معادلة التفاعل وتغير درجات الأكسدة لتعيين المكافئ الغرامي للمادة المؤكسدة أو المرجعة.

تعين لحظة انتهاء المعايرة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع بتغير ألوان المواد المتفاعلة أحياناً، كما في طريقة المعايرة بفوق منغنات البوتاسيوم، أو باستعمال مشعرات خاصة كما في طريقة المعايرة بمحاليل اليود إذ يستدل على بدء تشكل اليود الحر بظهور التلون بالأزرق بوجود النشاء في المحلول، وبالعكس، يستدل على تمام تحول اليود الحر إلى شوارد اليود بزوال اللون الأزرق.

ونورد فيما يلي تفاعلات الأكسدة والإرجاع الهامة المستعملة في المعايرة الحجمية:

آ- إرجاع MnO_4^- بالشاردة Fe^{2+} في وسط حمضي:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

ب- إرجاع MnO_4^- بالماء الأكسجيني في وسط حمضي:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

ج- إرجاع MnO_4^- بالحماضات في وسط حمضي:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

تعين لحظة انتهاء المعايرة في التفاعلات الثلاث السابقة ببدء ظهور اللون البنفسجي العائد للشاردة MnO_4^- عندما يكون المحلول المعاير المضاف هو محلول $KMnO_4$.

د- إرجاع ثاني الكرومات بشاردة الحديدي في وسط حمضي:

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + H_2O$$

ويستدل على لحظة انتهاء المعايرة باستعمال مشعر خاص (حمض فينيل الأنترانيل).

هـ- إرجاع اليود الحر بتحت الكبريتيت (تيو الكبريتات):

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

تعين لحظة انتهاء المعايرة بزوال التلون الأزرق في المحلول بوجود النشاء.

تمارين محلولة

التمرين ١: ما هو المشعر الواجب استعماله لمعايرة محلول حمض النمل 0.1N بمحلول NaOH عشر نظامي؟ احسب pH الموافق للتعديل، وpH محلول حمض النمل المعطى علماً بأن ثابت تشرد هذا الحمض ٢×١٠^{-٤}.

الحل: بما أن للمحلولين نظامية واحدة فإن التعديل يتم بإضافة حجم من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى حجم من محلول الحمض. غير أن pH المحلول الناتج لا يساوي (٧) إذ أن نملات الصوديوم المتشكلة بنتيجة التعديل ملح لحمض ضعيف وأساس قوي، فتؤدي حلمهة شاردة النملات إلى جعل الوسط قلوياً. لحساب pH المزيج الناتج نلاحظ أن تركيز شاردة الخلات $HCOO^-$ في هذا المزيج يساوي نصف تركيز الحمض الأصلي، أي ٠,٠٥ مول. فمن تفاعل الحلمهة:

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$$

نكتب عبارة ثابت الحلمهة K_h ونبدل بالقيم بعد فرض: $x = [OH^-]$، فنجد:

$$K_h = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]} = \frac{x^2}{0.05-x}$$

ولكن:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2\times10^{-4}} = 5\times10^{-11}$$

ومنه: $x = 1.58\times10^{-6}$. ثم نستنتج pH المحلول من قيمة pOH فنجد:

$$pOH = 6-Log\ 1.58 = 5.8 \Rightarrow pH = 14-pOH = 8.2$$

لحساب pH حمض النمل المعطى نجد من عبارة ثابت التشرد:

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]} \Rightarrow \frac{x^2}{0.1-x} = 2\times10^{-4}$$

ومنه:

$$x = [H^+] \# \sqrt{0.2\times10^{-2}} \Rightarrow pH \# 2.35$$

ينتج مما سبق أن pH محلول حمض النمل في بدء المعايرة يساوي ٢,٣٥ ويصبح مساوياً لحظة التعديل ٨,٢، فلتعيين لحظة المعايرة يجب استعمال مشعر الفينول فتاليين لأن pH المحلول الموافق لتمام التعديل يقع في مجال تغير لون هذا المشعر.

التمرين ٢: لدينا محلول ٠,٢ جزيئي من كربونات الصوديوم، ونريد معايرته بمحلول ٠,٢ نظامي من HCl. المطلوب تعيين pH المحلول عند تمام تعديل القلوية الأولى وكذلك عند تمام التعديل (أي تعديل القلويتين) علماً بأن ثابت التشرد الأول K_1 لحمض الكربون يساوي $٣,٣\times١٠^{-٧}$ وثابت التشرد الثاني K_2 يساوي ٥×١٠^{-١١}. ما هو المشعر الواجب استعماله في كلٍ من الحالتين؟

الحل: آ- يتم تعديل القلوية الأولى وفق التفاعل:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$

بما أن الحجم يتضاعف عند نهاية هذه المرحلة فإن المطلوب يؤول إلى تعيين pH محلول ٠,١ جزيئي من كربونات الصوديوم الحمضية $NaHCO_3$. إذ تلعب هذه المادة دور حمض ضعيف:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad (١)$$

كما تلعب دور أساس ضعيف (أي مصدر لشوارد الهيدروكسيل) بسبب حادثة الحلمهة:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad (٢)$$

ولذا يمكن القول بأن HCO_3^- تتفاعل مع نفسها (كما يتفاعل الحمض مع الأساس) وفق التوازن:

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_2^{2-}$$

وثابت توازن هذا التفاعل K يعطى بالعلاقة:

$$K=\frac{[CO_3^{--}][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]^2}=\frac{[CO_3^{--}][H_2CO_3][H^+]}{[HCO_3^-]^2[H^+]}=\frac{K_2}{K_1}$$

بما أن $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$، لذلك:

$$K=\frac{[CO_3^{--}]^2}{[HCO_3^-]^2}=\frac{5\times10^{-11}}{3.3\times10^{-7}}=1.5\times10^{-4}$$

تفيد هذه العلاقة في تعيين $[CO_3^{2-}]$، ذلك أن ثوابت التوازنات السابقة جميعاً ضئيلة، أي أن تركيز الشاردة HCO_3^- يساوي ٠,١ تقريباً، إذن $[CO_3^{2-}]= 1.21\times10^{-3}$، نبدل بهذه القيمة في عبارة ثابت التوازن (١) فنحصل على العلاقة:

$$K=\frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]}=\frac{[H^+]\times 1.2\times10^{-3}}{0.1}=5\times10^{-11}$$

ومنه: $[H^+] = 4\times10^{-9}$، وبالتالي : pH= 8.4.

إذن عند لحظة تعديل القلوية الأولى يكون pH مساوياً ٨,٤، وهذه القيمة تقع ضمن المجال الذي يغير فيه مشعر الفينول فتاليين لونه، لذلك هذا المشعر هو الواجب استعماله في هذه العملية.

ب- عندما تتعدل القلوية الثانية أيضاً فإن التفاعل التالي يكون قد تم:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

وبالتالي يكون لدينا في البيشر محلول من H_2CO_3 تركيزه (٠,١×٢) ÷٣ مول/ليتر (لأن هذه المعايرة تستهلك حجماً واحداً من الحمض ٠,٢ نظامي مقابل حجمين من محلول الكربونات الحمضية ٠,١ جزيئي). فلحساب pH يلزم حساب تركيز شاردة الهيدروجين في هذا المحلول الحمضي. فبما أن التشرد الثاني ضعيف جداً ($K_2= 5\times10^{-11}$) لذلك يؤخذ التشرد الأول فقط بعين الاعتبار:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$K_1=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=\frac{[H^+]^2}{0.2/3}=3.3\times10^{-7}$$

ومنه: $[H^+] = 1.5\times10^{-4}$، وبالتالي: pH= 3.82.

إذن عند لحظة تعديل القلوية الثانية يكون pH مساوياً ٣,٨٢، وهذه القيمة تقع ضمن المجال الذي يغير فيه الهليانتين لونه، فيكون هو المشعر الواجب استعماله.

التمرين ٣: احسب المكافئ الغرامي لكلٍ من المواد التالية: آ) فوق منغنات البوتاسيوم، ب) ملح مور، ج) الماء الأكسجيني، د) حمض الحماض $H_2C_2O_4.2H_2O$، هـ) ثاني كرومات البوتاسيوم، و) تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$، ز) اليود. وذلك استناداً إلى تفاعلات الأكسدة والإرجاع الواردة في مقدمة هذا الفصل.

الحل: آ) بما أن المنغنيز يرجع في التفاعلات الواردة سابقاً من درجة الأكسدة (+٧) حتى درجة الأكسدة (٢) فإن جزيء البوتاسيوم يأخذ خمسة الكترونات بإرجاعه إلى Mn^{2+}. فالمكافئ الغرامي منه يساوي (٥/١) جزيئه الغرامي، أي: (١٥٨÷٥) = ٣١,٦غ.

ب) يتأكسد الحديد في التفاعلات السابقة من درجة الأكسدة (+٢) إلى درجة الأكسدة (+٣). أي أن جزيء ملح مور $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2].6H_2O$ يعطي في التفاعل الكتروناً واحداً. فالمكافئ الغرامي منه يساوي إذن جزيئه الغرامي، أي ٣٩١,٩غ.

ج) يتأكسد الأكسجين في الماء الأكسجيني من درجة الأكسدة (-١) إلى الأكسجين الحر (درجة أكسدته صفر)، أي أن جزيء الماء الأكسجيني يعطي في تفاعل الأكسدة والإرجاع المذكور أعلاه الكترونين. فمكافئه الغرامي إذن نصف جزيئه الغرامي، أي: (٣٤÷٢) = ١٧غ.

د) يتأكسد الكربون في شاردة الحماضات عند تفاعلها مع شاردة فوق المنغنات في وسط حمضي من درجة الأكسدة (+٣) إلى درجة الأكسدة (+٤)، أي أن جزيء حمض الحماض الذي صيغة بلوراته $H_2C_2O_4.2H_2O$، يعطي في هذا التفاعل الكترونين، فمكافئه الغرامي يساوي إذن نصف جزيئه الغرامي، أي: (١٢٩÷٢) = ٦٣غ.

هـ) يرجع الكروم في ثاني الكرومات من درجة الأكسدة (+٦) حتى درجة الأكسدة (+٣)، أي أن جزيء ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ يأخذ في التفاعل المذكور (٦) الكترونات، فمكافئه الغرامي يساوي إذن (٦/١) جزيئه الغرامي، أي: (٢٩٤,٢÷٦) = ٤٩غ.

و) يتأكسد الكبريت في تيوالكبريتات عند تفاعل هذه المادة مع اليود فترتفع درجة أكسدته من (+٢) إلى (+٢,٥). أي أن جزيء تيوكبريتات الصوديوم التي صيغتها البلورية $Na_2S_2O_3.5H_2O$ يعطي في التفاعل الكتروناً واحداً. فالمكافئ الغرامي لهذه المادة يساوي جزيئها الغرامي، أي ٢٤٨غ.

