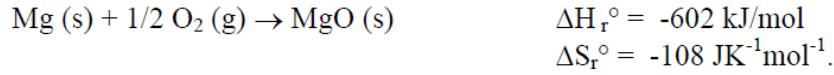


حل الامتحان الثالث

1. التيرموديناميك (14 درجة)

فيما يخص تكوّن الـ $MgO (s)$. لنفترض أن ΔH_r° و ΔS_r° مستقلتان عن الحرارة.



a. (6 درجات) احسب ΔG_r° لتكوّن الـ $MgO (s)$ في الدرجة $0 \text{ C}^\circ (273 \text{ K})$. وهل التفاعل تلقائي أم غير تلقائي في هذه الدرجة؟

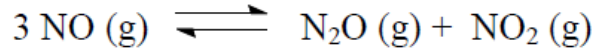
$\Delta G_r^\circ = \Delta H - T\Delta S$	
$\Delta G^\circ = -602 \text{ kJ/mol} - 237(-0.108 \text{ kJ/mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	
	+29.48
	$\Delta G_r^\circ = -572.52$
والتفاعل تلقائي	-573 kJ/mol

b. (6 درجات) هل هناك درجة حرارة ينتقل فيها تكوّن الـ $MgO (s)$ من كونه تلقائياً إلى غير تلقائي أو العكس بالعكس؟ إذا كان جوابك لا، فأشرح باختصار السبب. إذا كان جوابك نعم، فأحسب درجة الحرارة (T^*) التي تنقلب فيها تلقائية التفاعل.

نعم.	
$0 = \Delta H - T^*\Delta S$	
$T^* = \frac{-602 \text{ kJ/mol}}{-0.108 \text{ kJ/mol.K}} T^* = \Delta H/\Delta S$	
	$T^* = 5574 \text{ K}$
	$T^* = 5570 \text{ K}$

2. التوازن الكيميائي (12 درجة)

اشرح تأثير كل من الإجهادات التالية على حالة التوازن التالي:



والتفاعل المكتوب ناشر للحرارة.

a. (4 درجات) تم تبريد مزيج التوازن. اشرح جوابك.

→ ينزاح باتجاه النواتج.

تنتج الحرارة عن التفاعل المباشر. وعندما تزال هذه الحرارة ينزاح التفاعل لإنتاج المزيد منها.

b. (4 درجات) تم تقليل حجم مزيج التوازن تحت درجة حرارة ثابتة. اشرح جوابك.

→ ينزاح باتجاه النواتج.

عندما يقل الحجم، يزداد حينها الضغط الكلي (كما يزداد كل ضغط جزئي).

3 مولات من الغاز تعطي مولين من الغاز

ينزاح التفاعل نحو مولين من الغاز.

c. (4 درجات) تمت إضافة الأرجون بحالته الغازية (الذي لا يتفاعل) إلى مزيج التوازن في الوقت الذي

بقي فيه كل من ضغط الغاز الكلي ودرجة الحرارة ثابتين. اشرح جوابك.

← ينزاح باتجاه المواد المتفاعلة.

إذا بقي الضغط الكلي ثابتاً، سيزداد الحجم الكلي. وإذا زاد الحجم فسيتناقص الضغط الجزئي لكل غاز، لذا

ينزاح التفاعل باتجاه عدد مولات الغاز الأكثر للمعاوضة.

مولان من الغاز ← ثلاثة مولات من الغاز

3. توازن حمض-أساس (12 درجة)

a. (6 درجات) احسب الـ pH في محلول مُعدّ بحل 0.050 mol من حمض الأسيتيك (CH_3COOH) و 0.20 mol من أسيتات الصوديوم ($NaCH_3COO$) في الماء وتعديل الحجم إلى 500 mL. إذا علمت أن pKa حمض الأسيتيك (CH_3COOH) يساوي 4.75.

