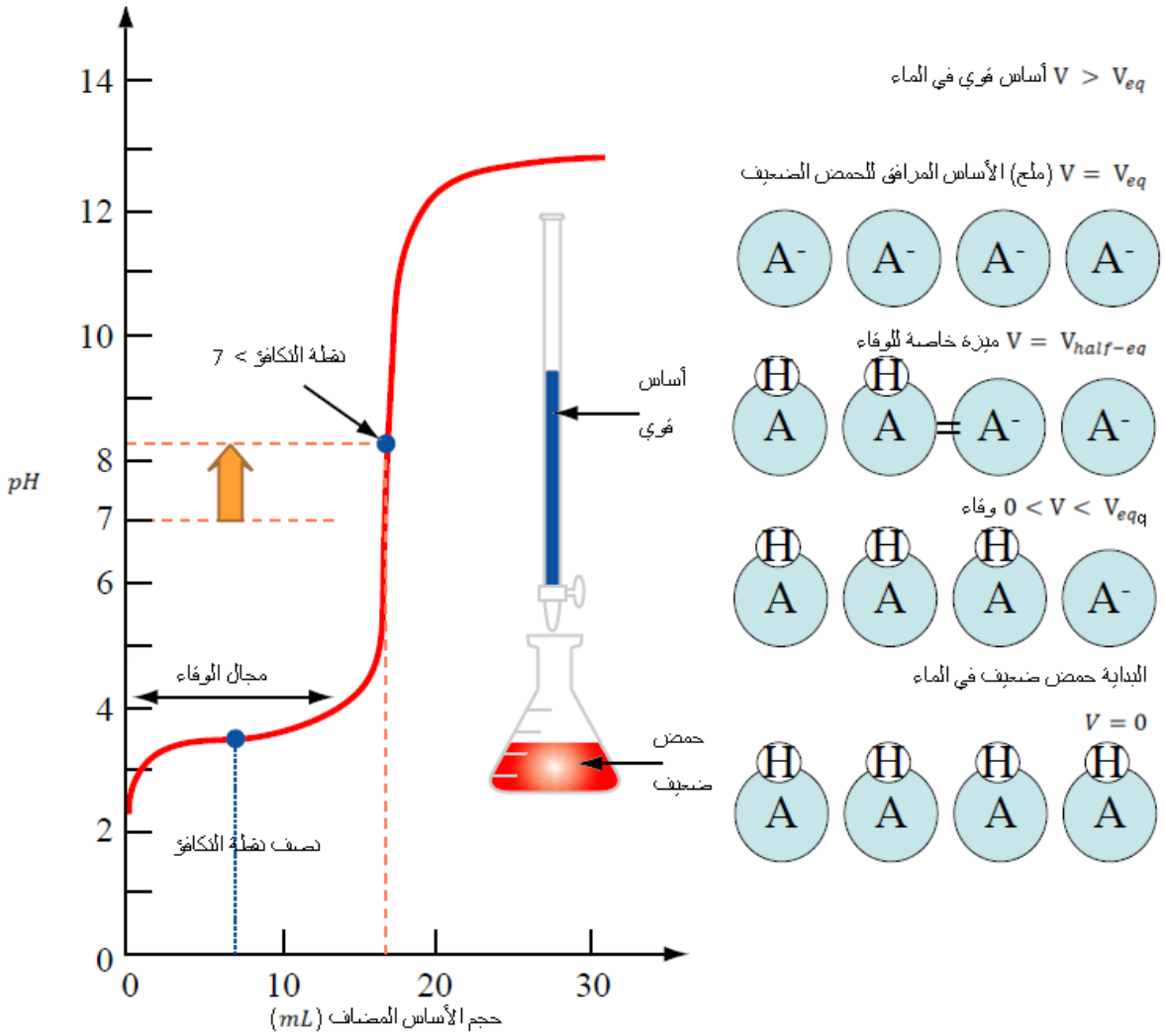
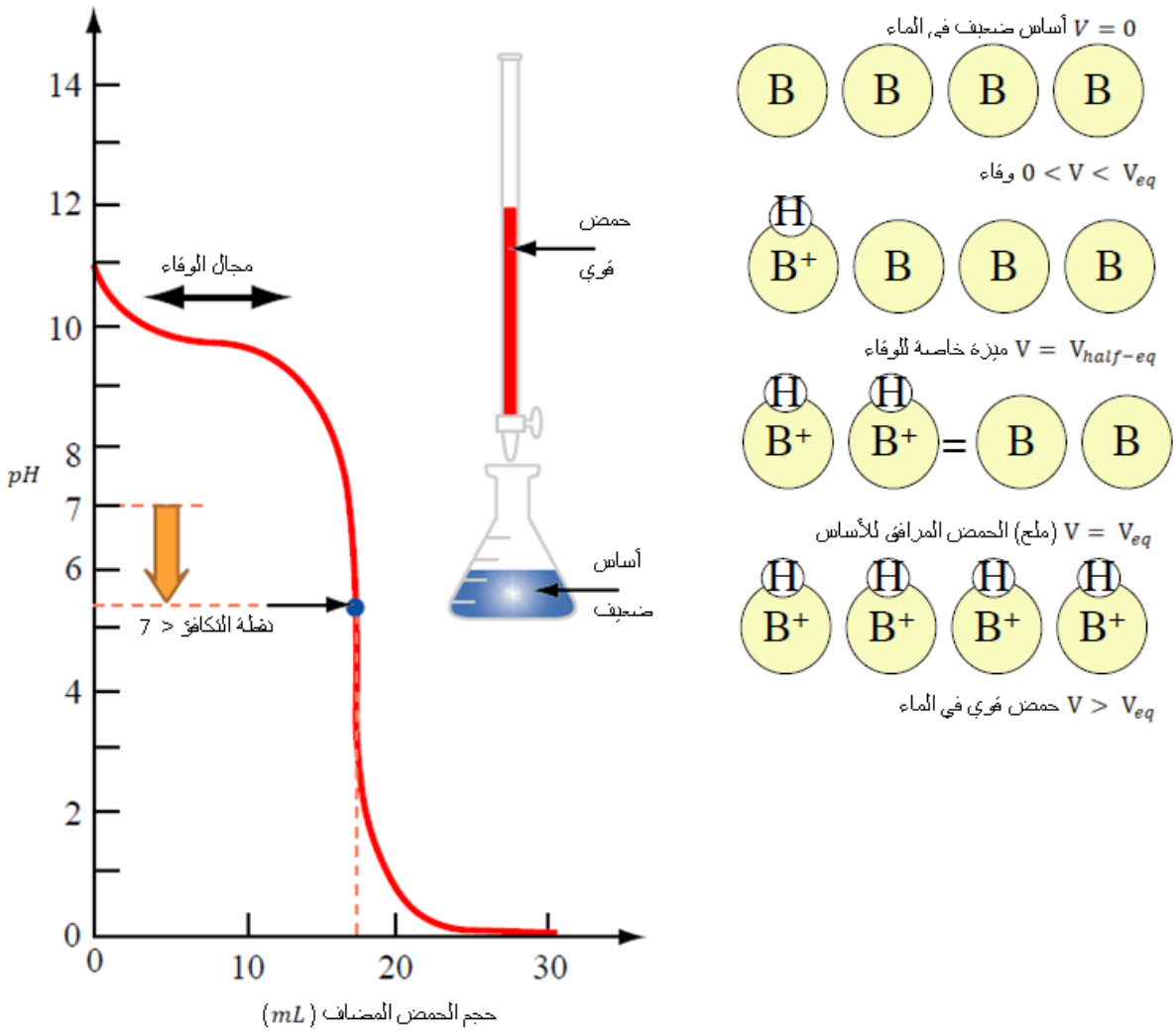
المذكرة الدراسية للمحاضرة الرابعة والعشرين:

