



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الاولى

المادة : كيمياء عامة 2

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. سليمان محمد

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

19

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

# الفصل الرابع

## التوازن الشاردي

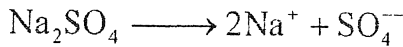
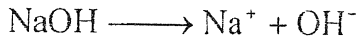
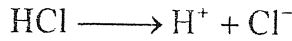
### IONIC EQUALIBRIUM

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 تنتشر إلى الشوارد المكونة لها، فملح الطعام  $NaCl$  ينتشر إلى كل من شاردة الكلور  $Cl^-$  وشاردة الصوديوم  $Na^+$ ، وبشكل عام فإننا نميز نوعين من التشرّد:

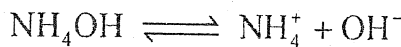
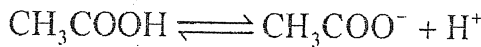
أ- مواد تامة التشرّد كالحموض والأسس القوية مثل  $HCl$  و  $NaOH$  وكذلك بعض الأملاح مثل  $Na_2SO_4$  حيث يتم التشرّد كما يلي:



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

ب- مواد قليلة التشرّد: وفيها ينتشر بعض من جزيئاتها ويبقى بعضها الآخر

دون تشرّد كما هو الحال في حمض الخل وماءات الأمونيوم:



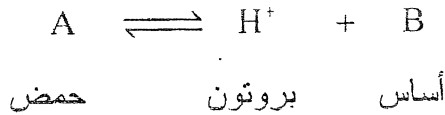
وندل عادةً على التشرّد غير التام بسهمين متعاكسين في معادلة التشرّد.

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

#### 4 - 12 الحموض والأسس

#### 4 - 2 - 1 مفهوم برونستيد و لوري Lowry

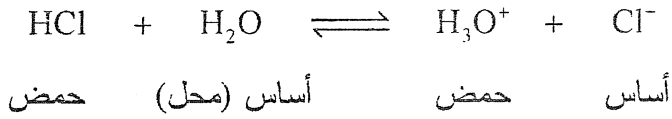
تعرف الحموض والأسس بعدة طرق مختلفة أهمها بالنسبة للدراسة التي نحن بصددتها هو تعريف برونستيد ولوري الذي ينص: إن الحمض هو المادة التي تميل لإعطاء البروتون والأساس هو المادة التي تميل لأخذ البروتون. تقيس قوة الحمض ميله إلى إعطاء البروتون وكذلك تقيس بصورة مشابهة قوة الأساس ميل هذا الأساس إلى أخذ البروتون. 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:



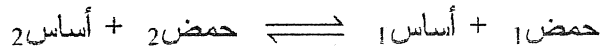
يدعى الحمض والأساس اللذان يختلفان عن بعضهما ببروتون واحد ويرتبطان مع بعضهما بعلاقة مشابهة لما سبق بالزوج المترافق، وهكذا يجب أن يكون لكل حمض أساسه المرافق ولكل أساس حمضه المرافق. ونجد وفق هذا التعريف أن  $NH_4^+$ ، و  $HCl$ ، و  $HCO_3^-$  عبارة عن حموض أسسها المرافقة هي على التوالي:  $NH_3$  و  $Cl^-$  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

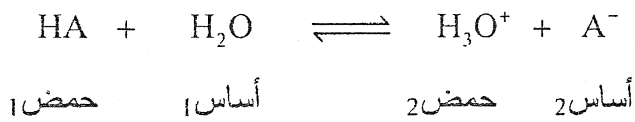
لقدرة جزيئاتها على ضم البروتونات إليها. بالحقيقة يمكن أن يعزى تشتت الحموض في الماء وفي المحلات المشابهة إلى انتقال البروتون من الحمض إلى جزيئة المحل وهكذا فالتوازن الشاردي لحمض كلور الماء في الماء يمكن أن يكتب على الشكل:



يلاحظ من هذه المعادلة أن شاردة الهيدروجين في المحاليل المائية لا تكون بشكل بروتون حر  $\text{H}^+$  وإنما تكون كما رأينا سابقاً، بشكل شاردة هيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$ . كذلك يمكن أن نلاحظ نتيجة هامة هي أن التأثير المتبادل بين الحمض  $\text{HCl}$  والأساس  $\text{H}_2\text{O}$  يؤدي إلى تشكل حمض آخر  $\text{H}_3\text{O}^+$  مرافق للأساس وإلى تشكل أساس آخر  $\text{Cl}^-$  مرافق للحمض. بالحقيقة يمكن تمثيل جميع نماذج التفاعلات حمض-أساس بتوازن بين جملي حمض-أساس وذلك كما يلي:



حيث حمض<sub>1</sub>، وأساس<sub>1</sub> هما الحمض والأساس المترافقين للجملة الأولى وحمض<sub>2</sub> وأساس<sub>2</sub> هما الحمض والأساس المترافقين للجملة الثانية (المحل). يشمل التفاعل الأمامي من المعادلة السابقة على انتقال البروتون من حمض<sub>1</sub> إلى أساس<sub>2</sub> بينما يشمل التفاعل العكسي على انتقال البروتون من حمض<sub>2</sub> إلى أساس<sub>1</sub>. وتمثل الصيغة العامة لتوازن تشتت حمض  $\text{HA}$  في الماء بالعلاقة العامة:

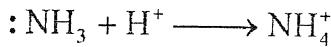
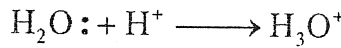


يتعلق موقع التوازن بقوة الحموض والأسس المعتمدة. فإذا كان  $\text{HA}$  حمضاً قوياً مثل  $\text{HCl}$  فإنه سيميل إلى إعطاء بروتونه بسهولة حتى ولو كان الأساس  $\text{H}_2\text{O}$  ضعيفاً جداً ولذلك ينتج التوازن إلى اليمين بصورة معتبرة ويكون مقدار التشتت كبيراً. يحدث في هذه الحالة التفاعل العكسي أي انتقال البروتون من الحمض  $\text{H}_3\text{O}^+$  إلى الأساس  $\text{A}^-$  ضمن مجال صغير فقط.

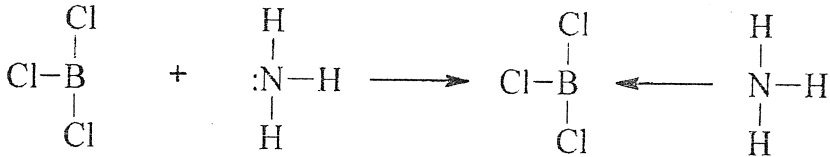
## 4 - 2 - 2 مفهوم لويس (Lewis) للحموض والأسس

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 نعطى عند انحلالها في الماء تفاعلاً حمضياً. مثال:  $AlCl_3, BF_3, SO_3, \dots$  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:



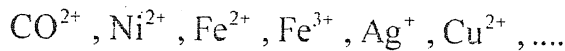
**مكتبة A2Z**  
 قرضاسية . محاضرات كلية العلوم  
 طرابلس . جانب كلية السياحة  
 0931497960-0935078669



**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:

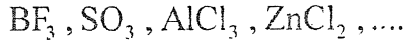


2- شوارد موجبة في مراحل ثانوية مثال:



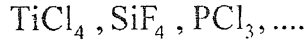
3- جزيئات تحتوي على ذرات طبقاتها السطحية لا تخضع لقاعدة الثمانية

الكترولونات مثال:



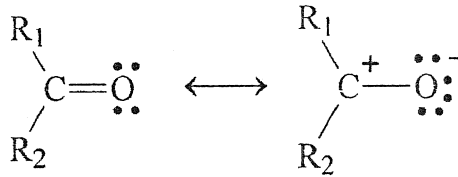
4- جزيئات تحتوي في مراكزها على إمكانية التطوير قاعدة الثمانية (غير

مشبعة تساندياً). مثال:



5- جزيئات تمثل روابط متعددة قطبية والتي تأخذ منها الذرات المالكة للشحنة

الموجبة صفة الحموضة، مثال:



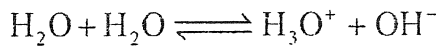
#### 4 - 13 الجداء الشاردي للماء، ومفهوم الـ pH

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:



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 تشرّد 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:

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

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

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

$$[H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$$

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 اللتر في المحاليل الحمضية إلى  $10^{-14}$  شاردة غرامية في اللتر في المحاليل القلوية. اقترح سيرنسن عام 1909، لتجنب استعمال الأس السالب، إدخال سلم خاص للتعبير عن تركيز شاردة الهيدرونيوم. دعي هذا السلم بالسلم pH وهو بالتعريف اللوغاريتم العشري السالب لتركيز شاردة الهيدرونيوم أي:

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

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  $1 \times 10^{-7}$  ولما كان الجداء الشاردي للماء ثابتاً ويساوي  $1 \times 10^{-14}$ ، نستنتج أن تركيز شوارد الهيدروكسيد سينخفض إلى قيمة أقل من  $1 \times 10^{-7}$ ، وبصورة مشابهة إذا أضفنا إلى الماء النقي أساساً فسيؤدي ذلك إلى ارتفاع تركيز شوارد الهيدروكسيد وانخفاض تركيز شوارد الهيدروجين إلى قيمة أقل من  $1 \times 10^{-7}$ . 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 تشرّد الماء مهملة بالنسبة للكمية الناتجة عن تشرّد HCl وهكذا نجد أن:

$$[H^+] = 0,2 M = 2,0 \cdot 10^{-1} M$$

$$pH = -\log(2,0 \times 10^{-1}) = 1 - 0,3 = 0,7$$

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

من المعروف أن NaOH عبارة عن كهربيّة قويّة لذلك يكون تشرده تاماً حيث نجد أن:

$$[OH^-] = 0,10 M$$

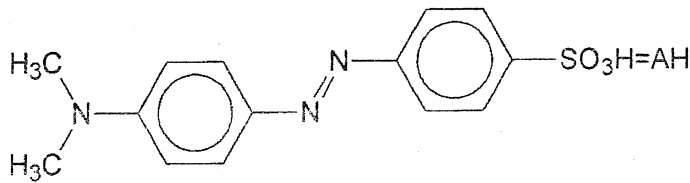
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-13} M$$

$$pH = -\log(1 \cdot 10^{-13}) = 13$$

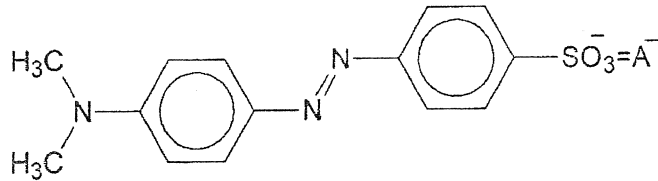
#### 4 - 3 - 1 قياس الـ pH

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.

