كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الاولى

المادة : كيمياء عامة لاعضوية

المحاضرة : السادسة /نظري/ د.تمارة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

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

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم علم الحياة

الكيمياء العامة واللاعضوية

القسم النظري

لطلاب السنة الأولى

قسم علم الحياة

المحاضرة السادسة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي
2025-2024

الفصل السادس

تصنيف المحاليل والتوازن الأيوني

مقدمة:

عندما تذوب بعض المواد في المحلات المناسبة تشكل محاليل .

المحلول : هو عبارة عن خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي .

-المادة الموجودة بوفرة في المحلول تسمى المذيب (solvent) بينما الموجودة بنسبة أقل تسمى المُذاب (solute) . ومع ذلك ، فإنه بالنسبة لمحلول صلب في سائل يشار دائماً للسائل بأنه المذيب ، علماً بأن هنالك حالات أخرى شاذة يكون فيها الصلب موجودا بكمية أكبر .

- إن ذوبانية مادة في أخرى لتكوين محلول متجانس يعتمد على طبيعة المواد المتضمنة في عملية الذوبان ، وتتأثر الذوبانية بالتغيرات في درجة الحرارة للمحلول والضغط .

- تتميز بعض هذه المحاليل بقدرتها على نقل التيار الكهربائي وذلك بسبب تفكك المادة المذابة إلى جسيمات مشحونة أطلق عليها العالم ارينيوس اسم الايونات (ions) ، وتدعى الجسيمات المشحونة بشحنات موجبة بالأيونات الموجبة (كاتيونات) (cations) أما الجسيمات المشحونة بشحنات سالبة تدعى بالأيونات السالبة (انيونات) (anions) .

- تسمى المادة التي تتفكك إلى ايونات بالمادة الكهرليتية والمحلول يدعى بالمحلول الكهرليتي .

تصنيف المحاليل:

1- تصنيف المحاليل بناءً على طبيعة المذيب والمذاب :

في أي محلول ثنائي يمكن أن يكون كلاً من المذاب والمذيب غاز او سائل أو صلب وبالتالي يمكن أن يكون هنالك تسعة أنواع من المحاليل حيث يتم تصنيف أنواع المحاليل بحسب الحالة الطبيعية للمادة كما في الجدول أدناه :

نوع المحلول	المذاب	المذيب	أمثلة
غاز	غاز	غاز	co_2 , o_2 في الهواء
	سائل	غاز	بخار الماء في الهواء
	صلب	غاز	تسامي مادة صلبة في غاز (اليود في N_2)
سائل	غاز	سائل	o_2 في الماء
	سائل	سائل	الكحول الإثيلي في الماء
	صلب	سائل	سكر في الماء
صلب	غاز	صلب	غاز الهيدروجين في البالاديوم
	سائل	صلب	سائل البنزين في اليود الصلب
	صلب	صلب	السبائك (النحاس في الذهب)

Tartous University - Faculty of Science

2- تصنيف المحاليل بناءً على حجم دقائق المادة المذابة:

عند وضع كمية من السكر في قليل من الماء ورج المزيج فإن السكر يذوب ، ولا يمكن فصله بالترشيح ، ولا بترك المحلول ساكناً تحت تأثير الجاذبية الأرضية وعليه يكون حجم الدقائق (الجزيئات أو الأيونات) متناهية في الصغر ولا يمكن فصلها ولا رؤيتها بالعين المجردة أو الميكروسكوب . يسمى مثل هذا النوع من المحاليل بالمحاليل الحقيقية (True Solutions) **أما إذا وضع مسحوق الطباشير في كمية من الماء ورج المخلوط فإننا نحصل على معلق من الطباشير في الماء ، يمكن رؤية دقائقه إما بالعين المجردة أو الميكروسكوب . إذا ترك المخلوط ساكناً فإن دقائق الجسم الصلب المعلقة تتجمع بمرور الوقت في قاع الإناء تحت تأثير الجاذبية الأرضية وعليه يكون هذا المحلول مختلفاً عن الحالة الأولى ويسمى هذا النوع من المحاليل بالعوالق أو المعلقات (المحاليل المعلقة)** (suspensions) .

-بين هاتين الحالتين (محاليل حقيقية ومعلقات) توجد حالة ثالثة تسمى بالحالة الغروية ، يكون حجم الجزيئات (الدقائق) فيها وسطاً بين الحالتين (محاليل حقيقية ومعلقات) ويتراوح نصف قطر هذه الدقائق في أغلب المحاليل الغروية بين $10 - 1000A^{\circ}$ وعليه يكون المحلول الحقيقي فيه دقائق نصف قطرها أصغر من $10A^{\circ}$ والمعلقات نصف قطرها أكبر من $1000A^{\circ}$.

-لا يمكن وضع حد معين بين هذه المحاليل ، ولكن للمحاليل الغروية خصائص محددة تحتم وضعها في مجموعة خاصة .