مسألة موقّ	
$pH \cong pKa - \log \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)$	
$pH \cong 4.75 - \log \left(\frac{0.050 \text{ mol}}{0.20 \text{ mol}} \right)$ لا مشكلة في استخدام المول كون الحجم هو ذاته.	
$pH \cong 4.75 - \log 0.25$	
	+0.602
$pH \cong 4.75 + 0.602$	
$pH \cong 5.35$	

b. (6 درجات) لنفترض أن 0.010 mol من NaOH قد أضيف إلى الموقّي في الجزء a. احسب pH المحلول الناتج.

$mol \text{ of } HA = 0.050 \text{ mol} - 0.010 \text{ mol} = 0.040 \text{ mol}$	
$mol \text{ of } A^{-1} = 0.20 \text{ mol} - 0.010 \text{ mol} = 0.21 \text{ mol}$	
$pH \cong 4.75 - \log \left(\frac{0.040 \text{ mol}}{0.21 \text{ mol}} \right)$ لا مشكلة في استخدام المول كون الحجم هو ذاته.	
$pH \cong 4.75 - \log 0.19$	
	+0.721
$pH \cong 4.75 + 0.721$	
$pH \cong 5.47$	

4. معايرة حمض-أساس (22 درجة).

تمت معايرة 10.0 mL من محلول 0.20 M HNO₂ (aq) بـ 0.10 M NaOH (aq). علماً أن K_a لـ HNO₂ يساوي (4.3 × 10⁻⁴).

a. (5 درجات) احسب حجم NaOH اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ.

$0.0100 L \times \frac{0.20 \text{ mol}}{L} = 0.0020 \text{ mol of NaOH}$	
$0.0020 \text{ mol of NaOH} \times \frac{L}{0.10 \text{ mol}} = 0.020 L \text{ أو } 20 \text{ mL}$	

b. (12 درجة) احسب الـ pH عند نقطة التكافؤ. تحقق من الفرض للحصول على الدرجة الكاملة.

إنها مسألة أساس ضعيف. يتحول كل الـ HNO₂ لـ NO₂⁻.

$\text{مولات } NO_2^- \text{ الابتدائية} = \frac{0.0020 \text{ mol}}{0.030 L} = 0.0667 M$	
$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + ^-OH$	
I 0.0667	0 0
C -x	+ x + x
E 0.0667 - x	+ x + x
$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.3 \times 10^{-4}} = 0.233 \times 10^{-10} \text{ or } 2.33 \times 10^{-11} K_W = K_a K_b$	
$K_b = \frac{x^2}{0.0667 - x} \approx \frac{x^2}{0.0667} \approx 2.33 \times 10^{-11}$	
$x = 1.247 \times 10^{-6} = [^-OH]$	
$pOH = -\log(1.247 \times 10^{-6})$	
$pOH = 5.90$	
$pH = 14.00 - 5.90 = 8.10 \text{ (يُقبل } 8.08, 8.09, 8.10)$	

التحقق من الفرض:

$$\frac{1.247 \times 10^{-6}}{0.0667} \times 100\% = 0.00186\%$$

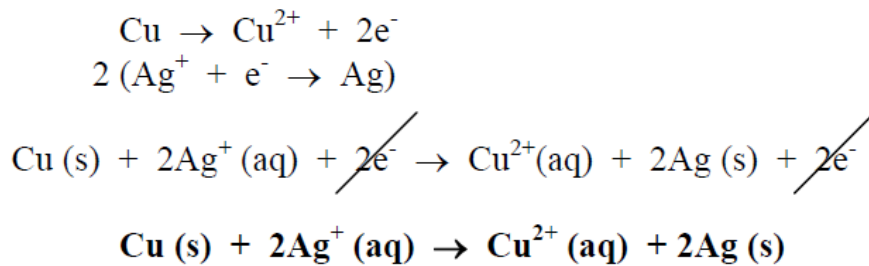
(5 درجات) احسب الـ pH عند إضافة 2.00 mL من NaOH بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ.

