

الكيمياء 12

الفصل الثامن: الاتزان في الأحماض والقواعد

Acids-Bases Equilibrium

٨-١ نظرية برونستد-لوري للأحماض والقواعد :

Bronsted-Lowery Theory of Acids & Bases

أولاً:

اقترح كل من العالمين الكيميائيين الدنماركي برونستد والبريطاني لوري عام ١٩٢٣ م إلى تعريف جديد للحمض

الحمض : هو المادة التي تعطي بروتوناً أو أكثر لمادة أخرى .

القاعدة : هي المادة التي تستقبل بروتوناً أو أكثر من مادة أخرى .

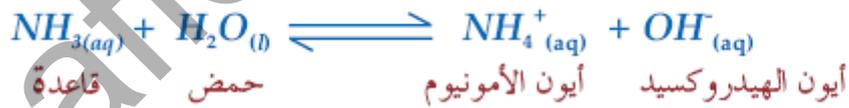
مثال (1):

فمثلاً يسلك كلوريد الهيدروجين عند تفاعله مع الماء سلوكاً حمضياً حسب تعريف برونستد-لوري وذلك لأنه يمنح بروتوناً H^+ للماء ، أما جزيء الماء فهو يعتبر قاعدة لأنه يستقبل البروتون



مثال (2):

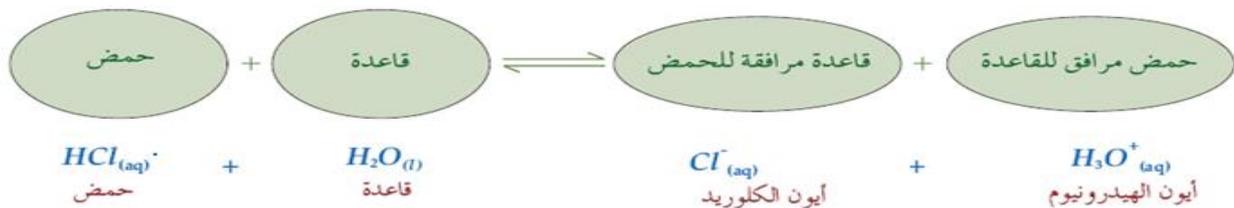
تفاعل الأمونيا مع الماء كما في المعادلة الآتية :



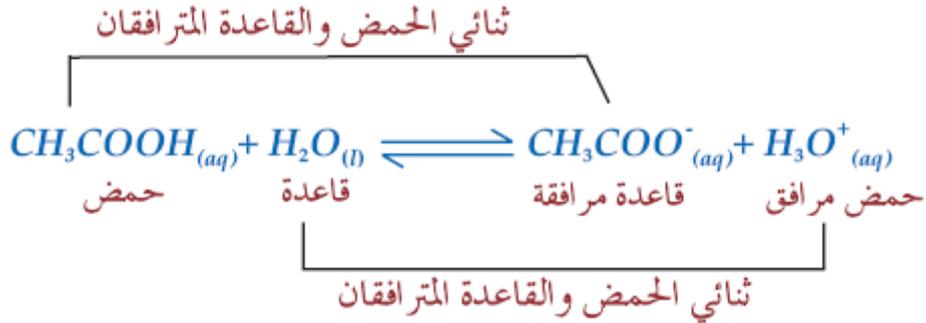
نلاحظ أن جزيء الأمونيا استقبل بروتوناً من الماء مكوناً أيون NH_4^+ ، ولذلك تعتبر الأمونيا قاعدة ، بينما يعتبر الماء حمضاً لأنه منح بروتوناً للأمونيا حسب تعريف برونستد-لوري .

ولذلك يوجد مفهوم جديد:

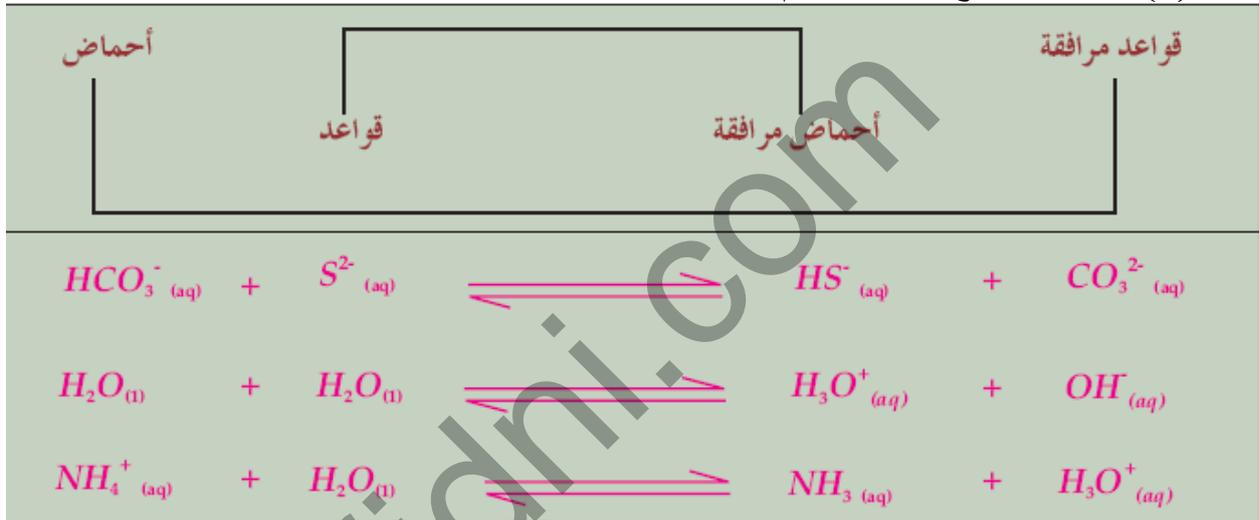
زوج الحمض والقاعدة المرافق ، حيث إن تبادل البروتون H^+ يحول الحمض إلى قاعدة جديدة كما يحول القاعدة إلى حمض جديد ، ونتيجة لذلك اتفق على تسمية الحمض بعد فقدته للبروتون قاعدة مرافقة *Conjugate base* ، وتسمية القاعدة بعد فقدتها للبروتون حمض مرافق *Conjugate acid* ، كما يلي :



مثال (1): أمثلة توضح هذا المفهوم



مثال (2): أمثلة توضح هذا المفهوم



مفهوم زوج ثنائي الحمض والقاعدة المترافقين

القوى النسبية للأحماض والقواعد :