المواضيع: حالات التأكسد، تفاعلات توازن التأكسد والإرجاع (للقراءة: القسم K من الباب 12).

من المحاضرة السابقة: منحنيات المعايرة لحمض ضعيف/أساس قوي، وأساس ضعيف/حمض قوي





مثال: معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي.

25.0mL من $HCOOH$ 0.10 M مع $NaOH$ 0.15 M ($K_a = 1.77 \times 10^{-4}$ لـ $HCOOH$).

1. الحجم المضاف من NaOH = 0

قبل إضافة $NaOH$ تمثل المسألة تأيّن حمض ضعيف في الماء.

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq)$$

	$HCOOH(aq)$	$H_3O^+(aq)$	$HCO_2^-(aq)$
التراكيز الابتدائية المولية	0.10 M	0	0
تغير التراكيز المولية	$-x$	$+x$	$+x$

التراكيز المولية عند التوازن $0.10 - x$ x x

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = (x)^2/(0.10 - x) \sim = (x)^2/0.10$$

$$x = 0.00421$$

تأكد أنّ 0.00421 هي 4.2% من 0.10

$pH = -\log[0.00421] = 2.38$ (ما عدد الأرقام العشرية المهمة؟)

.2 $0 < V < V_{eq}$

في هذا المجال يقوم الأساس القوي بتأيين جزئي للحمض (مجال الوقّاء).

احسب pH المحلول الناتج عن إضافة 5.0 mL من NaOH 0.15 M

لأن OH^- أساس أقوى من HCO_2^- يتفاعل تفاعلاً شبه كامل مع $HCOOH$.

$$HCOOH\ (aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O\ (l) + HCO_2^-\ (aq) \quad K >> 1$$

عدد المولات الابتدائي:

بالنسبة إلى $HCOOH$: $(25.0 \times 10^{-3} L)(0.10M) = 2.5 \times 10^{-3}\ moles$

بالنسبة إلى OH^-: $(5.0 \times 10^{-3} L)(0.15M) = 0.75 \times 10^{-3}\ moles$

عدد المولات بعد التفاعل:

بالنسبة إلى $HCOOH$: $2.5 \times 10^{-3}\ moles - 0.75 \times 10^{-3}\ moles = 1.75 \times 10^{-3}\ moles$

بالنسبة إلى HCO_2^-: $0.75 \times 10^{-3}\ moles$ من OH^- تنتج ــــــــــــــــــــــ من HCO_2^-

المولية:

بالنسبة إلى $HCOOH$:

$$1.75 \times 10^{-3}\ moles\ of\ HCOOH/(0.0250 + 0.0050L) = 0.0583M$$

بالنسبة إلى HCO_2^-:

$$1.75 \times 10^{-3}\ moles\ of\ HCO_2^-/(0.0250 + 0.0050L) = 0.0250M$$

الخيار الأول:

	$HCOOH(aq)$	$H_3O^+(aq)$	$HCO_2^-(aq)$
التراكيز المولية الابتدائية	0.0583	0	0.0250
تغير التراكيز المولية	$-x$	$+x$	$+x$
التراكيز المولية عند التوازن	$0.0583 - x$	$+x$	$0.0250 + x$

$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = \frac{(0.0250+x)(x)}{(0.0583-x)}$ وبافتراض أن x صغيرة وتساوي تقريباً $\frac{0.0250}{0.0583}$

$$x = 4.13 \times 10^{-4}$$

التحقق من الافتراض: 4.13×10^{-4} تشكل 1.65% من 0.025 و1.7%من 0.0583. صحيح.

$$pH = -\log[4.13 \times 10^{-4}] = 3.38$$

الخيار الثاني:

$$pH \cong pK_a - \log([HA]/[A^-])$$

$$pH \cong 3.75 - \log([0.0583]/[0.0250]) = 3.75 - 0.368 = 3.38$$

التحقق من الافتراض: إذا كانت $pH = 3.38$ فإن $[H_3O^+] = 4.2 \times 10^{-4}$ وذلك أقل من 5% من 0.0583 وأقل من 5% من 0.0250. صحيح.

إذا كان افتراض 5% غير صحيح، ينبغي لنا استخدام الخيار الأول.

$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = (0.0250 + x)(x)/(0.0583 - x)$ لا يمكن اختصارها، ويجب حلها على أنها معادلة من الدرجة الثانية.