3- تصنيف المحاليل بناءً على درجة توصيلها للتيار الكهربائي:

تصنيف المحاليل بناءً على درجة توصيلها للتيار الكهربائي إلى:

أ- محاليل إلكتروليتيه : Electrolyte

ب- محاليل غير إلكتروليتيه : Non - electrolytes

أ- <u>المحاليل الإلكتروليتية:</u> تتكون من مادة مذابة لها القدرة على التأين في المذيب ، وبذلك تكون لها القدرة على توصيل التيار الكهربائي ، وتصنف الالكتروليتات بحسب درجة التأين إلى الكتروليت قوي والكتروليت ضعيف :

* إلكتروليت قوي strong electrolytes : هو مادة لها القدرة على التأين الكلي أو التأين بنسبة عالية في الماء ، مثل محاليل الحموض القوية و الأسس القوية والأملاح في الماء .

ومن أمثلة الحموض القوية حمض البيركلوريك $HClO_4$ ، حمض النيتريك HNO_3 وحمض الهيدوكلوريك HCl في الوسط المائي كالآتي :

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

ومن أمثلة الأسس القوية هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) ، هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) .

$$NaOH + H_2O \rightarrow Na^+_{aq.} + OH^-_{aq.}$$
$$Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ca^{++}_{aq.} + 2OH^-_{aq.}$$
$$KOH + H_2O \rightarrow K^+_{aq.} + OH^-_{aq.}$$

من أمثلة الأملاح التي تتأين بنسبة عالية :

- أملاح مشتقة من حموض قوية ، وأسس قوية ، مثل كلوريد الصوديوم $NaCl$

$$NaCl + H_2O \rightarrow Na^+_{aq.} + Cl^-_{aq.}$$

- أملاح مشتقة من حمض قوي وأساس ضعيف مثل ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl

$$NH_4Cl + H_2O \rightarrow NH^+_{4_{aq.}} + Cl^-_{aq.}$$

- أملاح مشتقة من حمض ضعيف وأساس قوي مثل خلات الصوديوم CH_3COONa

$$CH_3COONa + H_2O \rightarrow Na^+_{aq.} + CH_3COO^-$$

- أملاح مشتقة من حمض ضعيف وأساس ضعيف مثل ملح كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2\,NH^+_4 + CO^=_{aq.}$$

*إلكتروليت ضعيف weak electrolytes : هو مادة تتأين جزئياً في الماء وتكون ضعيفة التوصيل للتيار الكهربائي ، مثل الأسس الضعيفة والحموض الضعيفة .

مثال لحمض ضعيف : حمض الخليك CH_3COOH .

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$$

مثال لقاعدة ضعيفة : هيدروكسيد الأمونيوم

$$NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

وبصورة عامه يتم التمييز بين الإلكتروليت القوي والإلكتروليت الضعيف بوضع سهم ذي اتجاه واحد للإلكتروليت القوي دلالة على التأين التام ووضع سهمين متعاكسين (أو سهم باتجاهين) للالكتروليت الضعيف دلالة على عدم التأين الكامل أو الوصول إلى مرحلة الاتزان بين الجزيء المتأين وأيوناته في محاليلها المائية

ب- **المحاليل غير الإلكتروليتية** هي تلك المحاليل التي تتكون من مادة مذابة لا تتفكك إلى أيونات في محاليلها ، مثل محلول السكر في الماء.

$$C_6H_{12}O_6 \underset{(S)}{} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq.)}$$

4- تصنيف المحاليل بناءً على نسبة المادة المذابة للمذيب :

إذا كان المحلول لا يمكنه أن يُذيب زيادة من المادة المذابة عند نفس درجة الحرارة فيطلق عليه **المحلول المشبع** (Saturated Solution) ، أما إذا كان المحلول يمكنه أن يُذيب زيادة من المادة المذابة فيطلق عليه المحلول **غير المشبع** (Unsaturated Solution) ، أيضاً يمكن الحصول على محاليل **فوق المشبعة** (Super saturated) إذا كانت تحتوي على زيادة من المذاب أكثر مما يمكن إذابته عند درجة حرارة معينة في ظروف معينة .

الحموض والأسس:

تم تعريف الحموض والأسس وفق عدة نظريات ، أهمها:

1- نظرية ارينيوس :

أوضحت ان ذرات الهيدروجين المسؤولة عن الخصائص الحامضية هي فقط تلك التي تعطي ايونات هيدروجين (بروتونات H^+) في المحلول، وبالتالي:

الحمض: هو مركب هيدروجيني يعطي بروتون عندما يتفكك في المحاليل المائية.

الأساس: هو مركب هيدروكسيدي يعطي ايونات هيدروكسيد (OH^-) عندما يتفكك في المحاليل المائية.

ومن ثم فإن تعادل الاحماض مع الأسس يُنتج ملحا وماء كما في التفاعل الاتي:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

على النقيض من ذلك فان أسس مثل النشادر تتعادل مع الحوامض دون تكوين الماء وبالتالي قسمت الى أسس مائية وهي التي تعطي ماء عند تعادلها مع الاحماض مثل KOH ، والنوع الاخر سمي بالأسس الغير مائية وهي التي تتعادل مع الاحماض بنزع ايونات الهيدروجين من الحمض دون تكوين

الماء مثل الامينات (NH_3).