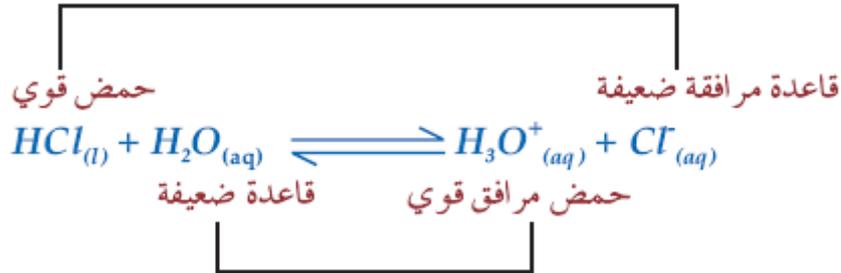
تقاس قوة كل من الحمض والقاعدة حسب تعريف برونستد-لوري بمقدار فقد أو كسب البروتون كالاتي:-



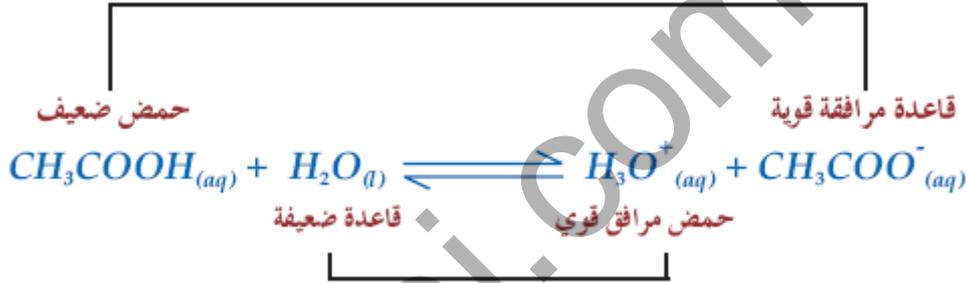
وبشكل عام يمكن القول أن :

الحمض القوي ينتج قاعدة مرافقة ضعيفة والحمض الضعيف ينتج قاعدة مرافقة قوية، أما القاعدة القوية فحمضها المرافق ضعيف والقاعدة الضعيفة حمضها المرافق قوي .

(1) الحمض القوي: يتأين بشكل تام (يفقد البروتون بسهولة), ويكون قاعدته المرافقة ضعيفة لا تستطيع البروتون.



(2) الحمض الضعيف: يتأين بشكل جزئي (يفقد البروتون بصعوبة), ويكون قاعدته المرافقة قوية تستطيع البروتون.



٨-٢ التآين الذاتي للماء : The Autoionization of Water

علمت سابقاً أن الماء النقي يوصل التيار الكهربائي بصورة ضعيفة جداً وذلك لأن تأينه قليل جداً، لذا فإن تركيز جزيئات الماء في الماء تكون أكبر بكثير من تركيز أيونات الماء، ونتيجة لذلك توصل العلماء إلى أن الماء يتأين كما في الشكل (٨-٤) والمعادلة الآتية :

الماء النقي يوصل التيار الكهربائي بصورة ضعيفة جداً ويكون تركيز جزيئات الماء في الماء أكبر بكثير من تركيز أيونات الماء.



يعبر عن ثابت الاتزان للماء; K_w كما يلي:-

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

و ثابت التآين للماء يساوي 1×10^{-14} وتتغير بتغير درجات الحرارة:-

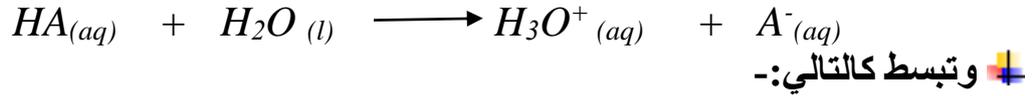
$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

بأخذ لوغاريتم للطرفين $\text{at } 25^\circ\text{C}$

٨-٣ الاتزان في محاليل الأحماض الضعيفة : Equilibrium of Weak Acids

الحمض القوي يرمز له HA ويتأين في الماء كالتالي:



من المعادلة السابقة نجد أن مولا واحداً من الحمض HA يعطي مولا واحداً من كل من أيونات H_3O^+ (H^+) وأيونات A^- ، ويتم هذا طبعاً في حالة محلول الحمض القوي أحادي البروتون، لذلك يمكن اعتبار تركيز أيونات H_3O^+ (H^+) مساوياً لتركيز الحمض قبل التأين كما في الشكل (٨-٧).

أي أن واحد مول من الحمض HA يعطي واحد مول من الأيونات H_3O^+ (H^+) وأيونات A^-

ولذلك يعتبر تركيز H_3O^+ (H^+) مساوياً لتركيز الحمض قبل التأين.

كما يمكن حساب ثابت التأين من

$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

قيمة K_a تعد مقياساً لقوة الحمض، حيث إن قوة الأحماض ودرجة تأينها تعتمد على قيمة K_a .

٨-٤ الاتزان في محاليل القواعد الضعيفة : Equilibrium of Weak Bases

تتأين القواعد الضعيفة (B) مثل الأمونيا في الماء كالتالي:



عند الاتزان يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لتأين القاعدة الضعيفة، والذي يرمز له بالرمز K_b بالعلاقة:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

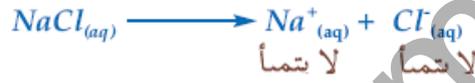
8-5 التميؤ : Hydrolysis



يعرف التميؤ بأنه: "تفاعل بين أيونات الملح والماء لإنتاج حمض وقاعدة أحدهما أو كلاهما ضعيف".

(1) ملح من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية

مثلاً أن محلول كلوريد الصوديوم متعادل لأنه يتأين في الماء إلى أيونات غير قابلة للتميؤ، وهما أيون Na^+ المشتق من قاعدة قوية، والأيون الآخر هو أيون Cl^- المشتق من حمض قوي:



ولذلك فإن هذه الأيونات ($Cl^- + Na^+$) لا يؤدي وجودها في الماء إلى تغيير قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول ملح كلوريد الصوديوم، وبالتالي تكون قيمة pH له تساوي 7.00.

(2) ملح من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة قوية



وعند تميؤ أيون الخلات CH_3COO^- في الماء ينتج أيون OH^- المميز للصفة القاعدية:



لذلك فإن المحلول المائي لملاح خلات الصوديوم يكون قاعدي التأثير وقيمة pH تكون أكبر من 7.00 ثابت التميؤ للملح ويرمز له بالرمز K_h ، ويعبر عنه بالعلاقة:

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

فإذا ضربنا البسط والمقام في $[H^+]$ فإن:

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

وبصورة عامة يمكن تلخيص ما سبق فيما يلي :

الأحماض والقواعد القوية تعطي أيونات غير قابلة للتميوء، أما الأحماض والقواعد الضعيفة تعطي أيونات قابلة للتميوء.

وتعتمد طبيعة الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة في كونها حمضية أم قاعدية أم متعادلة على قوة كل من الحمض والقاعدة الناتجين في معادلة التميوء، فإذا كانت :

- ١- $K_b < K_a$ يكون محلول الملح حمضيًا .
- ٢- $K_a < K_b$ يكون محلول الملح قاعديًا .
- ٣- $K_b = K_a$ يكون محلول الملح متعادلاً .