ز) يُرجع اليود الحر إلى شاردة اليود فتنخفض درجة أكسدته من صفر إلى (-١). أي أن الذرة الواحدة تأخذ في التفاعل الكتروناً واحداً. فمكافئه الغرامي يساوي إذن ذرته الغرامية، أي: ١٢٦,٩غ.

التمرين ٤: احسب المكافئ الغرامي الموافق لتعديل كل من المواد التالية:

آ- $KHSO_4$، ب- تعديل كامل لِـ H_2SO_4، ج- N_2O_5، د- NH_3، هـ- تعديل كامل لِـ SO_2، و- تعديل غير كامل لِـ K_2CO_3، ز- تعديل كامل لِـ NaH_2PO_4.

الحل: آ- من تفاعل التعديل ($HSO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$) ينتج أن المكافئ الغرامي للملح الحمضي $KHSO_4$ هو نفسه الجزيء الغرامي، أي: ١٣٦,٢غ.

ب- H_2SO_3 حمض ثنائي الوظيفة الحمضية فمكافئه الغرامي عند تعديله بصورةٍ كاملة يساوي نصف جزيئه الغرامي، أي: ٤١,٠٤غ.

ج- من تفاعل التعديل ($N_2O_5 + 2OH^- \rightarrow 2NO_3^- + H_2O$)، ينتج أن المكافئ الغرامي للأكسيد الحمضي N_2O_5 نصف جزيئه الغرامي، أي ٥٤غ.

د- يتفاعل النشادر مع الحموض مشكلاً أملاح شاردة الأمونيوم NH_4^+ فيمكن التعبير عن تفاعل تعديله بالمعادلة ($NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$)، فالمكافئ الغرامي المطلوب هو نفسه الجزيء الغرامي، أي ١٧ غ.

هـ- بما أن SO_2 هو بلا ماء حمض الكبريتي H_2SO_3، وهو حمض ثنائي، فالمكافئ الغرامي المطلوب نصف الجزيء الغرامي، أي: ٣٢. ونحصل على نفس النتيجة لو كتبنا معادلة التعديل الكامل:

$$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

و- بتعديل K_2CO_3 تعديلاً جزئياً يحصل التفاعل: ($CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$) فالمكافئ الغرامي المطلوب هو نفسه الجزيء الغرامي، أي ١٣٨,٢.

ز- الملح NaH_2PO_4 ملح حمضي ثنائي الوظيفة الحمضية، فمكافئه الغرامي في حالة التعديل الكامل يساوي نصف جزيئه الغرامي، أي (١٢٠÷٢) = ٦٠غ.

التمرين ٥: كم غراماً من HCl يلزم لتفاعل التعديل الكامل مع:

آ- ٤,٣١٥ ميلي مكافئ غرامي (الميلي جزء من ألف من المكافئ) من NaOH؟

ب- ٤,٣١٥ ميلي مكافئ من $CaCO_3$؟

الحل: لتعديل مكافئ غرامي من NaOH أو $CaCO_3$ يلزم مكافئ غرامي من HCl، أي ٣٦,٥غ منه. فكمية HCl اللازمة لتعديل ٤,٣١٥ ميلي مكافئ غرامي من NaOH أو $CaCO_3$ تساوي إذن:

$$٣٦,٥ \times ٤,٣١٥ \times ١٠^{-٣} = ٠,١٥٧ \text{غ}$$

التمرين ٦: احسب التركيز النظامي وعيار محلول من حمض كلور الماء يلزم ٢٠,٥٥ سم^3 منه لتعديل ٠,١٧٣٥ غ من Na_2CO_3 تعديلاً كاملاً (أي حتى تغير لون الهليانتين إلى الأحمر).

الحل: بما أن التعديل كامل فإن الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم يساوي نصف الوزن الجزيئي. إذن ٠,١٧٣٥غ من Na_2CO_3 تمثل (٠,١٧٣٥÷٥٣) مكافئ غرامي من هذه المادة، فيلزم لتعديلها (٠,١٧٣٥÷٥٣) مكافئ غرامي من HCl توجد في ٢٠,٥٥ سم^3 من المحلول المعطى. فالتركيز النظامي المطلوب يساوي إذن (١٠٠٠×٠,١٧٣٥) ÷ (٢٠,٥٥×٥٣) = ٠,١٥٩ نظامي. أما العيار (أي عدد غرامات HCl في ١سم^3 من المحلول) فيساوي (٠,١٥٩×٣,٦,٥) ÷١٠٠٠= ٠,٠٠٥٨غ/سم^3.

التمرين ٧: لتعيين نسبة Na_2CO_3 في الصودا التجارية، حُلَّ ٠,٢١١ غ من هذا الملح في ٢٥ سم^3 من محلول حمض كلور الماء (٠,٢) نظامي. ووجد أنه لتعديل الكمية الزائدة من حمض كلور الماء تلزم إضافة ٥,٥٠ سم^3 من محلول NaOH يعادل ١ سم^3 منه ١,٠٣٣ سم^{3}من محلول HCl المعطى. احسب النسبة المئوية لكربونات الصوديوم في هذا الملح.

الحل: نحسب حجم محلول HCl الزائد عن الحجم اللازم لتعديل كربونات الصوديوم فنجد أنه يساوي:

$$٥,٥ \times ١,٠٣٣ = ٥,٦٨ \text{ سم}^٣$$

فحجم الحمض اللازم للتعديل يساوي ٢٥ـ ٥,٦٨ = ١٩,٣٢ سم^٣، وهو يحوي:

$$(١٩,٣٢ \times ٠,٢) \div ١٠٠٠ = ٣,٨٦٤ \times ١٠^{-٣} \text{ مكافئ غرامي من HCl}$$

أي أن ٠,٢١١ غ من الصودا التجارية تحوي ٣,٨٦٤×١٠$^{-٣}$ مكافئ غرامي من كربونات الصوديوم.

وهذه الكمية تساوي بالغرامات: ٣,٨٦٤×١٠$^{-٣}$×٥٣ = ٠,٢٠٤٨ غ.

فالنسبة المئوية المطلوبة تساوي إذن: (١٠٠×٠,٠٢٠٤٨) ÷ ٠,٢١١ = ٩٧%

التمرين ٨: أخذت عينة وزنها ٠,٧٢٢٥ غ من كربونات الصوديوم التجارية الحاوية على هيدروكسيد الصوديوم، وحلت بالماء بحيث حُصِلَ على محلول حجمه ١٠٠ سم^٣. وقد وجد أنه لتعديل ٢٠ سم^٣ من هذا المحلول باستعمال برتقالي الميتيل لزم ٢٦,١٢ سم^٣ من محلول حمض كلور الماء ٠,١١٣٥ نظامي (تعديل كامل). ثم وُجِدَ أنه بعد إضافة محلول $BaCl_2$ إلى ٢٠ سم^٣ أخرى من المحلول وترسيب الكربونات كاملاً وفصلها لزم لتعديل المحلول الباقي ٢٠,٢٧ سم^٣ من محلول HCl المستعمل. احسب النسبة المئوية لكل من NaOH و Na_2CO_3 في المادة الأصلية.

الحل: بعد ترسيب الكربونات بإضافة $BaCl_2$ بقي في المحلول هيدروكسيد الصوديوم. فمن قانون المعايرة نعين تركيز NaOH:

$$20 \times N_1 = 20.27 \times 0.1135$$

ومنه: $N_1 = 0.115$؛ أي أن كمية NaOH الموجودة في العينة المأخوذة (في حجم ١٠٠ سم^٣) تساوي: (١٠٠×٠,١١٥) ÷ ١٠٠٠ = ٠,٠١١٥ مكافئ غرامي، أي: ٠,٠١١٥×٤٠ = ٠,٤٦ غ.

فالنسبة المئوية لـِ NaOH في العينة المأخوذة تساوي (١٠٠×٠,٤٦) ÷ ٠,٧٢٢٥ = ٦٣,٧%.

ومن جهةٍ أخرى، فإن التعديل الكامل للكربونات والهيدروكسيد في ٢٠ سم^٣ من المحلول يستلزم ٢٦,١٢ سم^٣ من محلول HCl المستعمل، فيكون الحجم اللازم من الحمض لتعديل الكربونات لوحدها مساوياً: ٢٠,٢٧-٢٦,١٢= ٥,٨٥ سم^٣. فمن قانون المعايرة نعين نظامية المحلول بالنسبة إلى الكربونات:

$$20 \times N_2 = 5.85 \times 0.1135$$

ومنه: $N_2 = 0.0332$؛ أي أن كمية الكربونات الموجودة في العينة المأخوذة تساوي:

$$(١٠٠ \times ٠,٠٣٣٢) \div ١٠٠٠ = ٠,٠٠٣٣٢ \text{ مكافئ غرامي}$$

وهي تساوي بالغرامات: ٠,٠٠٣٣٢×٥٣ = ٠,١٧٦ غ، فالنسبة المئوية للكربونات في المادة الأصلية تساوي إذن: (١٠٠×٠,١٧٦) ÷ ٠,٧٢٢٥ = ٢٤,٤%.

التمرين ٩: لتعيين تركيز ملح الطعام في محلول له. أُخِذ منه ٢٥ سم^٣ وأضيف إليه ٥٠ سم^٣ من محلول $AgNO_3$ ٠,١١ نظامي، ثم مدد المزيج الناتج حتى ١٠٠ سم^٣، وأخذ بعد ترشيحه ٥٠ سم^٣ فوجد أنه لمعايرة الفضة الباقية في هذه العينة يلزم ٥,٢٣ سم^٣ من محلول KSCN تركيزه ٠,٠٩٨ مول/ليتر. احسب كمية ملح الطعام في العينة المأخوذة.

الحل: يتم تفاعل معايرة Ag^+ بسلفو السيان SCN^- وفق المعادلة:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN_{(s)}$$

أما المشعر المستعمل فهو شوارد الحديد Fe^{3+} التي تشكل معقدات سلفوسيانية منحلة حمراء اللون. فلدى تمام ترسيب سلفوسيان الفضة بوجود شوارد الحديد يبدأ ظهور التلون الأحمر بالمحلول، ينتج من معادلة التفاعل أن المكافئ الغرامي لسلفو سيان البوتاسيوم KSCN هو نفسه جزيئه الغرامي. فمن تطبيق قانون المعايرة نعين تركيز شوارد الفضة الباقية في المحلول:

$$50 \times N_1 = 5.23 \times 0.098$$

ومنه: $N_1 = 1.025 \times 10^{-2}$ M. أي أن كمية نترات الفضة الباقية في المحلول بعد ترسيب كلوريد الفضة تساوي: (١,٠٢٥×١٠$^{-٢}$×١٠٠) ÷ ١٠٠٠ = ١,٠٢٥×١٠$^{-٣}$ مول.