- من عيوب هذه النظرية أنها لا تصلح إلا في المحاليل المائية ، وكذلك لا يوجد في المحاليل المائية أيون هيدروجين وإنما ايون هيدرونيوم (H_3O^+).

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

$$Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ca^{+2} + 2OH^-$$

2- نظرية برونشتد :

الحمض : هو مادة (جزيء أو أيون) تعطي (H^+) في المحاليل المائية أو غير المائية .

الأساس :هو مادة (جزيء أو أيون) تقبل (H^+) في المحاليل المائية أو غير المائية .

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+$$

وبالتالي يصبح التفاعل الإجمالي للحمض والأساس وفق الشكل الآتي:

$$HA + B \rightleftarrows BH^+ + A^-$$

حمض(1) أساس(2) أساس(1) حمض(2)

حيث أن حمض (2) وأساس (2) أضعف من حمض (1) وأساس (1).

-وبالتالي فإن لكل حمض، أساس مرافق و لكل أساس ،حمض مرافق ويشكلان الزوج (حمض/أساس) .

نورد بعض الأمثلة عن الأزواج (حمض/أساس) :

- حمض النتريت /أيون النتريت :

$$HNO_2 \leftrightarrows H^+ + NO_2^-$$

- أيون الأمونيوم/النشادر :

$$NH_4^+ \leftrightarrows H^+ + NH_3$$

حسب هذه النظرية فإن الحمض القوي هو الذي له ميل قوي لإعطاء البروتون وعليه فان حموضاً مثل $HNO_3, HCl, HClO_4$تعد قوية وذلك بإمكانها ان تعطي بروتوناتها للماء بصورة شبه كاملة، في حين

Tartous University - Faculty of Science

ان حموضاً مثل CH_3COOH, HCN تعطي بروتوناتها للماء ولكن بقدر محدود ولذلك تعد حموضاً ضعيفة نسبيا، وقياسا عليه فان H_3PO_4, HNO_2, H_2SO_3 هي حموض متوسطة القوة.

*الحمض متعدد الوظيفة : هو كل حمض قادر على تحرير أكثر من بروتون ، مثل حمض الكبريتيك وحمض اورتو الفوسفور .

* الأساس متعدد الوظيفة : هو كل أساس قادر على تثبيت أكثر من بروتون ، مثل CO_3^{-2} .

* الحمض المذبذب أو الأساس المذبذب : هو المادة التي تلعب دور حمض وأساس ، مثل أيون الكبريتات الحامضية .

$$HSO_4^- / SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4 / HSO_4^-$$

حيث يلعب أيون الكبريتات الحامضية دور حمض في الزوج الأول ودور أساس في الزوج الثاني.

3- نظرية لويس:

الحمض : هو مادة لديها ميل لاكتساب زوج من الالكترونات (حيث تحوي اوربيتال فارغ) وتشكيل رابطة تساهمية.

الأساس : هو مادة لديها زوج الكتروني حر يمكنها منحه لتشكيل رابطة تساهمية.

التوازن الأيوني في المحاليل وتفاعلات حمض -أساس:

❖ مفاهيم عامة :

التأين : هو عملية تحول الجزيئات غير المتأينة إلى ايونات .

التأين التام : هو تحول كل الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات ويحدث في الالكتروليتات القوية.

التأين غير التام (الضعيف): هو عمليه تحويل بعض الجزيئات غير المتأينة إلى ايونات. ويحدث فى الالكتروليتات الضعيفة وتنشأ حالة اتزان بين الجزيئات والايونات .

الإتزان الأيوني : ينشأ هذا النوع من الاتزان فى محاليل الالكتروليتات الضعيفة بين جزيئاتها وبين الايونات الناتجة عنها .

❖ التفاعلات حمض – أساس :

لا تكون البروتونات حرة في المحاليل المائية ، لذلك فإن الحمض في المحلول لا يقدم بروتونه إلا إذا وُجد الأساس القادر على تثبيت هذا البروتون .

وبالتالي يمكن أن نعرف تفاعلات حمض-أساس بأنها تفاعلات تبادل البروتونات.

❖ تأين الماء :

يتأين الماء وفق المعادلة

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

أو :

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

نكتب الجداء الأيوني للماء

$$Kw = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

ويمكن أن نكتب ثابت قوة تأين الماء على الشكل :

$$pK_w = - \log K_w = 14$$

مفهوم pH المحلول:

يُعرف بالرقم الهيدروجيني ويساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين المولاري في المحلول الممدد .

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

ويمكن أن نعبر عنه باستخدام تركيز أيون الهيدرونيوم.

