المحاليل الكهرليتية Electrolytic Solutions

هناك تفاعلات هامة تجري في المحاليل ، وهي تنتج عن وجود الشوارد وحركة هذه الشوارد في المحلول. تدعى هذه المحاليل بالكهرليتات Electrolytes. وكمثال على ذلك محاليل الحموض والأسس والأملاح. لقد بينت التجارب أن هناك مركبات تسمح بمرور التيار الكهربائي كما في حالة المحاليل الكهرليتية وسميت هذه المركبات بالمركبات الناقلة للتيار الكهربائي،
يمر التيار الكهربائي في المحاليل نتيجة حركة جسيمات صغيرة مشحونة تدعى بالشواردIons .
تنقسم جزيئات الكهرليتات في المحلول إلى شوارد موجبة وشوارد سالبة، ويؤدي ذلك إلى ازدياد عدد الجسيمات الموجودة في المحلول، وهذا بدوره يؤدي إلى تغير في خواص المحلول كارتفاع الضغط الحلولي ، انخفاض نقطة التجمد ، ارتفاع درجة الغليان ، وانخفاض ضغط البخار .

هناك توازن بين الجزيئات والشوارد في محلول الكهرليت ، يعزى الاختلاف في سلوك الكهرليتات إلى الاختلاف في درجة التشرد والتي تعرف بأنها نسبة عدد الجزيئات المتشردة إلى العدد الكلي للجزيئات في المحلول ويرمز لها بالرمز α وتعطى بالعلاقة

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n} \qquad (6,11)$$

حيث n_i عدد الجزيئات المتشردة ، n العدد الكلي للجزيئات في المحلول. يعتبر الكهرليت ضعيفا إذا كانت درجة التشرد $\alpha < 0.1$ مثل مركبات حمض الخل CH_3COOH وهيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ، ويكون الكهرليت قويا إذا كانت درجة تشرده قريبة من الواحد، حيث يكون تشرد الكهرليتات القوية تاما مثل مركبات HCl , $NaOH$. إن عملية تشرد الكهرليتات إلى شوارد تفسر الانحراف عن قانون فانت هوف وقانون راؤول كما ذكرنا سابقا.

11-11 - العلاقة بين ثابت التشرد ودرجة التشرد

Relationship between K_c and α

يشكل المركب الكهرليتي عندما يتشرد في الماء جملة في حالة توازن ، وبشكل عام من أجل كهرليت CH_3COOH على اعتبار أن حمض الخل كهرليت نموذجي نكتب :

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$

ويعطى ثابت التشرد بالعلاقة :

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

بفرض لدينا أن تركيز حمض الخل C و أن درجة التشرد α . حيث أن تركيز حمض الخل يساوي مجموع تراكيز الجزيئات المتفككة وغير المتفككة عندها يمكن أن نكتب :

$$C = [CH_3COOH] + [CH_3COOH]_{diss}$$
$$= [CH_3COOH] + [H^+]$$
$$= [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

حيث $[CH_3COOH]$ تركيز حمض الخل غير المتشرد ، $[CH_3COOH]_{diss}$ تركيز حمض الخل المتفكك وهو يساوي إلى تركيز شوارد الهيدروجين كما يساوي إلى تركيز شوارد الخلات على اعتبار أنه عند تفكك واحد مول من حمض الخل فإنه يعطي واحد ومول من شوارد الهيدروجين وواحد مول من شوارد الخلات. إذا حسب تعريف درجة التشرد يمكن أن نكتب:

$$\alpha = \frac{[CH_3COOH]_{diss}}{C} = \frac{[H^+]}{C} = \frac{[CH_3COO^-]}{C}$$

وبالتالي فإن التراكيز التوازنية للشوارد والجزيئات غير المتفككة تصبح

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha C \Longrightarrow [CH_3COOH] = C - \alpha C$$

وبالتعويض في علاقة ثابت التوازن نجد :

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (7,11)$$

تعرف هذه العلاقة بقانون استوالد Ostwald في التمديد حيث منها يمكن حساب α , K بمعرفة إحداهما. ويمكن تبسيط هذه العلاقة في المحاليل الضعيفة التشرد بشكل كبير على اعتبار أن $\alpha << 1$ وبالتالي تصبح علاقة استوالد بالشكل

$$K_a = \alpha^2 C$$

$$\Longrightarrow \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad (8,11)$$

أي بتناقص التركيز (تمديد المحلول) تزداد درجة التشرد.

ملاحظة :

على اعتبار أن تركيز الكهرليت في لحظة البدء (عند الزمن $t = 0$) يساوي واحد مول بينما تراكيز الشوارد نتيجة عملية التفكك تساوي الصفر يمكن أن نكتب:

	CH_3COOH	=	CH_3COO^-	+	H^+
t =o	1		0		0
لحظة التوازن t	$1-\alpha$		α		α
t	$\frac{1-\alpha}{V}$		$\frac{\alpha}{V}$		$\frac{\alpha}{V}$

حيث V الحجم وبالتعويض في علاقة ثابت التشرد نحصل على علاقة استوالد السابقة.