٦-٨ ثابت حاصل الإذابة : Solubility Product

عند إضافة أية كمية من المادة المذابة إلى المحلول المشبع تترسب فيه وتنشأ حالة اتزان دينامي بين المادة الصلبة المذابة في المحلول والمادة المترسبة ، وبالتالي تكون سرعة ذوبان المادة المذابة مساوية لسرعة ترسيبها .

تم تقسيم الأملاح من حيث ذوبانها في الماء إلى

أملاح ذائبة مثل كلوريد الصوديوم
أملاح شحيحة الذوبان في الماء مثل كلوريد الفضة

مثلاً

محلول كلوريد النحاس (I) ، حيث تكتب معادلة تأينه كالتالي :



ويمكن التعويض عن $K_c [CuCl_{(s)}]$ بمقدار ثابت جديد يسمى ثابت حاصل الإذابة ويرمز له بالرمز K_{sp} (SP: Solubility Product) وعليه يعبر عن ثابت حاصل الإذابة بالشكل الآتي :

$$K_{sp} = [Cu^{+}] [Cl^{-}]$$

يتم التعبير عن ثابت حاصل الإذابة K_{sp} بواسطة التركيز المولاري للأيونات في المحلول المشبع ،
والتركيز المولاري مرتبط بالذوبانية المولارية للمركب الأيوني .

ويستخدم ثابت حاصل الإذابة K_{sp} للتنبؤ حول إمكانية تكوين راسب عند خلط محلولين للمحين مختلفين، فإذا كان :

- 1- K_{sp} > حاصل ضرب تركيز الأيونات الناتجة ، فإنه يتكون محلول فوق مشبع ويحدث ترسيب .
- 2- K_{sp} < حاصل ضرب تركيز الأيونات الناتجة ، فإنه يتكون محلول غير مشبع ولا يحدث ترسيب (يحدث ذوبان) .
- 3- K_{sp} = حاصل ضرب تركيز الأيونات الناتجة ، فإن التفاعل يكون في حالة اتزان لا يحدث ترسيب ويتكون محلول مشبع .

٧-٨ تأثير الأيون المشترك : The Common Ion Effect

يطلق على خفض تآين الكتروليت ضعيف نتيجة إضافة أحد أيوناته تعبير "تأثير الأيون المشترك".

فإذا احتوى المحلول على الكتروليتين بهما نفس الأيون، فإنه يقال إنهما يمتلكان "أيوناً مشتركاً"

مثال ذلك - :

➤ المحلول الذي يحتوي على (HCl) و (KCl) ، فإن أيون (Cl) يكون مشتركاً لكل منهما كذلك

➤ المحلول الذي يحتوي على CH_3COOH و CH_3COONa ، فإن أيون (CH_3COO^-) يكون مشتركاً لكل منهما.

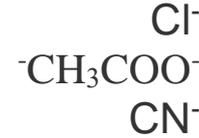
➤ كذلك محلول سيانيد الصوديوم و حمض الهيدروسيانيك، نجد ان أيون CN^- مشترك.

الايون المشترك



مبدأ لوتشاتولييه:

إذا أثر مؤثر ما (التركيز أو الضغط أو درجة الحرارة) على تفاعل في حالة الاتزان فإن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل فيه من فعل هذا المؤثر.
فتزداد سرعة التفاعل العكسي للتقليل من تركيز الأيون المشترك مثل



مما يقلل من تركيز أيونات الهيدروجين (أيونات الهيدرونيوم) وبالتالي تزيد قيمة pH.

٨-٨ المحاليل المنظمة : Buffers

مدى pH للمحاليل المختلفة يتراوح من الصفر إلى ١٤ التحكم في قيمة pH في حدود ضيقة غاية في الأهمية وتتطلب إجراء العديد من العمليات الكيميائية سواء في الأنظمة الحيوية أم التطبيقات الصناعية.

ويعرف المحلول المنظم بأنه " مزيج من حمض ضعيف وأحد أملاحه أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها وهو يقاوم التغير المفاجئ في قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند إضافة كميات قليلة من حمض أو قاعدة " .

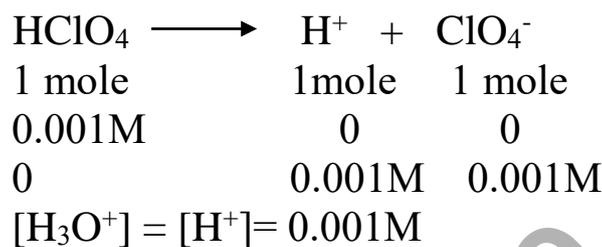
أمثلة لبعض المحاليل المنظمة :

الصيغة الكيميائية	المحلول المنظم
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	حمض الخليك / خلات الصوديوم
$\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$	محلول الأمونيا / كلوريد الأمونيوم
$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$	حمض الكربونيك / كربونات الصوديوم الهيدروجينية
$\text{HCOOH} / \text{HCOOK}$	حمض الفورميك / فورمات البوتاسيوم
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$	فوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجين / فوسفات الصوديوم أحادية الهيدروجين

أسئلة ومسائل محلولة

مثال (١) : احسب $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ في محلول حمض البيركلوريك تركيزه $0.001 M$.

الحل



وبما أن

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0001M} = 10^{-11}M$$

مثال (٢) : احسب ثابت التأيين K_a لحمض الفورميك تركيزه $0.2 M$ ، إذا علمت أن الرقم الهيدروجيني pH له يساوي 2.38 .

الحل : معادلة تأين الحمض :



أو يمكن كتابتها :



يحبسب تركيز أيون $[H^+]$ باستخدام العلاقة :

$$pH = - \text{Log}[H^+]$$

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

$$= 10^{-2.38}$$

$$[H^+] = 4.2 \times 10^{-3} M$$

وبالرجوع إلى معادلة التأيين للحمض نستنتج أن :

$$[H^+] = [HCOO^-] = 4.2 \times 10^{-3} M$$

وعند الاتزان يكون :

$$[HCOOH] = 0.2 - 4.2 \times 10^{-3} \approx 0.2$$

ولإثبات أن هذه القيمة مقبولة كما وردت في الملاحظة السابقة ($\geq 5\%$) فإن: $\frac{2.5 \times 10^{-5}}{1.0} \times 100\% = 2.5 \times 10^{-3}\%$

ومن العلاقة الرياضية لحساب ثابت التأيين :

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}$$

وبالتعويض نجد أن :

$$K_a = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{0.2}$$

$$K_a = 8.82 \times 10^{-5}$$

إذا :

مثال (٣) : احسب تركيز أيون $[H^+]$ لمحلول حمض الهيدروسيانيك إذا كان تركيز الحمض $1.0 M$ وثابت تأيينه $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ عند درجة حرارة $25^\circ C$.