$0.0020 L \times \frac{0.10 \text{ mol}}{L} = 0.00020 \text{ mol NaOH}$	
$[^-OH] = \frac{0.00020 \text{ mol}}{10.0 \text{ mL} + 20. \text{mL} + 2.00\text{mL}} = 0.00625 \text{ M}$	
$\underbrace{\hspace{10em}}_{0.032 L = \text{الحجم الجديد}}$	
$pOH = -\log[^-OH] = -\log(0.00625) = 2.204$	
$pH = 14.00 - 2.204 = 11.80$	

5. تفاعلات الأكسدة والإرجاع (30 درجة)

من أجل خلية مصنوعة من مصعد من $\text{Cu (s) | Cu}^{2+} \text{ (aq)}$ ومهبط من $\text{Ag}^+ \text{ (aq) | Ag (s)}$ في درجة حرارة 25.0°C .

a. (5 درجات) اكتب المعادلة الكلية المتوازنة في الظروف الحمضية.



b. (13 درجة) احسب فرق الكمون في الخلية في درجة الحرارة 25.0°C في الشروط غير القياسية:

$$[\text{Cu}^{+2}] = 0.300 \text{ M} \quad \text{و} \quad [\text{Ag}^1] = 0.0500 \text{ M}$$

$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}(\text{المهبط}) - E^{\circ}(\text{المصعد})$	
$E^{\circ}_{\text{خلية}} = 0.80 - 0.34 = 0.46 V$	
$n = 2$	
$Q = \frac{(0.300)}{(0.0500)^2}$	
$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{خلية}} - (1/n)(RT/\mathcal{F})\ln Q$	
$= E^{\circ}_{\text{خلية}} - \frac{0.025693 V}{2} \ln 120$	
$= 0.46 V - 0.06150 V$	
$= 0.40 V$	

c. (6 درجات) هل الخلية أعلاه خلية كلفانية أم كهليلتية في الشروط القياسية؟ اشرح جوابك الذي تختاره.

كلفانية.

ΔE° موجب، ولذلك فإن ΔG° سالب.

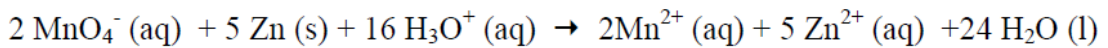
d. (6 درجات) حدد مما يلي كل الذرات والشوارد التي ستؤكسد Ag (s) :

$\text{Au}^+ (\text{aq}), \text{Pb}^{2+} (\text{aq}), \text{Zn (s)}, \text{Cr}^{3+} (\text{aq}), \text{Ni (s)}, \text{Au (s)}$.

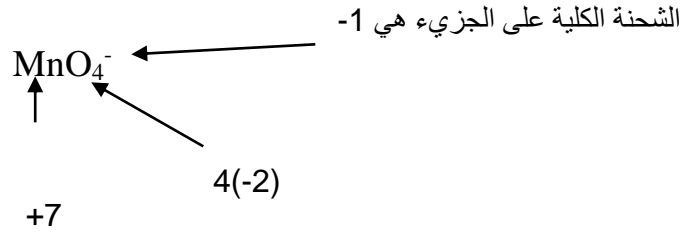
فقط Au^+ لأن له كمون أكسدة-إرجاع أعلى من Ag^+ .

6. أكسدة-إرجاع (12 درجة)

للتفاعل التالي تغير فرق كمون $\Delta E^{\circ}_{\text{خلية}}$ يساوي $2.27 V$ و $K = 10^{383}$ في درجة الحرارة 25°C .