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

وباعتبار أن

$$Kw = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين والضرب بإشارة (-) نجد أن:

$$- \log K_w = - \log[H^+] - \log[OH^-]$$ أو $$- \log K_w = - \log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$pK_w = p[H^+] + p[OH^-]$$ أو $$pK_w = p[H_3O^+] + p[OH^-]$$

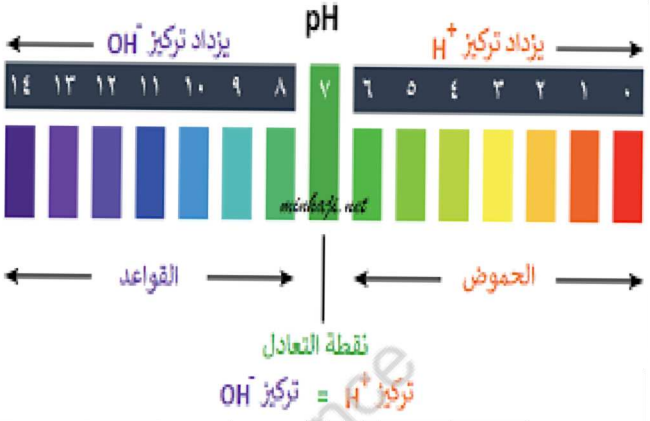
$$\boxed{pK_w = pH + pOH}$$

تطبق هذه القوانين في المحاليل ذات التراكيز المنخفضة.

جدول بعض الأحماض والقواعد القوية والضعيفة

الأحماض الضعيفة		الأحماض القوية	
H_3PO_4	حمض الأرثوفوسفوريك	$HClO_4$	حمض البيركلوريك
H_2CO_3	حمض الكربونيك	$HClO_3$	حمض الكلوريك
H_2SO_3	حمض الكبريتوز	H_2SO_4	حمض الكبريتيك
HNO_2	حمض النيتروز	HNO_3	حمض النيتريك
HSO_4	حمض الكبريتيك	HI	حمض الهيدرويوديك
H_2S	كبريتيد الهيدروجين	HBr	حمض الهيدروبروميك
HF	حمض الهيدروفلوريك	HCl	حمض الهيدروكلوريك
$HClO$	حمض الهيبوكلوروز	H_2CrO_4	حمض الكروميك
HCN	حمض الهيدروسيانيك	H_2MnO_4	حمض البرمنجاتيك
organic acids	الأحماض العضوية		
القواعد الضعيفة		**القواعد القوية**	
NH_4OH	هيدروكسيد الأمونيوم	$NaOH$	هيدروكسيد الصوديوم
$Al(OH)_3$	هيدروكسيد الألمونيوم	KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم
N_2H_4	الهيدرازين	$LiOH$	هيدروكسيد الليثيوم
CH_3NH_2	الميثيل أمين	$Mg(OH)_2$	هيدروكسيد المغنسيوم
$C_2H_5NH_2$	الإيثيل أمين	$Ca(OH)_2$	هيدروكسيد الكالسيوم
Transition elements hydroxides	هيدروكسيدات العناصر الانتقالية	$Ba(OH)_2$	هيدروكسيد الباريوم

يأخذ pH قيم ضمن المجال (14 - 0) .



أمثلة عن حساب قيم pH الوسط لمحاليل الحموض القوية ومحاليل الأسس القوية:

الحموض القوية والأسس القوية تأينها تام كما ذكرنا سابقاً

احسب الـ pH للمحاليل الآتية:

أ- محلول من حمض الكبريت تركيزه 0.1M.

ب- محلول من NaOH تركيزه 0.1M.

ت- محلول من $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.001M.

الحل :

أ-

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log [2x\ 0.1] = 0.7$$

ب-

$$[OH^-] = 0.1$$

$$pOH = -\log 0.1 = 1$$

$$pH + pOH = 14$$

$$\Rightarrow pH = 14-1 = 13$$

ت-

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$[OH^-] = 2x10^{-3}M$$

$$[H^+] .[OH^-] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-14}/2\ x10^{-3} = 5\ x10^{-12}M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log[5\ x10^{-12}] = 11.3$$

Tartous University - Faculty of Science

- احسب الـــ pH محلول KOH تركيزه 0.01M.

$$[OH^-] = [KOH] = 0.01M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0.01 = 2$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 12$$

- احسب pH محلول مائي من NaOH يحوي 0.001moL في 500ml من المحلول . الجواب :11.3

حساب pH للمحاليل المائية للحموض والأسس الضعيفة

❖ **حساب pH لمحلول الزوج حمض / أساس مرافق:**

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

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]}$$

$$\Rightarrow \log K_a = \log [H_3O^+] + \log [A^-] - \log [HA]$$

وبإصلاح العلاقة نحصل على :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad *$$

❖ **حساب pH لمحلول حمض أو أساس ضعيف تركيزه C حيث $C < 0.05$:**

من أجل محلول حمض ضعيف نكتب:

	HA	+ H_2O	$\leftrightarrows$ H_3O^+	+ A^-	
t=0	C_0		0	0	قبل التأين
t= ∞	$C_0 - [H_3O^+]$		$[H_3O^+] = [A^-]$		عند التوازن

بالتعويض في العلاقة * نحصل على العلاقة:

$$pH = pK_a + \log \frac{[H_3O^+]}{C_0 - [H_3O^+]} \Rightarrow pH = pK_a + \log[H_3O^+] - \log(C_0 - [H_3O^+]) \Rightarrow$$