يمكن إيجاد درجة الحموضة للمركبات الكهرليتية حيث من علاقة ثابت التوازن وبملاحظة قيم تراكيز الشوارد الناتجة عن التفكك نجد أن

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH\ ]} = \frac{[H^+]^2}{C(1-\alpha)} = \frac{[H^+]^2}{C} \quad : 1-\alpha \# 1$$

$$[H^+]^2 = K_a\, C \Longrightarrow \qquad [H^+] = \sqrt{K_a}\, C$$

مثال :

إذا كان ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1.5x10^{-5}$ احسب α وتركيز شوارد الهيدروجين في محلول حمض الخل ذو التركيز $C = 0.1\ mol/dm^3$ وعندما $C = 0.01\ mol/dm^3$ ماذا تلاحظ؟

الحل:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.8x10^{-5}}{0.1}} = 0.013 = 1.3\%$$

$$[H^+] = \alpha C = 0.1x0.013 = 1.3\ mol/dm^3$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.8x10^{-5}}{0.001}} = 0.13 = 13\%$$

$$[H^+] = \alpha C = 0.001x0.13 = 1.3x10^{-4}\ mol/dm^3$$

نلاحظ من قيمة درجة التشرد في الحالتين أنه بزيادة تمديد المحلول تزداد قيمة α.

فعالية الأيون ومعامل الفعالية :

عند إذابة ألكتروليت قوي مثل كلوريد الصوديوم (مول واحد) فإنه ينتج مول من أيون الصوديوم ومول من أيون الكلوريد ، ولكن نتيجة وجود قوى تجاذب بين ايونات الصوديوم وأيونات الكلوريد داخل المحلول ، فإن تركيزها الفعال يكون أقل ،ويدعى هذا التركيز بفعالية الأيون ، ولكن في المحاليل المخففة جداً يمكن اعتبار التركيز الفعال يساوي التركيز الحقيقي لأن الأيونات ذات الشحنات المتضادة تنفصل عن بعضها البعض بمسافات بعيدة نسبياً .

إن فعالية الأيون(a_i) (التركيز الفعال) تساوي التركيز(C_i) ضارب معامل الفعالية(f_i) ، وأن معامل الفعالية يساوي أقل من واحد ويقترب من الواحد في المحاليل المخففة جداً، وكلما ازداد التركيز تقل قيمته عن الواحد .

$$a_i = C_i \times f_i$$

في محاليل الألكتروليتات الضعيفة يكون تركيز الأيونات قليلة ولذلك فإن قوى التجاذب بين الأيونات تكون صغيرة ، لذا تعتبر الفعالية مساوية للتركيز أي معامل الفعالية يساوي واحد ويعتبر سلوك المحلول مثالياً .

ويعبر عن الفعالية بوحدات التركيز، في بعض المصادر يعبر عن معامل الفعالية بـ ($f_i\pm$) وهذا يعني معدل قيمة معامل الفعالية (المتوسط الحسابي للأيونين الموجب والسالب) ، حيث تمكن كل من ديباي وهيكل من إيجاد علاقة لحساب معامل الفعالية للأيون بقانون ديباي وهيكل المحدد (Deby-Huckel limiting law) :

$$-\log f_i = A\, Z_i^2 \sqrt{I}$$

حيث أن شحنة الأيون ($Z_i^2 = Z_N\ Z_M$) بصورة تامة وz_M شحنة الأيون الموجب وz_N شحنة الأيون السالب، A مقدار ثابت، و i تمثل القوة الأيونية للمحلول وتساوي نصف مجموع حاصل ضرب التركيز في مربع الشحنة لكل أيون في المحلول:

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2$$

إن قيمةA للماء تساوي تقريباً 0.512 ، وبهذا تصبح علاقة ديباي وهيكل بالصيغة التالية:

$$-\log (f_i\pm) = 0.512\, Z_N\, Z_M \sqrt{I}$$

مثال13: أوجد فعالية أيونات الصوديوم والكلوريد في محلول ملح الطعام تركيزه (0.100M) إذا علمت أن معامل الفعالية يساوي (0.778) في درجة(25^oC)؟

الحل: $a_i = C_i \times f_i$

مثال14: أوجد معامل الفعالية لمحلول حمض الهيدروكلوريك (0.100مولاري) ؟

الحل: $HCl \dashrightarrow H^+ + Cl^-$

من معادلة التأين كل مول من الحمض يكون مول من أيون الهايدرونيوم ومول من أيون الكلوريد ، فتركيز كل من الأيونين يساوي (0.100مولاري) .

نستخرج قيمة القوة الأيونية من العلاقة $I = 0.5 \sum C_i Z_i^2$

فتصبح العلاقة $I = 0.5 \{ C_H Z_H^2 + C_{Cl} Z_{Cl}^2 \}$

$$I = 0.5 \{ 0.100 \times 1^2 + 0.100 \times 1^2 \}$$

$$I = 0.10$$

ثم نستخرج معدل معامل الفعالية من قانون ديباي وهيكل

$$-\log (f_i\pm) = 0.512\, Z_N\, Z_M \sqrt{I}$$

$$-\log (f_i\pm) = 0.512\ (1)(1)\ \sqrt{0.1} = 0.162$$

$$\log (f_i\pm) = -\ 0.162$$

$$(f_i\pm) = 0.689$$

مثال15: أوجد معدل معامل الفعالية لمحلول (0.10 مولاري) كلوريد الألمنيوم ؟

الحل: $AlCl_3 \dashrightarrow Al^{+3} + 3Cl^{-1}$

من معادلة التأين كل مول من الملح ينتج مول من أيون الألمنيوم وثلاثة مولات من الكلوريد ، أي تركيز الأيونين يساوي $[Cl^{-1}] = 3x0.10=0.3M$, $[Al^{+3}] = 0.10M$

