كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة ٢

المحاضرة : الرابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

10

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل الرابع

التوازن الشاردي

IONIC EQUALIBRIUM

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

4 – 1 مقدمة

تعاني معظم المواد الكيميائية عندما تذاب في وسط آخر كالماء مثلاً إلى تحولات بنيوية، كأن تتشرد إلى الشوارد المكونة لها، فملح الطعام $NaC\ell$ يتشرد إلى كل من شاردة الكلور Cl^- وشاردة الصوديوم Na^+، وبشكل عام فإننا نميز نوعين من التشرد:

أ- مواد تامة التشرد كالحموض والأسس القوية مثل HCl و NaOH وكذلك بعض الأملاح مثل Na_2SO_4 حيث يتم التشرد كما يلي:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+ + SO_4^{--}$$

وندل عادةً على التشرد التام بسهم في اتجاه واحد (إلى اليمين).

ب- مواد قليلة التشرد: وفيها يتشرد بعض من جزيئاتها ويبقى بعضها الآخر دون تشرد كما هو الحال في حمض الخل وماءات الأمونيوم:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وندل عادةً على التشرد غير التام بسهمين متعاكسين في معادلة التشرد.

وفي كل الأحوال فإن الحموض والأسس والأملاح تأتي في مقدمة المواد المتشردة من حيث الأهمية التطبيقية.

4 – 2 الحموض والأسس

4 – 2 – 1 مفهوم برونستيد Bronsted ولوري Lowry

تعرف الحموض والأسس بعدة طرق مختلفة أهمها بالنسبة للدراسة التي نحن بصددها هو تعريف برونستيد ولوري الذي ينص: إن الحمض هو المادة التي تميل لإعطاء البروتون والأساس هو المادة التي تميل لأخذ البروتون. تقيس قوة الحمض ميله إلى إعطاء البروتون وكذلك تقيس بصورة مشابهة قوة الأساس ميل هذا الأساس إلى أخذ البروتون. يتضمن التعريف السابق كما نرى: وجود علاقة بين الحمض والأساس، إذ عندما يفقد الحمض بروتوناً فإن ما يتبقى منه يميل لضم البروتون إليه ولذلك فهو أساس، وهكذا يمكن كتابة العلاقة العامة الآتية:

$$A \rightleftharpoons H^+ + B$$

حمض بروتون أساس

يدعى الحمض والأساس اللذان يختلفان عن بعضهما ببروتون واحد ويرتبطان مع بعضهما بعلاقة مشابهة لما سبق بالزوج المترافق، وهكذا يجب أن يكون لكل حمض أساسه المرافق ولكل أساس حمضه المرافق. ونجد وفق هذا التعريف أن NH_4^+، و HCl، و HCO_3^- عبارة عن حموض أسسها المرافقة هي على التوالي: NH_3 و Cl^- و CO_3^{-2}. أي يمكن أن تكون الحموض والأسس شوارد أو جزيئات، إلا أنه يجب أن يكون أحد أفراد الزوج المترافق على الأقل ذا صفات شاردية.

يجب، كي يستطيع الحمض إظهار صفاته الحمضية، وجود مادة قادرة على ضم البروتون إليها (أي أساس من نوع ما). ففي محلول كلور الهيدروجين في البنزين نجد أن ليس هناك جزيئات قادرة على أخذ البروتون من كلور الهيدروجين، أما إذا أضفنا إلى هذا المحلول أساساً مثل الأمونيا أو أمين ما فإن البروتون سينتقل إلى هذا الأساس. ومن الملاحظ أن العديد من المحلات كالماء والأغوال مثلاً هي بحد ذاتها أسس وذلك

لقدرة جزيئاتها على ضم البروتونات إليها. بالحقيقة يمكن أن يعزى تشرد الحموض في الماء وفي المحلات المشابهة إلى انتقال البروتون من الحمض إلى جزيئة المحل وهكذا فالتوازن الشاردي لحمض كلور الماء في الماء يمكن أن يكتب على الشكل:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

حمض أساس (محل) حمض أساس

يلاحظ من هذه المعادلة أن شاردة الهيدروجين في المحاليل المائية لا تكون بشكل بروتون حر H^+ وإنما تكون كما رأينا سابقاً، بشكل شاردة هيدرونيوم H_3O^+. كذلك يمكن أن نلاحظ نتيجة هامة هي أن التأثير المتبادل بين الحمض HCl والأساس H_2O يؤدي إلى تشكل حمض آخر H_3O^+ مرافق للأساس وإلى تشكل أساس آخر Cl^- مرافق للحمض. بالحقيقة يمكن تمثيل جميع نماذج التفاعلات حمض-أساس بتوازن بين جملتي حمض-أساس وذلك كما يلي:

$$\text{حمض}_1 + \text{أساس}_1 \rightleftharpoons \text{حمض}_2 + \text{أساس}_2$$

حيث حمض$_1$، وأساس$_1$ هما الحمض والأساس المترافقين للجملة الأولى وحمض$_2$ وأساس$_2$ هما الحمض والأساس المترافقين للجملة الثانية (المحل). يشمل التفاعل الأمامي من المعادلة السابقة على انتقال البروتون من حمض$_1$ إلى أساس$_2$ بينما يشمل التفاعل العكسي على انتقال البروتون من حمض$_2$ إلى أساس$_1$. وتمثل الصيغة العامة لتوازن تشرد حمض HA في الماء بالعلاقة العامة:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

أساس$_2$ حمض$_2$ أساس$_1$ حمض$_1$

يتعلق موقع التوازن بقوة الحموض والأسس المعتبرة. فإذا كان HA حمضاً قوياً مثل HCl فإنه سيميل إلى إعطاء بروتونه بسهولة حتى ولو كان الأساس H_2O ضعيفاً جداً ولذلك يتجه التوازن إلى اليمين بصورة معتبرة ويكون مقدار التشرد كبيراً. يحدث في هذه الحالة التفاعل العكسي أي انتقال البروتون من الحمض H_3O^+ إلى الأساس A^- ضمن مجال صغير فقط.

4 – 2 – 2 مفهوم لويس (Lewis) للحموض والأسس

انطلاقاً من مفهوم برونستد ولوري لا يستطيع الحمض إعطاء بروتون، إلا إذا كان يحتوي على هيدروجين في بنيته لتعميم هذا المفهوم قام لويس (1923، 1938) وخاصةً بعدما وجد أن هناك مواد لا تحتوي على هيدروجين في بنيتها، ومع ذلك تعطي عند انحلالها في الماء تفاعلاً حمضياً. مثال: $AlCl_3 , BF_3 , SO_3 , ...$

بإعطاء مفهوم آخر للحموض والأسس على الشكل الآتي:

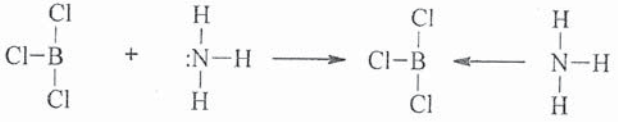
حموض لويس: هي جزيئات أو شوارد تملك مدارات الكترونية خارجية غير ممتلئة وبالتالي قابلة لتقبل أزواج الكترونية من جزيئات أو شوارد أخرى.