الحل : معادلة التأيين :



أو يمكن كتابتها :

وللتوضيح نستخدم الجدول الآتي :

	$HCN_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$H^+_{(aq)}$	$+ CN^-_{(aq)}$
عدد المولات	1 mol		1 mol	1 mol
التركيز قبل التأيين	1.0 M		0.00	0.00
التركيز عند الاتزان	1-x		x	x

وبما أن :

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

نجد :

$$6.2 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{1-x}$$

وبما أن مقدار ما يتأين من الحمض قليل جداً $(1-x)$ فإنها تهمل ، ويكون :

$$x^2 = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{6.2 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5} M$$

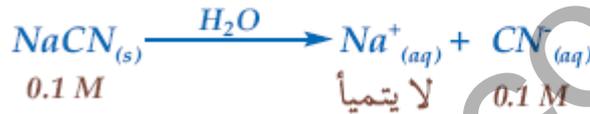
(أثبت أن هذه القيمة مقبولة $\geq 5\%$)

أي أن :

$$[H^+] = 2.5 \times 10^{-5} M$$

مثال (4) : احسب قيمة pH لمحلول سيانيد الصوديوم يحتوي اللتر منه على 0.1 mol من الملح النقي .

الحل : يتأين سيانيد الصوديوم وفق المعادلة :



ويتمياً أيون CN^- كالاتي :



ويعبر عن ثابت تأين الملح بالعلاقة :

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (1)$$

وبفرض أن مقدار ما يتمياً من أيون CN^- يساوي $x \text{ mol/L}$ ، فإن :

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = x \text{ mol/L}$$

$$[\text{CN}^-] = 0.1 - x \approx 0.1 M$$

وبما أن :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نجد أن .:

$$1.6 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x^2 = 1.6 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.27 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-] = 1.27 \times 10^{-3} M$$

إذا:

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.27 \times 10^{-3}} = 7.9 \times 10^{-12} M$$

ومنه:

$$pH = 11.10$$

نجد أن:

قيمة الرقم الهيدروجيني pH لمحلول $NaCN$ تساوي 11.10

مثال (5): اكتب علاقة ثابت حاصل الإذابة لفوسفات الكالسيوم؟

العل: يتأين فوسفات الكالسيوم حسب المعادلة:



فإن:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

مثال (6): إذا علمت أن ذوبانية فلوريد الماغنسيوم MgF_2 عند درجة حرارة $25^\circ C$ تساوي $0.00172g/100mL$ ،

احسب ثابت حاصل الإذابة K_{sp} لهذا الملح؟

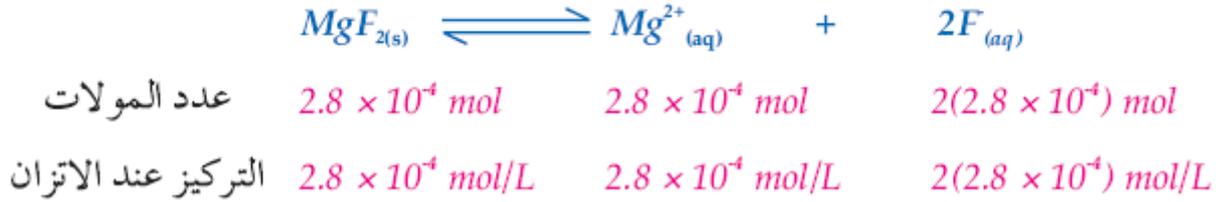
العل: نحسب أولاً عدد مولات MgF_2 الذائبة في المحلول:

$$MgF_2 \text{ كتلة المول ل} = 24.31 + (2 \times 19) = 62.31g$$

$$\frac{\text{كتلة } MgF_2}{\text{كتلة المول منه}} = \text{عدد مولات } MgF_2 \text{ في اللتر}$$

$$MgF_2 \text{ عدد مولات} = \frac{0.0172}{62.31} = 2.8 \times 10^{-4} mol \quad \text{إذا:}$$

وبالتعويض بعدد المولات في المعادلة :



نجد أن :

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [F^-]^2$$

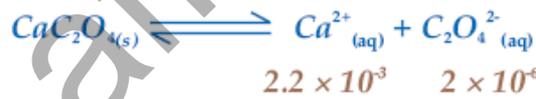
$$= (2.8 \times 10^4) (5.5 \times 10^4)^2$$

إذا :

$$K_{sp} = 8.47 \times 10^{11}$$

مثال (7) : وجد أن تركيز أيون Ca^{2+} في بلازما الدم لشخص ما يساوي 0.0022 M وتركيز أيون الاوكسالات $C_2O_4^{2-}$ يساوي $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ ، ماذا تتوقع أن يحدث لاوكسالات الكالسيوم في الدم CaC_2O_4 إذا علمت أن K_{sp} له تساوي 2.3×10^{-9} ؟

الصل : معادلة ذوبان اوكسالات الكالسيوم في الماء :



وبما أن :

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 2.3 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = (2.2 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-6})$$

فأن :

$$= 4.4 \times 10^{-9} \text{ M}$$

إذا :

وبما أن قيمة حاصل الإذابة K_{sp} أقل من حاصل ضرب تركيز الأيونات لاكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 سوف يتكون محلول فوق مشبع ويحدث ترسيب .

مثال (8) : محلول مائي يحتوي على 0.01 M من حمض البنزويك C_6H_5COOH احسب قيمة pH للمحلول .
فإذا أضيف إليه 0.02 M من بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa ، احسب التغير في قيمة pH للمحلول .

المحل : أولا : حساب قيمة pH لحمض البنزويك :

معادلة تأين الحمض هي :



وبفرض أن مقدار ما يتأين من الحمض يساوي $x \text{ mol/L}$ ، فتكون التراكيز عند الاتزان هي :

$$[C_6H_5COO^-] = [H^+] = x \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COOH] = 0.01 - x \approx 0.01M$$

وبتطبيق العلاقة :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

نجد أن :

$$6.3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.01}$$

$$x^2 = 6.3 \times 10^{-7}$$

وبأخذ الجذر التربيعي نجد أن :

$$x = 7.94 \times 10^{-4} M$$

$$[C_6H_5COO^-] = [H^+] = 7.94 \times 10^{-4} M$$

إذا :

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

ومن العلاقة :

$$pH = 3.10$$

نجد أن :

ثانياً : حساب التغير في قيمة pH للمحلول بعد إضافة بنزوات الصوديوم :

عند إضافة بنزوات الصوديوم لمحلول الحمض فإن أيونات البنزوات $C_6H_5COO^-$ تزداد بمقدار 0.02 mol ، وفق المعادلات الآتية :



وبتطبيق العلاقة :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

نجد أن :

$$6.3 \times 10^{-5} = \frac{0.02 \times [H^+]}{0.01}$$

$$[H^+] = 3.15 \times 10^{-5} M$$

وبتطبيق العلاقة :

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

$$pH = 4.50$$

نجد أن :