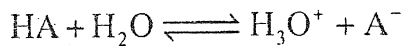
أما الطريقة الثانية فتعتمد على المشعرات الملونة، وهي عبارة عن مواد عضوية حمضية أو أساسية ضعيفة، تعطي عند تشتدها أساس أو حمض مرافق ويكون لونها الحمض يختلف عن لون الأساس المرافق للمشعر، مثال الهيلينتين، حمض لونه أحمر وصيغته المنشورة:



والذي يعطي عندما يتخلى عن البروتون الأساس المرافق كما يلي:



نكتب معادلة تشتد مشعر الهيلينتين عن الشكل الآتي حيث يرمز له بـ HA:



هكذا نرى أنه في الوسط الحمضي (pH = 1,2) حيث يكون تركيز شوارد  $H_3O^+$  عالياً سوف ينزاح التفاعل حسب لوشاتوليه 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 (1-4) بعض المشعرات ودرجة pH التي يتغير عندها لون هذه المشعرات.

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

المشعر	مجال تغير الـ pH مع الألوان
أزرق التيمول	أصفر 1,2-2,8 أحمر
أصفر الميثيل	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 الميثيل	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
$\alpha$ -فتالين	أخضر 7,3-8,7 وردي
أزرق التيمول	أزرق 8,0-9,6 أصفر
فينول فتالين	وردي 8,0-9,9 عديم اللون
تيمول فالين	أزرق 9,3-10,5 عديم اللون
أزرق الأيزارين	أحمر 10,1-12,0 أصفر

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

مثال (3): محلول درجة حموضته pH، احسب تركيز كل من  $[H^+]$  و  $[OH^-]$ .  
 الحل: من تعريف الـ pH نجد:

$$pH = 3,2 = -\log[H^+]$$

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

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

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

أو بشكل آخر:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,2 = 10,8$$

$$pOH = 10,8 = -\log[OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-10,8} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ ion.g/L}$$

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

### 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 للمحلول 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 للبيوتاس 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 A2Z  
قرطاجية، معاضرات كلية العلوم  
طرسوس، جانب كلية السياحة  
0931497960-0935078669

أما بالنسبة للمحلول 0,0025 N فإن:

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

$$pOH = -\lg 10^{-3} = 4 - \lg(2,5) = 4 - 0,4$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

#### 4 - 3 - 3 قيم pH للحموض والأسس الضعيفة

رأينا أن الحموض والأسس الضعيفة هي تلك التي تكون درجة تشردها أقل من

3/100. فنثبت تشردها 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 التشرّد:

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

ومنه:

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

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:

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

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

مثال (6): أوجد pH محلول 0,1 N لحمض الخل ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

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

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}; pK_a = 5 - 0,26 = 4,74$$

ومنه:

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

نحسب pOH لمحلول الأساس الضعيف بطريقة مشابهة. فبالنسبة لمحلول ماءات

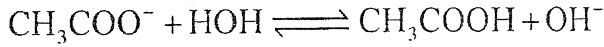
الأمونيوم يكتب ثابت التشرّد أيضاً كما يلي:



قلوباً. ولا يحدث هذا بإضافة NaCl بسبب قوة تشتت 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 للحممة ثلاثة أنواع سوف ندرسها  
 في الفقرات الآتية.

#### 4 - 4 - 1 حممة الشارسيات الأساسية

مثال هذا النوع من الحممة هو حممة خلات الصوديوم أو سيانيد البوتاسيوم.  
 وتتحل هذه الأملاح بالماء معطية محاليلاً أساسية قوية. ويرجع هذا التأثير بالطبع إلى  
 شارديتي السيانيد والخلات لأن شارديتي الصوديوم والبوتاسيوم غير قابلتين لإعطاء أو  
 أخذ البروتونات. ولذلك يمكن أن نكتب بالنسبة لشاردة الخلات التفاعل الآتي:



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

$$K_{\parallel} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (5.4)$$

حيث يرمز  $K_{\parallel}$  لثابت الحممة. 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:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = K_h / K_w \quad (6.4)$$

يمثل الحد الأيسر من العلاقة (6.4) مقلوب ثابت توازن حمض الخل أي  $1/K_a$ .  
وبتعويض ذلك في العلاقة (6.4) نحصل على:

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

تدل هذه العلاقة على أن مقدار الحملة يساوي نسبة الجداء الشاردي للماء إلى ثابت  
تشرّد الحمض الضعيف الذي هو حمض الخل في مثالنا. وإذا عوضنا  $K_h$  في العلاقة  
(7.4) بقيمتها المعطاة في العلاقة (6.4) نحصل على:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_w / K_a \quad (8.4)$$