Tahtous University - Faculty of Science

$$\Rightarrow pH - \log[H_3O^+] = pK_a - \log(C_0 - [H_3O^+]) \Rightarrow$$

$$pH + pH = pK_a - \log(C_0 - [H_3O^+]) \Rightarrow \boxed{pH = \frac{pKa - \log(C_0 - [H_3O^+])}{2}} \quad **$$

ومن أجل محلول أساس ضعيف نكتب:

$$B + H_2O \leftrightarrows BH^+ + OH^-$$

بنفس الطريقة السابقة نستنتج العلاقة الآتية :

$$\boxed{pOH = \frac{pK_b - \log(C_0 - [OH^-])}{2}}$$

❖ حساب pH لمحلول حمض أو أساس ضعيف تركيزه C حيث $\underline{C >\approx 0.05}$:

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

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{C_0 - [H_3O^+]}$$

بإهمال $[H_3O^+]$ في المقام وبعد الحل الرياضي وتعويض pH وpK_a نجد:

$$\boxed{pH = \frac{pKa - \log C_0}{2}}$$

وبنفس الطريقة ومن أجل محلول أساس ضعيف نكتب:

$$\boxed{pOH = \frac{pK_b - \log C_0}{2}}$$

مثال: حدد قيمة pH لمحلول حمض النتروز إذا كان pKa=3.2 وذلك عندما:

1- تركيز المحلول $1x10^{-1}$ mol\L.

2- تركيز المحلول $1x10^{-3}$ mol\L .

الحل:

	HNO_2	+ H_2O ⇆	H_3O^+	+ NO_2^-	
t=0	C_0		0	0	قبل التأين
t= ∞	$C_0 - [H_3O^+]$		$[H_3O^+]$ =	$[NO_2^-]$	عند التوازن

أولا: التركيز أكبر من 0.005 mol\l :

$$pH = \frac{pKa - \log C_0}{2} \qquad pH = \frac{3.2 - \log(0.1)}{2} \Rightarrow pH=2.1$$

ثانياً: التركيز أقل من 0.005 mol\l :

$$pH = \frac{pKa - \log(C_0 - [H_3O^+])}{2}$$

نعوض

$$pH = \frac{pKa - \log([HNO_2] - [H_3O^+])}{2}$$

لكن :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[NO_2^-]}{[HNO_2]} \quad ; \quad [H_3O^+] = [NO_2^-] = h$$

$$h^2 = K_a . [HNO_2] = 10^{-3.2} . 10^{-3} = 10^{-6.2} \Rightarrow [H_3O^+] = h = 10^{-3.1}$$

نعوض في علاقة pH :

$$pH = \frac{3.2 - \log(10^{-3} - 10^{-3.1})}{2} = 3.4$$

مثال: حدد قيمة pH لمحلول من النشادر بتركيز $1x10^{-4}$ mol\L اذا كان $pK_a = 9.2$.

الحل: $pK_w = pK_a + pK_b = 14$

$pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 9.2 = 4.8$

	NH_3	+ H_2O ⇆	NH_4^+ +	OH^-	
t=0	C_0		0	0	قبل التأين
t= ∞	$C_0 - [NH_4^+]$		$[NH_4^+]$ =	$[OH^-]$	عند التوازن

$$pOH = \frac{pK_b - \log(C_0 - [OH^-])}{2} \Rightarrow pOH = \frac{pKb - \log(C_0 - [NH_4+])}{2}$$

لكن :

$$K_b = \frac{[NH_4+].[OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3]\, K_b = [NH_4^+]\,.[OH^-] \Rightarrow [NH_4^+]^2 = 10^{-8.8}$$

$$[NH_4^+] = 10^{-4.4} \Rightarrow pOH = \frac{4.8 - \log(10^{-4} - 10^{-4.4})}{2}$$

$pH = 14 - pOH = 9.5$

درجة تأين الكهرليت- قانون اوستفالد في التمديد:

ليكن لدينا الكهرليت الضعيف AB الذي يتأين وفق التوازن:

	AB	⇆	A^+	+ B^-
t=0	C_0			
t= ∞	$C_0 - [A^+]$			
	$C_0 - [B^-]$	أو		

تعرّف درجة التأين على النحو التالي: $\alpha_{A+} = [A^+]/C$, $\alpha_{B-} = [B^-]/C$

$\Rightarrow [A^+] = \alpha_{A+}.\ C_\circ$, $[B^-] = \alpha_{B-}.\ C_\circ$

$K = [A^+]_{eq}\ .[B^-]_{eq}/[AB]_{eq}$ T=cont.

$[AB]_{eq} = C_\circ - [A^+]_{eq} = C_\circ - \alpha\ C_\circ$

Tartous University - Faculty of Science

وبالتعويض في علاقة k :

$$K = \alpha C_0 \cdot \alpha C_0 / C_0 - \alpha C_0 = \alpha^2 C_0 / 1-\alpha$$

مع زيادة تمديد المحلول ($c_0 \to 0$) تقترب درجة التأين من الواحد وتبقى قيمة k ثابتة من أجل الكهرليتات الضعيفة .

لايتحقق قانون أوستفالد بالنسبة للكهرليتات القوية لأن الثابت k يتغير بشدة مع تغير التركيز (مثل حمض كلور الماء) .