$$I = 0.5 \{ C_{Al} Z_{Al}^2 + C_{Cl} Z_{Cl}^2 \}$$

$$I = 0.5 \{ 0.100(3)^2 + 0.300(1)^2 \}$$

$$I = 0.5 \{0.9 + 0.3\} = 060$$

ثم نستخرج معدل معامل الفعالية من قانون ديباي وهيكل

$$-\log (f_i\pm) = 0.512\ Z_N\ Z_M \sqrt{I}$$

$$-\log (f_i\pm) = 0.512\ (1)\ (3)\ \sqrt{0.60} = 1.189$$

$$(f_i\pm) = 0.0647$$

مثال16: أوجد القوة الأيونية للمحاليل التالية:

1. (0.1مولاري) نترات الرصاص .
2. (0.1مولاري) كبريتات الألومنيوم.
3. (02مولاري) كلوريد الكالسيوم .

مثال17: ثم أوجد معدل معامل الفعالية لها؟

تأين الماء :

يتأين الماء بشكل ذاتي

$$H_2O \quad = \quad H^+ \quad + \quad OH^-$$

وتكون علاقة ثابت التوازن

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = 1.8x10^{-16}$$

يسمى الجداء $K_w = [H^+]\,[OH^-]$ عند درجة الحرارة $22^o\ C$ بالجداء الشاردي للماء، حيث يمكن تحديد العلاقة بين ثابت التشرد والجداء الشاردي للماء بحساب التركيز المولي لجزيئات الماء غير المتفككة . وعلى اعتبار أن معظم جزيئات الماء غير المتفككة لذلك عمليا يمكن إهمال الجزء المتفكك عندها يصبح تركيز الماء من اجل لتر من الماء :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.56\ mol/dm^3$$

بتعويض هذه القيمة بثابت التشرد نجد

$$K_w = [H^+][OH^-] = K[H_2O] = 1.8x10^{-16}x55.56 = 10^{-14}$$

وهي قيمة الجداء الشاردي للماء. حيث أن K_W ثابت التأين ويساوي $(1x10^{-14})$ عند درجة حرارة 25^0C ، وهو يزداد بازدياد درجة الحرارة فمثلاً يساوي $(1x10^{-12})$ عند درجة 100^0C .

في الماء النقي يتساوى تركيز شوارد الهيدروجين مع تركيز شوارد الهيدروكسيل حيث عند تفكك مول من الماء فإنه يعطي مول من H^+ ومول من OH^- أي : $[H^+]=[OH^-] = 10^{-7}$ mol/dm^3.

ومن معادلة التأين للماء ، فإن مول واحد من الماء ينتج مول واحد من أيون الهيدروجين الموجب(الهيدرونيوم) ومول من أيون الهيدروكسيل السالب (أي تركيز هما متساوي) :

$$[H^+] = [OH^{-1}]$$
$$K_W = [H^+]^2 = [OH^{-1}]^2 = 1x10^{-14}$$
$$[H^+] = [OH^{-1}] = 1x10^{-7}$$

ويقال للماء في هذه الحالة متعادلاً، أي لا حمضي أو لا قاعدي، إن جميع المحاليل المائية تحتوي على أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل، فإذا أضيفت أيونات الهيدروجين للماء (بإضافة الحمض) فإن تركيز أيون الهيدروجين يصبح أكبر من 10^{-7} ، أما تركيز أيون الهيدروكسيل فيصبح أصغر من 10^{-7} ، لماذا؟ ..... ويقال أن المحلول حمضي ، والعكس يحدث بإضافة القاعدة.

مثال18: ما تركيز كل من أيون الهيدروجين الموجب ،وتركيز أيون الهيدروكسيل السالب في المحاليل التالية:

1. HCl (0.01M) . 3. HOAc (0.001M), $K_a=1x10^{-5}$.
2. NaOH (0.0002M). 4. NH_4OH (0.02M) ,$K_b=1x10^{-5}$.

(pH) درجة الحمضية أو درجة القاعدية (الأس الهيدروجيني):

لقد وجد أن استعمال تركيز أيون الهيدروجين للتعبير عن الحمضية أو القاعدية للمحلول غير ملائم لأنها تحتاج إلى كتابة كسور أو أعداد بالأس السالب ، لذا استبدلت بـ pH وهو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين الموجب : $pH = - \log [H^+]$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

مثال19: أوجد pH محاليل في المثال1 السابق؟

مثال20: إن الماء المعرض للهواء يحتوي على ثاني اوكسيد الكربون ، وأن حمض الكربونيك الناتج يجعل تركيز أيون الهيدروجين الموجب أكثر بعشرين مرة من تركيزه في الماء النقي ، أوجد pH المحلول؟

مثال21: أوجد تركيز أيون الهيدروجين لمحلول له(pH=4.4) ؟

علاقة pH مع pOH و pK_W :