يلاحظ من تفاعل الحملة أنه يوجد شاردة واحدة من  $\text{OH}^-$  من أجل كل جزيئة من  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  أي أن  $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  لذلك يمكن أن نكتب العلاقة (8.4)  
بالشكل:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_w / K_a \quad (9.4)$$

وبما أن جميع الأملاح تقريباً تكون كاملة التشرّد لذلك نجد أن  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  يساوي  
بالحقيقة التركيز الجزيئي للملح. فإذا فرضنا أن هذا التركيز يساوي  $C$  جزيئة غرامية  
في اللتر لأصبحت العلاقة (9.4) على الشكل:

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

وبما أن  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$  يمكن أن نحصل أخيراً على:

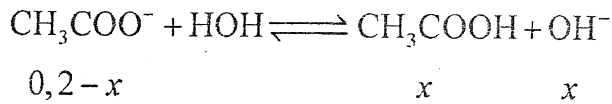
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}} \quad (10.4)$$

مثال (8): احسب pH محلول 0,2 M من خلات الصوديوم في الماء، كذلك احسب درجة حلمهة شاردة الخلات في هذا التركيز. مع العلم أن  $K_a$  لحمض الخل يساوي  $1,75 \cdot 10^{-5}$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}} = \sqrt{\frac{(1,10^{-14})(1,75 \cdot 10^{-5})}{0,2}} = 9,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(9,4 \cdot 10^{-10}) = 9,03$$

ولحساب درجة الحلمهة نفرض أن مقدار ما تحلمه من شاردة الخلات يساوي  $x$  جزيئة غرامية في اللتر فنجد عندئذ أن:



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

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

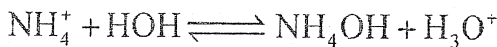
وبالتعويض نجد أن:

$$\frac{x^2}{0,2 - x} = \frac{1,10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}}$$

وهكذا نحصل على  $x = 1,07 \cdot 10^{-5} M$  أما درجة الحلمهة فتحسب من العلاقة  $\alpha = 1,07 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ ، أما النسبة المئوية للحلمهة فتساوي  $\alpha \times 100$ ؛ أي أن 0,0053%.

#### 4 - 4 - 2 حلمهة الشارجبات الحمضية

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



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

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h \quad (11.4)$$

إلا أن  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$  لذلك يمكن أن نكتب المعادلة السابقة على الشكل:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_h / K_w \quad (12.4)$$

ومن المعلوم لدينا سابقاً أن:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = 1 / K_b$$

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

$$\frac{K_w}{K_b} = K_h \quad (13.4)$$

وهي المعادلة التي تحدد قيمة ثابت الحلمة للملح.

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

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w / K_b \quad (14.4)$$

ينتج من تفاعل الحلمة أن  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$  وهكذا تصبح العلاقة (14.4) على الشكل:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

وبما أن الملح كامل التشرّد لذلك يمكن استبدال  $[\text{NH}_4^+]$  بتركيز الملح  $C$  جزيئة غرامية في اللتر فنحصل على:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C} \quad (15.4)$$

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

الحل: لدينا:

$$pH = -\log[H_3O^+] = 5,13 \Rightarrow [H_3O^+] = 7,5 \cdot 10^{-6} M$$

وهكذا باستعمال العلاقة (15.4) نحصل على:

$$(7,5 \cdot 10^{-6})^2 = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_b} \cdot 0,1 \Rightarrow K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

مثال (10): إذا اعتبرنا شاردة الألمنيوم المميهة شاردة أحادية الوظيفة. احسب

pH لمحلول 0,1 M من كلور الألمنيوم  $K_b = 1,4 \cdot 10^{-5}$ .

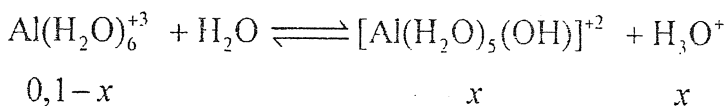
الحل: لحل هذا التمرين نكتب ما يلي بالنسبة للتركيز:

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

وبذلك فإن:

$$\frac{[Al(H_2O)_5(OH)^{+2}][H_3O^+]}{[Al(H_2O)_6^{+3}]} = K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

وحسب تفاعل الحلمة التالي:



تصبح العلاقة السابقة على الشكل الآتي:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,4 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,2 \cdot 10^{-3} M = [H_3O^+]$$

ومنه هذه القيمة نجد:

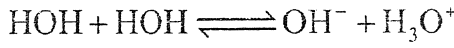
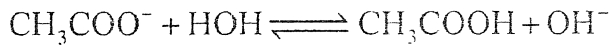
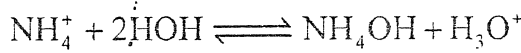
$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,92$$

#### 4 - 4 - 3 حممة الأملاح التي شارجباتها حمضية وشارسباتها أساسية

مثال هذه الأملاح هو خلات الأمونيوم أو سيانيد الأمونيوم. يعين pH المحلول

الناتج بالمدى النسبي لتفاعلي الحممة اللذين تقوم بهما الشاردتان المكونتان للمح، فعند

حل خلات الأمونيوم مثلاً في الماء نجد في المحلول التفاعلات العكوسة التالية:



تعطي العلاقة (11.4) عبارة توازن التفاعل الأول:

مكتبة A2Z  
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم  
طبرندس - جانب كلية السياحة  
0931497960-0935078669

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

بينما تعطي العلاقة (5.4) عبارة توازن التفاعل الثاني:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

بينما تكون عبارة توازن التفاعل الثالث من الشكل:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

ينعلق مقدار أو مدى حممة ملح من هذا النوع بالقوة النسبية للحمض والأساس

أي بقوة الشاردتين  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  وهذه تتعلق بدورها بإزالة شاردتي  $\text{H}_3\text{O}^+$

و  $\text{OH}^-$  اللتين تولفان الجداء الشاردي للماء  $K_w$ . نحصل على العلاقة التي تعين مقدار

الحممة بتقسيم الجداء الشاردي للماء على المعادلتين اللتين تعطيان  $K_h$  للشاردتين

المكونتين للمح.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

وتصبح هذه بعد الاختصار على الشكل:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a} = K_h \quad (16.4)$$

حيث تدل  $K_h$  هنا على ثابت حلمهة الملح المدروس، فإذا فرضنا أن لثابتي التشرّد  $K_b$  و  $K_a$  قيمتين متماثلتين تقريباً وإذا كان الملح المعّبر كامل التشرّد لأمكن كتابة ما يأتي آخذين بالحسبان أن  $C$  تمثّل تركيز الملح مقدراً بالجزيئة الغرامية في اللتر:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \quad \text{و} \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

وباستعمال هذه النتائج تصبح العلاقة (16.4) على الشكل:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (17.4)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (18.4)$$

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

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a}$$

وبتعويض قيمة  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  من هذه المعادلة في العلاقة (18.4) نحصل على:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a} = C \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

ولما كان  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$  نحصل أخيراً على:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C}{K_a} = C \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

أو:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (19.4)$$

تتفرد 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  $\text{NH}_4\text{CN}$  تركيزه  $0,1 \text{ M}$ ؟ احسب نسبة الحلمية المئوية لهذا الملح مع العلم أن  $K_b$  للنشادر المائي يساوي  $1,8 \cdot 10^{-5}$  وأن  $K_a$  لحمض سيان الماء  $\text{HCN}$  يساوي  $7,2 \cdot 10^{-10}$ .

الحل: للحل نستعين بالعلاقة (19.4):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{(1 \cdot 10^{-14})(7,2 \cdot 10^{-10})}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(6,3 \cdot 10^{-10}) = 9,2$$

تكون عبارة توازن حلمية ملح من النوع المعبر ماثلة للعلاقة (16.4)، وهكذا بالنسبة لحلمية سيانيد الأمونيوم نحصل على:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = K_h$$

وبفرض أن  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  التي تساوي  $[\text{HCN}]$  تساوي  $x$  يكون  $[\text{NH}_4^+] = 0,1 - x$  و  $[\text{CN}^-] = 0,1 - x$ . وبتعويض ذلك في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{x^2}{(0,1 - x)^2} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{(1,8 \cdot 10^{-5})(7,2 \cdot 10^{-10})} = 0,77$$

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

$$x = 0,047 \text{ M}$$

أما نسبة التفكك المئوية فتساوي:

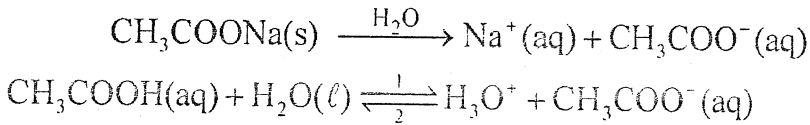
$$\frac{0,047}{0,1} \cdot 100 = 47\%$$

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<sub>3</sub>COOH) وملح خلات الصوديوم (CH<sub>3</sub>COONa) أو لأساس ضعيف مع ملحه من حمض قوي مثل مزيج ماءات الأمونيوم (NH<sub>4</sub>OH) وملح كلور الأمونيوم (NH<sub>4</sub>Cl).

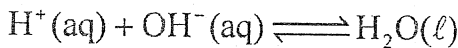
مكتبة  
A Z Z  
قرطاسية. معاضرات كلية العلوم  
طرطوس - جانب كلية السياحة  
0931497960-0935078669

#### 4 - 5 - 1 المحلول الواقى الناتج عن حمض ضعيف مع أحد أملاحه

ليكن لدينا المحلول الواقى المؤلف من حمض الخل وخلات الصوديوم والمعبّر عنه بالتفاعلين:



عند إضافة حمض قوي مثل HCl فإن شاردة الهيدروجين الناتجة عن التشرّد الكامل للحمض لن تبقى حرة في المحلول وإنما سوف ترتبط بشاردة الخلات مشكلة كمية مكافئة من حمض الخل ونتيجة لذلك ينزاح تفاعل تشرّد حمض الخل نحو اليسار وفق الاتجاه (2) لامتصاص الزيادة الحاصلة في تركيز شوارد الهيدروجين. وفي المحصلة يبقى تأثير الشاردة (H<sup>+</sup>) للحمض القوي على pH الوسط محدوداً بسبب هذا الدور الذي لعبه المحلول الواقى والمتمثل في حجز هذه الشوارد على شكل حمض غير متشرّد. كذلك الأمر عند إضافة أساس قوي كماءات الصوديوم NaOH إلى المزيج الموقى السابق فإن شوارد OH<sup>-</sup> الناتجة عن التشرّد الكامل للأساس سوف تتفاعل مع شاردة الهيدروجين الناتجة عن تفكك حمض الخل مشكلةً جزيئات ماء ضعيفة التشرّد:



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

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

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

إذن تركيز شوارد الهيدروجين يساوي:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (20.4)$$

بما أن حمض الخل هو حمض ضعيف وستؤدي إضافة أحد أملاحه الحاوية على الشاردة المشتركة (شاردة الخلات) إلى إضعاف تنشرده بشكل كبير. ولذلك يمكن أن نعتبر أن تركيز جزيئات الحمض غير المتشرده يساوي تقريباً التركيز الكلي (البدايي) للحمض؛ أي أن  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_a$ .

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  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_s$ . بالتعويض في العلاقة (20.4) نجد:

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

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وضربها بإشارة سالب نجد:

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

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

مثال (12):

أ- هل تتغير قيمة pH المحلول الواقي المتشكل من حمض الخل مع خبلات الصوديوم إذا مددنا هذا المحلول عشر مرات بالماء المقطر، علماً بأن  $C_a = 0,1 \text{ mol/L}$  و  $C_s = 0,5 \text{ mol/L}$  و  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

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

الحل:

أ- لنحسب قيمة pH المحلول الواقي قبل عملية التمديد:

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

تحسب قيمة  $pK_a$  من العلاقة:

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74$$

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  $C_s$  و  $C_a$ ، لتصبح كل منهما على الشكل الآتي:

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

وتكون قيمة pH المحلول الناتج:

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

أي لا تتأثر قيمة pH المحلول الوافي إطلاقاً بتمديد المحلول.

ب- أولاً: إن إضافة 0,01 mol من حمض كلور الماء سوف يؤدي إلى اتحاد شوارد الهيدروجين  $H^+$  الناتجة عن تشتت حمض كلور الماء مع شوارد الخلات الناتجة عن تشتت خلات الصوديوم؛ لتشكل كمية إضافية من حمض الخل؛ تعادل كمية شوارد  $H^+$  المضافة، وبالمقابل فإن تركيز الملح في المزيج الوافي 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  
طرحنوس - 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 الوافي 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 تشتت ماءات الصوديوم ونقصان حمض الخل بكمية تعادل هذه الإضافة أي:

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

$$C_s = 0,5 + 0,01 = 0,51 \text{ mol/L}$$

وبالتالي تكون قيمة الـ pH:

$$pH = 4,74 + \log \frac{0,51}{0,09} = 5,49$$

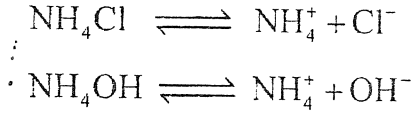
$$\Delta pH = 5,44 - 5,39 = 0,05$$

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 واثق.

#### 4 - 5 - 2 المحلول الموقى الناتج عن أساس ضعيف مع أحد أملاحه

ينطبق ذلك على محلول لملاح كلور الأمونيوم مع ماءات الأمونيوم الأساس

الضعيف حيث يحدث في المحلول التشرذ التالي:



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

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

أي أن:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

وإذا أخذنا بالاعتبار ما تم مناقشته في الفقرة السابقة نكتب:

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_s \text{ و } [\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_b$$

يصبح لدينا:

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

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

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

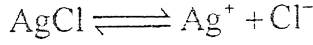
#### 4 - 6 جداء انحلال الألام

بين نرنست عام 1889 أن قانون الكتل الفاعلة ينطبق جيداً على حالة محاليل

الكهرليات الصعبة الذوبان، فعندما نمزج محلولاً يحتوي على شوارد  $\text{Ag}^+$  (محلول

نترات الفضة) بمحلول يحتوي على شوارد الكلور (محلول كلوريد الصوديوم) يتشكل

راسب صعب الذوبان من كلوريد الفضة:



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

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

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

أو:

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

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

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

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

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

إذ يمثل  $[\text{A}]$  و  $[\text{B}]$  التراكيز التوازنية للشوارد المتشكلة عند تشرد الكهريت  $\text{A}_a\text{B}_b$ ، أما  $a$  و  $b$  فهي العوامل في صيغة الكهريت. 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 تتحلل كل المركبات، ولكن بدرجات متفاوتة. فمثلاً، نحسب الكمية المنحلة في محلول مشبع من كلوريد الفضة كما يلي:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

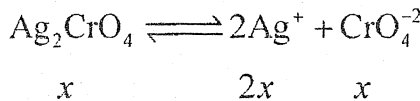
ولكن  $[Ag^+] = [Cl^-]$ ، إذن:

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

ومنه تحسب الكمية المنحلة من كلوريد الفضة  $S$ :

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \frac{\text{جزيء غرامي}}{\text{ليستر}}$$

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



نكتب عبارة جداء الانحلال:

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

نعوض التراكيز بقيمها حسب معادلة التشرذ:

$$[2x]^2[x] = 4x^3 = K_{sp}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 0,79.10^{-4} \frac{\text{جزء غرامى}}{\text{ليتر}}$$

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:

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

#### 4 - 6 - 2 تأثير الشاردة المشتركة في انحلال الكهليليات القليلة الذوبان في

الماء

رأينا منذ قليل أن كمية كرومات الفضة المنحلة في الماء هي  $0,79.10^{-4}$

جزء غرامى في اللتر؛ ولنحسب الآن كمية كرومات الفضة المنحلة في محلول

كرومات البوتاسيوم بتركيز 0,1 جزء غرامى في اللتر الواحد من الماء، وتتشرذ

كرومات البوتاسيوم كلية في المحلول إلى  $CrO_4^{2-}$  و  $2K^+$ . نكتب معادلة تشرذ

كرومات الفضة:



$$x \qquad 2x \qquad x+0,1$$

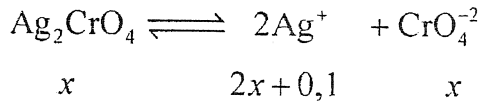
$$(2x)^2(x+0,1) = K_{sp} = 2.10^{-12}$$

نهمل  $x$  بالمقارنة مع 0,1 فنحصل على:

$$0,4x^2 = 2.10^{-12} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{2.10^{-12}}{0,4}} = 2,23.10^{-8} \frac{\text{جزء غرامى}}{\text{ليتر}}$$

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. تنتشر نترات الفضة كلية الى  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{Ag}^+$  ونتبع الطريقة السابقة في الحساب:



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

نهمل  $2x$  بالمقارنة مع 0,1 فنحصل على:

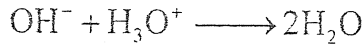
$$\frac{1}{100}x = 2.10^{-12} \Rightarrow x = 2.10^{-10} \frac{\text{جزء غرامى}}{\text{ليتر}}$$

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  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  بدرجة متساوية، بل تختلف في مقدار إنقاصها للانحلال.

#### 4 - 7 معايرة حمض - أساس

في تفاعلات حمض-أساس يتم التفاعل بين شوارد  $\text{H}_3\text{O}^+$  للحمض مع شوارد

$\text{OH}^-$  للأساس كما يلي:



ونقول عادةً: إن التعادل أصبح كاملاً عندما يصبح عدد شوارد  $\text{OH}^-$  المضافة من الأساس مساوياً إلى عدد شوارد  $\text{H}_3\text{O}^+$  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:

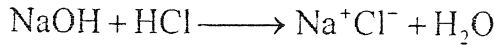
$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b \quad (25.4)$$

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

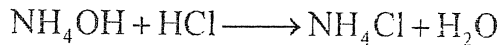
**مكتبة A2Z**  
قرناتية . محاضرات كلية العلوم  
طبرطوس - جانب كلية السياحة  
0931497960-0935078669

#### 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 بحلمة الملح الناتج عند تعديل حمض-أساس. فمثلاً عند تعديل:



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



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

تتم المعايرة عادةً بإضافة تدريجية للأساس بواسطة سحاحة Buret إلى الحمض الموجود في بيشر أو أرلنماير مع بضع قطرات من مشعر مناسب بتغيير 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 (1-4) 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 0,1 M بهيدروكسيد الصوديوم 0,1 M. الشكل (2-4). في البداية يكون لدينا 0,1 M من حمض الخل في الأرنماير، ونحسب قيمة pH في المحلول (نقطة بداية المعايرة) كما يلي:

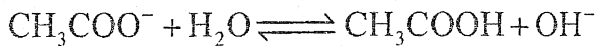
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

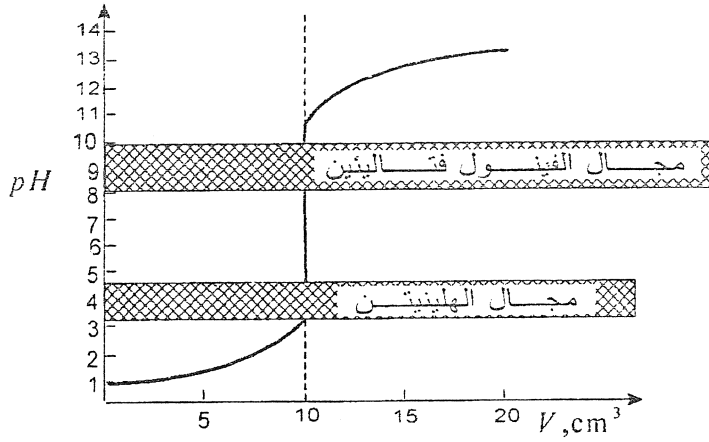
إذ إن  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ ، ويصبح لدينا:

$$[\text{H}^+]^2 = 0,1 \cdot 1,85 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

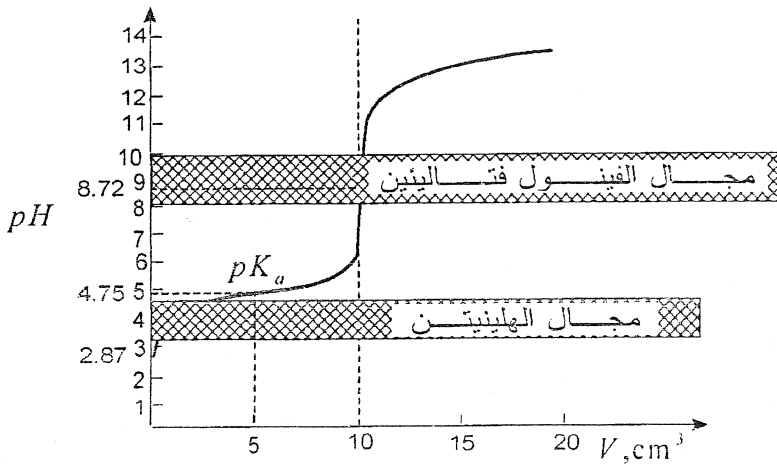
رمنه: pH=2,37.

