الفصل الثالث

3

# الاتزان الايوني

# Ionic Equilibrium

**بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :**

- ☐ يميز بين المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية .
- ☐ يميز بين الالكتروليتات القوية والالكتروليتات الضعيفة .
- ☐ يكون قادراً على حساب $K_c$ للالكتروليتات الضعيفة والعلاقة المشتقة من عملية التأين الجزئي لها .
- ☐ يفهم عملية التأين الذاتي للماء والسلوك الامفوتيري له .
- ☐ يستطيع حساب قيمة الدالة الحامضية للمحاليل المائية .
- ☐ يدرك عملية التمذوب والتحلل المائي وكيفية اختلافها حسب نوع الملح .
- ☐ يفهم تأثير الايون المشترك وكيفية الافادة منه في تحضير محاليل البفر .
- ☐ يميز بين الاملاح تامة الذوبان والشحيحة الذوبان والعوامل المؤثرة على ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان .

## 1-3 مقدمة

تحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل ولذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء. يستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير محاليل المواد، ولكننا سوف نركز اهتمامنا في هذا الفصل على خواص المادة المذابة في الماء (المحاليل المائية) فقط. يعتمد سلوك الاصناف المتكونة في المحلول نتيجة لذوبان اي مادة في الماء على طبيعة المواد نفسها وعلى طبيعة الوسط الذي يحتويها، ولذا فمن الضروري فهم المبادئ التي تحكم سلوك هذه المواد في المحاليل.

**هل تعلم**

ان مواد مثل كلوريد الصوديوم او كرومات البوتاسيوم والتي تسلك سلوك الكتروليتات عند ذوبانها في الماء، قد لاتسلك نفس السلوك عند ذوبانها في مذيبات اخرى مثل الايثر او الهكسان.

## 2-3 المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية

يعرف المحلول المائي، كما هو معلوم، على انه مزيج متجانس ناتج من ذوبان مادة (المذاب **Solute**) في الماء (المذيب **Solvent**). ويمكن تقسيم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليها المائية على نقل التيار الكهربائي. يتضمن الصنف الاول المواد التي تكون لمحاليلها القابلية على توصيل التيار الكهربائي ويصطلح على تسميتها بالالكتروليتات (**Electrolytes**)التي قد تكون قوية مثل كلوريد الصوديوم او ضعيفة مثل حامض الخليك [الشكل (**3-1**)]، اما الصنف الثاني فيشمل المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة وتدعى بالمواد غير الالكتروليتية (**None-electrolytes**) مثل السكـــــــر (السكروز)، [الجدول (**3-1**)]، واضافة الى ذلك لايقتصر السلوك الالكتروليتي للمواد على محاليلها فقط بل يتعدى ذلك الى منصهرات الاملاح ايضا.

### 1-2-3 الالكتروليتات

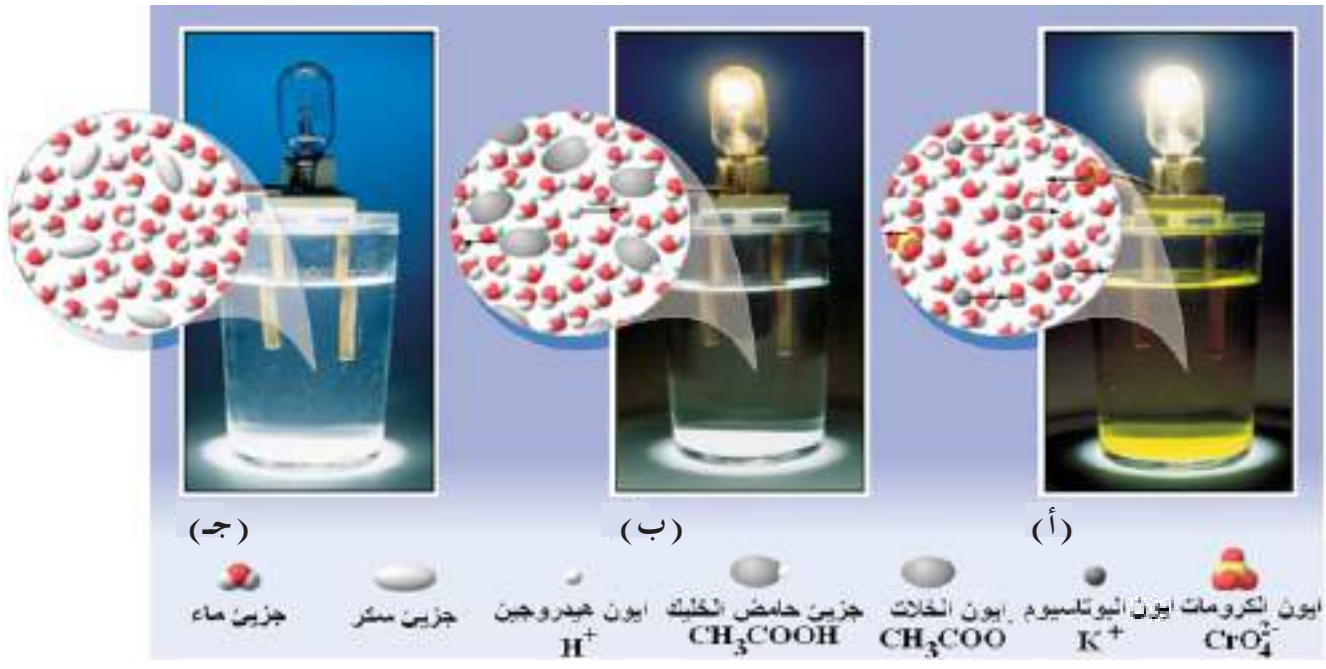
عند ذوبان جميع المركبات الأيونية والمركبات المستقطبة (غيرالأيونية) في الماء فانها تنتج ايونات، وهي بذلك تعد الكتروليتات. ويمكن لهذه الالكتروليتات ان تكون املاحاً، او حوامض او قواعد، ومن بعض اهم السمات المميزة للالكتروليتات هي:

1- قابليتها على ايصال التيار الكهربائي في حالاتها المنصهرة أو عندما تكون موجودة على شكل محلول في مذيب مستقطب.

2- تكون محصلة الشحنة الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات مساوية للصفر، اي ان محاليها تكون متعادلة كهربائيا.

3- عند ذوبان الالكتروليتات في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبة (**Cations**) و ايونات سالبة (**Anions**).

4- تعتمد قابلية المحلول الالكتروليتي للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول.




**الشكل 3-1**
تجربة لاظهار تاثير وجود ايونات في محلول.
قطبين من النحاس مغمورين في سائل داخل بيكر يحوي:
(أ) محلول مائي لكرومات البوتاسيوم (الكتروليت قوي المحلول يحوي عدد كبير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل متوهج)، (ب) محلول مائي لحامض الخليك (الكتروليت ضعيف المحلول يحوي عدد صغير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل خافت)، (ج) ماء مقطر مذاب فيه سكر (مادة غير الكتروليتية، لايضاء المصباح).

يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما:

### أ. الالكتروليتات القوية

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليها المائية الى ايونات (أن تأين الالكتروليتات القوية يكون تاماً في محاليلها المخففة جداً بينما يكون تأينها جزئياً في محاليلها المركزة). ومن الامثلة على الالكتروليتات القوية هي حامض الهيدروكلوريك $HCl$ و كلوريد الصوديوم $NaCl$ و كبريتات الصوديوم $Na_2SO_4$ و نترات البوتاسيوم $KNO_3$ و حامض الكبريتيك $H_2SO_4$ و كلوريد الامونيوم $NH_4Cl$، ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الالكتروليتات القوية) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Na_2SO_{4(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$KNO_{3(s)} \xrightarrow{H_2O} K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

$$H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{H_2O} 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

وبشكل عام، هناك ثلاث فئات من المواد الالكتروليتية القوية هي:
(1) الحوامض القوية، (2) القواعد القوية، (3) معظم الاملاح الذائبة في الماء، حيث تكون هذه المواد متأينة بشكل تام او شبه تام في محاليلها المائية المخففة، لذلك تعد من الالكتروليتات القوية، يوضح الجدول (3-1) امثلة لبعض المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية (بالامكان الاستعانة بالجدول في نهاية الكتاب).

تحسب تراكيز الايونات في محاليل الالكتروليتات القوية مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية نفسها كما هو موضح في المثال الاتي:

**مثال 3-1**

احسب التراكيز المولارية لايون $Ba^{2+}$ و ايون $OH^-$ في محلول $0.03\ M$ من هيدروكسيد الباريوم.

**الحـــل:**

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك القاعدة القوية $Ba(OH)_2$

$$Ba(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| (التركيز الابتدائي) | $0.03\ M$ | | |
| (التغير في التركيز) | $-0.03\ M$ | $+0.03\ M$ | $+2 \times (0.03\ M)$ |
| (التركيز النهائي) | $0$ | $0.03\ M$ | $0.06\ M$ |

وهذا يعني ان تركيز ايون الباريوم في المحلول $[Ba^{2+}]$ يساوي $0.03\ M$ و تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ يساوي $0.06\ M$.

### ب. الالكتروليتات الضعيفة

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية، لكونها تتاين بشكل جزئي (محدود) في محاليها المائية. ومن الامثلة على الالكتروليتات الضعيفة هي حامض الخليك $CH_3COOH$ والامونيا $NH_3$ و حامض الكاربونيك $H_2CO_3$ و الاملاح شحيحة الذوبان مثل $AgCl$، ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الكتروليتات ضعيفة) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

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

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

تمثل المعادلات اعلاه ذوبان هذه المواد في الماء ووصول المحلول المائي الناتج في كل منها الى حالة اتزان ايوني بين مكوناته (بين الاصناف على طرفي المعادلة) ويوصف التفاعل الكيميائي الذي يمثل كل عملية بانه تفاعل انعكاسي (Reversible reaction) ويمثل عادة بسهمين متعاكسين (⇌)، كما مر سابقا في فصل الاتزان الكيميائي. تختلف التفاعلات الانعكاسية عن التفاعلات التامة (التي تسير باتجاه واحد نحو النهاية) بانها لاتصل الى نهاية بل يصل نظام التفاعل الى حالة اتزان عندما يسير التفاعلان العكسيان (الامامي والخلفي) في نفس الوقت وبنفس السرعة.

**تمرين 3-1**

احسب تراكيز الاصناف الايونية في محاليل المركبات (إلكتروليتات قوية) التالية حسب التراكيز المشار اليها.

(أ) $0.25\ M$ HBr، (ب) $0.055\ M$ KOH، (ج) $0.155\ M$ $CaCl_2$.

توصف هذه الحالة على انها حالة اتزان حركي (ديناميكي) يكون فيها معدل سرعة التفاعل الامامي والتفاعل الخلفي متساوية وتكون جميع مكونات المحلول في حالة تفاعل مستمر ولكن مع بقاء جميع تراكيز مكونات مزيج التفاعل عند حالة اتزان ثابتة لاتتغير عند ثبوت درجة الحرارة. فعلى سبيل المثال، تتفكك جزيئات حامض الخليك (حامض ضعيف) في محلوله المائي لينتج عنها ايونات الهيدروجين المائية ($H^+_{(aq)}$) و ايونات الخلات المائية ($CH_3COO^-_{(aq)}$) (التفاعل الامامي)، وبنفس الوقت تتحد ايونات الهيدروجين المائية مع ايونات الخلات لتكوين جزيئات حامض الخليك (التفاعل الخلفي) وعندما يصل المحلول المائي لهذا الحامض الى حالة الاتزان في درجة حرارية معينة تتساوى سرعتا عمليتي التفكك والاتحاد وبذلك تبقى تراكيز جميع الاصناف في المحلول ($H^+_{(aq)}$ و $CH_3COO^-_{(aq)}$ و $CH_3COOH_{(aq)}$) ثابتة لاتتغير، يوضح الجدول (1-3) امثلة لبعض الالكتروليتات الضعيفة

يعبر عن حالة الاتزان الايوني (مثل ما هو الحال بالنسبة الى الاتزان الكيميائي) بدلالة ثابت الاتزان $K_c$ والذي يعرف على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى اس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة، وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك حامض الخليك في محلوله المائي كالاتي:

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

حيث تمثل الاقواس [ ] التراكيز المولارية للاصناف المكونة للمحلول عند حالة الاتزان، وتكون القيمة العددية لـ $K_c$ ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

**مثال 3-2**

اكتب التعبير الرياضي لحساب قيمة $K_c$ لمحلول الامونيا المائي المخفف.

$$NH_{3\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4\,(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

**الحـــل:**

تشترك جزيئات الماء هنا في التفاعل وتسهم في الوصول الى حالة الاتزان، كما هو مبين في معادلة الاتزان، لكن و لكون الماء هو المذيب المستعمل للمحلول فان تركيز جزيئات الماء يكون كبيرا جدا بالمقارنة مع تراكيز بقية الاصناف التي تسهم في عملية الاتزان، ولذلك يبقى تركيز الماء ثابتا (تقريبا) اثناء سير التفاعل للوصول الى حالة الاتزان ويمكن ان تدمج قيمة تركيزه المولاري مع قيمة ثابت الاتزان وتمثل القيمة الجديدة كمية ثابتة تمثل بـ $K_c$. يمكن حساب التركيز المولاري للماء في المحاليل المخففة على انه مساو للتركيز المولاري للماء النقي (كثافة الماء النقي = 1 kg / L وان 1kg = 1000 g)، فالكتلة المولية للماء تساوي:

**الجدول 3-1**

**بعض الامثلة لالكتروليتات قوية واخرى ضعيفة ولمواد غيـــــر الكتروليتية.**

| | |
|---|---|
| **الالكتروليتات القوية** | |
| **حوامض قوي** | |
| الهيدروكلوريك | $HCl$ |
| النتريك | $HNO_3$ |
| البيركلوريك | $HClO_4$ |
| الكبريتيك | $H_2SO_4$ |
| **قواعد قوية** | |
| هيدروكسيد الصوديوم | $NaOH$ |
| هيدروكسيد البوتاسيوم | $KOH$ |
| هيدروكسيد الكالسيوم | $Ca(OH)_2$ |
| **املاح تامة الذوبان** | |
| كلوريد الصوديوم | $NaCl$ |
| نترات البوتاسيوم | $KNO_3$ |
| كبريتات البوتاسيوم | $K_2SO_4$ |
| **الالكتروليتات الضعيفة** | |
| **حوامض ضعيفة** | |
| الهيدروفلوريك | $HF$ |
| الهيدروسيانيك | $HCN$ |
| الكاربونيك | $H_2CO_3$ |
| الفورميك | $HCOOH$ |
| **قواعد ضعيفة** | |
| الامونيا | $NH_3$ |
| مثيل امين | $CH_3NH_2$ |
| **املاح شحيحة الذوبان** | |
| كلوريد الفضة | $AgCl$ |
| فلوريد الكالسيوم | $CaF_2$ |
| **مواد غير الكتروليتية** | |
| كحول المثيل | $CH_3OH$ |
| سكروز | $C_{12}H_{22}O_{11}$ |
| خلات المثيل | $CH_3COOCH_3$ |