وبما أن كمية نترات الفضة الأصلية المأخوذة للتفاعل الشاردي تساوي (٠,١١×٥٠)/١٠٠٠ = ٥,٥×١٠$^{-٣}$ مول، فإن ما تفاعل منها مع كلوريد الصوديوم يساوي إذن:

(٥,٥×١٠$^{-٣}$) - (١,٠٢٥×١٠$^{-٣}$) = ٤,٤٧٥×١٠$^{-٣}$ مول

وحيث أن مولاً من $AgNO_3$ يتفاعل مع مول من NaCl فإن العينة الأصلية تحوي ٤,٤٧٥×١٠$^{-٣}$ مول من كلوريد الصوديوم، وهذه الكمية تساوي بالغرامات: ٤,٤٧٥×١٠$^{-٣}$× ٥٨,٥ = ٠,٢٦٢ غ

التمرين ١٠: لتعيين سيان البوتاسيوم في محلول أُخذ ٥٠ سم^{٣} من هذا المحلول ووجد أنه للمعايرة بنترات الفضة لزم ٢٠ سم^{٣} من محلول $AgNO_3$ تركيزه ٠,١١ مول/ليتر، وذلك لبدء ظهور التعكر. احسب كمية KCN في العينة المأخوذة للتحليل.

الحل: من قانون المعايرة نعين التركيز النظامي لمحلول سيان البوتاسيوم:

$$50 \times N_1 = 20 \times 0.11$$

ومنه: $N_1 = 4.4 \times 10^{-2}$. بما أن المكافئ الغرامي لسيان البوتاسيوم في تفاعل المعايرة:

$$Ag^{+} + 2NC^{-} \longrightarrow Ag(CN)_2^{-}$$

يساوي ضعفي جزيئه الغرامي فإن تركيز سيان البوتاسيوم بالمحلول يساوي ٨,٨×١٠$^{-٢}$ مول/ليتر. وتكون كميته ٥٠ سم^{٣} من هذا المحلول: (٨,٨×١٠$^{-٢}$×٥٠) ÷ ١٠٠٠ = ٤,٤×١٠$^{-٣}$ مول، أي:

٦٥,١×٤,٤×١٠$^{-٣}$ = ٠,٢٨٦ غ

التمرين ١١: لتعيين تركيز محلول مجهول من $FeSO_4$ في وسط حمضي. حضر محلول لثاني كرومات البوتاسيوم حجمه ٥٠٠ سم^{٣}، ويحوي ٠,٣٥ غ من هذه المادة. ووجد أنه لمعايرة ٥ سم^{٣} من المحلول المجهول لزم ١٤ سم^{٣} من محلول ثاني الكرومات. احسب التركيز الجزيئي الحجمي لكبريتات الحديدي في المحلول الأصلي.

الحل: تتم المعايرة بتفاعل أكسدة - إرجاع وفق المعادلة:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^{+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

فالمحلول النظامي من ثاني كرومات البوتاسيوم يحوي سدس جزيء غرامي من هذه المادة، أي ٤٩ غ. ولتطبيق قانون المعايرة يجب حساب التركيز النظامي لمحلول ثاني الكرومات. ففي ليتر من هذا المحلول يوجد ٠,٧ غ من $K_2Cr_2O_7$، أي (٠,٧÷٤٩) = (١÷٧٠) مكافئ غرامي. فنظامية هذا المحلول هي (١/٧٠). وبتطبيق قانون المعايرة نجد:

$$5N_1 = 14 \times \frac{1}{70}$$

ومنه: $N_1 = 0.04$، وهو التركيز النظامي لمحلول $FeSO_4$. بما أن شاردة الحديدي في جزيء كبريتات الحديدي تعطي في تفاعل الأكسدة والإرجاع الكتروناً واحداً، فإن المكافئ الغرامي في هذه الحالة هو نفسه الجزيء الغرامي، ويكون تركيز كبريتات الحديدي مساوياً ٠,٠٤ مول/ليتر.

التمرين ١٢: كم سم^3 من محلول $KMnO_4$ (٠,١) نظامي يلزم في وسط حمضي لأكسدة:
آ- ٠,٢غ من $Na_2C_2O_4$، ب- الحديد الثنائي الناتج من معالجة ٠,٤غ من فلز يحوي ٥٠% من الحديد وزناً؟

الحل: آ- إن المكافئ الغرامي من $Na_2C_2O_4$، كما رأينا، يساوي نصف الجزيء الغرامي، أي: (٢/١٣٤) = ٦٧غ، فالكمية ٠,٢غ من هذا الملح تعادل (٦٧/٠,٢) مكافئ غرامي. فالحجم V المطلوب يعطى بالعلاقة:

$$\frac{0.1\times V}{1000}=\frac{0.2}{67} \Rightarrow V=29.85\ cm^3$$

ب- نحسب كمية الحديد الموجودة في ٠,٤غ من الفلز، فنجد: (٠,٤×٥٠)/١٠٠ = ٠,٢غ. وبما أن المكافئ الغرامي للحديد في تفاعل الأكسدة والإرجاع مع فوق المنغنات يساوي كما رأينا شاردته الغرامية، أي: ٥٥,٨٥غ من الحديد، فكمية الحديد المعالجة تمثل إذن: (٥٥,٨٥/٠,٢) مكافئ غرامي، فالحجم V المطلوب يعطى بالعلاقة:

$$\frac{0.1\times V}{1000}=\frac{0.2}{55.85} \Rightarrow V=35.81\ cm^3$$

التمرين ١٣: أضيف ٢٠ سم^3 من محلول $KMnO_4$ (٠,١١٣١) نظامي إلى محلول KI. ولزم لمعايرة اليود المتحرر ٢٥,٩ سم^3 من محلول تيوكبريتات الصوديوم مجهول التركيز. احسب هذا التركيز.

الحل: تبلغ كمية اليود المتحررة بالمكافئات الغرامية عدد المكافئات الغرامية من $KMnO_4$ المحررة لهذا اليود أو عدد المكافئات الغرامية من تيوكبريتات الصوديوم المرجعة لهذا اليود المتحرر. فبفرض N التركيز النظامي لمحلول تيوالكبريتات ينتج:

$$25.9\times N = 20\times 0.1131 \Rightarrow N=0.087$$

التمرين ١٤: لتعيين نسبة الرصاص في خليطة معدنية عولج ١,١٠٥غ من الخليطة بالطرائق الكيميائية، وحصل على الرصاص بشكل راسب من $PbCrO_4$. بعد حل هذا الراسب في HCl أضيف إلى المحلول الناتج محلول KI، ولزم لمعايرة اليود المتحرر بنتيجة الأكسدة بالكرومات ٢٤,٢ سم^3 من محلول تيوكبريتات الصوديوم ٠,٠٩٦ نظامي. احسب النسبة المئوية للرصاص في الخليطة المدروسة.

الحل: يمكن إجمال التفاعلات الجارية لدى تعيين الرصاص وفق نص التمرين بالمعادلتين:

$$2PbCrO_4 + 16HCl + 6KI \longrightarrow 2PbCl_2 + 2CrCl_3 + 8H_2O + 2I_2 + 6KCl$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_2O_6$$

ينتج من ذلك أن ذرة من الرصاص تعطي جزيئاً من $PbCrO_4$. وهذا الجزيء يحرر بدوره (٣) ذرات يود يلزم لإرجاعها (٣) جزيئات $Na_2S_2O_3$. أي أن وجود ذرة غرامية يستهلك (٣) جزيئات

غرامية من $Na_2S_2O_3$. يكفي إذن لمعرفة كمية الرصاص حساب كمية تيوكبريتات الصوديوم المستهلكة في التفاعل. فعدد المكافئات الغرامية المستهلكة من هذه المادة في التفاعل يساوي:

(٠,٠٩٦×٢٤,٢) ÷ ١٠٠٠ = ٠,٠٠٢٣٢

وبما أن المكافئ الغرامي لهذه المادة في التفاعل هو نفسه جزيئها الغرامي (التمرين ٣) فالكمية المستهلكة منها تساوي ٠,٠٠٢٣٢ مول. فكمية الرصاص الموجودة في ١,١٠٥غ من الخليطة تساوي (٠,٠٠٢٣٢÷٣) ذرة غرامية، وهي تساوي بالغرامات (٠,٠٠٢٣٢÷٣) × ٢٠٧,٢ = ٠,١٦غ. فالنسبة المئوية المطلوبة تساوي إذن: (٠,١٦×١٠٠) ÷ ١,١٠٥ = ١٤,٥%.

التمرين ١٥: لتعيين نسبة كربونات الكالسيوم في الحجر الكلسي أخذت عينة منه وزنها ٠,١٦٠٢غ وعولجت بحمض كلور الماء، ومن ثم رسب الكالسيوم على شكل CaC_2O_4. بعد غسل الراسب حُلَّ في حمض الكبريت الممدد، ووجد أنه لمعايرة حمض الحماض الناتج لزم ٢٠,٧٥ سم^3 من محلول $KMnO_4$ (٠,١٢) نظامي. احسب النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في الحجر الكلسي.

الحل: يمكن إجمال التفاعلات المذكورة في نص التمرين بالمعادلات:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$CaCl_2 + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 + 2Cl^-$$
$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2C_2O_4 + CaSO_4$$
$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

أي أن مولاً واحداً من $CaCO_3$ يؤدي إلى تشكل مول واحد من CaC_2O_4 يستهلك في التفاعل مع $KMnO_4$ (٥/٢) مول من هذه المادة. فلتعيين كمية $CaCO_3$ يكفي حساب كمية $KMnO_4$ المستهلكة. فعدد المكافئات الغرامية المستهلكة من $KMnO_4$ في التفاعل يساوي:

(٠,١٢×٢٠,٧٥) /١٠٠٠ = ٠,٠٠٢٤٩؛ وهذه الكمية تعادل (٠,٠٠٢٤٩/٥) = ٠,٠٠٠٤٩٨ مول من $KMnO_4$ لأن الوزن المكافئ لفوق منغنات البوتاسيوم هو خمس الوزن الجزيئي. أي أن عدد مولات $CaCO_3$ في العينة المأخوذة في الحجر الكلسي يساوي (٠,٠٠٠٤٩٨×٥) /٢ = ٠,٠٠١٢٤٥ مول، وهذه الكمية تساوي بالغرامات: ٠,٠٠١٢٤٥×١٠٠ = ٠,١٢٤٥غ من $CaCO_3$. فالنسبة المئوية المطلوبة تساوي إذن: (٠,١٢٤٥×١٠٠) /٠,١٦٠٢ = ٧٨%

التمرين ١٦: لدينا مزيج من $BaCO_3$ و$CaCO_3$ وزنه ٠,٥غ، ولزم لحل هذا المزيج ٣٠ سم^3 من حمض كلور الماء ٠,٢٥ نظامي بحيث تتحول الكربونات إلى حمض كربون. عين النسبة المئوية للمادتين في المزيج.