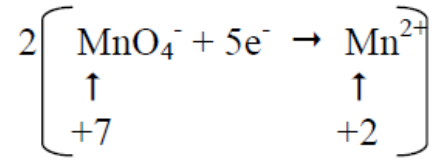


a. (4 درجات) ما هو رقم الأكسدة للمنغنيز Mn في MnO_4^- ؟

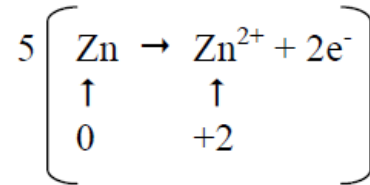


b. (4 درجات) كم إلكترونات ينتقل في هذا التفاعل (بمعنى آخر: كم تساوي n)؟

بالأخذ بعين الاعتبار إما:



أو



10 إلكترونات أو n=10

c. (4 درجات) هل تتوقع وجود كمية كبيرة من MnO_4^- عند التوازن في درجة حرارة 25°C ؟ لم أو لم

لا؟

لا.

أنتوقع كمية صغيرة من MnO_4^- لأن K كبيرة.

المعادلات والثوابت للامتحان الثالث:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$pK_a = -\log[K_a]$$

$$R = 8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$pOH = -\log[OH]$$

$$\text{ثابت فردي } \mathfrak{F} = 96.485 \text{ mol}^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$1V = 1 \text{ J/C}$$

$$pH \cong pK_a - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

$$1A = 1 \text{ C/s}$$

$$E_{cell}^{\circ} = E^{\circ}(\text{المهبط}) - E^{\circ}(\text{المصعد})$$

$$25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ في درجة حرارة } K_W = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ في درجة حرارة } RT/\mathfrak{F} = 0.025693V$$

$$25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ في الدرجة } 14.00 = pH + pOH$$

$$\Delta E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - (RT/\mathfrak{F}n)\ln Q$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K$$

$$\ln K = \left(\frac{n\mathfrak{F}}{RT}\right)\Delta E^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + RT\ln Q$$

$$E_3^{\circ} = [n_1 E_1^{\circ}(\text{إرجاع}) - n_2 E_2^{\circ}(\text{أكسدة})]/n_3$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G_{cell}^{\circ} = -(n)(\mathfrak{F})\Delta E_{cell}^{\circ}$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$Q = It$$

$$K_W = K_a K_b$$

فروق كمون الإرجاع القياسية في الدرجة 25°C:

Half-Reactions	E° (volts)
$\text{Au}^+ (aq) + e^- \rightarrow \text{Au} (s)$	1.69
$\text{MnO}_4^- (aq) + 8\text{H}^+ (aq) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (aq) + 4\text{H}_2\text{O} (l)$	1.51
$\text{Ag}^+ (aq) + 1e^- \rightarrow \text{Ag} (s)$	0.80
$\text{Cu}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (s)$	0.34
$\text{AgCl} (s) + 1e^- \rightarrow \text{Ag} (s) + \text{Cl}^- (aq)$	0.22
$\text{Sn}^{4+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} (aq)$	0.15
$2\text{H}^+ (aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb} (s)$	-0.13
$\text{Sn}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn} (s)$	-0.14
$\text{Ni}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni} (s)$	-0.23
$\text{Fe}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe} (s)$	-0.44
$\text{Cr}^{3+} (aq) + 3e^- \rightarrow \text{Cr} (s)$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow \text{Zn} (s)$	-0.76