لاحظ أن إضافة الأيون المشترك $C_6H_5COO^-$ إلى محلول الحمض أدى إلى تقليل تركيز $[H^+]$ ، وبالتالي فإن التغير في قيمة pH تكون :

$$pH = 4.50 - 3.10 = 1.40$$

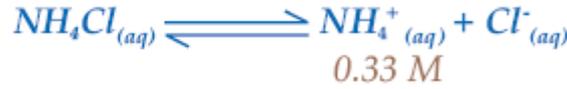
مثال (9) محلول منظم حجمه $1.0 L$ يتكون من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl تركيزه $0.33 M$ و الأمونيا NH_3 تركيزها $0.33 M$ في الماء ، احسب قيمة pH للمحلول علما بأن K_b للأمونيا يساوي 1.8×10^{-5} ، ثم احسب التغير في قيمة pH للمحلول عند إضافة $0.1 mol$ من HCl إليه ؟

الحل : أولا : حساب قيمة pH قبل إضافة الحمض HCl

تتأين الأمونيا في الماء كالاتي :



ويتأين كلوريد الأمونيوم وفق المعادلة :



وبتطبيق العلاقة :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (1)$$

وبالتعويض نجد أن :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.33 \times [OH^-]}{0.33}$$

$$[OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} M$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10} M$$

إذا :

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

ومن العلاقة :

$$pH = 9.26$$

نجد أن :

ثانياً : حساب قيمة pH بعد إضافة حمض HCl

باعتبار أن حمض HCl حمض قوي ، فإن تركيز أيون H^+ يساوي تركيز الحمض ، ومنه نستنتج أن تركيز أيون H^+ يحسب كالآتي :

$$[H^+] = \frac{0.1 \text{ mol}}{1.0 L} = 0.1 M$$

وتتبادل أيونات H^+ المضافة بنسبة 1:1 للتفاعل الآتي :



ويكون تركيز الأمونيا NH_3 النهائي :

$$[NH_3] = (0.33 - 0.1) = 0.23 M$$

وتركيز أيون الأمونيوم NH_4^+ النهائي :

$$[NH_4^+] = (0.33 + 0.1) = 0.43 M$$

وبالءعويض في العلاءة (١) نجد أن :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.43 \times [OH^-]}{0.23}$$

$$[OH^-] = 3.4 \times 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log [OH^-] \quad \text{ومن العلاءة :}$$

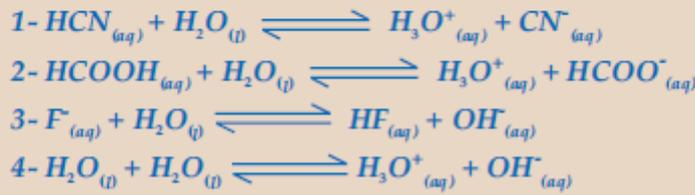
$$pOH = 4.47 \quad \text{نجد أن :}$$

$$pH = 9.53 \quad \text{ومنها نستنتج أن :}$$

إذا الءغير في قيمة pH للمحلل المنظم هي : 0.28

اختبر فهمك (1):

- ١- هل تمثل قواعد ارهينوس مثل $NaOH$ قواعد أيضا حسب تعريف برونستد-لوري؟ فسّر إجابتك.
٢- في معادلات التفاعلات التالية، حدد كلاً من الحمض والقاعدة حسب تعريف برونستد-لوري مبيّناً سلوك الماء في كل منها:

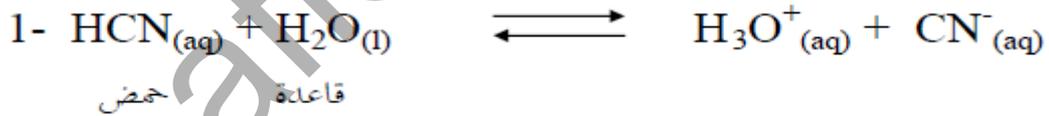


- ١- نعم، حيث إن $NaOH$ مادة أيونية تتفكك في الماء إلى أيونات OH^- ، Na^+ ، والأيون الذي يستقبل البروتون هو OH^- ، وبذلك فهو قاعدة برونستد-لوري:

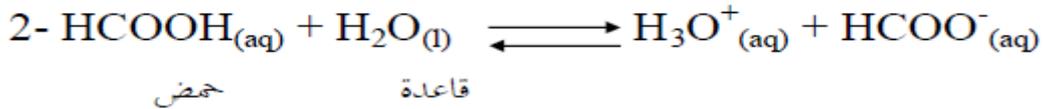


٢-

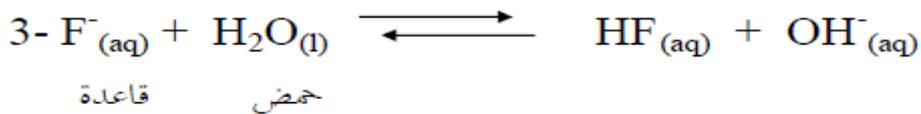
- في معادلات التفاعلات التالية حدد كلاً من الحمض والقاعدة حسب تعريف برونستد-لوري مبيّناً سلوك الماء في كل منها:



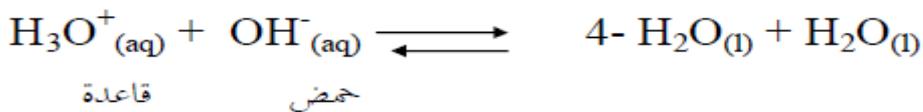
يسلك الماء سلوك القاعدة، لأنه يستقبل البروتون



يسلك الماء سلوك القاعدة، لأنه يستقبل البروتون



يسلك الماء سلوك الحمض لأنه يمنح البروتون



يسلك الماء سلوك الحمض والقاعدة معاً.

اختبر فهمك (٢):

١- في التفاعلين التاليين حدد كلاً من الزوجين المرافقين من الحمض والقاعدة :

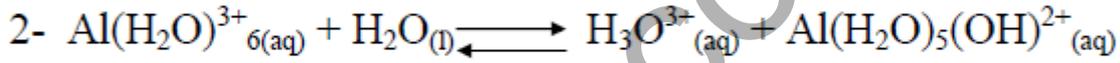


٢- أ) ما الحمض المرافق للقاعدة HPO_4^{2-} ب) ما القاعدة المرافقة للحمض H_2S

-١



قاعدة حمض قاعدة مرافقة حمض مرافق



حمض قاعدة حمض مرافق قاعدة مرافقة

-١

٢- أ) الحمض المرافق للقاعدة HPO_4^{2-} هو: $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$

ب) القاعدة المرافقة للحمض H_2S هي: HS^-

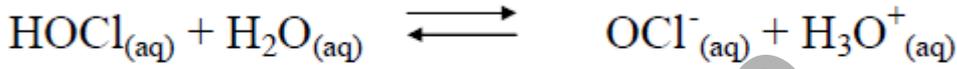
اأءبر فهمك (٣):

مستعينا بالشكل (٣-٨) الذي يبين الترتيب النسبي لقوة الأحماض والقواعد التالية ، أجب عما يلي :



- ١- اكتب معادلات تفاعلات لكل من الأحماض السابقة مع الماء محددًا الأزواج المرافقة .
٢- رتب القاعدة المرافقة لكل من الأحماض السابقة حسب قدرتها على استقبال البروتون في الماء .