نص قانون أوستفالد :عند درجة الحرارة الثابتة فإن درجة التأين α تزداد بزيادة التمديد لتظل قيمة k ثابتة .

وفى حالة الالكتروليتات الضعيفة فإن: درجة التأين α تكون صغيرة بحيث يمكن إهمالها وعليه فإن القيمة (1-α) يمكن اعتبارها = 1 تقريبا

وتصبح العلاقة : $k = \alpha^2 C_0$

<u>مثال:</u> ليكن $K= 1.8 \times 10^{-5}$ ثابت تأين حمض الخل ، المطلوب ، احسب التركيز المولي لأيونات الهيدروجين و النسبة المئوية لتأين حمض الخل مع العلم أن $[CH_3COOH]= 0.5$ mol\L .

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

t=0	C_0	0	0		قبل التأين
t= ∞	$0.5 - x$	x	x	mol\L	عند التوازن

$$K = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+].[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0.5 - x} \Longrightarrow x = 3\times10^{-3} \text{ mol\L} = [H^+]$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} = 3\times10^{-3} / 0.5 = 6 \times 10^{-3}$$ درجة التأين

أما النسبة المئوية للتأين فهي 0.6 %

يوضح الشكل الآتي مقارنة بين ثابت التأين لبعض الحموض.

محلول الحمض	ثابت التشرد	$[H_3^+O]$	pH	النسبة المئوية للتشرد
0.10M HCl	Very large	0.10M	1.00	≈100
0.10M CH_3COOH	$1.8x10^{-5}$	0.0013M	2.89	1.3
0.10M HOCl	$3.5x10^{-8}$	0.000059M	4.23	0.059

محاليل الاملاح salts solution:

تُصنف الأملاح كما يأتي:

1- **أملاح مشتقة من حموض قوية وأسس قوية ، مثل : $NaCl , KClO_3 , NaNO_3$**

2- **أملاح مشتقة من حموض قوية وأسس ضعيفة ، مثل : NH_4Cl**

3- **أملاح مشتقة من حموض ضعيفة وأسس قوية ، مثل : CH_3COONa**

4- **أملاح مشتقة من حموض ضعيفة وأسس ضعيفة ، مثل : CH_3COONH_4**

عند ذوبان الأملاح في الماء تتأين بشكل كامل، ومن ثم يعتمد أثر محلولها المائي (حمضي أو أساسي) على صفات أيوناته المقابلة للحمض والأساس المكونين للملح.

فإذا أثرت الأيونات على التوازن الحاصل بين أيونات H^+ و OH^- في الماء ، فهذا يكون سبباً في إعطاء المحلول صفة حمضية أو أساسية حسب طبيعة التفاعل.

تُسمى مثل هذه التفاعلات بالحلمهة (Hydrolysis) . وهي تفاعل حمض مع أساس بحسب تعريف برونشتد.

- **في حالة النوع الأول من الأملاح فهي أملاح معتدلة (pH= 7)**

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

حيث ان الأيونات لا تتحلمه (لا تتفاعل مع الماء) .

- **في حالة النوع الثاني من الأملاح فيذوب في الماء (محاليل املاح حمضية).**

$$NH_4Cl \leftrightarrows NH_4^+ + Cl^-$$

إن أيون Cl^- هو أساس مقابل لحمض قوي وبالتالي يكون عديم التأثير كأساس ، أما NH_4^+ فهو حمض مقابل لأساس ضعيف فهو يتفاعل كالآتي:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

Tartous University - Faculty of Science

فهو يعطي أيونات H_3O^+ مما يعمل على زيادتها في الوسط مما يعطي المحلول صفة حمضية (pH< 7)

$$K_h = \frac{[H_3O^+].[NH_3]}{[NH_4+]}$$

حيث أن K_h ثابت الحلمهة

- وبالنسبة لمحاليل الأملاح الحمضية يكون

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_s . K_h}$$

حيث أن : $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ و C_s التركيز المولاري للملح الحمضي.

وبالتالي :

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_s . \frac{K_w}{K_b}} \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+]^2 = C_s . \frac{K_w}{K_b} \quad \Rightarrow \quad \frac{K_w}{K_b} = C_s . [H_3O^+]^2$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتعويض ($pK_b = - \log K_b$, $-\log K_w = 14$) نستنتج :

$$pH = 7 - \frac{pK_b + \log C_S}{2}$$

- وبالنسبة لمحاليل الأملاح القلوية (النوع الثالث) يمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيل الناتج من حلمهة CH_3COONa مثلاً ، كالآتي:

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

فإذا كان C_s التركيز المولاري للملح الأصلي الأساسي ، و K_h ثابت الحلمهة ، فيكون:

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

حيث أن : $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

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

بأخذ لوغاريتم الطرفين وتعويض ($pK_a = - \log K_a$, $-\log K_w = 14$, $pH = 14 - pOH$) نستنتج :

$$pH = 7 + \frac{pK_a + \log C_s}{2}$$

- أما بالنسبة لمحاليل أملاح النوع الرابع مثل CH_3COONH_4 فعندما يذوب في الماء يتفكك كما يلي:

$$CH_3COONH_4 \leftrightarrows NH_4^+ + CH_3COO^-$$

حيث يتحلمه كل من الأيونين :

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

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

$$pH = 7 + \frac{pK_a - PKb}{2}$$

ويمكن للمحلول أن يكون حمضي أو أساسي أو معتدل ، وذلك اعتماداً على قيم K_a للحمض الضعيف و K_b للأساس الضعيف.