شؤون العربية

1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 IB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 ^a VIIIA ^b																																																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">The Active Metals</th> <th colspan="16">The Nonmetals</th> <th colspan="1">Noble Gases</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 H 1.008</td> <td>2 He 4.003</td> <td>3 Li 6.941</td> <td>4 Be 9.012</td> <td>5 B 10.81</td> <td>6 C 12.011</td> <td>7 N 14.007</td> <td>8 O 15.999</td> <td>9 F 18.998</td> <td>10 Ne 20.179</td> <td>11 Na 22.990</td> <td>12 Mg 24.305</td> <td>13 Al 26.982</td> <td>14 Si 28.086</td> <td>15 P 30.974</td> <td>16 S 32.06</td> <td>17 Cl 35.453</td> <td>18 Ar 39.948</td> </tr> </tbody> </table>																		The Active Metals		The Nonmetals																Noble Gases	1 H 1.008	2 He 4.003	3 Li 6.941	4 Be 9.012	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																																			
The Active Metals		The Nonmetals																Noble Gases																																																																							
1 H 1.008	2 He 4.003	3 Li 6.941	4 Be 9.012	5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																																																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="18">Transition Elements</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>19 K 39.098</td> <td>20 Ca 40.08</td> <td>21 Sc 44.956</td> <td>22 Ti 47.88</td> <td>23 V 50.942</td> <td>24 Cr 51.996</td> <td>25 Mn 54.938</td> <td>26 Fe 55.847</td> <td>27 Co 58.933</td> <td>28 Ni 58.69</td> <td>29 Cu 63.546</td> <td>30 Zn 65.38</td> <td>31 Ga 69.72</td> <td>32 Ge 72.59</td> <td>33 As 74.922</td> <td>34 Se 78.96</td> <td>35 Br 79.904</td> <td>36 Kr 83.80</td> </tr> <tr> <td>37 Rb 85.468</td> <td>38 Sr 87.62</td> <td>39 Y 88.906</td> <td>40 Zr 91.224</td> <td>41 Nb 92.906</td> <td>42 Mo 95.94</td> <td>43 Tc (98)</td> <td>44 Ru 101.07</td> <td>45 Rh 102.906</td> <td>46 Pd 106.42</td> <td>47 Ag 107.868</td> <td>48 Cd 112.41</td> <td>49 In 114.82</td> <td>50 Sn 118.69</td> <td>51 Sb 121.75</td> <td>52 Te 127.60</td> <td>53 I 126.904</td> <td>54 Xe 131.29</td> </tr> <tr> <td>55 Cs 132.905</td> <td>56 Ba 137.33</td> <td>57 La 138.905</td> <td>58 Hf 178.49</td> <td>59 Ta 180.948</td> <td>60 W 183.85</td> <td>61 Re 186.21</td> <td>62 Os 190.2</td> <td>63 Ir 192.22</td> <td>64 Pt 195.08</td> <td>65 Au 196.966</td> <td>66 Hg 200.59</td> <td>67 Tl 204.38</td> <td>68 Pb 207.2</td> <td>69 Bi 208.98</td> <td>70 Po (209)</td> <td>71 At (210)</td> <td>72 Rn (222)</td> </tr> </tbody> </table>																		Transition Elements																		19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.29	55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.905	58 Hf 178.49	59 Ta 180.948	60 W 183.85	61 Re 186.21	62 Os 190.2	63 Ir 192.22	64 Pt 195.08	65 Au 196.966	66 Hg 200.59	67 Tl 204.38	68 Pb 207.2	69 Bi 208.98	70 Po (209)	71 At (210)	72 Rn (222)
Transition Elements																																																																																									
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80																																																																								
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.29																																																																								
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.905	58 Hf 178.49	59 Ta 180.948	60 W 183.85	61 Re 186.21	62 Os 190.2	63 Ir 192.22	64 Pt 195.08	65 Au 196.966	66 Hg 200.59	67 Tl 204.38	68 Pb 207.2	69 Bi 208.98	70 Po (209)	71 At (210)	72 Rn (222)																																																																								
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="18">Inner Transition Metals</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.908</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.925</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.930</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.934</td> <td>70 Yb 173.04</td> <td>71 Lu 174.967</td> <td>87 Fr (223)</td> <td>88 Ra 226.025</td> <td>89 Ac 227.028</td> <td>90 Th 232.038</td> <td>91 Pa 231.036</td> <td>92 U 238.029</td> <td>93 Np 237.048</td> <td>94 Pu 244</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (252)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (258)</td> <td>102 No (259)</td> <td>103 Lr (260)</td> </tr> </tbody> </table>																		Inner Transition Metals																		58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967	87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 Ac 227.028	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu 244	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)																							
Inner Transition Metals																																																																																									
58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967	87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 Ac 227.028	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu 244	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)																																																											
<p>* Lanthanides</p> <p>† Actinides</p>																																																																																									