-١



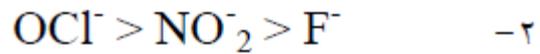
حمض قاعدة قاعدة مرافقة حمض مرافق



حمض قاعدة قاعدة مرافقة حمض مرافق



حمض قاعدة قاعدة مرافقة حمض مرافق



اختبر فهمك (٤):

- ١- ما قيمة pOH لمحلول يكون فيه تركيز أيونات OH^- تساوي $3.0 \times 10^{-6} M$ ؟
٢- احسب كتلة هيدروكسيد الصوديوم الموجودة في محلول حجمه $2.0 L$ ، إذا علمت أن قيمة pH لهذا المحلول تساوي 10.35 عند الظروف القياسية ؟

$$pOH = - \log [OH^-] \quad -1$$

$$\begin{aligned} pOH &= - \log 3 \times 10^{-6} \\ &= - (\log 3 + \log 10^{-6}) \\ &= 6 - \log 3 \\ &= 6 - 0.48 \end{aligned}$$

$$pOH = 5.9$$

$$pH + pOH = 14 \quad -2 \text{ بتطبيق العلاقة :}$$

$$pOH = 14 - 10.35 = 3.65 \quad \text{إذا :}$$

$$pOH = - \log [OH^-] \quad \text{ومن العلاقة :}$$

$$[OH^-] = 2.2 \times 10^{-4} M \quad \text{إذا :}$$

وبما أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة التآين في الماء، فإن تركيزها هو نفس

تركيز أيون الهيدروكسيد OH^- وتساوي

$$2.2 \times 10^{-4} M$$

وبتطبيق العلاقات الآتية :

عدد المولات = التركيز \times الحجم بالتر

$$\text{عدد مولات NaOH} = (2.2 \times 10^{-4}) \times 2 = 4.4 \times 10^{-4}$$

الكتلة = عدد المولات \times كتلة المول

$$\text{كتلة NaOH} = (4.4 \times 10^{-4}) \times 40 = 0.0176 \text{ g}$$

اختبر فهمك (0):

- ١- احسب تركيز أيونات OH^- في محلول حمض HBr تركيزه $0.25 M$ وهو من الأحماض القوية ؟
٢- احسب قيمة pH في محلول حجمه $500 mL$ مذاب فيه $2.6 g$ من هيدروكسيد الباريوم وهي قاعدة قوية؟

١- بتطبيق العلاقة :

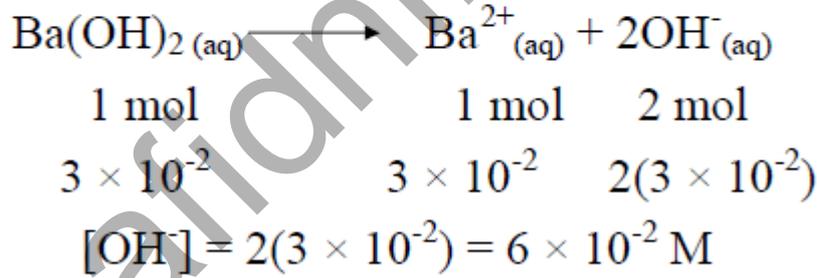
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

وبالتعويض نجد أن : $[OH^-] = 4 \times 10^{-4} M$

٢- $Ba(OH)_2$ مولات عدد = $2.6 \div 171 = 0.015 mol$

$Ba(OH)_2$ تركيز = $0.015 \div 0.5 = 0.03 M$

وهيدروكسيد الباريوم مادة متأيئة قوية :



$$[OH^-] = 2(3 \times 10^{-2}) = 6 \times 10^{-2} M$$

وبالتعويض في العلاقة :

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

نجد أن : $[H^+] = 1.66 \times 10^{-13} M$

ومن العلاقة : $pH = -\log [H^+]$

نجد أن : $pH = 12.8$

اختبر فهمك (٦):

قام أحد الطلاب بتحضير محلول مائي من الحمض HA حجمه 400 mL وذلك بإذابة 0.04 mol من الحمض النقي في الماء. احسب ثابت تأين الحمض K_a إذا علمت أن قيمة pH للمحلول تساوي 4.23.

يُحسب تركيز محلول الحمض HA كالآتي :

$$\text{تركيز الحمض HA} = 0.04 \div 0.4 = 0.1 \text{ M}$$

يُحسب تركيز أيون $[H^+]$ باستخدام العلاقة :

$$pH = - \text{Log}[H^+]$$

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

$$= 10^{-4.23}$$

$$[H^+] = 5.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

وبالرجوع إلى معادلة تأين الحمض :



نستنتج أن :

$$[H^+] = [A^-] = 5.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ومن العلاقة الرياضية لحساب ثابت التأيين :

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

إذا وبالتعويض :

$$K_a = \frac{(5.9 \times 10^{-5})^2}{0.1}$$

$$K_a = 3.5 \times 10^{-8}$$

اختبر فهمك (٧):

المورفين أحد أشهر العقاقير النشطة المستخدمة للتخفيف عن الألم . تم إعطاء أحد المرضى حقنة من محلول المورفين تركيزه 0.01 mol/L والرقم الهيدروجيني pH له يساوي 10.10 ، فاحسب ثابت التآين للمورفين K_b .

يتآين المورفين حسب المعادلة :



يحسب $[H^+]$ من العلاقة :

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

$$[H^+] = 7.9 \times 10^{-11} M$$

$$[OH^-] = 1.3 \times 10^{-4} M \quad \text{ومنه نستنتج أن :}$$

$$[HC_{17}H_{19}NO_3^+] = [OH^-] = 1.3 \times 10^{-4} M \quad \text{ويكون :}$$

ويتطبيق العلاقة :

$$K_a = \frac{[HC_{17}H_{19}NO_3^+][OH^-]}{[C_{17}H_{19}NO_3]}$$

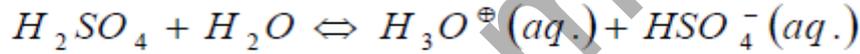
إذا وبالتعويض :

$$K_a = \frac{(1.3 \times 10^{-4})^2}{0.01}$$

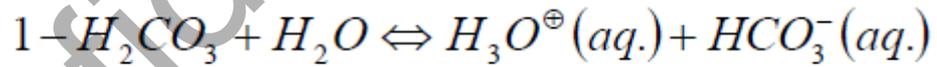
$$K_a = 1.7 \times 10^{-6}$$

خلفية علمية: الأحماض عديدة البرتونات :