الحل: لنفرض أن:

x عدد غرامات $CaCO_3$ في المزيج
y عدد غرامات $BaCO_3$ في المزيج

فيكون:

$$x + y = 0.5 \qquad (1)$$

بما أن كل شاردة كربونات تحتاج إلى شاردتي H^+ كي تتحول إلى H_2CO_3، إذن:

عدد المكافئات الغرامية المتفاعلة من كربونات الكالسيوم: $x/(CaCO_3/2)$

عدد المكافئات الغرامية المتفاعلة من كربونات الباريوم: $y/(BaCO_3/2)$

ولكن عدد المكافئات الغرامية من HCl التي تقوم بحل المزيج وبالتالي تعادل مجموع مكافئات كربونات الكالسيوم وكربونات الباريوم تساوي (٠,٢٥×٣٠) / ١٠٠٠، ومنه:

$$\frac{x}{100/2} + \frac{y}{197/2} = \frac{30\times2.5}{1000} \qquad (2)$$

بحل المعادلتين (١) و(٢) ينتج أن: x= 0.247، وأن: y= 0.253. إذن فالنسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في المزيج ٤٩,٤%، ولكربونات الباريوم ٥٠,٦%.

التمرين ١٧: تزن عينة من حمض الكبريت الدخاني (محلول SO_3 في H_2SO_4 النقي) ١غ. بعد حل هذه العينة في الماء، وجد أنه يلزم ٢١,٤١ سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم النظامية لتعديلها تعديلاً تاماً. ما هي النسبة المئوية لغاز الكبريت في هذه العينة؟

الحل: نفرض أن x غ وزن SO_3 الحر الموجود في العينة، فيكون وزن حمض الكبريت في هذه العينة (1-x) غ. وحيث أن انحلال جزيء من SO_3 في الماء يشكل جزيئاً من H_2SO_4، فإن انحلال x غ من SO_3 يشكل (1-x)/x مكافئ غرامي من حمض الكبريت. ولنكتب أن مجموع مكافئات الحمض مساوية مكافئات الأساس المستعملة للتعديل، فينتج:

$$\frac{x}{SO_3/2} + \frac{1-x}{H_2SO_4/2} = \frac{21.4\times1}{1000}$$

بحل هذه المعادلة نجد: x= 0.222 gr. إذن نسبة SO_3 في العينة هي ٢٢,٢%، ونسبة حمض الكبريت الصافي ٧٧,٨%.

التمرين ١٨: تزن قطعة من اللحم ٢غ، تعالج هذه العينة بحمض الكبريت المركز وبوجود وسيط بحث يتحول الآزوت الموجود فيها إلى مركب نشادري. يعالج المحلول الناتج بهيدروكسيد الصوديوم فيتحرر النشادر الذي يقطر ثم يمتص بواسطة ٥٠ سم^3 من حمض الكبريت ٠,٦٧ نظامي. وقد وجد أنه يلزم لمعايرة الحمض الزائد ٣٠,١ سم^3 من هيدروكسيد الصوديوم ٠,٦٥٢ نظامي. كم نسبة الآزوت في العينة؟

الحل: عدد الميلي مكافئات المستعملة من حمض الكبريت: ٠,٦٧×٥٠ = ٣٣,٥

عدد الميلي مكافئات المستعملة من هيدروكسيد الصوديوم: ٠,٦٢٥×٣٠,١ = ١٩,٦٢

إذن فعدد الميلي مكافئات حمض الكبريت المستعملة لتعديل النشادر: ٣٣,٥-١٩,٦٢ = ١٣,٨٨

بما أن تعديل جزيء نشادر يحتاج إلى شاردة هيدروجين واحدة:

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

لذلك فإن عدد ميلي مكافئات النشادر المتشكلة هو أيضاً ١٣,٨٨. وبما أن جزيء النشادر يحوي ذرة آزوت واحدة، لذلك فإن وزن الآزوت الموجود في العينة هو: (١٠٠٠/١٣,٨٨) × ١٤غ، فالنسبة المئوية للآزوت في اللحم المفحوص هي:

$$\%٩,٧٢ = [(٢/١٠٠)] \times [١٠٠٠/(١٤\times١٣,٨٨)]$$

مسائل غير محلولة

٣٠٠: احسب بالمولات والمكافئات الغرامية والغرامات كمية حمض الكبريت اللازمة لتعديل ليتر واحد من محلول Na_2CO_3 ٠,١٢نظامي تعديلاً كاملاً. (٠,٠٦، ٠,١٢، ٥,٨٩)

٣٠١: كم سم^3 من محلول HCl ٠,٢ نظامي يلزم لتعديل:
آ- ٠,٢غ من Na_2CO_3 تعديلاً كاملاً.
ب- ٠,٢غ من الكلس الحي CaO الحاوي على ٣٠% منه مواداً خاملة.
ج- النشادر المنطلق من ٠,٤غ من مادة تحويه بنسبة ٨%. (١٨,٨٧، ٢٥,٠٠، ٩,٤١)

٣٠٢: لزم ٢٠ سم^3 من محلول HCl ٠,٢٢١٥ نظامي لتعديل ٢١,٤٠ سم^3 من محلول $Ba(OH)_2$، كما لزم ٢٥ سم^3 من محلول حمض الخل لتعديل ٢٢,٥٥ سم^3 من نفس محلول $Ba(OH)_2$. احسب التركيز النظامي لحمض الخل. (٠,١٨٦٧)

٣٠٣: كم غراماً من NaOH أو Na_2CO_3 أو$NaHCO_3$ يلزم لتعديل ٢٠ سم^3 من محلول HCl ٠,٢١٣٥ نظامي. (٠,١٧٠٨، ٠,٢٢٦٥، ٠,٣٥٩٣)

٣٠٤: كم غراماً من H_2SO_4 أو N_2O_5 أو $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.\ 2H_2O$ يلزم لتعديل ٢٠ سم^3 من NaOH ٠,١١٨ نظامي؟ (٠,١١٥، ٠,١٢٧، ٠,٢)

٣٠٥: لتعيين نسبة Na_2CO_3 في الصودا التجارية أخذت عينة من هذه المادة وزنها ٠,٢٦٤٨غ، ولزم لتعديلها تعديلاً تاماً ٢٤,٤٥ سم^3 من محلول HCl ٠,١٩٧ نظامي. احسب النسبة المئوية للكربونات. (٩٦,٥%)

٣٠٦: أضيفت كمية مجهولة من NH_4OH إلى ٢٠ سم^3 من محلول HCl عياره ٠,٠٠٧٩٣، ولزم لتعديل الكمية الزائدة من HCl في المحلول ٧,٥ سم^3 من محلول NaOH عياره ٠,٠٠٩١٣٥، احسب كمية NH_4OH المضافة. (٠,٠٩٢٤غ)

٣٠٧: أضيف ٠,٢٣٤٥غ من $CaCO_3$ إلى ٥٠ سم^3 من محلول HCl عياره ٠,٠٠٧٧٤٥، ثم سخن المحلول الناتج كي ينطلق CO_2 المتشكل. احسب حجم محلول KOH ٠,٢١٠٩ نظامي الواجب إضافته أيضاً كي يتم التعديل. (٢٨,٢١ سم^3)

٣٠٨: أخذت عينة من حجر كلسي وزنها ٠,٢٨١٥غ، وأضيف إليها ٢٠ سم^3 من محلول HCl ٠,١١٧٥ نظامي، وبعد التسخين وجد أنه لتعديل الزائد من HCl لزم ٥,٦٠ سم^3 من محلول NaOH ٠,١١٤٦ نظامي. احسب النسبة الوزنية المئوية لغاز الكربون CO_2 في الحجر الكلسي المدروس. (١٣,٣٨%)

٣٠٩: لتعيين درجة نقاوة أكسيد الزنك ZnO أخذت عينة وزنها ٠,٢٠٢٩غ وحلت في ٥٠ سم^3 من محلول H_2SO_4 ٠,٩٧٦ نظامي، ولزم لتعديل الحمض الزائد عن التفاعل ٣١,٩٥ سم^3 من محلول NaOH ١,٣٧٢ نظامي. احسب النسبة المئوية لأكسيد الزنك النقي في العينة المدروسة. (٩٩,٨٩%)

٣١٠: لتعيين نسبة الآزوت في مادة عضوية عولج ٠,٨٨٨٠غ من هذه المادة لتحويل غاز الآزوت إلى غاز النشادر، وجمع الغاز الناتج في ٢٠ سم^3 من محلول HCl ٠,٢١٣٣ نظامي، ولزم لتعديل HCl الزائد عن التفاعل ٥,٥ سم^3 من محلول NaOH ٠,١٩٦٢ نظامي. احسب النسبة المئوية للآزوت في المادة العضوية المدروسة. (٥,٠٢%)

٣١١: كم يبلغ pH المحلول الذي يبقى عديم اللون بإضافة فينول فتاليين إليه، ويتلون بالأزرق إذا ما أضيفت إليه صبغة عباد الشمس؟ (٨)

٣١٢: كم يبلغ pH محلول يصفر بالهليانتين ويحمر بصبغة عباد الشمس؟ (٤,٤، ٥)

٣١٣: احسب pH لحظة تعديل محلول حمض الخل ٠,١ نظامي بمحلول NaOH ٠,١ نظامي، علما بأن ثابت تشرد حمض الخل $١,٨ \times ١٠^{-٥}$. ما هو المشعر الواجب استعماله لمعايرة حمض الخل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعاير؟ (٨,٧٢، فينول الفتاليين)

٣١٤: احسب pH لحظة تعديل محلول NH_4OH ٠,١ نظامي بمحلول HCl ٠,١ نظامي علما بأن ثابت تشرد هيدروكسيد النشادر $١,٨ \times ١٠^{-٥}$. ما هو المشعر الواجب استعماله لمعايرة هيدروكسيد النشادر بمحلول معاير لحمض كلور الماء؟ (٥,٢٨، أحمر الميتيل)

٣١٥: احسب pH لحظة تعديل محلول HCl ٠,١ نظامي يحوي NH_4Cl بتركيز ١ مول/ليتر بمحلول معاير من NaOH ٠,١ نظامي. ما هو المشعر الواجب استعماله؟ (٤,٧٨، أحمر الميتيل)