$pOH = -\log[OH^{-1}]$
$pK_W = -\log K_W$
$pK_W = pH + pOH = 14$

$[H] \leftarrow pH = -\log[H] \rightarrow pH$
$[H][OH] = 10^{-14} \rightarrow pH + pOH = 14$

$[OH] \leftarrow [OH] = 10^{-pOH} \rightarrow pOH$

من خلال ذلك ، فأن pH المحلول إن كان يساوي 7فالمحلول متعادل ، وإن كان يساوي أقل من7فهو حمضي ،وإن كان يساوي أكبر من7 فهو قاعدي،الجدول التالي يوضح pH بعض المواد

المادة	pH	المادة	pH
عصير البندورة	4.0–4.4	ماء البحر	7.8–8.3
عصير البرتقال	3.0–4.0	محلول Na_2CO_3(0.1M)	11.7
المشروبات الغازية	2.0–4.0	محلول الأمونيا(1–5%)	10.5–11
عصير الليمون	2.2–2.4	دم الأنسان	7.3–7.5
العصارة المعدية	1.0–3.0	حليب البقر	6.3–6.6
الخل	2.4–3.4	محلول $Mg(OH)_2$المشبع	10.5

مثال22: أوجد عدد ملي جرامات $Ca(OH)_2$ اللازمة لتحضير محلول حجمه 250ملي لتر، وله pH=10.65 ، علماً بأن $M.Wt.Ca(OH)_2=74g.mol^{-1}$؟

13-11 - المحاليل الواقية Buffer solutions

تعرف المحاليل التي تلعب دورا مقاوما لتغيرات قيمة الـ PH الناتجة عن إضافة كميات محدودة من الحموض أو الأسس بالمحاليل الواقية . تتشكل هذه المحاليل من مزائج لحمض ضعيف مع ملحه ويسمى هذا المزيج محلول ولقي حمضي، مثل مزيج حمض الخل مع ملح خلات الصوديوم ، أو أساس ضعيف مع ملحه ويسمى هذا المزيج محلول واقي قلوي مثل مزيج ماءات الأمونيوم مع ملح كلور الأمونيوم .

لنأخذ محلول واقي حمضي مؤلف من حمض الخل وخلات الصوديوم والمعبر عنه بالتفاعلات:

$$CH_3COONa_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

فعند إضافة كمية قليلة من حمض قوي مثل HCl إلى المزيج الواقي فإن شاردة الهيدروجين الناتجة عن التشرد الكامل للحمض HCl 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 لامتصاص الزيادة الحاصلة في تركيز شوارد الهيدروجين. وفي المحصلة يبقى تأثير الشاردة (H^+) للحمض القوي على PH الوسط محدودا 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 الواقي فإن شوارد OH^- الناتجة عن التشرد الكامل للأساس سوف تتفاعل مع شاردة الهيدروجين الناتجة عن تفكك حمض الخل مشكلة جزيئات ماء ضعيفة التشرد :

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

وينزاح تفاعل تفكك حمض الخل نحو اليمين لتعويض النقص الحاصل في تركيز الهيدروجين وبالنتيجة فإن شوارد OH^- الأساس لن تبقى حرة في المحلول وسيكون تأثيرها على PH هذا المحلول محدودا . بنفس الطريقة يمكن تفسير الدور الذي تلعبه المحاليل الواقية الأساسية المؤلفة من أساس ضعيف NH_4OH وملحه NH_4Cl والتي يمكن تمثيلها بالتفاعلين :

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$$

$$NH_4OH_{(aq)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

في التخفيف من التأثير الذي تسببه الإضافات المحدودة للحموض والأسس القوية على PH الوسط . فعند إضافة حمض كلور الماء إلى هذا المحلول الواقي فإن شوارد الهيدروجين H^+ الناتجة عن التشرد الكامل للحمض سوف تتفاعل مع شوارد OH^- المتواجدة في المحلول بفعل تشرد ماءات الأمونيوم لتعطي جزيئات الماء الضعيفة التشرد. وبسبب انخفاض تركيز OH^- من المحلول ينزاح التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص الحاصل وتركيز OH^- وبالنتيجة تبقى قيمة PH الوسط ثابتة تقريبا دون تغير.

أما عند إضافة كمية محدودة من أساس قوي NaOH فإن شوارد الهيدروكسيل الناتجة عن التشرد التام للأساس سوف تتفاعل مع شوارد الأمونيوم NH_4^+ لتعطي ماءات الأمونيوم الضعيفة التشرد NH_4OH مما يؤدي إلى انزياح التوازن نحو اليسار مع المحافظة على قيمة ثابتة لـ PH الوسط. يتضح مما سبق الدور الهام والفعال للمحاليل الواقية في المحافظة على قيمة PH الوسط.