- إذا كان ($K_b = K_a$) فإن $[H_3O^+]=[OH^-]$ أي $pH=pOH=7$ ويكون الملح معتدل .
- عندما يكون ($K_a > K_b$) فإن $[H_3O^+]>[OH^-]$ أي $pH<7$ ويكون الملح حمضي.
- عندما يكون ($K_a < K_b$) فإن $[H_3O^+]<[OH^-]$ أي $pH>7$ ويكون الملح أساسي.

مثال : احسب عدد مولات سيانيد الصوديوم NaCN اللازمة لتحضير محلول حجمه 250ml و pH=10 و $K_{a(HCN)} = 4.9 \times 10^{-10}$.

$$[H_3^+O] = 10^{-PH} = 10^{-10} = 1\times10^{-10} \text{ moLar}$$

$$K_w = [H^+].[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{H_{3O}^+} = 1\times10^{-4} \text{ M}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.10^{-4}}{4.9\times10^{-10}} = 2\times10^{-5}$$

ومن العلاقة الآتية نجد: $[OH^-] = \sqrt{K_h . C_a}$

$$\Rightarrow [OH^-]^2 = C_a . K_h \Rightarrow C_a = \frac{(1.10^{-14})^2}{2{,}05.10^{-5}} = 4{,}9.10^{-4}$$

عدد المولات = $\frac{\text{التركيز.الحجم}}{1000} = \frac{250.\ 4{,}9.10^{-4}}{1000} = 1{,}225\ .10^{-4}$ مولا

Tartous University - Faculty of Science

المحاليل الموقية (المنظمة) Buffers solutions:

هي عبارة عن مزيج لحموض ضعيفة مع أملاحها أو أسس ضعيفة مع أملاحها ، وتتصف بأنها تقاوم التغيرات في الرقم الهيدروجيني (pH) الناتجة عن إضافة كميات صغيرة من الحمض أو الأساس ، كما أن رقمها الهيدروجيني لا يتغير كثيراً بالتمديد .

مثال محلول موقي من حمض الخل وخلات الصوديوم:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

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

يمكن اعتبار تركيز الخلات عند نقطة التوازن مساوياً لتركيز الخلات الناتج من الملح نظرا لضعف مساهمة الحمض بالمقارنة بالملح. بفرض أن تركيز الملح المولاري C_s وأن التركيز المولاري للحمض C_a بالتعويض في K_a:

$$K_a = \frac{[H^+].[C_s]}{(C_a - [H^+])}$$

ونظراً لكبرقيمة C_a مقارنة بتركيز H^+ نجد أن:

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

وبالطريقة نفسها يمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيد الناتج عن محلول منظم قاعدي:

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

ويلاحظ اعتماد تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيد على ثابتي التفكك للحمض والقاعدة إلى جانب النسبة بين تركيز الحمض إلى ملحه أو القاعدة إلى ملحها. ويكون المحلول المنظم أكثر مقاومة عندما تكون C_b/C_s أو C_a/C_s مساوية للواحد.

$$[H^+] = K_a \Rightarrow pH = pK_a$$
$$[OH^-] = K_b \Rightarrow pOH = pK_b$$

Tartous University, Faculty of Science

اختيار وتحضير المحلول الموقي:

يجب تحديد الرقم الهيدروجيني المطلوب الحفاظ عليه والذي بدوره يحدد نوع المحلول الموقي المستخدم، إذا كان المطلوب الحفاظ على رقم هيدروجيني في وسط حمضي فنستخدم محلولاً موقياً لحمض ضعيف وملحه والعكس بالعكس. ثم اختيار الحمض المناسب بحيث تكون قيمة K_a للحمض قريبة من الرقم الهيدروجيني المطلوب الحصول عليه.

ثم يضبط الرقم الهيدروجيني عن طريق التحكم في النسبة C_a/C_s وبالنسبة للأساس فإن $pH = 14 - pK_b$.

ويتم أحياناً تحضير المحلول الموقي بإضافة حمض قوي أو أساس قوي إلى محلول ملح حمض ضعيف أو محلول ملح أساس ضعيف.

كما يمكن الحصول على المحاليل الموقية عن طريق إضافة أساس قوي أو حمض قوي مباشرة إلى محلول الحمض الضعيف أو الأساس الضعيف.

مثال محلول موقي مؤلف من حمض الخل تركيزه 0.2 mol/L وخلات الصوديوم تركيزها 0.4 mol/L وحجمه 500mL المطلوب:

1- احسب الـ pH للمحلول.

2- احسب الـ pH للمحلول بعد تمديده 20 مرة.