$$M_{(H_2O)} = 2\times1 + 1\times16 = 18\ g/mol$$

ومن تعريف المولارية M

$$M_{(mol/L)} = \frac{m_{(g)}}{M_{(g/mol)} \times V_{(L)}}$$

$$= \frac{1000_{(g)}}{18_{(g/mol)} \times 1_{(L)}}$$

$$= 55.55\ mol/L$$

$$K_{eq} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

$$K_c = K_{eq} \times [H_2O] = K_{eq} \times 55.55$$

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

**انتبه !**

عندما يكون الماء هو المذيب، عند التعبير عن قيم $K_c$ سوف لن تُكتب قيمة $[H_2O]$ وذلك لانها قيمة ثابتة وتكون ممثلة في قيمة ثابت الاتزان.

## 3-3 تفكك الالكتروليتات الضعيفة

لقد تعلمت عزيزي الطالب بأنه يمكن تعريف الحامض حسب نظرية برونشتد–لوري على انه المادة التي لها القابلية على فقدان بروتون لتكوين قاعدة قرينة :

حامض ⇌ بروتون + قاعدة قرينة

وقد يكون الحامض جزيئة متعادلة مثل HCl و $H_2SO_4$ و $CH_3COOH$ او أيونا موجبا مثل $NH_4^+$ و $C_6H_5NH_3^+$ او أيونا سالبا مثل $HSO_4^-$ و $H_2PO_4^-$.

تعرف القاعدة حسب نظرية برونشتد–لوري بانها المادة التي لها القابلية على اكتساب البروتون مكونة حامض قرين :

حامض قرين ⇌ بروتون + قاعدة

وقد تكون القاعدة ايضا جزيئة متعادلة او ايونا موجبا او ايونا سالبا (مثل $NH_3$ و $C_6H_5NH_2$ و $[Fe(H_2O)_5(OH)_2]^+$ و $CH_3COO^-$ و $OH^-$).

تعتمد قوة الحامض او القاعدة حسب هذه النظرية على مدى قابلية الحامض على فقدان البروتون ومدى قابلية القاعدة على اكتساب البروتون وكذلك على الوسط الذي يحتوي هذه الاصناف. ان كل ذلك يعني ان لكل حامض قاعدة قرينة تخالفه في القوة وكذلك هو الحال بالنسبة للقاعدة، فاذا كان الحامض قوي فان قاعدته القرينة تكون ضعيفة والعكس صحيح. ففي المحاليل المائية يكون حامض برونشتد قويا (مثل HCl) عندما يتجه التفاعل الامامي بشكل تام نحو اليمين وتصبح قيمة $[HCl]$ مساوية للصفر تقريبا، (وكذلك هو الحال بالنسبة لقاعدة برونشتد) :

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

بذلك يمكن ترتيب الحوامض حسب قابليتها النسبية للاتحاد مع جزيئة الماء (او اي صنف قاعدي اخر) . تظهر جميع الحوامض القوية القابلية نفسها بالنسبة للاتحاد مع جزئية الماء (بمعنى انها تتفكك بشكل تام تقريبا في الماء) ، ولكن من ناحية اخرى يكون تفاعل الحوامض الضعيفة (او القواعد الضعيفة) بشكل جزئي حيث يندفع التفاعل نحو اليمين بشكل غير تام كما هو حال تفكك حامض الخليك :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

## 1-3-3 الحوامض الضعيفة Weak Acids

تُعَدُّ الحوامض الضعيفة الكتروليتات ضعيفة ولذلك فان عملية تفككها في الوسط المائي تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والايونات الناتجة من عملية التفكك والتي يمكن التعبير عنها بوساطة ثابت الاتزان .

ينشأ الاتزان التالي في محلول مخفف لحامض الفورميك :

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

وبتطبيق العلاقة الخاصة بحساب ثابت الاتزان

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[H_2O][HCOOH]}$$

$$K_a = K_{eq} \times [H_2O]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

و $K_a$ (حيث ان a من acid وتعني حامض) تمثل ثابت تفكك حامض الفورميك الضعيف او ثابت التأين لهذا الحامض عند درجة حرارة ثابتة . ويمكن كتابة معادلة عامة للتعبير عن قيمة ثابت التفكك للحامض الضعيف ($HA$) على وفق مايلي على اعتبار ان تركيز الماء ثابتا كما مر ذكره :

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

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

وهنا يجب ملاحظة ان هذه العلاقة يصح تطبيقها على الحوامض الضعيفة فقط دون الحوامض القوية التي يكون تفككها تاما وبذلك لايكون هناك اتزان بين جزيئات الحامض غير المتفكك و ايونات الحامض. ومن ناحية اخرى، تُعَدُّ

قيم ثوابت تفكك الحوامض الضعيفة المختلفة مقياسا لقوة هذه الحوامض النسبية، فكلما ازدادت قيمة ثابت تفكك الحامض (ازداد مقدار تفككه) وازدادت حموضته.

ويمكن الاستفادة من العلاقة الرياضية التي تمثل حالة الاتزان لتفكك الحامض الضعيف في الماء لحساب تركيز ايون الهيدروجين في محلول الحامض المائي وذلك من معرفة تركيز الحامض الضعيف وقيمة ثابت تفككه.

**مثال 3-3**

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي $H^+_{(aq)}$ في $0.1\ M$ محلول مائي لحامض الخليك ودرجة التاين والنسبة المئويةلتفكك الحامض، اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك $1.8\times10^{-5}$.

**الحـــل:**

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لعملية تفكك الحامض، ثم تكتب العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف.

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

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

من المفيد ان نتذكر هنا ان التراكيز المعبر عنها بالرمز [ ] في العلاقة الرياضية اعلاه تمثل التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان فقط وهي مختلفة في قيمها عن قيم التراكيز المولارية الابتدائية لنفس الاصناف كما هو مبين في المعادلة الاتية:

| $CH_3COOH_{(aq)}$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+_{(aq)}$ | + | $CH_3COO^-_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $0.1\ M$ | | $0$ | | $0$ |
| $(0.1-x)\ M$ | | $x\ M$ | | $x\ M$ |

(التراكيز الابتدائية للاصناف)

(تراكيز الاصناف عند حالة الاتزان)

والملاحظ هو انه قد افترض ان مقدار ما تفكك من الحامض الضعيف هو $(x\ mole/L)$، وحسب منطوق المعادلة الكيميائية الموزونة والتي تخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي، فان تفكك $(x\ mole)$ من حامض الخليك ينتج $(x\ mole)$ من ايونات الهيدروجين المائية ونفس الكمية من ايونات الخلات المائية. يعوض بعد ذلك عن قيم التراكيز عند حالة الاتزان في العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف وكما يأتي:

$$1.8\times10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1-x)}$$

**انتبه !**

لقد أُشير الى التغير الحاصل في قيم تراكيز المواد المشتركة في تفاعلات الاتزان الكيميائي بإشارة سالبة للمواد المتفاعلة وإشارة موجبة للمواد الناتجة وذلك للاستفادة منها في حل المسائل المتعلقة بالاتزان الكيميائي. في هذا الفصل سوف تبين فقط قيم التراكيز الابتدائية والنهائية عند حالة الاتزان.