أسس لويس: هي جزيئات أو شوارد تملك أزواج الكترونية حرة، ويمكن أن توضع تحت التصرف لتشكيل رابطة تكافؤية (مانحة للأزواج الالكترونية) وبالتالي يعرف تفاعل تعديل حمض مع أساس وفق هذا المفهوم بأنه عبارة عن تقديم زوج الكتروني من الأساس للحمض وتشكيل رابطة مشتركة تساندية، أمثلة:

$$H_2O: + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

$$: NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669



ملاحظة: انطلاقاً من مفهوم لويس للحموض والذي لا يقتصر فقط على الحموض البروتونية تم توسيع مجال الحموض بشكل مادي بحيث تستطيع المواد التالية أن تتفاعل كحموض لويس:

1- شوارد موجبة مثل ذرات مركزية في جسيمات المعقد مثل:

$$CO^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , ...$$

2- شوارد موجبة في مراحل ثانوية مثال:

$$R-CH_2^+ , NO_2^+ , Br^+ , ...$$

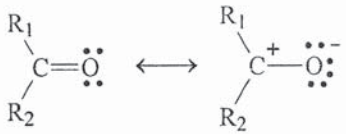
3- جزيئات تحتوي على ذرات طبقاتها السطحية لا تخضع لقاعدة الثمانية الكترونات مثال:

$$BF_3 , SO_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ...$$

4- جزيئات تحتوي في مراكزها على إمكانية التطوير قاعدة الثمانية (غير مشبعة تساندياً). مثال:

$$TiCl_4 , SiF_4 , PCl_3 , ...$$

5- جزيئات تمثل روابط متعددة قطبية والتي تأخذ منها الذرات المالكة للشحنة الموجبة صفة الحموضة، مثال:



4 – 3 الجداء الشاردي للماء، ومفهوم الـ pH

بما أن الماء يسلك سلوك الحمض وسلوك الأساس معاً أي أن جزيئة الماء قادرة على إعطاء البروتون كما أنها قادرة على أخذه، لذلك يجب أن يحدث في جميع المحاليل المائية كما يجب أن يحدث في الماء النقي أيضاً توازن انتقال بروتون يمثل كما يلي:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

يحصل هذا التوازن ضمن مدى ضيق جداً إلا أنه يساوي إلى كمية محددة تتعلق، كما هي الحال في جميع التوازنات الأخرى، بدرجة الحرارة. يستدل على وجود مثل هذا التوازن في الماء النقي بقياس الناقلية. إذ وجد أن أنقى ما أمكن الحصول عليه ينقل التيار الكهربائي بمقدار قابل للقياس مما يؤكد وجود الشوارد في هذا الماء، ويعطى تعبير توازن تشرد الماء بالعلاقة:

$$K' = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

يمكن هنا اعتبار تركيز الماء ثابتاً (55,4 mol/liter) كما كنا قد اعتبرنا سابقاً، وهكذا نحصل في مثل هذه الحالة على ثابت جديد يدعى K_w وتصبح العلاقة السابقة على الشكل:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \qquad (1.4)$$

يدعى K_w عادةً بالجداء الشاردي للماء وتساوي قيمته في درجة حرارة الغرفة 1×10^{-14}، ولذلك ففي الماء النقي وفي درجة حرارة الغرفة يكون تركيز H_3O^+ مساوياً إلى تركيز OH^- وبالتالي يساوي كل منهما 1×10^{-7} شاردة غرامية في الليتر. أي أن:

مكتبة A 2 Z
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
طرطوس- جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

$$[H_3O^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$$
$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1\times10^{-7}$$

تبرز أهمية التوازن بين الماء وشوارده في حساب تركيز شوارد الهيدرونيوم أو شوارد الهيدروكسيد في المحاليل المائية حيث يكون الجداء الشاردي للماء ثابتاً عملياً في حالة الماء النقي أو حالة أي محلول ممدد.وبتعبير آخر يمكن القول أن العلاقة (1.4) تبقى محققة مهما كان نوع المحلول الممدد أي سواء كان محلولاً حمضياً أو قلوياً أو ملحياً، هذا ولما كان K_w ذا قيمة ثابتة نستنتج أن ما يمكن أن يتغير هو تركيز شوارد الهيدرونيوم وتركيز شوارد الهيدروكسيد، إلا أن التغير دوماً مشروط ببقاء جداء هذين التركيزين ثابتاً.

تتراوح قيمة تركيز شاردة الهيدرونيوم ضمن مجال واسع يمتد من حوالي 1 شاردة غرامية في الليتر في المحاليل الحمضية إلى 10^{-14} شاردة غرامية في الليتر في المحاليل القلوية. اقترح سيرنسن عام 1909، لتجنب استعمال الأس السالب، إدخال سلم خاص للتعبير عن تركيز شاردة الهيدرونيوم. دعي هذا السلم بالـ pH وهو بالتعريف اللوغاريتم العشري السالب لتركيز شاردة الهيدرونيوم أي:

$$pH = -\log[H^+] = \log\frac{1}{[H^+]} \qquad (2.4)$$

ولقد ذكرنا سابقاً أن تركيز شوارد الهيدرونيوم في الماء النقي يساوي 10^{-7} وذلك وفقاً للعلاقة السابقة نجد أن pH الماء النقي يساوي (7). فإذا أضفنا الآن إلى هذا الماء حمضاً، سيؤدي ذلك بالطبع إلى ازدياد تركيز شوارد الهيدروجين إلى قيمة أكبر من 1×10^{-7} ولما كان الجداء الشاردي للماء ثابتاً ويساوي 1×10^{-14}، نستنتج أن تركيز شوارد الهيدروكسيد سينخفض إلى قيمة أقل من 1×10^{-7}، وبصورة مشابهة إذا أضفنا إلى الماء النقي أساساً فسيؤدي ذلك إلى ارتفاع تركيز شوارد الهيدروكسيد وانخفاض تركيز شوارد الهيدروجين إلى قيمة أقل من 1×10^{-7}. وبتطبيق العلاقة (2.4) على هذه المناقشة نجد أن pH الماء النقي وجميع المحاليل المعتدلة يجب أن يساوي القيمة (7) بينما يكون pH المحاليل الحمضية أقل من (7) والمحاليل القلوية أكبر من (7).

مثال (1): احسب pH لمحلول من HCl تركيزه 0,2M.

لما كان HCl حمضاً قوياً لذلك يعطي 0,2 M من HCl مقداراً قدره 0,2 M شاردة من H^+. وبالطبع تكون كمية شوارد الهيدروجين الناتجة عن تشرد الماء مهملة بالنسبة للكمية الناتجة عن تشرد HCl وهكذا نجد أن:

$$[H^+] = 0,2\ M = 2,0.10^{-1}\ \text{M}$$
$$pH = -\log(2,0\times10^{-1}) = 1-0,3 = 0,7$$

مثال (2): احسب pH لمحلول من NaOH تركيزه 0,1M.

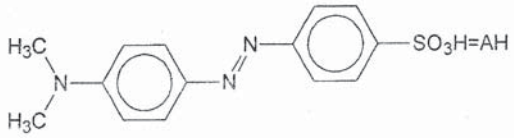
من المعروف أن NaOH عبارة عن كهرليت قوي لذلك يكون تشرده تاماً حيث نجد أن:

$$[OH^-] = 0,10\ M$$
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0.10^{-14}}{0,1} = 1.10^{-13}\ \text{M}$$
$$pH = -\log(1.10^{-13}) = 13$$

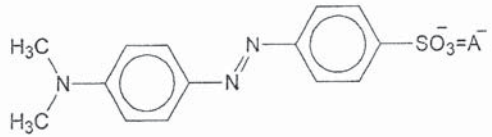
4 – 3 – 1 قياس الـ pH

توجد طريقتان لقياس الـ pH، الأولى دقيقة للغاية، وتتم باستخدام مقياس الـ pH، وتعتمد هذه الطريقة على مبدأ الكيمياء الكهربائية، بحيث يمكن قراءة درجة الحموضة الـ pH بمجرد وضع مسرى المقياس في المحلول المراد قياس حموضته وقراءة مؤشر الجهاز ونكتفي بذلك ونترك تفاصيل مبدأ عمل الجهاز والطريقة للعمل المخبري.