٣١٦: كم يجب أن يكون التركيز النظامي لمحلول من نترات الفضة كي يوافق ١ سم^٣ منه ١ مغ من شاردة الكلور؟ (٠,٠٢٨٣)

٣١٧: كم سم^٣ من محلول $AgNO_3$ ٠,٢ نظامي يلزم لترسيب الشوارد Cl^- وBr^- من محلول يحوي ٠,٢ غ من KCl و ٠,٢ غ من KBr؟ (٢١,٨١)

٣١٨: لدى إضافة $BaCl_2$ إلى ٥٠ سم^٣ من محلول H_2SO_4 نتج راسب من $BaSO_4$ وزنه ٠,٣ غ، احسب التركيز النظامي لمحلول الحمض. (٠,٠٥١٤)

٣١٩: احسب التركيز النظامي لمحلول $K_2Cr_2O_7$ يحوي الليتر منه ٥,٢ غ من هذه المادة باعتبارها مادة مؤكسدة يرجع الكروم الموجود فيها إلى Cr^{3+}. ثم احسب كمية اليود التي تتحرر بإضافة ١ سم^٣ من هذا المحلول إلى محلول KI المحمض. (٠,١٠٦١، ٠,٠١٣٤٦غ)

٣٢٠: كم غراماً من $Na_2S_2O_3 .5H_2O$ يلزم لـ:
آ- تحضير ١٣٠٠ سم^٣ من محلول هذه المادة بتركيز ٠,١ نظامي باعتبارها مادة مرجعة.
ب- تحضير ١٣٠٠ سم^٣ من محلول لها يحرر ١ سم^٣ منه (بإضافته إلى محلول KI) ٠,٠١٥ غ من اليود؟
(٣٨,١٥ ،٣٢,٣)

٣٢١: وجد لدى معايرة ٠,١١٣٣ سم^{٣}غ من $Na_2C_2O_4$ في وسط حمضي أنه يلزم ٢٠,٧٥ سم^٣ من محلول $KMnO_4$ مجهول التركيز. احسب هذا التركيز. (٠,٠٨١١ نظامي)

٣٢٢: أضيف إلى ٠,١٢٧٥ من $K_2Cr_2O_7$ مزيد من محلول KI، ولزم لمعايرة اليود المتحرر ٢٢,٨٥ سم^٣ من محلول $Na_2S_2O_3$ مجهول التركيز. احسب هذا التركيز. (٠,١١٣٨ نظامي)

٣٢٣: احسب وزن فلز الحديد الواجب معالجته كي يبلغ ما يلزم لأكسدة الحديد الموجود فيه بعد تحويله إلى Fe^{2+} ٢٠ سم^٣ $KMnO_4$ ٠,١ نظامي في وسط حمضي، علما بأن نسبة الحديد في الفلز ٥٠% وزناً. (٠,٢٢٣غ)

٣٢٤: لزم لتعديل ٥٠ سم^٣ من محلول $H_2C_2O_4$ تعديلاً تاماً ٢١,١٦ سم^٣ من محلول KOH ٠,٢٢ نظامي، في حين أنه لمعايرة ٢٠ سم^٣ من نفس محلول $H_2C_2O_4$ بفوق منغنات البوتاسيوم في وسط حمضي لزم ١٩,٦٧ سم^٣ من محلول $KMnO_4$ مجهول التركيز، احسب تركيز محلول فوق المنغنات. (٠,٠٩٤٦ نظامي)

٣٢٥: لتعيين الحديد في فلز له حُلَّ ٠,٢١٣٣ غ من هذا الفلز في محلول HCl، ولزم لأكسدة الحديد حتى Fe^{3+} ١٧,٢٠ سم^3 من محلول $KMnO_4$ ٠,١١١٧ نظامي. احسب النسبة الوزنية المئوية للحديد في هذا الفلز.
(%٥٠,٤)

٣٢٦: لتعيين الكبريت في الفولاذ اخذت من الفولاذ عينة وزنها ٤ غ، وحُول الكبريت الذي تحويه إلى H_2S، ولزم لمعايرته ١,٦ سم^3 من محلول اليود ٠,٠٥٢ نظامي، احسب النسبة الوزنية المئوية للكبريت في الفولاذ المدروس علماً أن تفاعل الأكسدة والإرجاع في عملية المعايرة يتم وفق المعادلة: $H_2S + I_2 \rightarrow S + 2HI$.
(%٠,٠٣٣)

٣٢٧: لتعيين نسبة الكروم في الفولاذ أخذت منه عينة وزنها ١,٠١٠غ، وعولجت حتى تحويل الكروم إلى ثاني كرومات. ثم أضيف إلى المحلول الناتج ٥٠ سم^3 من محلول مور ٠,٣ نظامي، ولزم لمعايرة شوارد الحديدي Fe^{2+} الزائدة عن التفاعل ٥,٥٠ سم^3 من محلول $KMnO_4$ ٠,٠٣١٠ نظامي (في وسط حمضي). احسب نسبة الكروم في الفولاذ. (%٢,٢٩)

٣٢٨: أخذت عينة من فلز حديدي وزنها ٠,٢١١٨ غ، ولزم بعد معالجتها وتحويل الحديد إلى Fe^{2+} لمعايرة الحديد ٢٤,١٨ سم^3 من محلول $KMnO_4$ ٠,١٠١٤ نظامي. احسب نسبة Fe_2O_3 في الفلز (%٩٢,٤)

٣٢٩: عين التركيب الوزني المئوي لمسحوق يتألف من $H_2C_2O_4.2H_2O$ و$KHC_2O_4.2H_2O$ وشوائب خاملة علماً أنه لتعديل ١,٢غ من هذا المسحوق تعديلاً كاملاً لزم ٣٧,٨٠ سم^3 من محلول NaOH ٠,٢٥ نظامي، وأنه لمعايرة ٠,٤غ من المسحوق المذكور بفوق منغنات البوتاسيوم لزم ٤٣,١٠ سم^3 من محلول $KMnO_4$ ٠,١٢٥ نظامي. ($KHC_2O_4.2H_2O$:%٨١,٨ ، $H_2C_2O_4.2H_2O$:%١٤,٣)

٣٣٠: يعين الوزن الجزيئي لحمض عضوي مجهول بالدراسة التالية التي أجريت على ملح الباريوم المشتق من هذا الحمض:
آ- لزم ٢١,٦٤ سم^3 من محلول ٠,٩٥٤ نظامي حمض كبريت لتحويل ٤,٢٩غ من هذا الملح إلى الحمض الحر.
ب- يحوي هذا الملح جزيئين من ماء الإماهة مقابل كل شاردة Ba^{2+}. كما وجد أيضاً أن هذا الحمض وحيد الأساس.
ما هو الوزن الجزيئي للحمض اللامائي؟ (١٢٢,١)

٣٣١: يتعادل ١٢,٥٣ سم^3 من محلول لأكسيد السيلينيوم SeO_2 تركيزه ٠,٠٥٠٩٣ مول/ليتر تماماً مع ٢٥,٥٢ سم^3 من محلول ٠,١ جزيئي بالنسبة لكبريتات الكرومي $CrSO_4$. إذا علم أن الكروم يتحول في هذا التفاعل من Cr^{2+} إلى Cr^{3+} فما درجة الأكسدة التي أرجع إليها السيلينيوم؟ (صفر)

٣٣٢: لدينا مزيج من LiOH، KOH، $Ba(OH)_2$ وزنه ٠,٥غ، ووجد أن هذا المزيج يحتاج إلى ٢٥,٤٣ سم^3 من محلول حمض ٠,٥ نظامي كي نعدله تعديلاً تاماً، كما وجد أن الوزن نفسه من العينة يعطي عند إمرار CO_2 فيه راسباً من $BaCO_3$ يحتاج إلى ٥,٢٧ سم^3 من الحمض السابق لتعديله (أي حله وتحويله إلى H_2CO_3). كم وزن كلٍ من مكونات العينة المدروسة؟ (٠,٢١٧غ: LiOH، ٠,٠٥٧غ: KOH، ٠,٢٢٦غ: $Ba(OH)_2$)

٣٣٣: يحوي محلول معين ٣٨غ من NaOH، و٢غ من Na_2CO_3 في الليتر، ويراد استعماله كمحلول معاير في عمليات التعديل، والمطلوب:
آ- ما نظامية هذا المحلول إذا عدل كاملاً أثناء عملية المعايرة؟
ب- ما نظامية هذا المحلول عندما يستعمل للتعديل بوجود فينول فتاليين؟ (٠,٩٨٧٧، ٠,٩٦٨٩)

٣٣٤: كم غراماً من H_2O_2 توجد في محلول يحتاج إلى ١٤,٠٥ سم^3 من محلول لفوق منغنات البوتاسيوم يعادل كل ١ سم^3 منه ٠,٠٠٨٣٧٨ غ من الحديد (أي يؤكسد تلك الكمية من الحديد Fe^{2+} إلى Fe^{3+}). كم سم^3 من الأكسجين تنطلق في الشروط النظامية أثناء عملية المعايرة هذه؟ (٠,٠٣٥٨٣غ، ٢٣,٦ سم^3)

٣٣٥: يتفاعل ثاني أكسيد المنغنيز مع حمض الحماض في وسط حمضي وفق المعادلة:

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

والمطلوب:

آ- وازن المعادلة السابقة.

ب- احسب نسبة MnO_2 في فلز البيرولوزيت (Pyrolusite) إذا علم أن عينة منه وزنها ٠,٤غ عولجت بـِ ٦غ من $H_2C_2O_4.2H_2O$ النقي في وسط حمضي فاتضح أنه بعد حصول التفاعل السابق بقيت زيادة من حمض الحماض احتاجت إلى ٢٦,٢٦ سم^3 من محلول $KMnO_4$ ٠,١ نظامي لأكسدتها.