14-11 - حساب PH المحلول الواقي PH of Buffer solutions

لنأخذ محلول واقي حمضي ونحسب PH المحلول بشكل تقريبي انطلاقا من التفاعلات الأساسية التالية:

$$CH_3COONa_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

يعطى ثابت تشرد حمض الخل K_a بالعلاقة :

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

كما لاحظنا يتشرد حمض الخل وتكون تراكيز نواتج تشرده متساوية أي :

$[CH_3COO^-]=[H^+]$ وبالتالي فإن التركيز التوازني لحمض لخل غير المتشرد يساوي إلى التركيز البدائي له C_a مطروحا منه تركيز أحد نواتج تشرده أي يساوي$(C_a - [H^+])$. أما التركيز التوازني لشاردة الخلات في المحلول فيساوي مجموع تركيز شاردة الخلات الناتجة عن تشرد حمض الخل وتركيز الخلات الناتجة عن التشرد الكلي للملح CH_3COONa ذو التركيز C_s أي :

$$[CH_3COO^-] = C_s + [H^+]$$

وبالتعويض بعلاقة ثابت التوازن نجد :

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

وبالتالي :

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

تهمل شوارد الهيدروجين في الطرف الثاني بالمقارنة مع تركيز الحمض البدائي C_a وتركيز الخلات الناتج من الملح C_s لصغرها فنحصل على :

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

أو بالإصلاح وحسب تعريف قيمة الـ PH نجد :

$$PH = - \log [H^+] = PK_a - \log \frac{C_a}{C_s} \qquad (11 , 11)$$

حيث $PK_a = -\log K_a$ أي أنه نستطيع حساب قيمة PH المحلول بعد معرفة تركيز الحمض وتركيز الملح وثابت التوازن.

الدراسة الرياضية للمحاليل الواقية القلوية شبيهة تماما بالدراسة التي أجريت على المحاليل الواقية الحمضية فمن أجل محلول واقي قلوي يمكن الحصول على قيمة الـPOH وبالتالي قيمة الـ PH :

$$POH = - \log [OH^-] = PK_b - \log \frac{C_b}{C_s} \qquad (12,11)$$

حيث K_b ثابت تشرد الأساس و C_b تركيز الأساس و C_s تركيز الملح.

15-11 - سعة المحلول الواقي Capacity of Buffer Solution

تعرف سعة المحلول الواقي بأنها عدد مكافئات حمض أو أساس قوي اللازمة لإحداث تغير في قيمة PH لتر من محلول واقي قدره واحدة من واحدات الـ PH. ترتبط سعة المحلول الواقي مباشرة بالتركيز الكلي للأنواع الواقية وبنسب هذه الأنواع وتبلغ هذه النسبة قيمتها العظمى عندما تساوي الواحد وبالتالي فإن المحاليل التي تتحقق فيها المساواة $PH = PK_a$ تملك سعة عظمى، لذلك عند تحضير المحاليل الواقية يجب انتقاء المركبات بحيث تكون PK_a قريبة من قيمة PH المطلوبة وان لا تختلف عنها بأكثر من واحد ، أما إذا كان $PH - PK_a > 1$ عندها لا يكون للمحلول الواقي أي تأثير.

مثال :

أحسب PH لمحلول واقي مؤلف من حمض الخل بتركيز $0.1mol/dm^3$ مع خلات الصوديوم بتركيز $0.1mol/dm^3$ ، ثم احسب مقدار تغير قيمة PH عند إضافة حمض كلور الماء HCl بتركيز $0.05mol/dm^3$ إذا علمت أن ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1.8x10^{-5}$.

الحل :

1- التفاعلات الأساسية في المحلول :

$$CH_3COONa_{(aq)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

تكون الـ PH :

$$PH = PK_a - \log \frac{C_a}{C_s}$$

بالتعويض :

$$PH = -\log 1.8x10^{-5} - \log \frac{0.1}{0.1} = 4.74$$

2- عند إضافة $0.05\ mol/dm^3$ من HCl الحمض يتشرد كليا معطيا $0.05M\ H^+$ هذه الشوارد تتفاعل مع شاردة الخلات لإعطاء حمض الخل وبالتالي سوف ينقص تركيز شاردة الخلات بمقدار 0.05M وبالمقابل يزداد تركيز حمض الخل بمقدار 0.05M . أي

$$C_a = 0.1 + 0.05\ M \quad , \quad C_s = 0.1 - 0.05\ M$$

$$PH = -\log 1.8x10^{-5} - \log \frac{0.1+0.05}{0.1-0.05} = 4.27$$

3- أعد الطلب الثاني بإضافة 0.05M من NaOH بدلا من HCl ثم قارن بين النتيجتين ؟

بإضافة هيدروكسيد الصوديوم عندها يزداد تركيز شوارد الهيدروكسيل وهذا سيتقابل بوجود شوارد الهيدروجين التي تتفاعل معها وبالتالي سوف ينزاح التوازن في الاتجاه الذي يعوض شوارد الهيدروجين وتستمر العملية حتى تنفذ كل كمية شوارد الهيدروكسيل ، وبالمقابل سوف يتزايد تركيز شاردة الخلات بنفس المقدار نتيجة تفكك حمض الخل أي :

$$C_a = 0.1 - 0.05 \ M \ , \ C_s = 0.1 + 0.05 \ M$$

$$PH = - \log 1.8x10^{-5} - \log \frac{0.1-0.05}{0.1+0.05} = 5.21$$

نلاحظ بإضافة HCl أو NaOH يحدث تغير طفيف على قيمة PH يمكن إهمال هذا التغير وبالتالي نقول أن المحلول الواقي حافظ على PH ثابتة تقريبا بإضافة مقدار قليل من حمض أو أساس.

مثال :

احسب التغير في قيمة PH عند إضافة 1ml من محلول HCl ذو التركيز 1M إلى 50 ml من محلول واقي مؤلف من حمض الخل بتركيز 1M وخلات الصوديوم بتركيز 1M ، مع العلم أن ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1.8x10^{-5}$.