أما الطريقة الثانية فتعتمد على المشعرات الملونة، وهي عبارة عن مواد عضوية حمضية أو أساسية ضعيفة، تعطي عند تشردها أساس أو حمض مرافق ويكون لون الحمض يختلف عن لون الأساس المرافق للمشعر، مثال الهيلينتين، حمض لونه أحمر وصيغته المنشورة:



والذي يعطي عندما يتخلى عن البروتون الأساس المرافق كما يلي:



نكتب معادلة تشرد مشعر الهيلنتين عن الشكل الآتي حيث يرمز له بـ HA:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

هكذا نرى أنه في الوسط الحمضي (pH = 1,2) حيث يكون تركيز شوارد H_3O^+ عالياً سوف ينزاح التفاعل حسب لوشاتولييه نحو اليسار، وبالتالي سيتواجد المشعر بالشكل غير المتشرد HA (أحمر). أما عند إضافة مزيد من شوارد OH^-،

فإن هذه الشوارد سوف تتحد مع H_3O^+ مشكلةً H_2O سينخفض تركيز H_3O^+ وبالتالي فإن التفاعل سوف ينزاح نحو اليمين وبالتالي سيوجد المشعر بالشكل المتشرد A^- (أصفر).

غير أن هذه الطريقة غير دقيقة، ونورد في الجدول (4-1) بعض المشعرات ودرجة pH التي يتغير عندها لون هذه المشعرات.

الجدول (4-1): بعض المشعرات ومجال تغير لونها:

المشعر	مجال تغير الـ pH مع الألوان
أزرق التيمول	أصفر 1,2-2,8 أحمر
أصفر الميتيل	أصفر 2,9-4,0 أحمر
الهيلنتين	أصفر 3,1-4,4 أحمر
أزرق البروموفينول	أزرق 3,0-4,6 أصفر
أخضر البروموكريزول	أزرق 3,8-5,4 أصفر
أحمر الميتيل	أصفر 4,2-6,2 أحمر
أحمر البروموفينول	أحمر 5,2-6,8 أصفر
أحمر الفينول	أحمر 4,6-8,0 أصفر
عباد الشمس	أزرق 5,0-8,0 أحمر
أحمر الكريزول	أحمر 7,2-8,8 أصفر
α-نفتول فتالين	أخضر 7,3-8,7وردي
أزرق التيمول	أزرق 8,0-9,6 أصفر
فينول فتالئين	وردي 8,0-9,9 عديم اللون
تيمول فالئين	أزرق 9,3-10,5 عديم اللون
أزرق الأيزارين	أحمر 10,1-12,0 أصفر

مكتبة A2Z
قرطاسية. محاضرات كلية العلوم
طرطوس. جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

مثال (3): محلول درجة حموضته pH=3,2، احسب تركيز كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$.

الحل: من تعريف الـ pH نجد:

$$pH = 3,2 = -\log[H^+]$$
$$[H^+] = 10^{-3,2} = 6,3.10^{-4} \text{ ion.g/L}$$

ونعلم أنّ $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$، وبذلك فإن:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,3.10^{-4}} = 1,6.10^{-11}$$

أو بشكل آخر:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,2 = 10,8$$
$$pOH = 10,8 = -\log[OH^-]$$
$$[OH^-] = 10^{-10,8} = 1,6.10^{-11} \text{ ion.g/L}$$

إذن يمكن بشكل عام حساب درجة الحموضة لأي وسط بعد معرفة تركيز شوارد الهيدروجين، أو تركيز شوارد الهيدروكسيل.

4 – 3 – 2 قيم pH للحموض والأسس القوية

يعتبر تركيز الشوارد في المحلول الممددة للحموض والأسس القوية مساوياً إلى تركيز هذه الحموض والأسس في المحلول.

فبالنسبة للحمض القوي:

$$[H^+] = C_a$$
$$pH = -\lg C_a = pC_a$$

وللأساس القوي:

$$[OH^-] = C_b$$
$$pOH = -\lg C_b = pC_b$$
$$pH = 14 - pC_b$$

مثال (4): ما هو pH محلولين حمض كلور الماء، تركيز الأول منهما هو 0,0001 N، وتركيز الثاني 0,00003 N.

الحل: بالنسبة للمحلول الذي تركيزه 0,0001 N.

$$[H^+] = C_a = 0,0001 = 1.10^{-4} = 10^{-4} = \frac{\text{شاردة غرامية}}{\text{ليتر}}$$

$$pH = pC_a = -\lg 10^{-4} = 4$$

وبالنسبة للمحول ذي التركيز 0,00003 N

$$[H^+] = C_a = 0,00003 = 3.10^{-5}$$

$$pH = pC_a = -\lg 3.10^{-5} = 5 - 0,43 = 4,52$$

مثال (5): احسب pH محلولين للبوتاس الكاوي تركيز الأول منهما هو 0,001 N وتركيز الثاني 0,0025 N.

الحل: معلوم لدينا:

$$[OH^-] = C_b = 0,001 = 10^{-3}$$

$$pOH = -\lg 10^{-3} = 3$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

مكتبة A Z Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
قطر جلوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

أما بالنسبة للمحلول 0,0025 N فإن:

$$[OH^-] = C_b = 0,0025 = 2,5.10^{-3} = 10^{-4} = \frac{\text{شاردة غرامية}}{\text{ليتر}}$$

$$pOH = -\lg 10^{-3} = 3 \quad 4 - \log(2,5) = 4 - A$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

4 – 3 – 3 قيم pH للحموض والأسس الضعيفة

رأينا أن الحموض والأسس الضعيفة هي تلك التي تكون درجة تشردها أقل من 3/100. فثابت تشرد حمض الخل هو:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

نرى بسهولة أن $[H^+]$ يساوي $[CH_3COO^-]$، وأن تركيز الجزيئات غير المتشردة من حمض الخل قريب من التركيز الكلي لجزيئات الحمض أي $[CH_3COOH] = C_a$. نعوض هذه القيم في معادلة ثابت التشرد:

$$\frac{[H^+]^2}{C_a} = K_a$$

ومنه:

$$[H^+] = \sqrt{K_a.C_a}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين:

$$\lg[H^+] = \frac{\lg K_a + \lg C_a}{2}$$

وبتغيير إشارة الطرفين:

$$-\lg[H^+] = \frac{[-\lg K_a] + [-\lg C_a]}{2}$$

إذ إن $-\lg C_a = pC_a$، و $-\lg K_a = pK_a$، و $-\lg[H^+] = pH$، إذن:

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2} \qquad (3.4)$$

أي أن pH محلول الحمض الضعيف يساوي نصف مجموع مقلوبي لوغاريتم ثابت التشرد وتركيز الحمض المعطى.

مثال (6): أوجد pH محلول 0,1 N لحمض الخل $(K_a = 1,8.10^{-5})$.

الحل: $C_a = 0,1 = 10^{-1}$، و $pC_a = 1$:

$$K_a = 1,8.10^{-5} \; ; \; pK_a = 5 - 0,26 = 4,74$$

ومنه:

$$pH = \frac{4,74 + 1}{2} = 2,87$$

نحسب pOH لمحلول الأساس الضعيف بطريقة مشابهة. فبالنسبة لمحلول ماءات الأمونيوم يكتب ثابت التشرد أيضاً كما يلي:

$$K_h = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

بما أن $[OH^-] = [NH_4^+]$، وأن $[NH_4OH]$ إذن نعوض هذه القيم في عبارة ثابت التشرد فنحصل على:

$$\frac{[OH^-]^2}{[C_b]} = K_b \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b.C_b}$$

مكتبة A Z Z
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
مدرس جانب كلية السياحة
09314979600-0935078669

بأخذ لوغاريتم الطرفين، وبإدخال الاصطلاح pOH نحصل على:

$$pOH = \frac{pK_b + pC_b}{2}$$

$$pH = 14 - \frac{pK_b + pC_b}{2} \qquad (4.4)$$

مثال (7): احسب pH محلول N 0,2 ماءات الأمونيوم (ثابت تشرد ماءات الأمونيوم $K_b = 1,8.10^{-5}$).