(1, 1, 2 → 1, 2, 2، ٧٤,٩٩%)

الكهرجابية وكمون المسرى – كمون الأكسدة والإرجاع
الجدول الكهرحركي – علاقة نرنست
النابعات الغلفانية – تعيين اتجاه تفاعل

تُعرف الكهرجابية بأنها ميل ذرة العنصر لتتحول إلى شاردة موجبة في المحاليل المائية، وتعين هذه الخاصة بصورةٍ كمية بالكمون الكهربائي لمسرى من العنصر (قضيب أو صفيحة من العنصر) في محلول مائي إذ يصبح هذا المسرى مشحوناً بكهربائيةٍ سالبة بسبب تحول عدد من ذرات العنصر إلى شوارد موجبة في المحلول متخلية عن بعض الكتروناتها للمسرى. ففي حالة الزنك تمثل هذه العملية بالمعادلة:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

يقاس كمون المسرى لعنصر بالنسبة إلى **المسرى الهيدروجيني القياسي**، وهو صفيحة من البلاتين يغطى سطحها أيضاً بإسفنج البلاتين (بلاتين مسامي) وتُغمس في محلولٍ لحمض يبلغ تركيز شوارد الهيدروجين فيه شاردة غرامية في الليتر، ويمر من خلاله تيار مستمر من غاز الهيدروجين تحت ضغط جو واحد، فعندما يقرقر هذا الغاز في المحلول ملامساً للصفيحة يشبع اسفنج البلاتين بحيث يجري على هذا المسرى التفاعل:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$$

يعتبر كمون المسرى الهيدروجيني القياسي مساوياً الصفر، ويقاس كمون المسرى لعنصر ما بتشكيل دارة كهربائية يتصل فيها محلولا المسريين بجسر ملحي، كما يتصل المسريان بواسطة مقياس ڤولت ، فإذا أشار مقياس فولت إلى قيمة موجبة دل ذلك على أن مسرى العنصر ذو كمون موجب بالنسبة للمسرى الهيدروجيني، أي تنتقل الالكترونات عبر مقياس ڤولت من المسرى الهيدروجيني إلى مسرى العنصر، ويكون العنصر في هذه الحالة مؤكسداً بالنسبة إلى الهيدروجين. ففي حالة النحاس يعبر عن التفاعلات حول المسريين بالتفاعلين:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$$
$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

أو بالتفاعل الحاصل:

$$Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu + 2H^+$$

ويكون **النحاس أضعف كهرجابية من الهيدروجين**.

يحصل العكس في حالة الزنك الذي يتمتع مسراه بكمون كهربائي سالب بالنسبة إلى المسرى الهيدروجيني، إذ يمر التيار في الجهة المعاكسة، فتجمل التفاعلات الحادثة بما يلي:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

أو بالتفاعل الحاصل:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

فالزنك إذن أشد كهرجابية من الهيدروجين.

إن التفاعلات التي تحدث حول مساري العناصر تفاعلات أكسدة - إرجاع، فمزدوجات الأكسدة والإرجاع في الأمثلة السابقة هي $H_2/2H^+$, Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+}. أما في الحالة التي لا يمكن أن يوجد فيها الجسم المرجع أو المؤكسد بحالة صفيحة أو قضيب (كالمزدوجة Fe^{2+}/Fe^{3+} مثلاً) فيستعمل مسرى من البلاتين المغموس في محلول يحوي الشكلين المؤكسد والمرجع للمادة (مثلاً محلول كلوريد الحديد وكلوريد الحديدي)، ويعين كمونه الكهربائي بالنسبة إلى المسرى الهيدروجيني القياسي. فيدل الكمون الموجب على أن المزدوجة المقاسة مؤكسدة بالنسبة للهيدروجين، والعكس. وبما أن عملية أخذ الالكترونات أو إعطائها من قبل عنصر أو شاردة هي عملية توازنية فإن كمون المسرى يتعلق بتركيز الشوارد في المحلول. وعندما **يساوي هذا التركيز شاردة غرامية في الليتر (١ مول/ليتر) يكون الكمون هو الكمون القياسي**. وفي حالة كمون المسرى لمزدوجة أكسدة وإرجاع كالمزدوجة (Fe^{2+}/Fe^{3+}) يتعلق هذا الكمون بتراكيز المواد المؤكسدة والمرجعة معاً، ويعين الكمون القياسي بأخذ تراكيز كلٍ من الشوارد المؤكسدة والمرجعة مساوياً شاردة غرامية في الليتر، ونورد فيما يلي جدولاً بقيم كمون المسرى القياسي لعددٍ من العناصر مزدوجات الأكسدة والإرجاع مرتبة حسب قيمها الجبرية المتزايدة، ويعرف هذا الجدول بجدول الترتيب الكهرحركي أو الكيميائي، كما يعرف أيضاً بجدول كمونات الأكسدة والإرجاع القياسية:

				E_0 (volt)
Cs	$\rightleftharpoons$	Cs^+	$+ e$	-3.02
K	$\rightleftharpoons$	K^+	$+ e$	-2.922
Na	$\rightleftharpoons$	Na^+	$+ e$	-2.7
Mg	$\rightleftharpoons$	Mg^{2+}	$+ 2e$	-2.34
Al	$\rightleftharpoons$	Al^{3+}	$+ 3e$	-1.67
Cr	$\rightleftharpoons$	Cr^{2+}	$+ 2e$	-0.86
Zn	$\rightleftharpoons$	Zn^{2+}	$+ 2e$	-0.762
Cr	$\rightleftharpoons$	Cr^{3+}	$+ 3e$	-0.71
S^{2-}	$\rightleftharpoons$	S	$+ 2e$	-0.508
Fe	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	$+ 2e$	-0.44
Cr^{2+}	$\rightleftharpoons$	Cr^{3+}	$+ e$	-0.41
Sn	$\rightleftharpoons$	Sn^{2+}	$+ 2e$	-0.136
Pb	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	$+ 2e$	-0.126
Fe	$\rightleftharpoons$	Fe^{3+}	$+ 3e$	-0.036
H_2	$\rightleftharpoons$	$2H^+$	$+ 2e$	0.000
Sn	$\rightleftharpoons$	Sn^{4+}	$+ 4e$	+0.01
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$Co(NH_3)_6^{3+}$	$+ e$	+0.1
H_2S	$\rightleftharpoons$	$S + 2H^+$	$+ 2e$	+0.141
Sn^{2+}	$\rightleftharpoons$	Sn^{4+}	$+ 2e$	+0.15
$H_2SO_3 + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+ 2e$	+0.20

$I_2 + 12OH^-$	$\rightleftharpoons$	$2IO_3^- + 6H_2O$	$+ 10e$	$+0.21$
$I^- + 6OH^-$	$\rightleftharpoons$	$IO_3^- + 3H_2O$	$+ 6e$	$+0.26$
$2Hg + 2Cl^-$	$\rightleftharpoons$	Hg_2Cl_2	$+ 2e$	$+0.267$
Cu	$\rightleftharpoons$	Cu^{2+}	$+ 2e$	$+0.34$
$Fe(CN)_6^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$+ e$	$+0.36$
$2I^-$	$\rightleftharpoons$	I_2	$+ 2e$	$+0.534$
$H_3AsO_3 + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+ 2e$	$+0.559$
$MnO_2 + 4OH^-$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 2H_2O$	$+ 3e$	$+0.57$
$Br^- + 6OH^-$	$\rightleftharpoons$	$BrO_3^- + 3H_2O$	$+ 6e$	$+0.60$
$Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	$\rightleftharpoons$	$2HgCl_2$	$+ 2e$	$+0.62$
$Cl^- + 6OH^-$	$\rightleftharpoons$	$ClO_3^- + 3H_2O$	$+ 6e$	$+0.62$
H_2O_2	$\rightleftharpoons$	$O_2 + 2H^+$	$+ 2e$	$+0.682$
Fe^{2+}	$\rightleftharpoons$	Fe^{3+}	$+ e$	$+0.771$
$2Hg$	$\rightleftharpoons$	Hg^{2+}	$+ 2e$	$+0.798$
Ag	$\rightleftharpoons$	Ag^+	$+ e$	$+0.799$
$NO_2 + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NO_3^- + 2H^+$	$+ e$	$+0.81$
Hg	$\rightleftharpoons$	Hg^{2+}	$+ 2e$	$+0.854$
$NO + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$NO_3^- + 4H^+$	$+ 3e$	$+0.96$
$2Br^-$	$\rightleftharpoons$	Br_2	$+ 2e$	$+1.065$
$I^- + 3H_2O$	$\rightleftharpoons$	$IO_3^- + 6H^+$	$+ 6e$	$+1.085$
$2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$O_2 + 4H^+$	$+ 4e$	$+1.23$
$2Cl^-$	$\rightleftharpoons$	Cl_2	$+ 2e$	$+1.358$
$2Cr^{3+} + 7H_2O$	$\rightleftharpoons$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e$	$+1.36$
$Br^- + 3H_2O$	$\rightleftharpoons$	$BrO_3^- + 6H^+$	$+ 6e$	$+1.44$
$Cl^- + 3H_2O$	$\rightleftharpoons$	$ClO_3^- + 6H^+$	$+ 6e$	$+1.45$
$Mn^{2+} + 4H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e$	$+1.52$
$2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_2O_2 + 2H^+$	$+ 2e$	$+1.77$
Co^{2+}	$\rightleftharpoons$	Co^{3+}	$+ e$	$+1.842$
$2F^-$	$\rightleftharpoons$	F_2	$+ 2e$	$+2.85$

يبين هذا الجدول مدى ميل العناصر أو الشوارد للتخلي عن الكتروناتها بالمقارنة مع الهيدروجين. وبمعنى آخر **كلما كان العنصر أو الشاردة يحتل مكانة أعلى في هذا الجدول كان ميله لترك الالكترونات أعظم**، وكلما كان مكانه أخفض ضعف هذا الميل، أو بالأحرى اشتد الميل في الجهة المعاكسة أي جهة أخذ الالكترونات. فتدل آخر مزدوجة مثلاً:

$$2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e \qquad E_0 = +2.85$$

على أن ميل شوارد الفلور للتخلي عن الكتروناتها (بالمقارنة مع الهيدروجين) ضعيف جداً إن لم نقل أنه مستحيل، أما العملية المعاكسة، أي أخذ الفلور للالكترونات فهي التي تحصل بشدة بالمقارنة مع

الهيدروجين، ينتج مما سبق أن كل عنصر في جدول الترتيب الكهرحركي يكون مُرجعاً بالنسبة للعناصر التالية له، ومُؤكسداً بالنسبة للعناصر السابقة له في هذا الجدول، وكذلك الأمر فيما يتعلق بمزدوجات الأكسدة والإرجاع.

مفهوم نصف التفاعل وكمون الخلية الغلفانية:

يمكن القول بأن كل تفاعل أكسدة وإرجاع عبارة عن مجموع نصفي تفاعل. فتفاعل الزنك مع محلول كبريتات النحاس (شاردة النحاس) يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

وهي معادلة يمكن اعتبارها نصفي التفاعلين التاليين:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad \text{(أكسدة)}$$

$$2e + Cu^{2+} \longrightarrow Cu \qquad \text{(إرجاع)}$$

وهكذا فإن نصف التفاعل لا يعني شيئاً إذا اعتبرناه لوحده فقط، إذ أن **عمليتي الأكسدة والإرجاع عمليتان متلازمتان**، فمادة ما كالزنك لها صفة الإرجاع بوجود مادة أخرى (شاردة النحاس) لها صفة الأكسدة، وفي الواقع فإن كمونات التأكسد E_0 الواردة في الجدول السابق تقيس قدرة العنصر على إعطاء الالكترونات بالمقارنة مع الهيدروجين المتخذ كأساس للمقارنة.