الحل :

بنفس الطريقة يمكن أن نحسب PH المحلول الواقي قبل إضافة HCl أي PH = 4.74 .

لنحسب الآن PH المحلول الواقي بعد إضافة HCl، فحسب معطيات المسألة يحوي 50ml من المحلول الواقي 0.05mol حمض خل و 0.05mol شاردة خلات ، وبإضافة 1ml HCl بتركيز 1M يكافئ إضافة 0.001mol من شاردة الهيدروجين والتي تتفاعل مع شاردة الخلات لتعطي 0.001mol من حمض الخل الذي يضاف إلى تركيزه الأولي ليصبح 0.051mol في حين أن تركيز شاردة الخلات سوف ينخفض بالمقدار نفسه 0.001mol أي يصبح 0.049mol . إن إضافة 1ml HCl إلى المحلول يؤدي إلى تغير في حجمه ليصبح 51ml أو $0.051dm^3$ وبالتالي فإن تركيز كل من شاردة الخلات C_s و حمض الخل C_a معبرا عنه بـ mol/dm^3 يصبح :

$C_s = 0.049mol / 0.05dm^3 = 0.96 \ M$

$C_a = 0.051mol / 0.051dm^3 = 1.0 \ M$

بتطبيق علاقة PHمحلول واقي نحصل على PH = 4.72. وبالتالي فإن التغير الحاصل في قيمة PH المحلول بعد إضافة HCl تساوي 0.02 أي أن قيمة الـ PH ثابتة تقريبا.

16-11 – حلمهة الأملاح Hydrolysis

حلمهة الأملاح هي التأثير المتبادل بين شوارد الملح المذاب وشوارد H^+ و OH^- من الماء . وتعتبر عملية الحلمهة التفاعل العكسي لتفاعل التعديل. ويوجد ثلاثة أنواع من الحلمهة يجب مناقشتها.

16-11 –1- حلمهة الأملاح الناتجة من أساس قوي وحمض ضعيف

أغلب هذه الأملاح تعتبر كهرليتات قوية أي عمليا كاملة التشرد . لنأخذ ملح KCN فهو ملح ناتج من تفاعل KOH (اساس قوي) مع HCN (حمض ضعيف) ، عندما ينحل هذا الملح في الماء يعطي شوارد K^+ وCN^- . تتحد شوارد K^+ مع شوارد OH^- (من الماء) وتشكل KOH ولكن بقطبية الماء تتفكك ثانية إلىK^+ و OH^- ، أما شوارد CN^- فإنها ستتحد مع H^+ وتشكل الحمض الضعيف HCN ويمكن اختصار العملية بالمعادلات

$$KCN + H_2O = KOH + HCN$$

$$K^+ + CN^- + H_2O = K^+ + OH^- + HCN$$

وبحذف K^+ المشتركة بين الطرفين يكون

$$CN^- + H_2O = OH^- + HCN$$

وتعتبر هذه المعادلة الشكل المختصر لعملية الحلمهة ومنها نستنتج أن المحلول الناتج عن حلمهة KCN له صفة قلوية .

16-11 –2- حلمهة الأملاح الناتجة من أساس ضعيف و حمض قوي

في المحاليل المائية لمثل هذه الأملاح نجد تجمع زيادة من شوارد H^+ لأن شوارد الهيدروكسيل تتحد مع شرجبة الأساس الضعيف (أحد شقي الملح) وتشكل الأساس الضعيف ، كما يتبين من معادلات المختصرة لحلمهة ملح NH_4Cl :

$$NH_4Cl + H_2O = NH_4OH + HCl$$

$$NH^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$$

هذا يعني أن المحلول يكتسب صفة حمضية.

16-11 –3- حلمهة الأملاح الناتجة من أساس ضعيف وحمض ضعيف

في هذه الحالة نجد أن كلا من شوارد H^+ و OH^- من الماء ترتبط مع شوارد الملح المنحل وتشكل مركبات قليلة التفكك. لنأخذ مثال على ذلك ملح CH_3COONH_4 فتكون المعادلات المختصرة :

$$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$

يمكن القول أنه تتحدد حموضة الوسط لهذه الأملاح من قيم ثوابت تشرد الحمض والأساس ، ويكون المحلول معتدلا إذا كانت ثوابت التشرد للحمض والأساس المتشكلة متساوية بينما تبتعد PH المحلول عن 7 عندما لا تتساوى قيم تلك الثوابت.

16-11 –4- حلمهة الأملاح الناتجة من حمض قوي وأساس قوي

إن الأملاح في هذه الحالة لا تخضع لعملية الحلمهة عند إذابتها في الماء . ذلك يعود إلى أن شوارد H^+ و OH^- لا تتغير في المحلول (كلاهما ناتج من تفكك الماء) ونرى عمليا أن المركبات المتشكلة من اتحاد شوارد H^+ و OH^- ، تعتبر كهرليتات قوية ، أي ستتشرد ثانية لتعطي شوارد H^+ و OH^- . والمحلول في هذه الحالة معتدل وقيمة PH له تساوي 7 فإذا أخذنا ملح KCl كمثال

$$KCl + H_2O = KOH + HCl$$

$$K^+ + Cl^- + H_2O = K^+ + OH^- + H^+ + Cl^+$$

حيث يعتبر كل من KOH , HCl من الكهرليتات القوية أي تتفكك بشكل تام.