ملاحظة: عندما يكون حجم $NaOH$ المضاف بين الصفر وحجم التكافؤ V_{eq} تصبح المسائل شبيهة بمسائل الوقّاء.

نقطة نصف التكافؤ:

عندما يكون حجم $NaOH$ المضاف مساوياً لنصف حجم التكافؤ V_{eq}. $[HA] = [A^-]$.

$$pH \cong pK_a - \log([HA]/[A^-])$$

$$pH \cong pK_a - \log(1)$$

$$pH \cong pK_a$$

.3 $V < V_{eq}$

عند نقطة التكافؤ تكون كمية $NaOH$ المضافة مساوية لكمية $HCOOH$. والـ pH ليست 7 كما هي الحال مع حمض قوي وأساس قوي. وتكون الـ pH أكبر من 7 عند معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي؛ إذ إنها تعتمد على خصائص الملح المتشكل خلال عملية التعديل. يشكل $NaOH$ و$HCOOH$ ملح $NaHCO_2$ والماء. الـ Na^+ ـــــــــــــــــــــــــــــ على الـ pH والـ HCO_2^- ـــــــــــــــــــــــــــــ؛ لذا عند نقطة التكافؤ تكون $pH > 7$.

<u>احسب الـ pH عند نقطة التكافؤ.</u>

<u>احسب الحجم الكلي عند نقطة التكافؤ.</u>

عدد مولات HCOOH $= 2.5 \times 10^{-3} moles$ = عدد مولات HCO_2^- المتشكلة = عدد مولات OH^- المضافة

NaOH مضاف $1.67 \times 10^{-2} L = \frac{1L}{0.15mol} \times 2.5 \times 10^{-3} moles$ من OH^-

الحجم الكلي $= 0.0250L + 0.0167L = 0.0417L$

<u>مولية HCO_2^-:</u>

$$2.5 \times 10^{-3} moles\ of\ HCO_2^- / (0.0417L) = 0.0600M\ CO_2^-$$

<u>هذه مسألة تأيّن أساس ضعيف في الماء:</u>

$$HCO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

	$HCO_2^-(aq)$	$HCOOH(aq)$	$OH^-(aq)$
التراكيز المولية الابتدائية	0.0600	0	0
تغير التراكيز المولية	$-x$	$+x$	$+x$
التراكيز المولية عند التوازن	$0.0600 - x$	$+x$	$+x$

يمكنك أن تكمل من هنا. اختصر الحل إذا كانت x صغيرة مقارنة مع 0.0600M. احسب x التي تساوي $[OH^-] = 1.83 \times 10^{-6}M$. ومن ثم احسب pOH = 5.74، ومن الـ pOH احسب الـ pH.

4. $V > V_{eq}$

ما بعد نقطة التكافؤ يضاف $NaOH$ إلى محلول الأساس المرافق HCO_2^-. وكون HCO_2^- لا يؤدي إلى زيادة كبيرة في تركيز OH^- في المحلول ($1.83 \times 10^{-6}M$)، فإن كلاً من pH و pOH يتحددان بكمية $NaOH$ الفائضة المضافة. هذه المسألة مشابهة لمسألة حمض قوي/أساس قوي.

بعد $5.00\ mL$ من نقطة التكافؤ:

$$0.00500\ L \times 0.15\ M = 7.5 \times 10^{-4}\ moles\ OH^-\ \text{فائضة}$$

$$7.5 \times 10^{-4} moles\ OH^- / (0.00500L + 0.0250L + 0.0167L) = 0.016M\ OH^-$$

$$pOH = -\log[0.16] = 1.79$$

$$pH = 12.21$$

مادة هذه المحاضرة:

تفاعلات التأكسد والإرجاع:

دليل تعيين أرقام التأكسد:

1) في العناصر الحرة يكون لكل ذرة رقم تأكسد (أكسدة) يساوي الصفر، مثال: H_2.

2) في الأيونات المكونة من ذرة وحيدة يكون رقم التأكسد مساوياً لشحنة الأيون، وبذلك يكون رقم تأكسد Li^{+1} مساوياً لـ 1+. المجموعتان الأولى والثانية من المعادن لها أرقام تأكسد تساوي 1+ و2+ على الترتيب، وللألمنيوم رقم تأكسد يساوي 3+ في جميع مركباته.