إن أي خلية غلفانية تقوم على نصفي تفاعل يقدم الأول منهما الالكترونات إلى الثاني، ففي حالة خلية زنك - نحاس القياسية يحوي الطرف الأول من الخلية صفيحة من الزنك مغموسة في محلول لهذه الشاردة تركيزها فيه ١ مول/ليتر، أما الطرف الثاني فهو أيضاً صفيحة من النحاس مغموسة في محلول لهذه الشاردة تركيزها فيه ١ مول/ليتر، تتصل الصفيحتان بسلك ناقل، بينما يتصل المحلولان بجسر ملحي، أما كمون الخلية فهو الفرق بين كموني نصفي التفاعلين:

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad E_0 = -0.76 \text{ volt}$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu + 2e \qquad E_0 = +0.34 \text{ volt}$$

أي: $E = E_{0Cu} - E_{0Zn} = 0.34-(-0.76) = 1.10 \text{ volt}$

نلاحظ أننا استعملنا الكمونات القياسية لحساب كمون الخلية، يعود ذلك إلى أن تركيز كلٍ من شاردتي الزنك والنحاس في المحلول كان ١ مول/ليتر.

علاقة نرنست:

تعين هذه العلاقة تابعية كمون المسرى للتركيز، ففي حالة كمون المسرى لعنصر تكون هذه العلاقة كما يلي:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c$$

حيث E_0: كمون المسرى القياسي عندما يكون تركيز شوارد العنصر في المحلول مساوياً شاردة غرامية في الليتر (c=1)، E: كمون المسرى عندما يساوي هذا التركيز c، T: درجة الحرارة المطلقة للمحلول، R: ثابت الغازات، F: عدد فرادي (ويساوي ٩٦٥٠٠ كولون)؛ أما n فهي عدد الالكترونات المتداولة بين الشكل المؤكسد والشكل المرجع للعنصر، كما يعبر الرمز ln: عن اللوغاريتم الطبيعي. إذا أبدلنا R بالقيمة ٨,٣١ جول، وF بقيمتها بالكولون، وln c باللوغاريتم

العشري ($\ln c = 2.3 \log c$)، وأُخذت درجة حرارة المحلول مساوية درجة الحرارة العادية (٢٥°م) تصبح العلاقة السابقة:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg c$$

أما في حالة كمون المسرى لمزدوجة أكسدة وإرجاع ممثلة بالتفاعل:

$$mA + ne \rightleftharpoons pB$$

حيث ترمز A إلى الشكل المؤكسد، وB إلى الشكل المرجع فإن علاقة نرنست تعطى بالعبارة:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^m}{[B]^p}$$

وبالإبدال بالقيم العددية عند درجة حرارة ٢٥°م تصبح هذه العلاقة من الشكل:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A]^m}{[B]^p}$$

وعندما تدخل في تفاعل الأكسدة والإرجاع شوارد الهيدروجين فإن كمون الأكسدة والإرجاع يصبح تابعاً لتركيز هذه الشوارد، أي لقيمة pH المحلول، وتصبح علاقة نرنست على الشكل:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A]^m [H^+]^q}{[B]^p}$$

حيث q: المثل العددي لشوارد الهيدروجين الداخلة في تفاعل الأكسدة والإرجاع، ففي التفاعل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

تصبح علاقة نرنست:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

حيث E_0 تساوي (+١,٥٢) ڤولت (من جدول الترتيب الكهرحركي).

يستفاد من قيم كمون المسرى القياسي ومن علاقة نرنست لحساب القوة المحركة الكهربائية للنابعات الغلفانية (الأبيال الكهربائية). فيكون القطب الموجب في النابعة هو المسرى الذي يكون كمونه أعلى بالقيمة الجبرية، وتكون القوة المحركة الكهربائية مساوية حاصل طرح قيمة الكمون الأصغر من قيمة الكمون الأكبر باعتبار القيم الجبرية للكمونات.

يستفاد من قيم كمون المسرى وعلاقة نرنست أيضاً لتعيين اتجاه تفاعل أكسدة وإرجاع، فالمزدوجة التي يكون لكمونها قيمة جبرية أعلى هي المزدوجة المؤكسدة، أما الأخرى فتكون المزدوجة المرجعة.

التمرين ١: عين المؤكسد الأقوى: ClO_3^- أو MnO_4^- في وسط حمضي، ClO_3^- أو MnO_4^- في وسط مائي.

الحل: من الجدول الكهرحركي نجد أن كمون الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي يساوي للمزدوجة ClO_3^-/Cl^- يساوي (+١,٤٥) ڤولت، وللمزدوجة MnO_4^-/Mn^{2+} (+١,٥٢) ڤولت، أي أن المزدوجة الثانية مؤكسدة بالنسبة للمزدوجة الأولى، وبالتالي فالشاردة MnO_4^- مؤكسد أقوى من الشاردة ClO_3^- في وسط حمضي.

وبمعنى آخر لنكتب نصف التفاعل الخاص بكل مزدوجة وبجانبه قيمة E_0 الخاصة به:

$$Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons ClO_3^- + 6H^+ + 5e \qquad E_0 = +1.45$$

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e \qquad E_0 = +1.52$$

فبما أن قيمة E_0 الخاصة بالمزدوجة MnO_4^-/Mn^{2+} أكبر جبرياً من قيمة E_0 الخاصة بالمزدوجة ClO_3^-/Cl^- لذلك فإن فوق المنغنات أقوى من الكلورات كمادة مؤكسدة في وسط حمضي.

أما في الوسط المائي فنجد بنفس التعليل السابق أن كمون الأكسدة والإرجاع للمزدوجة ClO_3^-/Cl^- يساوي (+٠,٦٢) ڤولت، وللمزدوجة MnO_4^-/Mn^{2+} (+٠,٥٧) ڤولت، أي أن الشاردة ClO_3^- مؤكسد أقوى من الشاردة MnO_4^- في وسط مائي.

التمرين ٢: رتب، بالاعتماد على جدول الترتيب الكهرحركي المواد التالية وفق تناقص قوتها كمواد مرجعة: Zn, Fe, Pb, Al, Cu، رتب كذلك المواد H_2O_2, Cl_2 في وسط حمضي، Ag^+ وفق تناقص قوتها كمواد مؤكسدة.

الحل: تزداد القوة الإرجاعية كلما كان ترتيب العنصر أو الشاردة أعلى في جدول الترتيب الكهرحركي، ولذا فإن هذه المواد ترتب كما يلي كمواد مرجعة (من اليسار إلى اليمين):

Al, Zn, Fe, Pb, Cu

فأقوى هذه المرجعات هو Al.

كما أن القوة المؤكسدة لمادة تزداد كلما كان ترتيبها منخفضاً في جدول الترتيب الكهرحركي، ولذلك فإن القوة المؤكسدة تتناقص وفق الترتيب التالي (من اليسار إلى اليمين):

H_2O_2, Cl_2, Ag^+

فالماء الأكسجيني في وسط حمضي أقوى هذه المؤكسدات.

التمرين ٣: لدينا المواد التالية (بتركيز ١ مول/ليتر إذا كانت المادة شاردة): Br_2, H^+, Ag, I^-, Mg^{2+}, Cr، استعن بجدول الترتيب الكهرحركي كي تعين من بين هذه المواد: آ- أقوى مادة مرجعة، ب- أقوى مادة مؤكسدة، ج- أضعف مادة مرجعة، د- أضعف مادة مؤكسدة.

الحل: المواد المرجعة هي التي يمكن أن تتخلى عن الالكترونات، فهي إذن: Ag, I^-, Cr، فإذا عدنا إلى الجدول نلاحظ أن أقوى مادة مرجعة هي الكروم، بينما تكون الفضة أضعفها.

أما المواد المؤكسدة من بين المواد الست السابقة فهي: Br_2, H^+, Mg^{2+}، لأنها هي التي تميل إلى ضم الالكترونات، فبالرجوع أيضاً إلى الجدول نلاحظ أن أقواها أكسدة البروم وأضعفها شاردة المغنيزيوم.

التمرين ٤: احسب كمون المسرى للزنك في محلول حجمه ٢٠٠ سم^3 ويحوي ٥٠ غ من كلوريد الزنك باعتبار تشرد الملح كاملاً علماً أن E_0 للزنك يساوي (-٠,٧٦) فولت.

الحل: نحسب تركيز الشوارد Zn^{2+} في المحلول، ومن ثم نطبق علاقة نرنست، فبما أن تشرد الملح كامل فإن تركيز شوارد الزنك يساوي تركيز الملح $ZnCl_2$، أي عدد الجزيئات الغرامية من هذا الملح في ليتر واحد من المحلول. فليتر واحد يحوي (٥٠×١٠٠٠) /٢٠٠ = ٢٥٠غ كلوريد الزنك،

أي (٢٥٠÷١٣٦) = ١,٨٤ جزيء غرامي منه، باعتبار ١٣٦ وزنه الجزيئي، بتطبيق علاقة نرنست نجد:

$$E = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 1.84 = -0.752 \text{ volt}$$

التمرين ٥: احسب القوة المحركة الكهربائية لبيل دانيال يبلغ تركيز كبريتات النحاس فيه ٢ مول/ليتر وتركيز كبريتات الزنك ٠,٠١ مول/ليتر بفرض التشرد كاملاً (استعن بالجدول الكهرحركي لمعرفة الكمونات القياسية).

الحل: نحسب كمون المسرى لكل من النحاس والزنك في البيل، فمن علاقة نرنست نجد:

$$E_{Zn} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} = -0.82 \text{ volt}$$

$$E_{Cu} = +0.34 + \frac{0.059}{2} \log 2 = +0.349 \text{ volt}$$

فالقطب الموجب للبيل هو النحاس والقطب السالب هو الزنك، أما القوة المحركة المطلوبة فهي:

$$E = E_{Cu} - E_{Zn} = 0.349-(-0.82) = 1.169 \text{ volt}$$

التمرين ٦: احسب كمون الأكسدة والإرجاع للمزدوجة المتشكلة في محلول حجمه ٢٠٠ سم^3، ويحوي ١غ من كلوريد الحديدي و٢٠غ من كلوريد الحديد.