17-11 – حساب ثابت الحلمهة K_h ، درجة الحلمهة h ، و PH لمحاليل الأملاح المتحلمهة Calculation of K_h , h , PH in hydrolysis

درجة الحلمهة

تعرف درجة الحلمهة بأنها عدد الجزيئات المتحلمهة ولتكن $C_{s,h}$ على عدد جزيئات الملح الكلية لتكن C أي الجزء العائد بفعل H_2O إلى الحمض أو الأساس المقابل. وبالتالي تكون درجة الحلمهة:

$$h = \frac{C_{s,h}}{C}$$

ولـيس مـن الصـعب حسـاب درجـة الحلمهـة وذلـك باسـتخدام معادلـة ثابـت التفكـك للحمـض أو الأساس والجداء الشاردي للماء.

لنستنتج المعادلات الخاصة بحساب ثابت الحلمهة K_h ، ودرجة الحلمهة h ، وتركيز شوارد الهيدروجين ومن ثم قيمة PH في محاليل مختلف حالات الحلمهة.

3- حالة ملح ناتج من أساس قوي وحمض ضعيف

لنأخذ الصيغة العامة لحمض ضعيف HX (حيث X^- شرسبة الحمض) والأساس القوي MOH (M^+ شرجبة الأساس) فالملح الناتج MX وحلمهة هذا الملح سوف تقوم فقط على الشرسبة X^- بينما تشكل الشرجبة مركبات ذات تشرد كبير فتبقى في المحلول كشوارد مميهة.

تكتب معادلة الحلمهة بالشكل:

$$X^- + H_2O = HX + OH^-$$

وعند تطبيق علاقة ثابت التوازن على التفاعل

$$K = \frac{[HX]\,[OH^-]}{[X^-]\,[H_2O]}$$

فـي المحاليـل الممـددة يكـون المـاء موجـودا بكميـات كبيـرة وجزيئـات المـاء المتشـردة عمليـا قليلـة بالنسبة للعدد غير المتشرد، ويمكن اعتبار تركيز جزيئات الماء عمليا ثابتا ، ولا يتغير شيء في توازن الحلمهة إذا أزحنا الحد $[H_2O]$ وتصبح علاقة ثابت التوازن بالشكل :

$$K\,[H_2O] = \frac{[HX]\,[OH]}{[X^-]}$$

إن الجداء $K\,[H_2O]$ يشكل كمية ثابتة يمثل ثابت الحلمهة K_h إذاً :

$$K_h = \frac{[HX]\,[OH^-]}{[X^-]} \qquad (13,11)$$

يمكن حساب قيمة ثابت الحلمهة بضرب البسط والمقام بـ $[H^+]$ نجد :

$$K_h = \frac{[HX]\,[OH^-]\,[H^+]}{[X^-]\,[H^+]}$$

باستخدام الجداء الشاردي للماء $K_w = [H^+]\,[OH^-]$ وعلى اعتبار أن K_a ثابت تشرد الحمض الضعيف HX الذي يمكن أن يكتب بالشكل

$$\frac{1}{K_a} = \frac{[HX]}{[X^-]\,[H^+]}$$

بالتالي تصبح علاقة ثابت الحلمهة من أجل جميع الأملاح المتشكلة من حمض ضعيف وأساس قوي :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \qquad (14,11)$$

لحساب درجة الحلمهة h ، إذا اعتبرنا $C = [MX]$ تركيز الملح حيث نلاحظ من معادلة حلمهة الملح أنه تتشكل جزيئة وحدة من الحمض HX وشاردة OH^- واحدة لذلك يمكن أن نقول $C = [OH^-] = [HX]$ وبالتالي حسب تعريف درجة الحلمهة يمكن أن نكتب

$$h = \frac{[HX]}{C} = \frac{[OH^-]}{C} \qquad (15,11)$$

لتبسيط العلاقة بين ثابت الحلمهة ودرجة الحلمهة ، على افتراض أن C تركيز الملح أكبر بكثير من تركيز الجزء المتحلمة $C_{s,h}$ يمكن اعتبار أن $h << 1$ وبما أن الأملاح تتفكك تفكك تام فإن تركيز الملح يساوي التركيز التوازني للشرسبة أي $C = [X^-]$ بالتعويض بعلاقة ثابت الحلمهة بعد أن نضرب البسط والمقام في الطرف الثاني بـ C عندها يكون :

$$K_h = \frac{[HX]}{C} \cdot \frac{[OH^-]}{C} \cdot C$$

بالتعويض في قيمة كل من درجة الحلمهة و ثابت الحلمهه نجد:

$$K_h = h \cdot h \cdot C = \frac{K_w}{K_a}$$

وبإصلاح العلاقة نجد:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} \qquad (16,11)$$

وهي العلاقة التي تعطي درجة الحلمهة لملح ناتج من حمض ضعيف وأساس قوي.