الحل :

-1

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

$$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.2}{0.4} = 9 \times 10^{-6}$$

$$pH = -\text{Log } 9 \times 10^{-6} = 5.05$$

Tartous University - Faculty of Science

2- تركيز الحمض بعد التمديد : $C_a = \frac{0,2}{20} = 0,01\ M$

تركيز الملح بعد التمديد : $C_s = \frac{0,4}{20} = 0.02\ M$

$$[H^+] = 1,8.10^{-5}\ \frac{0.01}{0.02} = 9 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = 5.05$$

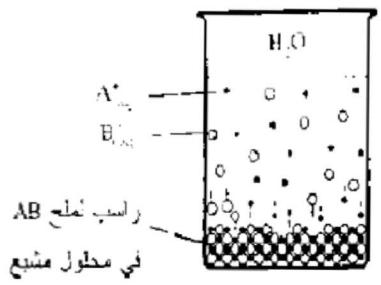
يلاحظ أن الـــ pH لا زال ثابتاً بعد التمديد ولكن يجب أن يكون ذلك ضمن حدود معينة حيث أن التمديد الزائد لا يخضع لثبات الـــ pH.

التوازن الأيوني غير المتجانس:

1- ثابت جداء الذوبانية:

لثابت جداء الذوبانية أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية فهو مقياس لمدى ذوبانية المواد الكيميائية، وفي التحليل الحجمي تعتمد طريقة عمل بعض كواشف معايرات الترسيب على جداء الذوبانية K_{sp}. وفي التحليل الوزني يُستفاد منه أيضاً في شرح الأسس النظرية للترسيب ومتى يبدأ وما هي الكمية اللازمة من المادة المرسبة لاكتمال الترسيب و توضيح بعض مراحل تكوّن الرواسب البلورية وغير البلورية.

فمثلاً عند إضافة ملح الطعام NaCl إلى الماء فإن المحلول الناتج وبعد فترة من الزمن وباستمرار إضافة الملح يصبح مشبعاً بتلك المادة أي لاتذوب أي كمية من الملح وتُعرف عندئذٍ بمرحلة التشبع. وبالآتي هناك ذوبانية سريعة جداً حيث تذوب الكميات المضافة وتعود لتترسب مرة أخرى وبسرعة كبيرة، وتعرف هذه المرحلة التي يبدأ عندها الترسيب بمرحلة ما فوق التشبع والمحلول الناتج بالمحلول فوق المشبع. كما يوضحه الشكل الآتي:



يعرف ثابت جداء الذوبانية بأنه جداء تراكيز شوارد الملح عندما يكون المحلول في حالة مشبعة بالملح:

$$K_{sp}(NaCl) = [Na^{+}]^{+n}_{aq}.\ [Cl^{-}]^{-m}_{aq}$$

إذا كان حاصل جداء تركيز الأيونات الداخلة في تركيب المركب يساوي K_{sp} يصبح المحلول مشبعاً، وأي زيادة عن ذلك يصبح المحلول فوق مشبع، وبعدها يبدأ تشكل الراسب.

مثال لكبريتات الرصاص ثابت جداء ذوبانية $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$

يصبح المحلول مشبعاً في الحالة: moL/L

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]\ .[SO_4^{2-}] = 1.6x10^{-8}$$

- إذا كان K_{sp} أقل من ذلك فلا يحدث أي ترسيب:

$$[Pb^{2+}]\ .[SO_4^{2-}] < 1.6 \times 10^{-8}$$

- أما إذا كان حاصل جداء تركيز الشوارد أكبر من قيمة K_{sp} فعندها يبدأ الترسيب أي إن:

$$[Pb^{2+}]\ .[SO_4^{2-}] > 1.6 \times 10^{-8}$$

إن لثابت جداء الذوبانية قيمة ثابتة من أجل كل مركب من المركبات عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام الماء كمذيب. ويؤثر تغير درجة الحرارة أو المحل أو الـ PH وغيرها في قيمة ثابت جداء الذوبانية K_{sp} . ومن الخطأ وصف أي مركب كيميائي بأنه عديم الذوبان بالرغم من صغر قيم ثابت جداء الذوبانية لبعض المركبات الكيميائية والرواسب، والأصح القول إنه شحيح الذوبان جداً.

Tartous University - Faculty of Science

مثال احسب تركيز كل من شاردة Ag^+ و شاردة Cl^- في محلول مشبع من AgCl مع العلم أن: $K_{sp(AgCl)} = 1x10^{-10}\ moL/L$

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

$$K_{sp(AgCl)} = [Ag^+].[Cl^-] = X \cdot X = X^2 = 1x10^{-10}$$
$$\Rightarrow X = 1 \times 10^{-5}\ moL/L$$

2- تأثير الشاردة المشتركة Common Ion Effect:

تعرّف الشاردة المشتركة بأنها إحدى الشوارد الداخلة في تركيب الراسب، وقد وجد أن ذوبان الرواسب ينقص بوجود تراكيز محددة من الشاردة المشتركة، ويؤدي استخدام زيادة محددة من المادة المرسبة إلى ظهور أثر الشاردة المشتركة إلا أن استخدام زيادة أكثر من 50% يؤدي إلى ذوبان الراسب.

Tartous University - Faculty of Science