وباعادة ترتيب الحدود في المعادلة اعلاه نحصل على :

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-6}) - (1.8 \times 10^{-5}\, x)$$

وهذه معادلة جبرية من الدرجة الثانية يتطلب حلها استعمال القانون العام (الدستور)، الا انه في هذا المثال يمكننا استعمال طريقة تقريبية وذلك لان قيمة $K_a$ للحامض في هذا المثال صغيرة جدا وبالتالي يكون مقدار مايتفكك من الحامض ( x ) صغير جدا مقارنة بالتركيز الابتدائي للحامض، وبمعنى اخر يمكننا ان نكتب :

$$(0.1 - x)\ mol/L \approx 0.1\ mol/L$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ mol/L$$

ان القيمة الصغيرة لتركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان ($1.3 \times 10^{-3}\ mole/L$) مقارنة مع التركيز الابتدائي للحامض ($0.1\ mole/L$) والمحسوبة بالاعتماد على عملية التقريب المستخدمة في حل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية، تؤكد ان طريقة التقريب كانت صحيحة ولذلك وبصورة عامة، اذا كانت قيمة ثابت التفكك للحامض (او للقاعدة) صغيرة (اي أقل من $10^{-5}$ ، $10^{-6}$ ، $10^{-7}$ او فما دون) يستخدم التقريب اما اذا كانت قيمة $K_a$ كبيرة (اي اكبر من $10^{-4}$ ، $10^{-3}$ ، $10^{-2}$ أو فما فوق) فعندها لايمكن استعمال التقريب لان النتائج التي سوف نحصل عليها تكون غير صحيحة بل يجب استعمال الدستور لحل المعادلة وايجاد النتيجة.

تعرف درجة التفكك بالعلاقة الاتية :

$$\text{درجة التفكك ( التأين )} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}}$$

اما النسبة المئوية للتفكك فيمكن الحصول عليها من العلاقة التالية، اي بضرب درجة التفكك $\times$ 100 .

$$\text{النسبة المئوية للتفكك ( التأين )} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتفكك = درجة التفكك $\times$ 100

## انتبه !

اذا كانت النسبة المئوية للتأين اقل من 5 % فيمكن عند ذاك استعمال عملية التقريب (اهمال قيمة x المطروحة من التركيز الابتدائي للمادة) عند اجراء الحسابات المطلوبة، اما اذا كانت النسبة المئوية للتأين اكبر من 5 % فيستعمل الدستور لحل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية المطلوبة في الحسابات.

في المعادلة الجبرية العامة من الدرجة الثانية ($ax^2 + bx + c$) تمثل a و b و c في المعادلة قيم معاملات الحدود $x^2$ و x والحد المطلق على التوالي، وهناك حل عام لهذا النوع من المعادلات. يستند الى معادلة الدستور :

$$x = \frac{(-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)})}{2a}$$

وفي المثال (3-3) :

$$\text{درجة تفكك الحامض} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

$$\text{درجة تفكك الحامض} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.013$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض ( التأين )} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض ( التأين )} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض ( التأين )} = 1.3\ \%$$

وبما أن النسبة المئوية للتفكك أقل من 5 % فالتقريب الذي استخدمناه يكون مقبولا .

**مثال 3-4**

احسب درجة التفكك و النسبة المئوية للتأين لمادة حامض الهيدروفلوريك HF ($K_a = 6.8 \times 10^{-4}$) في محلولها المائي الذي تركيزه (أ) 0.1 M، و (ب) 0.01 M، وبين ماهي العلاقة بين النسبة المئوية للتأين وتركيز المحلول .

**الحـــل :**

(أ) لمحلول تركيزه 0.1 M

$$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

$$Ka = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

ان قيمة $K_a$ لحامض الهيدروفلوريك اكبر بكثير من قيمة $K_a$ لحامض الخليك ولذلك فانه من المتوقع ان تكون النسبة المئوية لتفكك هذا الحامض اكثر من 5 % وبالتالي فان التقريب الذي استعملناه في حالة حامض الخليك قد لايصلح في هذا المثال . على كل حال، لنجرب حل المثال بطريقة التقريب و حله بدون الاعتماد على التقريب (اي: حل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية باستعمال الدستور) وكما يأتي :

| | $HF_{(aq)}$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+_{(aq)}$ | + | $F^-_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (التراكيز الابتدائية) | 0.1 M | | 0 | | 0 |
| (التراكيز عند حالة الاتزان) | (0.1 – x) M | | x M | | x M |

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

**تمرين 3-2**

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) تركيزه يساوي 0.2 M .

ج : $1 \times 10^{-5}$ M

## طريقة التقريب

$$(0.1 - x)\ mol/L \approx 0.1\ mol/L$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على :

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (6.8 \times 10^{-4}) = 6.8 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{6.8 \times 10^{-5}} = 8.25 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 8.25 \times 10^{-3}\ mol/L$$

درجة تفكك حامض الهيدروفلوريك =

$$\frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

درجة تفكك الحامض $= \frac{8.25 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.0825$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك =

$$\% 100 \times \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك $= \% 100 \times \frac{8.25 \times 10^{-3}}{0.1}$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك $= \% 8.25$

وهذه النسبة المئوية لتفكك هذا الحامض اكثر من 5 % وهذا بسبب كون ثابت التفكك اكبر من $10^{-5}$ ، لذلك لايجوز استعمال هذه الطريقة للحل.

## طريقة استعمال الدستور (للاطلاع)

$$x^2 = (6.8 \times 10^{-5}) - (6.8 \times 10^{-4}\ x)$$

$$x^2 + (6.8 \times 10^{-4}\ x) - (6.8 \times 10^{-5}) = 0$$

$$x = \frac{(-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)})}{2a}$$

$$x = \frac{-(6.8 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 - 4 \times (-6.8 \times 10^{-5})}}{2}$$

إن حل هذه المعادلة الجبرية يعطي قيمتين تكون احداهما موجبة والاخرى سالبة، تهمل القيمة السالبة لان لامعنى لها من الناحية العملية (لايوجد تركيز تكون قيمته سالبة).

$$x = 7.91 \times 10^{-3}\ mol/L = [H^+]$$

بمقارنة تركيز ايونات الهيدروجين في محلول حامض الهيدروفلوريك عند حالة الاتزان المحسوبة بطريقة التقريب و المحسوبة بدون اجراء التقريب (باستعمال الدستور)، نجد ان هناك فرق واضح في القيمة المحسوبة لذلك لايمكن الاعتماد على التقريب لانه يعطي نتيجة خاطئة.

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{7.91 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.079$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{7.91 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\ \% = 7.91\ \%$$

(ب) لمحلول تركيزه $0.01\ M$

المعادلة من الدرجة الثانية لهذا المحلول هي:

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.01 - x)}$$

وبتطبيق معادلة الدستور يمكن الحصول على قيمة x :

$$x = 2.29 \times 10^{-3}\ mol/L$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

$$= \frac{2.29 \times 10^{-3}}{0.01} = 0.229$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$$

$$= \frac{2.29 \times 10^{-3}}{0.01} \times 100\ \% = 22.9\ \%$$

**تمرين 3-3**

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول $C_6H_5OH$ ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$) الذي تركيزه (أ) $0.2\ M$ و (ب) بعد تخفيفة لمئة مرة.