عند متابعة المعايرة حيث نقوم بالإضافة التدريجية لـ NaOH فوق  $\text{CH}_3\text{COOH}$  تتزايد قيمة pH ببطء، وعند نقطة التكافؤ يتحول جميع حمض الخل إلى خلات الصوديوم بتركيز 0,05 (تضاعف الحجم). تتحلله خلات الصوديوم كما يأتي:

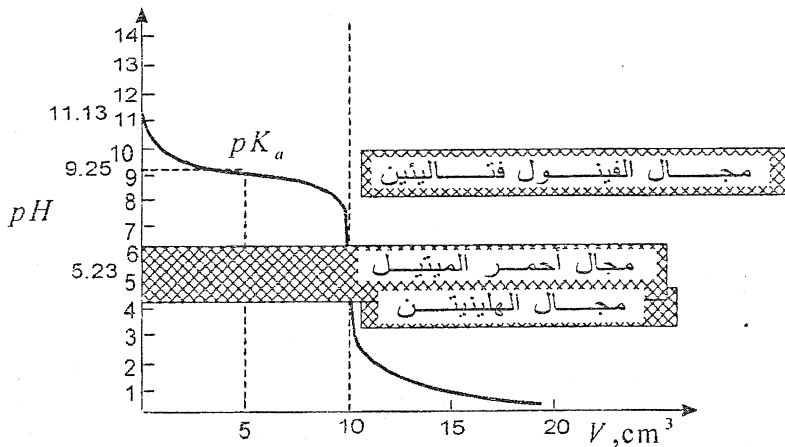




حجم ماءات الصوديوم 0,1 N المضاف



حجم ماءات الصوديوم 0,1 N المضاف



حجم حمض كلور الماء 0,1 N المضاف

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

وبما أن ثابت الحمضية  $K_a$  يساوي إلى:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 5,54 \cdot 10^{-10}$$

وبما أن  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]$ ، و  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05$ ، فينتج أن:

$$[\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,54 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

وبالتالي فإن  $\text{pH} = 8,72$ . مما تقدم نرى أن هذا المحلول الناتج في نقطة التكافؤ لا يكون معتدلاً، وإنما يقع في المجال القلوي  $\text{pH} = 8,72$  نتيجة لحمضية خلات الصوديوم

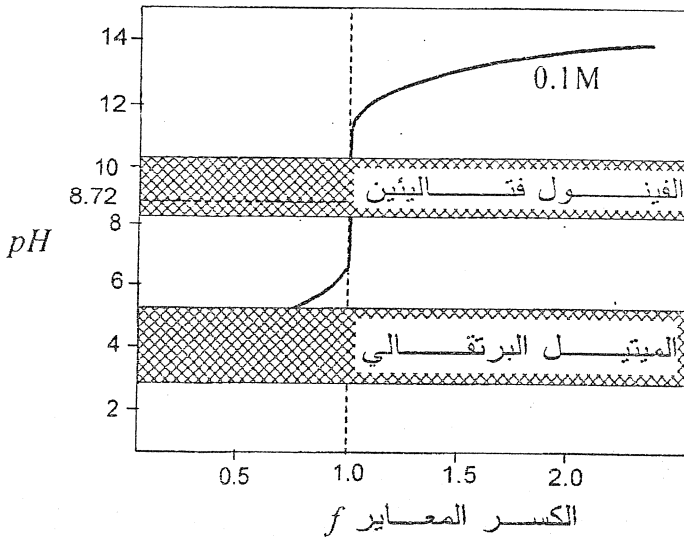
مكتبة AZZ  
مركز فاسية . محاضرات كلية العلوم  
طرابلس - جانب كلية السياحة  
0931497960-0935078669

المتشكلة أثناء المعايرة.

#### 4-7-2 اختيار المشعر المناسب

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

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



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



وهي هذا المجال يتغير لون كل من المشعرين فينول فتالئين (8-10) والهالينتين (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 الهالينتين، بينما يتغير لون الميثيل البرتقالي قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ الشكل (2-4). وهكذا.

## 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 بأن ثابت التفكك لحمض الخل  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .
- 2-4 احسب التركيز المولي لمحلول كلوريد الأمونيوم، إذا كانت قيمة pH=5 لمحلول هذا الملح. وذلك باعتبار ثابت تفكك هيدروكسيد الأمونيوم  $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ .
- 3-4 مزج حجمان متساويان من محلول لحمض الخل M 0,2 ومحلول خلات الصوديوم M 0,4، ما قيمة pH المزيج الناتج إذا كان  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ؟
- 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  $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ ؟
- 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  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$  من أجل حمض الخل.



مكتبة  
A to Z