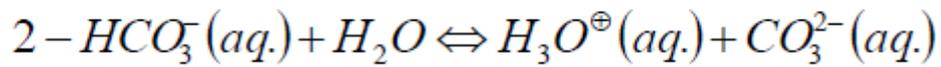
الأحماض عديدة البرتونات هي الأحماض التي تحتوي على أكثر من برتون واحد . فحمض الكبريتيك مثلا يستطيع أن يفقد بروتونين في المحاليل المائية ، وكذلك حمض الكربونيك H_2CO_3 وغيرها . بينما يستطيع حمض الفسفوريك H_3PO_4 أن يفقد ثلاثة بروتونات في المحاليل المائية . وبالطبع فإن الحمض العديد البروتونات لا يفقد بروتونات دفعة واحدة ، إنما يفقدها على مراحل . فالتأين الأول لحمض الكبريتيك H_2SO_4 ، على سبيل المثال ، يكون تاماً ، بينما التأين الثاني غير تام ، كما في المعادلات التالية :



وما يهمنا في هذا هو الأحماض الضعيفة عديدة البرتون . ومن الأمثلة على ذلك حمض الكربونيك H_2CO_3 . هناك ثابتا اتزان K_{a1} ، K_{a2} لهذا الحمض ، وذلك لأن الحمض يتأين على مرحلتين ، وهما :-



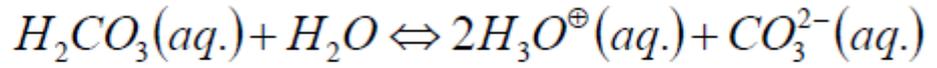
$$K_{a1} = \frac{[H_3O^{\oplus}][HCO_3^{-}]}{[H_2CO_3]} = 4.2 \times 10^{-7} \text{ at } 25^{\circ}C$$



$$K_{a2} = \frac{[H_3O^{\oplus}][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^{-}]} = 4.8 \times 10^{-11} \text{ at } 25^{\circ}C$$

نلاحظ من قيمتي K_{a1} و K_{a2} أن $K_{a2} < K_{a1}$ ، مما يعني أن البروتون الأول يفقد بسهولة أكثر من الثاني . وبشكل عام فإن K_{a1} تكون أكبر K_{a2} ، و K_{a2} أكبر من K_{a3} في الأحماض المتعددة البروتون.

والسؤال الذي يتبادر إلى الذهن هو : ما هي العلاقة بين ثابتي الاتزان، وثابت الاتزان K_a للتفاعل الكلي الذي ينتج من إضافة المعادلتين الأولى والثانية في التفاعل السابق ؟



$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

نلاحظ أن K_a يساوي حاصل ضرب K_{a1} و K_{a2}

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \times \frac{[H_3O^+] [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_a$$

أي أن القيمة العددية لثابت التأيين K_a تساوي 2.0×10^{-17} .

وعند تميؤ أيون الأمونيوم NH_4^+ في الماء ينتج أيون H_3O^+ المميز للصفة الحمضية :

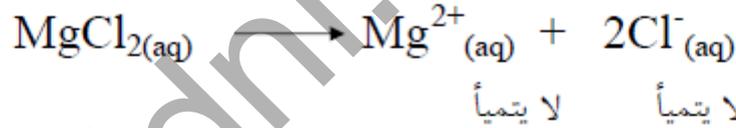


لذلك فإن المحلول المائي لملح خلات الأمونيوم يكون حمضي التأثير، وقيمة pH تكون أقل من 7.

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ بطبيعة الأملاح التي تنتج من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة إلا من خلال قيمتي K_a و K_b ، وبعد الرجوع لتلك القيم نجد أن : K_a لمحلول $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ و $K_b = \text{CH}_3\text{COOH}$ لمحلول NH_3 وبالتالي يكون محلول ملح $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

متعادلاً .

** محلول كلوريد الماغنسيوم متعادلاً، لأنه يتأين في الماء إلى أيونات غير قابلة للتميؤ وهما: أيون Mg^{2+} المشتق من قاعدة قوية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، والأيون الآخر هو أيون Cl^- المشتق من حمض قوي HCl :



ولذلك فإن هذه الأيونات (Cl^- ، Mg^{2+}) لا يؤدي وجودها في الماء إلى تغيير قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول ملح كلوريد الماغنسيوم، وبالتالي تكون قيمة pH له تساوي 7 .

٣- * لنأخذ مثلاً محلول ملح نترات الأمونيوم NH_4NO_3 ، حيث يعبر عن معادلة تميؤ نترات الأمونيوم كالآتي :

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

من المعلوم أن ثابت تأين الأمونيا K_b هو :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

وبفرض أن مقدار ما يتمياً من أيون NH_4^+ (aq) يساوي $X \text{ mol/L}$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} = X \text{ mol/L} \quad \text{فإن:}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1.0 - X \sim 1.0 \text{ M}$$

وبما أن:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.55 \times 10^{-10}$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نجد أن:

$$5.55 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0.3}$$

$$X^2 = 1.67 \times 10^{-10}$$

$$X = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{إذا:}$$

$$\text{pH} = 4.9 \quad \text{نجد أن:}$$

قيمة الرقم الهيدروجيني pH لمحلول NH_4Br (aq) تساوي 4.9

خلفية علمية : ثابت التآين للأحماض والقواعد الضعيفة

يمكن استعمال قيم K_a للدلالة على القوة النسبية للأحماض ، إذ كلما كبرت القيمة العددية لثابت التآين K_a كان حمضاً قوياً . وقد اتفق اصطلاحاً على إطلاق صفة الحمض القوي ، على الأحماض التي يزيد فيها ثابت التآين على 1 (حمض قوي $K_a > 1$) . وبالإضافة إلى استعمال ثابت التآين K_a للتعبير عن قوة الحمض ، يمكننا أيضاً استعمال العلاقة اللوغارتمية لثابت تآين الحمض للحصول على PK_a للتعبير عن قوة الحامض ، حيث :

$$PK_a = -\log K_a$$

وفي هذه الحالة ، نجد أنه كلما كانت قيمة PK_a كبيرة كان الحمض ضعيفاً . وبالمثل ، يستعمل الثابت K_b للتعبير عن قوة القاعدة ، إذ كلما كان K_b كبيراً كانت القاعدة قوية . كما يمكن استعمال PK_b للدلالة على قوة القاعدة ، بالطريقة نفسها التي استعمل فيها الثابت PK_b للتعبير عن قوة الحمض .

$$PK_b = -\log K_b$$

إذ كلما زادت القيمة العددية للثابت PK_b قلت قوة القاعدة ؛ لذلك يمكن مقارنة قوة القواعد المختلفة من مقارنة ثابت تآينها.