ج : أ- $0.51 \times 10^{-5}\ M$

ب- $0.51 \times 10^{-6}\ M$

من الجدير بالملاحظة في هذا المثال أنه عند تخفيف محلول الحامض بمقدار عشر مرات فان درجة التفكك (او النسبة المئوية للتأين) تزداد بمقدار ثلاث مرات تقريبا ( من 0.079 الى 0.229 ) . حيث تؤدي عملية تخفيف المحلول الى ازاحة موقع الاتزان من موقعه الاصلي الى موقع جديد لازالة التاثير الخارجي (عملية التخفيف) وذلك بأن يزداد تفكك المذاب (يتاين) وهذه العملية تؤدي الى نقصان في كمية الجزء غير المتفكك من المذاب (جزيئات الحامض) وتزيد من كمية الجزء المتفكك منه (الايونات) في وحدة الحجم من المحلول وبذلك يرجع المحلول الى حالة الاتزان مرة اخرى.

## الحوامض الضعيفة أحادية البروتون و المتعددة البروتون

الحوامض الضعيفة احادية البروتون (Monoprotic weak acids)، مثل الحوامض التي تناولناها سابقا، هي تلك التي تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين (بروتون حامضي واحد) ولذلك يكون لها ثابت تفكك واحد. ولكن من ناحية اخرى، توجد العديد من الحوامض تمتلك اكثر من بروتون حامضي واحد ويدعى هذا النوع بالحوامض متعددة البروتون (Polyprotic weak acids) مثل حامض الاوكزاليك ($H_2C_2O_4$) الذي يمتلك بروتونين حامضيين يمتاز كل منهما بثابت تفكك خاص ( تختلف درجة حموضة البروتون الاول عن البروتون الثاني) ولذلك يعاني الحامض في محلوله المائي من تفاعلين للتفكك وله ثابتين للتفكك يرمز لهما $K_{a1}$ و $K_{a2}$ على التوالي:

$$H_2C_2O_{4\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HC_2O^-_{4(aq)}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.37 \times 10^{-2}$$

$$HC_2O^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + C_2O^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.1 \times 10^{-5}$$

ولحامض الفسفوريك ($H_3PO_4$) ثلاثة تفاعلات تفكك و ثلاث ثوابت تفكك (هي $K_{a1}$ و $K_{a2}$ و $K_{a3}$ ):

$$H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + H_2PO^-_{4\,(aq)}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$

**انتبه !**

* الحامض القوي يولد قاعدة قرينة ضعيفة والعكـــــس صحيح.

**كلما ازدادت قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف $K_a$ ازدادت قوة الحامض.

$$H_2PO_{4(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HPO_{4(aq)}^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$HPO_{4(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + PO_{4(aq)}^{3-}$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.80 \times 10^{-13}$$

## 2-3-3 القواعد الضعيفة Weak bases

تعرف القاعدة الضعيفة حسب مفهوم برونشتد على انها الصنف الذي له قابلية جزئية (غير تامة) على اكتساب البروتونات من المذيب، ولذلك فانها تتميز بان لها ثابت تفكك ويرمز له بالرمز $K_b$ (b من base و تعني قاعدة). فعلى سبيل المثال، يمكن تمثيل تفاعل تفكك الامونيا في الماء كالاتي:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

ويلاحظ عدم تضمن العلاقة الخاصة بالتعبيرعن قيمة ثابت تفكك القاعدة لـ $[H_2O]$ لنفس السبب المذكور للتعبير عن قيمة $K_a$. وبصورة عامة يمكن التعبير عن الاتزان الايوني لتفكك القاعدة الضعيفة B في محلولها المائي كما يأتي:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

وثابت الاتزان $K_b$ يساوي:

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

**مثال 3-5**

إحسب تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ودرجة التأين والنسبة المئوية للتأين للمحلول المائي للامونيا الذي تركيزه يساوي 0.2 M، علما ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

**الحـــل:**

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك الامونيا في محلولها المائي ويبين عليها التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان، ثم تعوض قيم هذه التراكيز في التعبير الرياضي الخاص بقيمة ثابت تفكك القاعدة وكما يأتي:

**انتبه !**

يلاحظ من قيـــــم ثوابت التفكك انها دائماً تتبع المنوال الاتي:

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

ويعود السبب في ذلك الى نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة بســـــــبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين ايونات ذوات الشحنات المختلفة.

**انتبه !**

عند حل الامثلة الحسابية المتعلقة بالقواعد الضعيفة يتبع نفس الاسلوب الذي أُستخدمَ عند التعامل مع الحوامض الضعيفة باستخدام التقريب من عدمه.

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$$

(التراكيز الابتدائية) $0.2\ M$ $\quad 0 \quad 0$

(التراكيز عند حالة الاتزان) $(0.2 - x)\ M$ $\quad x\ M \quad x\ M$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.2 - x)}$$

$$x^2 = 0.2 \times 1.8 \times 10^{-5} = 3.6 \times 10^{-6}$$

$$x = [OH^-] = 1.9 \times 10^{-3}\ mol/L$$

درجة التأين $= \dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروكسيد عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للقاعدة}}$

$$0.0095 = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} =$$

النسبة المئوية للتاين $= \dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروكسيد عند حالة الاتزان (الجزء المتأين)}}{\text{التركيز الابتدائي للقاعدة}} \times 100\ \%$

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} \times 100\ \% = 0.95\ \%$$

**تمرين 3-4**

إحسب درجة التأين للمحلول المائي للانيلين $C_6H_7N$ $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي $0.1\ M$.

ج : $6.2 \times 10^{-5}$

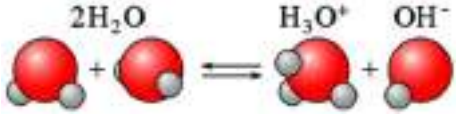
## 4-3 التاين الذاتي للماء Self-Ionization of Water

إن التاين الذاتي للماء (و يعرف ايضا بالتاين التلقائي للماء Autoionization of water او التفكك التلقائي للماء Autodissociation of water) هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيء الى جزيء اخر للماء لتكوين ايون الهيدرونيوم $H_3O^+$ وايون الهيدروكسيد $OH^-$، ويمكن ان تحدث عملية التأين الذاتي للماء في الماء النقي او في المحاليل المائية لمواد اخرى. تعدُّ عملية التاين الذاتي للماء عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء.

لقد اظهرت القياسات العملية الدقيقة لقابلية الماء على التوصيل الكهربائي، ان الماء النقي يعاني من عملية تأين الى مدى بسيط.

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

او بشكل ابسط:




$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويمكن وصف عملية الاتزان من خلال ثابت يدعى الحاصل الايوني للماء ويعبر عنه عادة بالرمز $K_w$.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{أو} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

يصاحب تكوين أيون الهيدرونيوم $H_3O^+$، أو بشكل ابسط أيون الهيدروجين $H^+$، دائما تكون ايون الهيدروكسيد $OH^-$ لذلك يكون تركيز ايون الهيدروجين في الماء المقطر (النقي) دائما مساو لتركيز ايون الهيدروكسيد، وقد اثبتت القياسات الدقيقة التي اجريت على الماء النقي عند $25\ ^\circ C$ ان:

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ mol/L$$

ويمكن استخدام هذه القيم المقاسة تجريبيا لحساب قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء $K_w$ كما يلي عند درجة حرارة $25\ ^\circ C$:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})\,(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

وعلى الرغم من ان هذه العلاقة قد وضعت وحسبت قيمة $K_w$ للماء النقي، فانه يمكن استخدامها وبشكل صحيح للمحاليل المائية المخففة عند درجة حرارة $25\ ^\circ C$.