لحساب PH المحلول على اعتبار أن تركيز الحمض الضعيف يساوي تركيز شوارد الهيدروكسيل $[OH^-] = [HX]$ بالتعويض في (13,11) نجد :

$$K_h = \frac{[HX]\,[OH^-]}{[X^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C}$$

باستبدال قيمة ثابت الحلمهة بـ K_w / K_a نجد

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

وعلى اعتبار أن $[OH^-]^2 = K_w^2 / [H^+]^2$ بالتعويض في العلاقة السابقة :

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{K_w^2}{C \cdot [H^+]^2}$$

بالإصلاح نجد

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \qquad (17,11)$$

وكما نعلم أن PH تساوي اللوغاريتم العشري السالب لتركيز شوارد الهيدروجين بتطبيق ذلك على العلاقة السابقة نحصل على :

$$PH = - \tfrac{1}{2} \log K_w - \tfrac{1}{2} \log K_a + \tfrac{1}{2} \log C$$

وبما أن $K_w = 10^{-14}$ يكون

$$PH = 7 - \tfrac{1}{2} \log K_a + \tfrac{1}{2} \log C \qquad (18,11)$$

وهي العلاقة التي تعطي PH محلول ناتج من حلمهة ملح حمض ضعيف وأساس قوي . هذه العلاقة صحيحة طالما أن درجة الحلمهة منخفضة (أقل من عشرة بالمائة) ،وإلا يجب استخدام علاقات أكثر تعقيدا.

2- حالة أملاح من حمض قوي وأساس ضعيف

إن هذه الأملاح MX تتشكل من تفاعل حمض قوي مثل HCl (HX) وأساس ضعيف مثل NH_4OH (MOH) ، في هذه الحالة شرجبة الأساس الضعيف هي التي تتحلمة حسب المعادلة:

$$M^+ + H_2O = H^+ + MOH$$

$$K_h = \frac{[H^+]\,[MOH]}{[M^+]} = \frac{[H^+][MOH][OH^-]}{[M^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

(19,11)

فيكون ثابت الحلمهة مع الأخذ بعين الاعتبار الجداء الشاردي K_w وثابت تفكك الأساس K_b معطى بالعلاقة(19,11).

باعتبار أن تركيز الملح C ، ودرجة الحلمهة $h = [MOH]/C = [H^+]/C$ ولنضرب البسط والمقام في علاقة ثابت الحلمهة بـ $C = [M^+]$

$$K_h = \frac{[MOH][H^+]\,C}{C \,.\, C} = h \,.\, h \,.\, C \;\; \frac{K_w}{K_b}$$

بالإصلاح نحصل على قيمة درجة الحلمهة :

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \,.\, C}} \qquad (20,11)$$

يمكن حساب PH المحلول بنفس الطريقة السابقة، باعتبار أن $[MOH]=[H^+]$ يمكن أن نكتب

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{C} = \frac{K_w}{K_b}$$

وبالتالي

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \,.\, C}{K_b}}$$

وبأخذ اللوغاريتم العشري السالب لطرفي العلاقة نحصل عل الـ PH

$$PH = 7 - \tfrac{1}{2} \log C + \tfrac{1}{2} \log K_b \quad (21,11)$$

3- حالة أملاح من أساس ضعيف وحمض ضعيف

في هذه الحالة إن شرسبة الحمض الضعيف وشرجبة الأساس الضعيف تخضعان لعملية الحلمهة حسب المعادلة :

$$M^+ + X^- + H_2O = MOH + HX$$

$$K_h = \frac{[MOH]\,[HX]}{[M^+]\,[X^-]} \qquad (22,11)$$

في هذه الحالة بضرب البسط والمقام بـ $[H^+]\,[OH^-]$ نجد

$$K_h = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{\frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \cdot \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}}$$

إذا تذكرنا قيمة كل من K_a ثابت تفكك الحمض و K_b ثابت تفكك الأساس تصبح قيمة ثابت الحلمهة

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \,.\, K_b} \qquad (23,11)$$

من أجل حساب درجة الحلمهة يمكن أتباع نفس الأسلوب وعلى اعتبار أن درجة الحلمهة

$$h = \frac{[HX]}{C} = \frac{[MOH]}{C}$$

وكون $[MOH] = [HX]$ و $C = [X^-] = [M^+]$ وبالتعويض بثابت الحلمهة

$$K_h = \frac{[HX]^2}{C^2} = h^2 = \frac{K_w}{K_a \,.\, K_b}$$

أي أن درجة الحلمهة تعطى بالعلاقة

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \qquad (24,11)$$

حساب الـ PH

وجدنا مما سبق في حساب h أن

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[HX^-]^2}{C^2} = \frac{[H^+]^2 [X^-]^2}{C^2 \cdot K_a^2}$$

وحيث أن $[X^-] = C$ عندها

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

وبالتالي تصبح الـ PH

$$PH = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K_b$$

وعلى اعتبار أن $PK_a = -\log K_a$ و $PK_b = -\log K_b$ بالتعويض

$$PH = 7 + \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} PK_b \qquad (25,11)$$

وهي العلاقة التي تعطي PH محلول ناتج حلمهة ملح حمض ضعيف وأساس ضعيف . نلاحظ من هذه العلاقة أن الـ PH لا تتعلق في تركيز الملح المتحلمهة C وإنما تتعلق فقط بقوة الحمض والأساس الناتجين عن الحلمهة ، ففي حالة تساوي قوتهما عندها يصبح المحلول معتدل وتكون الـ PH = 7.