الحل: نعين تركيز الشوارد Fe^{3+} وFe^{2+}، أي عدد الشوارد الغرامية في الليتر، ومن ثم نطبق علاقة نرنست علماً أن $E_0 = +0.771$. ففي ليتر واحد من المحلول يوجد (١×١٠٠٠) /٢٠٠ = ٥غ من كلوريد الحديدي، و (٢٠×١٠٠٠)/٢٠٠ = ١٠٠غ من كلوريد الحديد، أي (٥÷١٢٧) = ٠,٠٤ مول من كلوريد الحديدي (٠,٠٤ شاردة غرامية من الشوارد Fe^{2+}) و (١٠٠÷١٦٢,٥) = ٠,٦١ مول من كلوريد الحديد (٠,٦١ شاردة غرامية من الشوارد Fe^{3+}). تأخذ علاقة نرنست الشكل:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

فبما أن عدد الالكترونات المتبادلة n بين Fe^{2+} وFe^{3+} يساوي (١) لذلك نجد بالتبديل:

$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{0.61}{0.04} = 0.875 \text{ volt}$$

التمرين ٧: استنتج من قيم كمون الأكسدة والإرجاع اتجاه حدوث التفاعل:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \qquad (١)$$

في الحالتين التاليتين:

آ- عندما يكون: $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = [H^+] = 1$

ب- عندما يكون: $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1, [H^+] = 10^{-7}$

علماً أن كمون المزدوجة $I_2/2I^-$ في التفاعل المذكور يساوي (+٠,٥٣٤) ڤولت، وأن درجة الحرارة تساوي ٢٥°م، كما أن الكمون القياسي للمزدوجة AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} يساوي (+٠,٥٥٩) ڤولت.

الحل: إن التفاعل (١) محصلة لنصفي التفاعلين:

$$(٢)\quad AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$(٣)\quad I_2 \rightleftharpoons 2I^- + 2e$$

فلتعيين اتجاه حدوث التفاعل نعين كموني الأكسدة والإرجاع في كل حالة، ونقارن بين قيمها ونستنتج اتجاه حدوث التفاعل (١).

آ- بما أن كل الشوارد موجودة في المحلول بتركيز ١ مول/ليتر لكلٍ منها، فإن كمون كل من المزدوجتين AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} و$I_2/2I^-$ هو الكمون القياسي الخاص بكلٍ منهما، فبما أن كمون المزدوجة الأولى (0.559) قُولت أعظم من كمون المزدوجة الثانية (0.534 < 0.559)، لذلك فإن التفاعل (١) يجري بحيث تكون المزدوجة AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} مؤكسدة بالنسبة للمزدوجة $I_2/2I^-$، أي يجري هذا التفاعل في الاتجاه المباشر بحيث يزداد تركيز I_2 وينقص تركيز AsO_4^{3-}.

ب- نحسب الفرق الموافق للمعادلة (٢) وفق العلاقة:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]} \Rightarrow E = E_0 + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{1 \cdot (10^{-7})}{1} = 0.353 \text{ volt}$$

نلاحظ أن هذا الكمون أصغر من كمون المزدوجة $I_2/2I^-$ (0.534 > 0.353)، لذلك فإن التفاعل (١) يجري بحيث تكون المزدوجة الثانية أي مزدوجة اليود مؤكسدة بالنسبة إلى المزدوجة الأولى. وبالتالي يجري التفاعل في هذه الحالة في الاتجاه الذي يزيد من تركيز AsO_4^{3-} وينقص من تركيز I_2، أي من اليسار إلى اليمين.

نرى من هذا المثال أن قدرة الزرنيخات على الأكسدة تتعلق بحموضة الوسط، فتزداد في الوسط الحمضي وتؤكسد شوارد اليود في هذا الوسط. أما في الوسط المعتدل حيث يساوي تركيز شاردة الهيدروجين $١٠^{-٧}$ مول/ليتر، فإن اليود الحر يكون أعظم قدرةً على الأكسدة، فيؤكسد شوارد الزرنيخيت إلى زرنيخات، وبتعبير آخر يمكن القول أن شاردة الزرنيخات أعظم ثباتاً من شاردة الزرنيخيت في وسط معتدل. ويحصل العكس في الوسط الحمضي.

مسائل غير محلولة

" لحل هذه المسائل والتمارين يستعان بقيم الكمونات القياسية الواردة في جدول الترتيب الكهرحركي المذكور سابقاً "

٣٣٦: عين المؤكسد الأقوى في كل حالة:
آ- BrO_3^-، MnO_4^- في وسط حمضي. ب- BrO_3^-، MnO_4^- في وسط مائي. ج- $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^- في وسط حمضي، د- Cl_2, Fe^{3+}، هـ - NO_3^-, Br_2 في وسط حمضي، و- F_2, MnO_4^- في وسط حمضي، ز- I_2, AsO_4^{3-} في وسط حمضي، ح- Br_2, I_2, Cl_2.

٣٣٧: عين المرجع الأقوى في كل حالة: آ- Na, Al؛ ب- Cr^{2+}, Sn^{2+}؛ ج- H_2S, H_2SO_4؛ د- Cl^- في وسط قلوي، Cl^- في وسط معتدل، هـ - Cl^-, Br^-, I^-

٣٣٨: احسب كمون الأكسدة والإرجاع لنصف التفاعل الخاص بمحلول يحوي في ليتر منه 10^{-2} مول من $FeCl_2$ و 10^{-3} مول من $FeCl_3$. (+٠,٧١ ڤولت)

٣٣٩: احسب كمون الأكسدة والإرجاع لنصف التفاعل الخاص بمحلول يحوي في ليتر منه ١٠غ من $SnCl_4$ و٠,٣غ من $SnCl_2$. (+٠,١٩ ڤولت)

٣٤٠: استناداً إلى نصف التفاعل التالي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3-} + 7H_2O$$

احسب كمون الأكسدة والإرجاع لمحلول يبلغ فيه تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ مقدار 10^{-2} شاردة غرامية/ليتر، وتركيز Cr^{3+} شاردة غرامية/ليتر، في الحالتين الآتيتين: آ- pH= 1، ب- pH = 5. (١,٢٨ ڤولت، ٠,٧٣ ڤولت)

٣٤١: استنتج بالحساب استناداً إلى نتائج المسألة السابقة اتجاه التفاعل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3-} + 3Br_2 + 7H_2O$$

وذلك في الحالتين آ و ب علماً بأن كمون الأكسدة والإرجاع للمزدوجة Br_2/Br^- يساوي في هذا التفاعل ١,٠٦ ڤولت. (آ- مباشر، ب- عكسي)

٣٤٢: عين بالحساب اتجاه التفاعل:

$$MnO_4^- + 5Cl^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2.5Cl_2 + 4H_2O$$

في الحالتين:
آ- عندما يكون: $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = [H^+] = 1$ mole/lit
آ- عندما يكون: $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 0.1$ mole/lit و pH= 3
علما بأن كمون الأكسدة والإرجاع للمزدوجة Cl_2/Cl^- يساوي في هذا التفاعل (+١,٣٦) ڤولت.
(آ- مباشر، ب- عكسي)

٣٤٣: احسب القوة المحركة الكهربائية لنابعة غلفانية تتألف من مسرى من الزنك المغموس في محلول نترات الزنك تركيزه ٠,١ مول/ليتر، ومن مسرى من الرصاص المغموس في محلول نترات الرصاص تركيزه ٢ مول/ليتر علماً أن الأملاح كاملة التشرد. (٠,٦٧ ڤولت)

٣٤٤: احسب القوة المحركة الكهربائية لنابعة غلفانية تتألف من مسرى من الألمنيوم المغموس في محلول لنترات الألمنيوم ٠,١ مول/ليتر، ومن مسرى الفضة في محلول لنترات الفضة ٢ مول/ليتر علماً أن الأملاح كاملة التشرد.
(٢,٥٦ ڤولت)

٣٤٥: هل يمكن أن تؤكسد الشاردة Fe^{3+} شاردة البروم Br^- في محاليل متساوية التركيز من كل منهما؟ علل ذلك.

(كلا)

٣٤٦: لماذا تتصف الشاردة Co^{3+} بعدم ثباتها بالماء؟ (لأنها تؤكسد الماء مطلقة الأكسجين)

٣٤٧: كيف يمكن أكسدة أملاح الفلور بحيث ينطلق الفلور فقط؟ (كهربائياً فقط)

٣٤٨: هل محاليل Fe^{2+} ثابتة في الهواء؟ علل. لماذا يمكن حفظ مثل هذه المحاليل بإضافة بعض المسامير إليها بين حينٍ وآخر؟ (كلا بسبب تأكسدها بأكسجين الهواء، Fe يرجع Fe^{3+} إلى Fe^{2+})

٣٤٩: يبلغ الكمون القياسي للمزدوجة Co/Co^{2+} (-٠,٢٨) ڤولت، وللمزدوجة Ni/Ni^{2+} (-٠,٢٥) ڤولت، والمطلوب تعيين اتجاه التفاعل في كل من الحالات التالية:

$$Co + Ni^{2+}(1M) \rightleftharpoons Co^{2+}(1M) + Ni \quad (١)$$

$$Co + Ni^{2+}(1M) \rightleftharpoons Co^{2+}(0.1M) + Ni \quad (٢)$$

$$Co + Ni^{2+}(0.01M) \rightleftharpoons Co^{2+}(1M) + Ni \quad (٣)$$

(في الاتجاه المباشر في الحالتين ١ و٢، في الاتجاه العكسي في الحالة ٣)

٣٥٠: أي المؤكسدات التالية تزداد قوة أكسدته بازدياد حموضة المحلول: $Cl_2, Cr_2O_7^-, Fe^{3+}, MnO_4^-$.
(شاردتا فوق المنغنات وثاني الكرومات)

٣٥١: تتألف خلية غلفانية من قطعة من الكوبالت مغموسة في محلول تركيز شاردة الكوبالت Co^{2+} فيه ١ مول/ليتر في طرفها الأول، ومن صفيحة بلاتين مغموسة في محلول لشاردة الكلور ١ جزيئي في طرفها الثاني. عندما مرر غاز الكلور في الطرف الثاني تحت ضغط قدره ١ جو لوحظ أن كمون هذه الخلية يساوي ١,٦٤ فولت، إذا علم فقط الكمون القياسي لنصف التفاعل:

$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e \qquad E_0 = 1.36\ volt$$

فالمطلوب:

آ- احسب الكمون القياسي للمزدوجة Co/Co^{2+}.

ب- أي المسريين هو قطب النابعة السالب؟

ج- ما التفاعل الحاصل في الخلية؟

د- هل يزداد كمون الخلية أم ينقص بازدياد ضغط الكلور؟

هـ- ماذا يصبح كمون الخلية إذا نقص تركيز الشاردة Co^{2+} إلى ٠,٠١ مول/ليتر؟

(-٠,٢٨ فولت، مسرى الكوبالت، التفاعل الذي يستهلك Co، يزداد، ١,٦٦ فولت)