ان الماء النقي هو وسط متعادل (اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك ففيه، وكذلك في اي محلول متعادل اخر، يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية (اي ان $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$)، اما اذا اضفنا حامضا للماء النقي فان ذلك يؤدي الى زيادة تركيز ايونات الهيدروجين المائية ويقلل (حسب قاعدة لو شاتليه) من تركيز ايونات الهيدروكسيد المائية حسب عملية الاتزان التي تمثل تفكك الماء:

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ان المحافظة على عملية الاتزان تعني بقاء قيمة الحاصل الايوني للماء $K_w$ كمية ثابتة دوما ($1.0 \times 10^{-14}$)، ولذلك فان اي زيادة في تركيز $H^+$ يجب ان تقود الى انخفاض في تركيز $OH^-$ والعكس صحيح. وبالاسلوب نفسه، يمكننا ان نتوصل الى ان اضافة قاعدة الى الماء (او اي محلول متعادل) تزيد من تركيز ايونات $OH^-$ فيه ويؤدي ذلك الى نقصان تركيز ايونات $H^+$. وبصورة عامة، تكون تراكيز ايونات $H^+$ و ايونات $OH^-$ في المحاليل كالاتي:

| المحلول | الحالة العامة | عند 25 °C |
|---|---|---|
| حامضي | $[H^+] > [OH^-]$ | $[H^+] > 1.0\times 10^{-7}\,M$ , $[OH^-] < 1.0\times 10^{-7}\,M$ |
| متعادل | $[H^+] = [OH^-]$ | $[H^+] = 1.0\times 10^{-7}\,M$, $[OH^-] = 1.0\times 10^{-7}\,M$ |
| قاعدي | $[H^+] < [OH^-]$ | $[H^+] < 1.0\times 10^{-7}\,M$ , $[OH^-] > 1.0\times 10^{-7}\,M$ |

**مثال 3-6**

احسب تراكيز ايونات $H^+$ و $OH^-$ في 0.05 M من محلول حامض النتريك ($HNO_3$).

**الحـــل :**

تكتب معادلة تاين حامض النتريك (حامض قوي) ويبين عليها التراكيز المولارية لايون $H^+$ وايون $NO_3^-$ مباشرة. بعد ذلك تستخدم العلاقة $K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.0\times 10^{-14}$ لايجاد تركيز ايون $OH^-$ في المحلول.

$$HNO_{3\,(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

| | | |
|---|---|---|
| 0.05 M | 0 | 0 |
| 0 | 0.05 M | 0.05 M |

$$[H^+] = [NO_3^-] = 0.05\ mol/L$$

يمكن الان حساب قيمة $[OH^-]$ من المعادلة الخاصة بالتاين التلقائي للماء وقيمة $K_w$.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

| | |
|---|---|
| (التراكيز الابتدائية) | 0.05 M |
| (التراكيز عند حالة الاتزان) | (0.05 + x) M  x M |

$$K_w = 1.0\times 10^{-14} = [H^+]\,[OH^-] = (0.05 + x)\,(x)$$

ولمعرفتنا المسبقة بأن قيمة x (تركيز $H^+$ الناتج من تفكك الماء) هي صغيرة جدا بالمقارنة مع تركيز $H^+$ الناتج من التفكك الكلي للحامض القوي $HNO_3$، لذلك يمكننا التقريب بوصف أن القيمة (0.05 + x) تساوي 0.05. وبتعويض هذا التقريب في المعادلة وحلها ينتج :

**تمرين 3-5**

احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائية في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائية بتراكيز :

(أ) 0.01 M و (ب) $2.0\times 10^{-9}$ M.

ج : أ- $1\times 10^{-12}$ M

ب- $5\times 10^{-6}$ M

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.05)\,(x)$$

$$x = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.05} = 2.0 \times 10^{-13}\ mol/L = 2.0 \times 10^{-13}\ M$$

وهذا يمثل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول، والنتيجة تؤكد صحة التقريب الذي اعتمدناه في حل المسالة حيث إن قيمة x (تركيز أيون $OH^-$) اصغر بكثير من 0.05.

**انتبه !**

تهمل دائما تراكيز $[H^+]$ و $[OH^-]$ الناتجة من تفكك جزيء الماء عند وجود حامض قوي او قاعدة قوية فيه.

## 5-3 الاس الهيدروجيني The hydrogen-ion Exponent - pH

يكون عادة التعامل مع التراكيز الصغيرة جدا (المعبر عنها بدلالة المولارية) لايونات $H^+$ و ايونات $OH^-$ والمختلفة في قيمها بشكل كبير جدا صعبا ومرهقا، ولذلك فقد اقترح العالم سورنسن (Sorensen) في العام 1909 استعمال الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH للتعبير عن حامضية المحلول للتعامل مع هذه الحالات، فيكون التركيز معرفاً حسب العلاقة الاتية:

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

أو ان

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

ومن فوائد هذه الطريقة انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية المحاليل عند معرفة التراكيز المولارية لايونات $H^+$ و $OH^-$ بمجموعة من الارقام الموجبة بين 0 و 14.

ويمكن التعبير عن تركيز ايونات الهيدروكسيد بنفس الطريقة:

$$pOH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

او ان

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

**تمرين 3-6**

احسب قيم الدالة الحامضية (pH) للمحاليل الاتية: (أ) $6.0 \times 10^{-4}$ mol/L حامض الهيدروكلوريك، (ب) 0.03 M حامض الكبريتيك.

ج: أ- 3.22

ب- 1.22

**مثال 3-7**

احسب قيمة pH محلول يكون فية تركيز أيونات $H^+$ يساوي 0.05 mol/L.

**الحل:**

للحصول على قيمة pH المحلول يتوجب حساب قيمة سالب لوغارتم تركيز أيون $[H^+]$ المذكور في المثال وكما يأتي:

$$[H^+] = 0.05\ M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 0.05 = 1.3$$

**مثال 3-8**

اذا كانت قيمة pH محلول تساوي 3.301، فكم يكون تركيز $H^+$ فيه؟

**الحـــل :**

من التعريف، $pH = -\log[H^+]$. يعوض عن قيمة pH وتحل المعادلة لايجاد $[H^+]$.