الحل: لدينا

$$C_b = 0,2 = 2.10^{-1} \Rightarrow pC_b = 1 - 0,3 = 0,7$$
$$K_b = 1,8.10^{-5} \Rightarrow pK_b = 5 - 0,26 = 4,74$$

وذلك نجد:

$$pOH = \frac{4,74 + 0,7}{2} = 2,72 \ , \ pH = 14 - 2,72 = 11,28$$

4 – 4 حلمهة الأملاح

يكون محلول ملح الطعام معتدلاً لتساوي تراكيز شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل فيه. أما عند إضافة خلات الصوديوم، فالمحلول يصبح قلوياً، كما أن محلول كلور الأمونيوم في الماء حمضي. والسبب في ذلك هو حادثة الحلمهة. فإذا كان التوازن الشاردي للماء $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$، فإن اتحاد إحدى شوارد الملح بـ H^+ أو OH^- يؤدي إلى اختلال التوازن، وتتفكك جزيئات أخرى من الماء بحيث لا يتساوى $[OH^-]$ و $[H^+]$، بل يزداد أحدهما أو ينقص لكي يصبح المحلول حمضياً أو

قلوياً. ولا يحدث هذا بإضافة NaCl بسبب قوة تشرد NaOH و HCl. أما في حالة خلات الصوديوم فإن Na^+ لا ترتبط بـ OH^- لنفس السبب، ولكن شاردة الخلات CH_3COO^- ترتبط بـ H^+ وتكون CH_3COOH غير المتشرد كلياً بحيث يحصل التوازن المعروف، فالملح إذن قد تحلمه. وتعرف للحلمهة ثلاثة أنواع سوف ندرسها في الفقرات الآتية.

4 – 4 – 1 حلمهة الشارسبات الأساسية

مثال هذا النوع من الحلمهة هو حلمهة خلات الصوديوم أو سيانيد البوتاسيوم. وتنحل هذه الأملاح بالماء معطيةً محالياً أساسية قوية. ويرجع هذا التأثير بالطبع إلى شاردتي السيانيد والخلات لأن شاردتي الصوديوم والبوتاسيوم غير قابلتين لإعطاء أو أخذ البروتونات. ولذلك يمكن أن نكتب بالنسبة لشاردة الخلات التفاعل الآتي:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

يعطى ثابت توازن هذا التفاعل K' بالعلاقة:

$$K' = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

ولما كان تركيز الماء ثابتاً في المحاليل الممددة لذا يمكن أن نكتب المعادلة السابقة بشكل آخر هو

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad (5.4)$$

حيث يرمز K_h لثابت الحلمهة. يرتبط تركيز OH^- في المحلول بتركيز H_3O^+ بالعلاقة الآتية:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \Leftarrow [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

وبتعويض $[OH^-]$ في العلاقة (5.4) بقيمتها المحسوبة سابقاً نحصل على:

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_2O]} = K_h / K_w \qquad (6.4)$$

يمثل الحد الأيسر من العلاقة (6.4) مقلوب ثابت تـوازن حمـض الخـل أي $1/K_a$. وبتعويض ذلك في العلاقة (6.4) نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h \qquad (7.4)$$

تدل هذه العلاقة على أن مقدار الحلمهة يساوي نسبة الجداء الشاردي للماء إلـى ثابـت تشرد الحمض الضعيف الذي هو حمض الخل في مثالنا. وإذا عوضنا K_h في العلاقة (7.4) بقيمتها المعطاة في العلاقة (6.4) نحصل على:

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_w / K_a \qquad (8.4)$$

يلاحظ من تفاعل الحلمهة أنه يوجد شاردة واحدة من OH^- من أجل كل جزيئـة مـن CH_3COOH أي أن $[CH_3COOH] = [OH^-]$ لذلك يمكن أن نكتب العلاقـة (8.4) بالشكل:

$$\frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = K_w / K_a \qquad (9.4)$$

وبما أن جميع الأملاح تقريباً تكون كاملة التشرد لذلك نجد أن $[CH_3COO^-]$ يـساوي بالحقيقة التركيز الجزيئي للملح. فإذا فرضنا أن هذا التركيز يساوي C جزيئة غراميـة في الليتر لأصبحت العلاقة (9.4) على الشكل:

$$\frac{[OH^-]^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_a}}$$

وبما أن $[OH^-] = K_w / [H_3O^+]$ يمكن أن نحصل أخيراً على:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}} \qquad (10.4)$$

مثال (8): احسب pH محلول 0,2 M من خلات الصوديوم في المـاء، كـذلك احسب درجة حلمهة شاردة الخلات في هذا التركيز. مع العلم أن K_a لحمض الخـل يساوي $1,75.10^{-5}$.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}} = \sqrt{\frac{(1.10^{-14})(1,75.10^{-5})}{0,2}} = 9,4.10^{-10}\ mol/L$$

$$pH = -\log(9,4.10^{-10}) = 9,03$$

ولحساب درجة الحلمهة نفرض أن مقدار ما تحلمه من شاردة الخلات يساوي x جزيئة غرامية في الليتر فنجد عندئذٍ أن:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$0,2-x \qquad\qquad x \qquad\quad x$$

أي أن: $[CH_3COOH] = [OH^-] = x$، وأن: $[CH_3COO^-] = 0,2-x$، واسـتناداً الى العلاقة (9.4) نحصل على:

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_h$$

وبالتعويض نجد أن:

$$\frac{x^2}{0,2-x} = \frac{1.10^{-14}}{1,75.10^{-5}}$$

مكتبة
قم طاسية
مير حنوس، جانب كلية الآداب كلية العلوم
0931497960-0933078669

وهكذا نحصل على $x = 1,07.10^{-5} M$ أما درجـة الحلمهـة فتحـسب مـن العلاقـة $\alpha = 1,07.10^{-5} / 0.2 = 5,3.10^{-5}$، أما النسبة المئوية للحلمهة فتـساوي $\alpha \times 100$؛ أي أن 0,0053%.

4 – 4 – 2 حلمهة الشارجبات الحمضية

لنستخدم كمثال محلول كلور الأمونيوم، يتفاعل ملح كلور الأمونيوم مع الماء كما يلي:

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$$

ولما كان تركيز الماء ثابتاً نجد أن ثابت توازن هذا التفاعل يعطى بالعلاقة:

$$\frac{[NH_4OH][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_h \qquad (11.4)$$

إلا أن $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$ لذلك يمكن أن نكتب المعادلة السابقة على الشكل:

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} = K_h / K_w \qquad (12.4)$$

ومن المعلوم لدينا سابقاً أن:

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} = 1/K_h$$

حيث يرمز K_h لثابت تشرد النشادر المائي. وبتعويض ذلك في العلاقة (12.4) نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_h} = K_h \qquad (13.4)$$

وهي المعادلة التي تحدد قيمة ثابت الحلمهة للملح.

لحساب pH الحلمهة نعوض قيمة K_h بما تساويه في العلاقة (11.4):

$$\frac{[NH_4OH][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_w / K_h \qquad (14.4)$$

ينتج من تفاعل الحلمهة أن $[H_3O^+] = [NH_4OH]$ وهكذا تصبح العلاقة (14.4)على الشكل:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_h}$$

وبما أن الملح كامل التشرد لذلك يمكن استبدال $[NH_4^+]$ بتركيز الملح C جزيئة غرامية في الليتر فنحصل على:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_h} C} \qquad (15.4)$$

مثال (9): احسب K_h لمحلول النشادر المائي اذا علمت أن pH محلول 0,1 M من كلور الأمونيوم يساوي 5.13.

الحل: لدينا:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 5,13 \Rightarrow [H_3O^+] = 7,5.10^{-6}\ M$$

وهكذا باستعمال العلاقة (15.4) نحصل على:

$$(7,5.10^{-6})^2 = \frac{1.10^{-14}}{K_h}.0,1 \Rightarrow K_h = 1,8.10^{-5}$$

مثال (10): إذا اعتبرنا شاردة الألمنيوم المميهة شاردة أحادية الوظيفة. احسب pH محلول 0,1 M من كلور الألمنيوم $K_h = 1,4.10^{-5}$.