ويعين ثابت التآين للحمض أو القاعدة عملياً عن طريق قياس درجة الحموضة PH لمحلول أذيت فيه كمية معينة من الحمض أو القاعدة .

اختبر فهمك (9):

- 1- اكتب علاقة ثابت حاصل الإذابة لكل من: Ag_2CrO_4 ، $FeCO_3$
- 2- احسب ثابت حاصل الإذابة لكبريتيد النحاس (III) علمًا بأن ذوبانيته تساوي $8.9 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$ ؟
- 3- وضّح هل يتكون راسب عند إضافة محلول من نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.003 M إلى حجم مماثل من محلول كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) تركيزه 0.04 M ؟ علمًا بأن K_{sp} لكبريتات الرصاص $= 1.8 \times 10^{-8}$.

$$K_{sp} = [Ag^+_{(aq)}]^2 [CrO_4^{2-}_{(aq)}] \quad -1$$

$$K_{sp} = [Fe^{2+}_{(aq)}] [CO_3^{2-}_{(aq)}]$$

$$K_{sp} = [Cu^{2+}_{(aq)}] [S^{2-}_{(aq)}] \quad -2$$

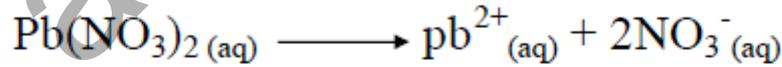
$$= (8.9 \times 10^{-19}) (8.9 \times 10^{-19})$$

$$K_{sp} = 7.9 \times 10^{-37}$$

- 3- عند تفاعل نترات الرصاص مع كبريتات الصوديوم يتكون كبريتات الرصاص حسب المعادلة:

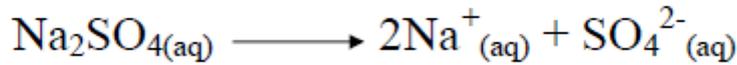


معادلة تأين نترات الرصاص:



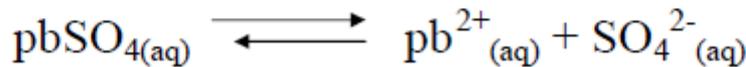
$$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = 0.003 \text{ M}$$

معادلة تأين كبريتات الصوديوم:



$$[SO_4^{2-}] = [Na_2SO_4] = 0.04 \text{ M}$$

وتكتب معادلة ذوبان كبريتات الرصاص في الماء كالآتي:



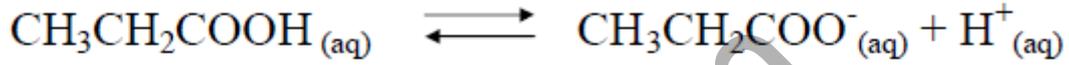
$$0.003 \text{ M} \quad 0.04 \text{ M}$$

اءرب فهمك (1 .) :

أذيب 3 g من حمض البروبونيك CH_3CH_2COOH في 100 mL من الماء ، ثم أضيف إليه 50 mL من محلول ياءنوي على 1.2 g من بروبائوااء الصوءيوم CH_3CH_2COONa . اءسب قيمة pH لمحلول الحمض قبل وبعء إضافة الملاء ، إذا علماء أن K_a لحمض البروبونيك يساوي 1.3×10^{-5} .

أولاً : ءساب قيمة pH لمحلول حمض البروبونيك قبل إضافة الملاء :

معاءلة آأين الحمض هي :



وبفرض أن مقدار ما يآأين من الحمض يساوي X mol/L ، فآكون الآراكيز عئء الآآزان

$$[CH_3CH_2COO^{-}] = [H^{+}] = X \text{ mol/L} \text{ هي}$$

$$[CH_3CH_2COOH] = 0.41 - X \sim 0.4M$$

وبآببيق العلاءة :

$$K_a = \frac{[CH_3CH_2COO^{-}][H^{+}]}{[CH_3CH_2COOH]}$$

نءء أن :

$$1.3 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.41}$$

$$X^2 = 5.33 \times 10^{-6}$$

وبأءء الجءر الآربيعي نءء أن :

$$X = 2.3 \times 10^{-3} M$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{إذاً :}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \quad \text{ومن العلاقة :}$$

$$\text{pH} = 2.64 \quad \text{نجد أن :}$$

ثانيًا : حساب قيمة pH لمحلول حمض البروبيونيك بعد إضافة الملح:

$$\text{تركيز الحمض في المحلول بعد إضافة الملح} = \frac{0.041}{0.15} = 0.27 \text{ M}$$

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{1.2}{96} = 0.0125 \text{ mol}$$

$$\text{تركيز الملح} = \frac{0.0125}{0.15} = 0.083 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{(1.3 \times 10^{-5}) 0.27}{0.083} = 4.23 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.37$$

خلفية علمية : كيف تكون الخاليل المنظمة ؟

الخاليل المنظمة اللى تستعمل ككثراً فى المختبرات الخاليل اللى تتكون من الأزواج المرافقة $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ وغيرها . وحتى يكون المحلول المنظم فعلاً فى المحافظة على ثبات درجة حموضة المحلول يجب أن يتحقق شرطان هما :

- 1- يجب أن يكون تركيز الحمض والقاعدة المرافقة ، أو تركيز القاعدة والحمض المرافق كبيراً نسبياً . أى يجب أن لا يكون المحلول مخففاً .
- 2- أن تكون النسبة بين تركيز القاعدة وتركيز الحمض قريبة من 1 . وأن لا تزيد تلك النسبة عن 10 أو تقل عن 0.1 بأى حال من الأحوال . والوضع المثالى هو عندما تكون النسبة = 1 ، أى عندما نستعمل تركيزين متساويين من الحمض والقاعدة المرافقة أو من القاعدة والحمض المرافق ؛ لذلك فإن المدى الذى يكون فيه المحلول المنظم فعلاً هو :

$$PH = PK_a \pm 1$$

فعندما تكون النسبة $10^{\frac{[القاعدة]}{[الحمض]}}$ فإن درجة حموضة المحلول $PK_a + 1 = (PH)$.
وعندما يكون تركيز الحمض عشرة أمثال تركيز القاعدة ، فإن :

$$PH = PK_a - 1$$

وعبارة " كبير نسبياً " فى النقطة الأولى تعنى أن يكون تركيز الحمض والقاعدة اللى تكون المحلول المنظم أكبر من كمية الحمض أو القاعدة المضافة .

مثال :

احسب PH للمحلول المنظم الذى يتكون من NH_3 ، NH_4Cl 0.35M فى الماء . K_a للحمض $NH_4^+ = 5.6 \times 10^{-10}$ عند 25° .

الحل : هذا المحلول مثال على المحلول المنظم الذى يتكون من قاعدة ضعيفة وحمضها

$$PH = PK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$PH = 9.25 + \log \frac{0.15}{0.35} = 9.25 - 0.37$$

$$PH = 8.88$$