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

$$3.301 = -\log[H^+]$$

وباخذ مقلوب اللوغارتم لطرفي العلاقة ينتج :

$$[H^+] = 10^{-3.301} = 5.0 \times 10^{-4} \ mol/L$$

ويمكن بسهولة اشتقاق علاقة تربط بين قيمتي pH و pOH لاي محلول مخفف عند درجة 25°C كالاتي :

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

بأخذ لوغارتم طرفي هذه المعادلة ينتج

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

وبضرب طرفي المعادلة بالمقدار $(-1)$ ينتج

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

$$pH + pOH = 14$$

تبين هذه العلاقة أن قيمتي pH و pOH لمحلول تكون كلتاهما موجبة اذا كانتا اقل من 14، اما في حال كون احداهما أكبر من 14 فعندها ستكون قيمة الاخرى سالبة. وبصورة عامة تكون قيم pH و pOH في المحاليل المخففة عند درجة 25°C كالآتي :

| عند 25 °C | الحالة العامة | المحلول |
|---|---|---|
| $pH < 7 > pOH$ | $pH < pOH$ | حامضي |
| $pH = 7 = pOH$ | $pH = pOH$ | متعادل |
| $pH > 7 > pOH$ | $pH > pOH$ | قاعدي |

**انتبه !**

يستخدم في الوقت الحاضر مصطلح "p" للتعبير عن تراكيز الايونات الاخرى (غير $H^+$ و $OH^-$)، و بشكل عام يقصد عند إضافة الحرف الصغير "p" قبل الرمز، سالب لوغارتم ذلك الرمز (و يدعى بدالة p). وعلى هذا الاساس فان الـ pH هو سالب لوغارتم تركيز $H^+$ و pOH هو سالب لوغارتم تركيز $OH^-$ و pK هو سالب لوغارتم ثابت التفكك K. ومن الملائم هنا وصف ثابت الحاصل الايوني للماء بدلالة $pK_w$ حيث ان $pK_w = -\log K_w$.

**تمرين 3-7**

اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.32، ماهي مولارية المحلول؟

ج : $4.79 \times 10^{-4}$ M

**مثال 3-9**

احسب $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH لمحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.015 M.

**الحـــل :**

نكتب معادلة تأين الحامض القوي HCl والذي ينتج $[H^+]$، ثم نحسب قيمة pH. وبالاعتماد على العلاقات الرياضية التي سبق ذكرها نحسب قيم $[OH^-]$ و pOH.

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ولكون حامض الهيدروكلوريك حامضا قويا فانه يتفكك بشكل تام، وهذا يعني أن :

$$[H^+] = 0.015\ mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.015) = -(-1.82) = 1.82$$

وكما هو معلوم ان $pH + pOH = 14$ لذلك :

$$pOH = 14.00 - 1.82 = 12.18$$

ولكون $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ ، لذا يمكن حساب قيمة $[OH^-]$ بسهولة :

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.015} = 6.7 \times 10^{-13}\ mol/L$$

## 6-3 التمذوب Solvolysis

يقصد بمصطلح التمذوب تفاعل المادة مع المذيب المستعمل لاذابتها، وتفاعلات التمذوب المهمة في دراستنا هي تلك التي تحدث في المحاليل المائية (أي : عندما يكون الماء مذيبا) والتي تدعى بالتحلل المائي (hydrolysis). وعلى هذا الاساس يعرف التحلل المائي على أنه تفاعل المادة مع الماء حيث تتضمن بعض تفاعلات التحلل المائي التفاعل مع أيونات $H^+$ أو $OH^-$. فعلى سبيل المثال، يتضمن أحد أنواع التحلل المائي تفاعل الجذر السالب (القاعدة القرينة) ($A^-$) للحامض الضعيف (HA) مع جزيء الماء لتكوين جزيء الحامض الضعيف غير المتأين (المتفكك) ما يؤدي الى اضطراب الاتزان بين أيونات $H^+$ و $OH^-$ في الماء و بالتالي الى تكوين محلول قاعدي، ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي :

**مديات الـ pH لعدد من المواد المعروفة**

| المادة | مدى الـ pH |
|---|---|
| محتوى معدة الانسان | 1.6–3.0 |
| المشروبات الغازية | 2.0–4.0 |
| الليمون الحامض | 2.2–2.4 |
| الخل | 2.4–3.4 |
| الطماطم | 4.0–4.4 |
| ادرار الانسان | 4.8–8.4 |
| حليب الابقار | 6.3–6.6 |
| لعاب الانسان | 6.5–7.5 |
| بلازما دم الانسان | 7.3–7.5 |
| بياض البيض | 7.6–8.0 |
| مضاد الحموضة | 10.5 |
| محلول الامونيا المخفف | 11–12 |

تقاس قيمة الـ pH للمشروبات الغازية بجهاز مقياس pH. تكون الكثير من هذه المشروبات ذات فعل حامضي بسبب غاز $CO_2$ المذاب وبسبب مكوناتها الاخرى.

**تمرين 3-8**

احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟ لماذا؟

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

الجذر السالب للحامض الضعيف — الحامض الضعيف — تكون زيادة من $OH^-$ لذلك يصبح المحلـــول قاعدي

وكمثال على ذلك تفاعل ايون الخلات $CH_3COO^-$ مع الماء :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO\ H_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وينطبق الشيء نفسه على تفاعل الجذر الموجب (الحامض القرين) للقاعدة الضعيفة مع جزيء الماء ويكون المحلول الناتج عن ذلك حامضيا .

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

وحسب مفهوم برونشتد تسلك القاعدة القرينة للحامض القوي سلوك قاعدة ضعيفة جدا بينما تكون القاعدة القرينة للحامض الضعيف قاعدة قوية ، وينطبق الشيء نفسه على القواعد .

اما عند التعامل مع المحاليل المائية المخففة للاملاح فان ذلك يتطلب تصنيف الاملاح ، كما سبق و أن تعلمنا ، الى اربعة انواع هي :

1 . أملاح لقواعد قوية وحوامض قوية .
2 . أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة .
3 . أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية .
4 . أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض ضعيفة .

وسنتطرق لكل نوع منها بشكل مختصر .

## 1-6-3 املاح لقواعد قوية وحوامض قوية

يمكن وصف هذه الاملاح بانها تتكون من الايون الموجب للقاعدة القوية والايون السالب للحامض القوي . وهذا النوع من الاملاح يعطي محاليل متعادلة وذلك لان ليس لايوناتها الموجبة ولا لايوناتها السالبة القابلية على التفاعل بشكل ملحوظ مع جزيئات الماء . ففي المحلول المائي المخفف لـ NaCl (ملح مشتق من القاعدة NaOH و الحامض HCl ) يتفكك الملح لينتج الايونات المكونة له إضافة الى التأين الجزئي لجزيئات الماء وكما يأتي :

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

### انتبه !

عند تفاعل حامض مع قاعدة يسمى هذا التفاعل بتفاعل التعادل نتيجة اتحاد ايونات $H^+$ مع ايونات $OH^-$ وتكوين ملح من الايونات الموجبة للقاعدة والايونات السالبة للحامض، يجب الانتباه عند اضافة تركيز من الحوامض والقواعد المتفاعلة يجب أن نجد المتبقي من هذا التفاعل لمعرفة pH للنواتج المتبقية في المحلول وسيرد ذكر ذلك الموضوع في الفصل السادس في الكيمياء التحليلية.

فالمحلول المائي لهذا الملح يحتوي على اربعة ايونات هي $Na^+$ و $Cl^-$ و $H^+$ و $OH^-$. ان الايون الموجب للملح $Na^+$ هو حامض ضعيف لايمكنه التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء، وكذلك الايون السالب للملح $Cl^-$ عبارة عن قاعدة ضعيفة لايمكنها التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء. وعلى هذا الاساس، يمكن القول ان المحاليل المائية لاملاح القواعد القوية والحوامض القوية تكون متعادلة لانه ليس لاي من ايوناتها (الموجبة والسالبة) القابلية على التفاعل مع جزيئات الماء و جعل الاتزان الموجود بين ايونات $OH^-$ و $H^+$ يضطرب.