الحل: لحل هذا التمرين نكتب ما يلي بالنسبة للتراكيز:

$$[Al(H_2O)_6^{+3}] = 0,1-x\ ,\ x = [H_3O^+] = [Al(H_2O)_5(OH)^{+2}]$$

وبذلك فإن:

$$\frac{[Al(H_2O)_5(OH)^{++}][H_3O^+]}{[Al(H_2O)_6^{+3}]} = K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

وحسب تفاعل الحلمهة التالي:

$$\underset{0,1-x}{Al(H_2O)_6^{+3}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{[Al(H_2O)_5(OH)]^{+2}} + \underset{x}{H_3O^+}$$

تصبح العلاقة السابقة على الشكل الآتي:

$$\frac{x^2}{0,1-x} = 1,4.10^{-5} \Rightarrow x = 1,2.10^{-3}M = [H_3O^+]$$

ومنه هذه القيمة نجد:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,92$$

4 – 4 – 3 حلمهة الأملاح التي شارجباتها حمضية وشارسباتها أساسية

مثال هذه الأملاح هو خلات الأمونيوم أو سيانيد الأمونيوم. يعين pH المحلـول الناتج بالمدى النسبي لتفاعلي الحلمهة اللذين تقوم بهما الشاردتان المكونتان للملح، فعند حل خلات الأمونيوم مثلاً في الماء نجد في المحلول التفاعلات العكوسة التالية:

$$NH_4^+ + 2\dot{H}OH \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$$

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$HOH + HOH \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

مكتبة
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
طرطوس، جانب كلية السياحة
A Z Z
0931497960-0935078669

تعطي العلاقة (11.4) عبارة توازن التفاعل الأول:

$$\frac{[NH_4OH][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

بينما تعطي العلاقة (5.4) عبارة توازن التفاعل الثاني:

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

بينما تكون عبارة توازن التفاعل الثالث من الشكل:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

يتعلق مقدار أو مدى حلمهة ملح من هذا النوع بالقوة النسبية للحمض والأسـاس أي بقوة الشاردتين NH_4^+ و CH_3COO^- وهذه تتعلق بدورها بإزالة شـاردتي H_3O^+ و OH^- اللتين تؤلفان الجداء الشادري للماء K_w. نحصل على العلاقة التي تعين مقدار الحلمهة بتقسيم الجداء الشاردي للماء على المعادلتين اللتين تعطيـان K_h للـشاردتين المكونتين للملح.

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{\frac{[NH_4OH][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}} = \frac{K_w}{\frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

وتصبح هذه بعد الاختصار على الشكل:

$$\frac{[NH_4OH][CH_3COOH]}{[NH_4^+][CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_b.K_a} = K_h \qquad (16.4)$$

حيث تدل K_h هنا على ثابت حلمهة الملح المدروس، فإذا فرضنا أن لثـابتي التـشرد K_a و K_b قيمتين متماثلتين تقريباً وإذا كان الملح المعتبر كامل التشرد لأمكن كتابـة ما يأتي آخذين بالحسبان أن C تمثل تركيز الملح مقدراً بالجزيئة الغرامية في الليتر:

$$[NH_4^+] = [CH_3COO^-] = C \quad \text{و} \quad [NH_4OH] = [CH_3COOH]$$

وباستعمال هذه النتائج تصبح العلاقة (16.4) على الشكل:

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a.K_h} \qquad (17.4)$$

$$[CH_3COOH] = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a.K_h}} \qquad (18.4)$$

فإذا أردنا أن نحسب تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول يمكن أن نكتب بالاسـتناد الى عبارة ثابت توازن حمض الخل ما يلي:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{K_a}$$

وبتعويض قيمة $[CH_3COOH]$ من هذه المعادلة في العلاقة (18.4) نحصل على:

$$\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{K_a} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a.K_h}}$$

ولما كان $[CH_3COO^-] = C$ نحصل أخيراً على:

$$\frac{[H_3O^+].C}{K_a} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a.K_h}}$$

أو:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{K_b}} \qquad (19.4)$$

تنفرد العلاقة (19.4) بالنسبة لغيرها بصفة عدم وجود عام التركيز فيها، ويدل ذلك بالطبع على أن pH المحلول الحاوي على ملح من هذا النوع مستقل عن تركيز هذا الملح.

مثال (11): ما قيمة pH محلول من NH_4CN تركيزه 0,1 M؟ احسب نسبة الحلمهة المئوية لهذا الملح مع العلم أن K_b للنشادر المائي يساوي $1,8.10^{-5}$ وأن K_a لحمض سيان الماء HCN يساوي $7,2.10^{-10}$.

الحل: للحل نستعين بالعلاقة (19.4):

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{K_h}} = \sqrt{\frac{(1.10^{-14})(7,2.10^{-10})}{1,8.10^{-5}}} = 6,3.10^{-10}\ M$$

$$pH = -\log(6,3.10^{-10}) = 9,2$$

تكون عبارة توازن حلمهة ملح من النوع المعتبر مماثلة للعلاقة (16.4)، وهكذا بالنسبة لحلمهة سيانيد الأمونيوم نحصل على:

$$\frac{[NH_4OH][HCN]}{[NH_4^+][CN^-]} = \frac{K_w}{K_a.K_b} = K_h$$

وبفرض أن $[NH_4OH]$ التي تساوي $[HCN]$ تساوي x يكون $[NH_4^+] = 0,1-x$ و $[CN^-] = 0,1-x$. وبتعويض ذلك في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{x^2}{(0,1-x)^2} = \frac{1.10^{-14}}{(1,8.10^{-5})(7,2.10^{-10})} = 0,77$$

لا يمكن هنا إهمال x في المخرج (المقام) لأنها ذات قيمة كبيرة وذلك لأن قيمة K_h كبيرة. وبحل المعادلة السابقة نجد أن:

$$x = 0,047\ M$$

أما نسبة التفكك المئوية فتساوي:

$$\frac{0,047}{0,1}.100 = 47\%$$

تعرف المحاليل التي تلعب دوراً مقاوماً لتغيرات قيمة الـ pH الناتجة عن إضافة كميات محدودة من الحموض أو الأسس أو الناتجة عن تمديد المحلول بالمحاليل الواقية. تتشكل هذه المحاليل من مزائج لحمض ضعيف مع ملحه من أساس قوي مثل مزيج حمض الخل (CH_3COOH) وملح خلات الصوديوم (CH_3COONa) أو لأساس ضعيف مع ملحه من حمض قوي مثل مزيج ماءات الأمونيوم (NH_4OH) وملح كلور الأمونيوم (NH_4Cl).

مكتبة A 2 Z قرطاسية. محاضرات كلية العلوم طرطوس. جانب كلية السياحة 0931497960-0935078669

4 – 5 – 1 المحلول الواقي الناتج عن حمض ضعيف مع أحد أملاحه

ليكن لدينا المحلول الواقي المؤلف من حمض الخل وخلات الصوديوم والمعبر عنه بالتفاعلين:

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + CH_3COO^-(aq)$$

عند إضافة حمض قوي مثل HCl فإن شاردة الهيدروجين الناتجة عن التشرد الكامل للحمض لن تبقى حرة في المحلول وإنما سوف ترتبط بشاردة الخلات مشكلة كمية مكافئة من حمض الخل ونتيجة لذلك ينزاح تفاعل تشرد حمض الخل نحو اليسار وفق الاتجاه (2) لامتصاص الزيادة الحاصلة في تركيز شوارد الهيدروجين.

وفي المحصلة يبقى تأثير الشاردة (H^+) للحمض القوي على pH الوسط محدوداً بسبب هذا الدور الذي لعبه المحلول الواقي والمتمثل في حجز هذه الشوارد على شكل حمض غير متشرد. كذلك الأمر عند إضافة أساس قوي كماءات الصوديوم NaOH إلى المزيج الموقي السابق فإن شوارد OH^- الناتجة عن التشرد الكامل للأساس سوف تتفاعل مع شاردة الهيدروجين الناتجة عن تفكك حمض الخل مشكلةً جزيئات ماء ضعيفة التشرد:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(\ell)$$

وبنزاح تفاعل تفكك حمض الخل نحو اليمين وفق الاتجاه (1) لتعويض النقص الحاصل في تركيز الهيدروجين وبالنتيجة فإن شوارد OH^- الأساس لن تبقى حرة في المحلول وسيكون تأثيرها على pH هذا المحلول محدوداً.