3) رقم التأكسد للأكسجين في معظم المركبات هو 2-، ولكنه يكون 1- في البيروكسيدات مثل H_2O_2 و O_2^{-2}.

4) رقم تأكسد الهيدروجين هو 1+؛ إلا عندما يرتبط مع المعادن في المركبات الثنائية مثل LiH و NaH و CaH_2 ففي هذه الحالات يكون رقم أكسدته 1-.

5) للفلور رقم تأكسد يساوي 1- في جميع مركباته، ويكون لسائر الهالوجينات (الكلور والبروم واليود) أرقام تأكسد سالبة عندما تكون أيونات هاليد في المركبات (مثل $NaCl$)، وعندما ترتبط بالأكسجين (حمض أوكسيدي) يكون لها رقم تأكسد موجب (مثل CLO^-).

6) في الجزيء المعتدل يكون مجموع أرقام تأكسد جميع ذراته مساوياً للصفر، وفي الأيون عديد الذرات يكون مجموع أرقام تأكسد كل عناصرها مساوياً للشحنة الكلية للأيون، مثل $NH_4{}^+$.

رقم تأكسد الهيدروجين ـــــــ رقم تأكسد النتروجين ـــــــ المجموع ـــــــ

7) ليس بالضرورة أن تكون أرقام التأكسد أعداداً صحيحة، مثلاً رقم تأكسد الأكسجين في فوق الأكسيد $O_2{}^{-1}$ هو ـــــــ

أمثلة:

PCl_5 Li_2O

N_2O HNO_3

تعاريف:

التأكسد:

الإرجاع:

العامل المؤكسد:

العامل المرجع:

تفاعلات التأكسد والإرجاع الذاتي:

وهي عندما يكون العنصر المتفاعل مؤكسداً ومرجعاً في الوقت نفسه.

$NaClO \rightarrow NaClO_3 + NaCl$ في محلول أساسي

اكتب التفاعلات النصفية، وحدد تغير أعداد التأكسد. Na^+ عنصر متفرج لذا:

$ClO^- \rightarrow ClO_3{}^-$

$ClO^- \rightarrow Cl^-$

موازنة تفاعلات التأكسد والإرجاع:

أ. الموازنة في محلول حمضي:

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

(1) اكتب التفاعلات النصفية غير المتوازنة للمواد المؤكسدة والمرجعة.

$$Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

(2) أدخل المعاملات لجعل عدد ذرات كل العناصر عدا الأكسجين والهيدروجين متساوياً على طرفي كل معادلة.

$$Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

(3) أضف H_2O لموازنة الأكسجين:

$$Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

(4) وازن الهيدروجين بـ H^+:

$$Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

(5) وازن الشحنة بإدخال إلكترونات:

$$14H^+ + Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

(6) اضرب أنصاف التفاعل بحيث يكون عدد الإلكترونات التي مُنحت في التأكسد مساوياً لعدد الإلكترونات التي أُخذت في الإرجاع.

$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

(7) اجمع التفاعلين النصفيين، وقم بالاختصارات الملائمة.

$$\cancel{6e^-} + 14H^+ + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + Fe^{3+} + \cancel{e^-}$$

ب.الموازنة في محلول قلوي (هناك طريقة أخرى في الكتاب، يمكنك استخدامها).

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7{}^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

اتبع الخطوات 1-7 للحصول على الجواب لمحلول حمضي:

$$14H^+ + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + Fe^{3+}$$

(8) ثم عدل الـ pH بإضافة OH^- إلى طرفي المعادلة لتعديل H^+.

$$14OH^- + 14H^+ + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + Fe^{3+} + 14OH^-$$

أو

$$14H_2O + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + Fe^{3+} + 14OH^-$$

$$\cancel{14H_2O} + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + \cancel{7H_2O} + Fe^{3+} + 14OH^-$$

فتكون النتيجة:

$$7H_2O + Cr_2O_7{}^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + Fe^{3+} + 14OH^-$$