لحساب pH المحلول الموقي الناتج نلجأ إلى المناقشة الرياضية الآتية: بتطبيق قانون فعل الكتلة على حالة التوازن للتفاعلين السابقين نجد:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

إذن تركيز شوارد الهيدروجين يساوي:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad (20.4)$$

بما أن حمض الخل هو حمض ضعيف وستؤدي إضافة أحد أملاحه الحاوية على الشاردة المشتركة (شاردة الخلات) إلى إضعاف تشرده بشكل كبير. ولذلك يمكن أن نعتبر أن تركيز جزيئات الحمض غير المتشردة يساوي تقريباً التركيز الكلي (البدائي) للحمض؛ أي أن $[CH_3COOH] \approx C_a$.

من جهة ثانية فإن ملح خلات الصوديوم الذي يتشرد بشكل كامل في المحلول يؤمن العدد الأكبر من شوارد الخلات، وتكون مقابل ذلك شوارد الخلات الناتجة عن تشرد الحمض مهملة. أي: يمكن عدُّ تركيز شوارد الخلات يساوي لتركيز الملح؛ أي أن $[CH_3COO^-] \approx C_S$. بالتعويض في العلاقة (20.4) نجد:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وضربها بإشارة سالب نجد:

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

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

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \qquad (20.4)$$

مثال (12):

أ- هل تتغير قيمة pH المحلول الواقي المتشكل من حمض الخل مع خلات الصوديوم إذا مددنا هذا المحلول عشر مرات بالماء المقطر، علماً بأن $C_a = 0,1\ mol/L$ و $C_s = 0,5\ mol/L$ و $K_a = 1,8.10^{-5}$.

ب- احسب تغير قيمة pH المحلول الواقي السابق عند إضافة من 0,01 mol حمض كلور الماء أو إضافة 0,01 mol من ماءات الصوديوم مع إهمال التغير في الحجم الحاصل.

الحل:

أ- لنحسب قيمة pH المحلول الواقي قبل عملية التمديد:

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

نحسب قيمة pK_a من العلاقة:

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1,8.10^{-5} = 7,74$$

وبالتعويض نجد:

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,5}{0,1} = 5,44$$

وبعد التمديد عشر مرات فإن التراكيز لكل من الملح والحمض سوف تتغير قيمة كل من C_a و C_s، لتصبح كل منهما على الشكل الآتي:

$$C_a = \frac{0,1}{10} = 0,01\ mol/L,\ C_s = \frac{0,5}{10} = 0,05\ mol/L$$

وتكون قيمة pH المحلول الناتج:

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,05}{0,01} = 5,44$$

أي لا تتأثر قيمة pH المحلول الواقي إطلاقاً بتمديد المحلول.

ب- أولاً: إن إضافة 0,01 mol من حمض كلور الماء سوف يؤدي إلى اتحاد شوارد الهيدروجين H^+ الناتجة عن تشرد حمض كلور الماء مع شوارد الخلات الناتجة عن تشرد خلات الصوديوم؛ لتتشكل كمية إضافية من حمض الخل؛ تعادل كمية شوارد H^+ المضافة، وبالمقابل فإن تركيز الملح في المزيج الواقي سيتناقص بكمية مكافئة لتركيز H^+ المضافة، أي أن:

$$C_a = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ mol/L}$$
$$C_s = 0,5 + 0,01 = 0,49 \text{ mol/L}$$

A 2 Z مكتبة
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

وتصبح قيمة pH المحلول عندئذ:

$$pH = 4,74 + \log\frac{0,49}{0,11} = 5,39$$

ويكون تغير قيمة pH المحلول الواقي نتيجة لإضافة حمض كلور الماء:

$$\Delta pH = 5,44 - 5,39 = 0,05$$

ثانياً: إن إضافة 0,01 mol من ماءات الصوديوم سيؤدي إلى تشكل كمية إضافية من خلات الصوديوم؛ تعادل كمية شوارد OH^- الناتجة عن تشرد ماءات الصوديوم ونقصان حمض الخل بكمية تعادل هذه الإضافة أي:

$$C_a = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ mol/L}$$
$$C_a = 0,5 + 0,01 = 0,51 \text{ mol/L}$$

وبالتالي تكون قيمة الـ pH:

$$pH = 4,74 + \log\frac{0,51}{0,09} = 5,49$$
$$\Delta pH = 5,44 - 5,39 = 0,05$$

إذن التغيرات التي تطرأ على قيمة الـ pH لدى إضافة كمية معينة من حمض قوي أو أساس قوي تكون صغيرة جداً؛ إذا كان المحلول يحتوي على مزيج واق.

4 – 5 – 2 المحلول الموقي الناتج عن أساس ضعيف مع أحد أملاحه

ينطبق ذلك على محلول لملح كلور الأمونيوم مع ماءات الأمونيوم الأساس الضعيف حيث يحدث في المحلول التشرد التالي:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وباعتبار أن ماءات الأمونيوم هي المادة الموجهة في المحلول يكون لدينا:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

أي أن:

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

وإذا أخذنا بالاعتبار ما تم مناقشته في الفقرة السابقة نكتب:

$$[NH_4^+] \approx C_s \text{ و } [NH_4OH] \approx C_b$$

يصبح لدينا:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

وعليه نستطيع حساب pOH وبالتالي pH المحلول الناتج الذي يساوي إلى:

$$pH = 14 - pK_b - \lg\frac{C_s}{C_b} \qquad (22.4)$$

4 – 6 جداء انحلال الأملاح

بين نرنست عام 1889 أن قانون الكتل الفاعلة ينطبق جيداً على حالة محاليل الكهرليتات الصعبة الذوبان، فعندما نمزج محلولاً يحتوي على شوارد Ag^+ (محلول نترات الفضة) بمحلول يحتوي على شوارد الكلور (محلول كلوريد الصوديوم) يتشكل راسب صعب الذوبان من كلوريد الفضة:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

ونحصل بذلك على جملة غير متجانسة تتألف من المحلول المشبع لكلوريد الفضة، الذي يتشرد فيه عدد قليل من جزيئات $AgC\ell$ حسب المعادلة المذكورة تشرداً كاملاً، ومن راسب كلوريد الفضة، الذي يقع في تماس مع هذا المحلول.

عند استقرار التوازن يكون عدد الشوارد Ag^+ و Cl^- المترسبة على هيئة AgCl مساوياً لعدد الشوارد المنطلقة من سطح الراسب AgCl إلى المحلول، بحيث يبقى تركيز AgCl في المحلول ثابتاً، ولا يتعلق بكمية الراسب AgCl، وحسب قانون الكتل الفاعلة، فإن:

$$\frac{[Cl^-][Ag^+]}{[AgCl]} = K_{AgCl}$$

أو:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{AgCl}[AgCl] = \text{const.} = K_{sp}$$

ويسمى جداء تراكيز شوارد الكهرليت القليل الانحلال، في محلوله المائي المشبع بجداء الانحلال ونرمز إليه بـ K_{sp}. وبصورة عامة، من أجل الكهرليت AB القليل الانحلال في الماء:

$$K_{sp} = [A]\cdot[B] \qquad (23.4)$$

أما المعنى الفيزيائي لهذه العبارة، فهو الآتي: في حالة التوازن القائم في محلول مائي مشبع لكهرليت قليل الذوبان، وعند درجة حرارة وضغط معينين، يبقى المقدار K_{sp} ثابتاً، ولا يتوقف على تغيرات تراكيز الشوارد المنفردة. فعند زيادة تركيز Ag^+ في محلول AgCl، يجب أن يتناقص تركيز Cl^- وبالعكس. وبصورة عامة، من أجل الكهرليت قليل الانحلال في الماء الذي صيغته A_aB_b، يعطى جداء الانحلال بالعلاقة:

$$K_{sp} = [A]^a[B]^b = \text{const.} \qquad (24.4)$$

إذ يمثل [A] و [B] التراكيز التوازنية للشوارد المتشكلة عند تشرد الكهرليت A_aB_b، أما a و b فهي العوامل في صيغة الكهرليت. ومن أجل محلول ملح كرومات الفضة يكون $a=2$ و $b=1$، وبذلك فإن:

$$K_{sp,Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

يسمى جداء التراكيز بالجداء الشاردي، وهو يساوي جداء الانحلال في حالة المحلول المائي المشبع فقط، وفي درجة معينة من الحرارة.

ومن أجل محلول غير مشبع، يكون الجداء الشاردي أصغر من جداء الانحلال. لذا، فإن الراسب (في حال وجوده) سوف ينتقل إلى المحلول إلى أن يصبح الجداء الشاردي مساوياً لجداء الانحلال. ومن أجل محلول فوق مشبع، فإن الجداء الشاردي يفوق جداء الانحلال، ولهذا سوف يتكون راسب؛ وتنتهي عملية تكون الراسب حين يصبح الجداء الشاردي مساوياً إلى جداء الانحلال.

يمكننا جداء الانحلال من تعيين تركيز بعض الشوارد لكهرليت ضعيف الانحلال، عند تغير تركيز الشوارد الأخرى. كما يمكننا بواسطة عبارته حساب الكمية المنحلة من ملح ضعيف الذوبان في الماء.

4 – 6 – 1 حساب الكمية المنحلة من ملح ضعيف الذوبان في الماء

لا توجد مادة غير منحلة بشكل مطلق. بل تنحل كل المركبات، ولكن بدرجات متفاوتة. فمثلاً، نحسب الكمية المنحلة في محلول مشبع من كلوريد الفضة كما يلي:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 1,7.10^{-10}$$

A 2 Z مكتبة
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

ولكن $[Ag^+] = [Cl^-]$، إذن:

$$[Ag^+]^2 = K_{sp}$$

ومنه تحسب الكمية المنحلة من كلوريد الفضة S:

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,7.10^{-10}} \approx 10^{-5} \ \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليتر}}$$

ونحسب S بالنسبة لمحلول مائي مشبع من كرومات الفضة كما يلي:

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$
$$x \qquad 2x \qquad x$$

نكتب عبارة جداء الانحلال:

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] = K_{sp} = 2.10^{-12}$$

نعوض التراكيز بقيمها حسب معادلة التشرد:

$$[2x]^2[x] = 4x^2 = K_{sp}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 0,79.10^{-4} \ \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليـــتر}}$$

وبصورة عامة، إذا كان لدينا ملح قليل الانحلال من الشكل A_aB_b فيمكننا حساب الكمية المنحلة منه S في محلول مشبع من العلاقة:

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a.b^b}}$$

فالكمية المنحلة من فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$، التي جداء انحلالها $K_{sp} = 1,2.10^{-14}$، تحسب كما يلي:

$$S = \sqrt[5]{\frac{1,2.10^{-14}}{3^3.2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1,2.10^{-14}}{108}} = 6,4.10^{-4} \ \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليـــتر}}$$

4 – 6 – 2 تأثير الشاردة المشتركة في انحلال الكهرليتات القليلة الذوبان في الماء

رأينا منذ قليل أن كمية كرومات الفضة المنحلة في الماء هي $0,79.10^{-4}$ جزيء غرامي في الليتر؛ ولنحسب الآن كمية كرومات الفضة المنحلة في محلول كرومات البوتاسيوم بتركيز 0,1 جزيء غرامي في الليتر الواحد من الماء، وتتشرد كرومات البوتاسيوم كلية في المحلول إلى CrO_4^{-2} و $2K^+$. نكتب معادلة تشرد كرومات الفضة:

$$\underset{x}{Ag_2CrO_4} \rightleftharpoons \underset{2x}{2Ag} + \underset{x+0,1}{CrO_4^{2-}}$$

$$(2x)^2(x+0,1) = K_{sp} = 2.10^{-12}$$

نهمل x بالمقارنة مع 0,1 فنحصل على:

$$0,4\,x^2 = 2.10^{-12} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{2.10^{-12}}{0,4}} = 2,23.10^{-8} \ \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليـــتر}}$$

وعلى هذا، يكون انحلال الكهرليت القليل الذوبان في الماء النقي، أكبر من انحلاله في محلول مائي يحوي شاردة مشتركة مع هذا الكهرليت.

مثال (13): احسب كمية كرومات الفضة المنحلة في محلول نترات الفضة بتركيز 0,1 N. تتشرد نترات الفضة كلية الى NO_3^- و Ag^+ ونتبع الطريقة السابقة في الحساب:

$$\underset{x}{Ag_2CrO_4} \rightleftharpoons \underset{2x+0,1}{2Ag^+} + \underset{x}{CrO_4^{-2}}$$

$$(2x+0,1)^2(x) = 2.10^{-12}$$

نهمل $2x$ بالمقارنة مع 0,1 فنحصل على:

$$\frac{1}{100}x = 2.10^{-12} \Rightarrow x = 2.10^{-10} \ \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليـــتر}}$$

نرى في هذين المثالين أن انحلال الكهرليت القليل الذوبان في الماء النقي، أكبر منه في المحلول المائي للكهرليت الذي يحتوي على شاردة مشتركة مع الراسب، بحيث أن الزيادة من المرسبات المختلفة لا تخفض انحلال الراسب Ag_2CrO_4 بدرجة متساوية، بل تختلف في مقدار إنقاصها للانحلال.

4 – 7 معايرة حمض – أساس

في تفاعلات حمض–أساس يتم التفاعل بين شوارد H_3O^+ للحمض مع شوارد OH^- للأساس كما يلي:

$$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$$

ونقول عادةً: إن التعادل أصبح كاملاً عندما يصبح عدد شوارد OH^- المضافة من الأساس مساوياً إلى عدد شوارد H_3O^+ الموجودة في الحمض وذلك على أساس التفكك الكامل للحمض والأساس، وبهذا نكون قد وصلنا إلى نقطة التعادل أو التكافؤ حيث يتحقق شرط التعديل الذي هو:

عدد المكافئات الغرامية للحمض = عدد المكافئات الغرامية للأساس

وبما أن عدد المكافئات الغرامية لمادة ما في حجم ما يساوي الى حاصل ضرب نظامية هذه المادة في حجمها نستطيع أن نكتب من أجل شرط التعديل السابق:

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b \qquad (25.4)$$

إذ تمثل N_a و V_a نظامية الحمض وحجمه، بينما تمثل N_b و V_b نظامية الأساس وحجمه.

مكتبة A Z Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
مقر حلوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

4 – 7 – 1 نقطة التكافؤ أو التعديل

يقصد بنقطة التكافؤ أو التعديل هي درجة pH التي يكون عندها شرط التعديل محققاً، ولا تساوي هذه الدرجة بالضرورة pH=7، ذلك لأن الأمر يتعلق بحلمهة الملح الناتج عند تعديل حمض–أساس. فمثلاً عند تعديل:

$$NaOH + HCl \longrightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

ينتج ملح كلور الصوديوم وهو ملح لا يتحلمه لذلك فإن نقطة التعديل توافق pH=7 أما في مع معايرة حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الأمونيوم:

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

ينتج لدينا كلور الأمونيوم الذي يتحلمه ويعطي وسطاً حامضاً كما رأينا، لذا فإن نقطة التعديل توافق pH>7. وبمعنى آخر فإن الأمر يتعلق بالدرجة الأولى بثابت حلمهة الملح الناتج.

تتم المعايرة عادةً بإضافة تدريجية للأساس بواسطة سحاحة Buret إلى الحمض الموجود في بيشر أو أرلنماير مع بضع قطرات من مشعر مناسب بتغير لونه عند نقطة التكافؤ.

لقد دلت التجربة، كما يمكن أيضاً استنتاج ذلك بطريقة حسابية، أن درجة الحموضة تتغير ببطء أثناء المعايرة لكنها تعاني قفزة عندما تقترب من نقطة التكافؤ ثم تعود بعدها لتتغير ببطء. كما اصطلح على أن منتصف القفزة يقابل نقطة التكافؤ.

في الشكل (4-1) تم تمثيل منحنيات التعديل لحمض قوي مع أساس قوي حيث تقع pH في المجال المعتدل (pH=7)، وبينما تقع هذه النقطة في المجال الحامضي عند تعادل حمض قوي بأساس ضعيف (pH=5). في حين أن معايرة حمض ضعيف بأساس قوي تؤدي إلى محلول قوي (pH=9).

تعتبر معايرات حمض ضعيف مع أساس قوي الأكثر شيوعاً، وكمثال على ذلك سوف نناقش معايرة حمض الخل M 0,1 بهيدروكسيد الصوديوم M 0,1. الشكل (4-2). في البداية يكون لدينا M 0,1 من حمض الخل في الأرلنماير، ونحسب قيمة pH في المحلول (نقطة بداية المعايرة) كما يلي:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,85.10^{-5}$$

إذ إن $[H^+] = [CH_3COO^-]$، ويصبح لدينا:

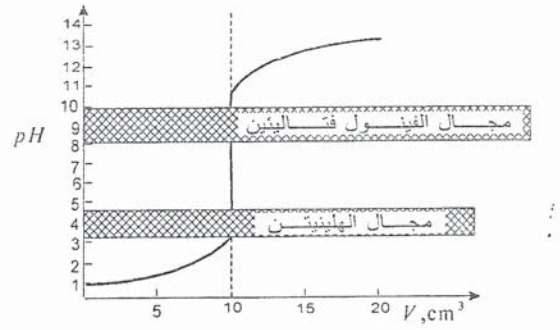
$$[H^+]^2 = 0,1.1,85.10^{-5} \Rightarrow [H^+] = 1,36.10^{-3}$$

ومنه: pH=2,37.

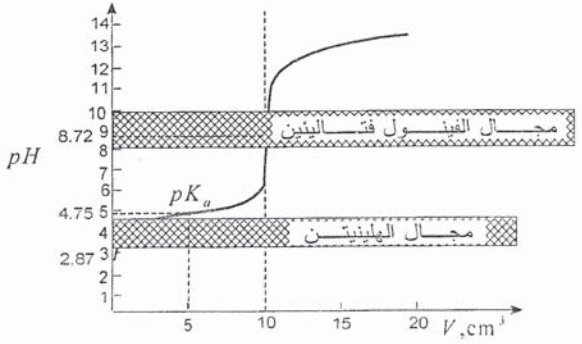
عند متابعة المعايرة حيث نقوم بالإضافة التدريجية لـ NaOH فوق CH_3COOH تتزايد قيمة pH ببطء، وعند نقطة التكافؤ يتحول جميع حمض الخل إلى خلات الصوديوم بتركيز 0,05 (تضاعف الحجم).

تتحلمه خلات الصوديوم كما يأتي:

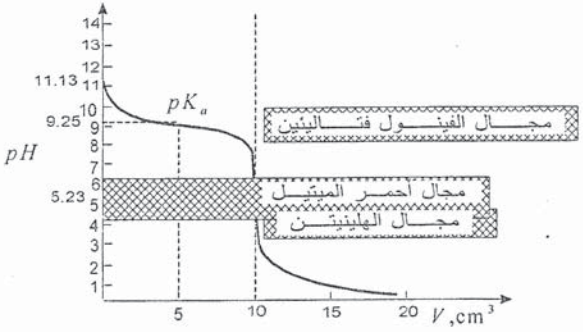
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$



حجم ماءات الصوديوم 0,1 N المضاف



حجم ماءات الصوديوم 0,1 N المضاف



حجم حمض كلور الماء 0,1 N المضاف

الشكل (4-1): منحنيات التعديل حمض قوي مع أساس قوي (a)، حمض ضعيف مع أساس قوي (b)، وحمض قوي مع أساس ضعيف (c).

وبما أن ثابت الحلمهة K_h يساوي إلى:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 5,54.10^{-10}$$

وبما أن $[OH^-] = [CH_3COO^-]$، و $[CH_3COO^-] = 0,05$، فينتج أن:

$$[OH^-]^2 = 5.10^{-2}.5,54.10^{-10} \Rightarrow [OH^-] = 5,36.10^{-6}\ M$$

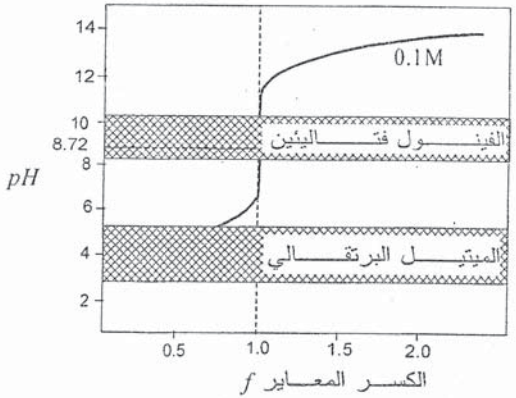
وبالتالي فإن $pH = 8,72$. مما تقدم نرى أن هذا المحلول الناتج في نقطة التكافؤ لا يكون معتدلاً، وإنما يقع في المجال القلوي $pH = 8,72$ نتيجة لحلمهة خلات الصوديوم المتشكلة أثناء المعايرة.

مكتبة AZ
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

4 – 7 – 2 اختيار المشعر المناسب

رأينا سابقاً أن هناك مشعرات يتغير لونها في مجال معين من الـ pH لذا يجب اختيار المشعر الذي يغير لونه عند نقطة التكافؤ، أي أن قيمة الـ pH عند نقطة التكافؤ يجب أن تكون واقعة ضمن مجال تغير لون المشعر.

في الشكل (4-2) تقع قفزة تغير الـ pH عند نقطة التكافؤ لتعادل حمض قوي مع أساس قوي في المجال $3 < pH < 13$.



الشكل (4-2): معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

(NaOH 0,1 M → CH_3COOH 0,1 M)

وفي هذا المجال يتغير لون كل من المشعرين فينول فتالئين (8-10) والهلينتين (3,1 – 4,4)، وبالتالي كلا المشعرين يصلح لهذه المعايرة.

أما عند معايرة حمض ضعيف مع أساس قوي تقع قفزة الـ pH في المجال ($10 > pH > 6$) وبالتالي فإن المشعر المناسب هو الفينول فتالئين، بينما لا يصلح مشعر الهلينتين، بينما يتغير لون المِيتيل البرتقالي قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ الشكل (2-4). وهكذا.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

أسئلة وتمارين

1-4 احسب قيمة pH محلول خلات الصوديوم الناتج عن إذابة 4,1 g من خلات الصوديوم اللامائية في الماء، إذا كان حجم المحلول الناتج يعادل 100 mL. علماً بأنّ ثابت التفكك لحمض الخل $K_a = 1,75.10^{-5}$.

2-4 احسب التركيز المولي لمحلول كلوريد الأمونيوم، إذا كانت قيمة pH=5 لمحلول هذا الملح. وذلك باعتبار ثابت تفكك هيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 2.10^{-5}$.

3-4 مزج حجمان متساويان من محلول لحمض الخل 0,2 M ومحلول خلات الصوديوم 0,4 M، ما قيمة pH المزيج الناتج إذا كان $K_a = 1,75.10^{-5}$؟

4-4 ما قيمة pH المحلول الحاوي على هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز 1,2 mol/L وكلوريد الأمونيوم بتركيز 1 mol/L، وإذا كان ثابت تفكك هيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 2.10^{-5}$؟

5-4 لزم لمعايرة 10 mL من محلول حمض الخل مقدار 20 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر بإذابة 0,2 g من حبيبات NaOH الصلبة والنقية في 50 mℓ من الماء المقطر، والمطلوب:

1- حساب قيمة pH المحلول لكل من الحمض والأساس قبل بدء المعايرة.

2- حساب قيمة pH المحلول الناتج في نصف مرحلة المعايرة.

3- حساب قيمة pH المحلول الناتج عند نقطة التكافؤ.

علماً بأن $K_a = 1,75.10^{-5}$ من أجل حمض الخل.

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

مكتبة A to Z