## 3-6-2 أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة

عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة قاعدية دائما، بسبب قابلية الايون السالب للملح (العائد في الاصل للحامض الضعيف) على التفاعل مع الماء لتكـــوين أيون $OH^-$. فعلى سبيل المثال، عند ذوبان ملح خلات الصوديوم $CH_3COONa$ (ملح مشتق من قاعدة قوية $NaOH$ و حامض ضعيف $CH_3COOH$) فانه يتفكك بشكل تام كالاتي:

$$CH_3COONa_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

يزاح موقع الاتزان

ينتج محلول به زيادة من ايونات $OH^-$

$H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COOH$

ملح مشتق من قاعدة قوية - حامض ضعيف

محلول مائي قاعدي

يمثل ايون الخلات قاعدة قرينة للحامض الضعيف $CH_3COOH$، ولذلك فانها تتفاعل مع ايونات $H^+$ لتكوين $CH_3COOH$. ونتيجة لذلك تنقص كمية $H^+$ في المحلول ما يجعل جزيئات $H_2O$ تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية $OH^-$ ويصبح المحلول قاعديا. يمكن تمثيل محصلة للمعادلات السابقة بمعادلة واحدة لوصف عملية التحلل المائي لايون الخلات كالاتي:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

يدعى ثابت الاتزان لهذا التفاعل بثابت التحلل المائي ويرمز له بالرمز $K_h$ (h من hydrolysis وتعني تحلل مائي) ويمكن التعبير عنه لهذا التفاعل كالاتي:

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

وبشكل عام يمكن التعبير عن قيمة ثابت التحلل المائي لاي ملح مشتق من قاعدة قوية و حامض ضعيف (HA) كالاتي:

$$A^- + HOH \rightleftharpoons OH^- + HA$$

حيث ان $[HA]$ يمثل تركيز الحامض الضعيف و $[OH^-]$ يمثل تركيز ايون الهيدروكسيد المتكون من التفاعل و $[A^-]$ تركيز الايون السالب للملح ويمكن التعبير عن ثابت تحلل الاملاح المشتق منه الملح كالاتي:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

وعند ضرب قيمتي البسط والمقام ب $[H^+]$ للمعادلة الاخيرة فأنها تصبح

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \times \frac{[OH][H^+]}{1}$$

$$K_h = \frac{1}{K_a(HA)} \times \frac{K_w}{1} = \frac{K_w}{K_a(HA)}$$

لذا فأن قيمة ثابت التحلل المائي لأي ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

**مثال 3-10**

ما قيمة ثابت التحلل المائي لملح خلات الصوديوم؟ اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ وثابت الحاصل الايوني للماء $(K_w = 1.0 \times 10^{-14})$. معلومة: يجب على الطالب ان يحفظ قيمة $K_w$ لانه عادة لاتعطى له في الاسئلة.

**الحـــل:**

ملح خلات الصوديوم مشتق من قاعدة قوية NaOH وحامض ضعيف $CH_3COOH$ لذلك يمكن حساب قيمة ثابت تحلله المائي من معرفة ثابت تفكك الحامض الضعيف $K_a$ وثابت الحاصل الايوني للماء $K_w$ وكما ياتي:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

أو

$$pK_h = pK_w - pK_a$$

حيث يمثل $K_a$ ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق منه الملح وان قيم $pK_a$ و $pK_w$ و $pK_h$ تمثل سالب لوغارتم قيم $K_a$ و $K_w$ و $K_h$ على التوالي. ويمكن حساب تركيز ايون $H^+$ في المحلول المائي لهذا النوع من الاملاح بسهولة حيث ان كمية HA وكمية ايونات $OH^-$ المتكونة نتيجة لعملية التحلل المائي هي متساوية $[OH^-] = [HA]$ ويمكن اعتبار $[A^-]$ التركيز المولاري للملح فية يساوي c

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}}$$

و بما ان $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ ينتج

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c}}$$

أو أن

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]$$

**انتبه !**

للطالب اختيار العلاقة حسب ما يطلب منه في السؤال، اذا كان المطلوب حساب $[H^+]$ او pH، وان استعمال اي منهما يوصل الى نفس النتيجة.

**مثال 3-11**

احسب قيمة pH محلول لملح خلات الصوديوم تركيزه 0.01 M في درجة حرارة 25°C، علما بأن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.

**الحـــل :**

لحساب قيمة pH محلول هذا الملح نستخدم العلاقة الاتية :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log K_w - \log K_a + \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log(1.0 \times 10^{-14}) - \log(1.8 \times 10^{-5}) + \log 0.01]$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 + 4.74 - 2) = 8.37$$

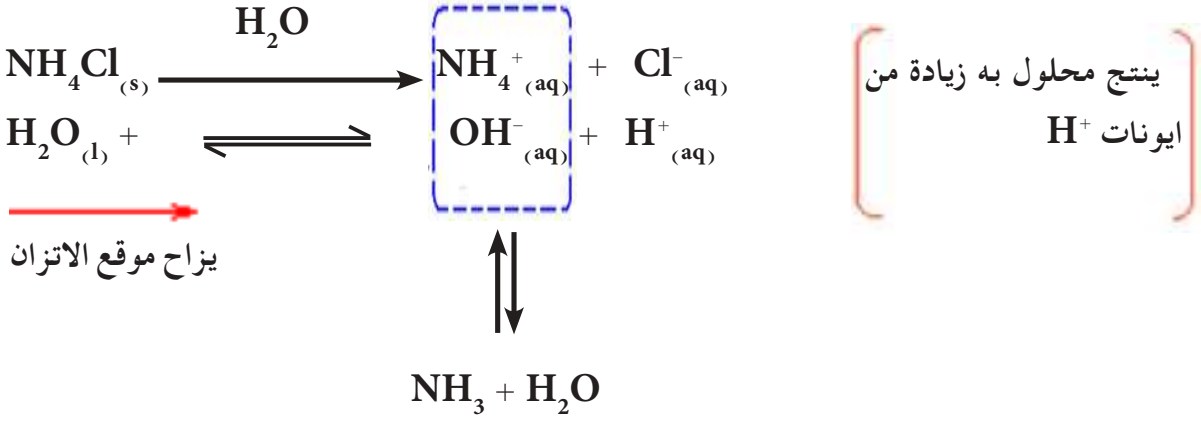
**تمرين 3-9**

احسب تركيز أيون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح سيانيد البوتاسيوم KCN، $K_a(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$، تركيزه 0.1 mole/L. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟

ج : $1.43 \times 10^{-3}$ M والملح قاعدي.

## 3-6-3 أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية

يتضمن النوع الثاني من تفاعلات التحلل المائي تفاعل الايون الموجب للملح (العائد في الاصل للقاعدة الضعيفة) مع الماء لتكوين جزيئات القاعدة الضعيفة غير المتفككة إضافة الى ايونات $H^+$. يؤدي هذا التفاعل الى اختلال في التوازن الموجود بين أيونات $H^+$ و$OH^-$ في الماء وبالنتيجة الى زيادة في $[H^+]$ وجعل هذا النوع من المحاليل حامضية. فعند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم $NH_4Cl$ (ملح ناتج عن تفاعل قاعدة ضعيفة $NH_3$ مع حامض قوي $HCl$)، فانه يتفكك بشكل تام كالاتي:




يتفاعل ايون الامونيوم $NH_4^+$ (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة $NH_3$) مع ايونات $OH^-$ لتكوين جزيئات $NH_3$ غير المتفككة وجزيئات $H_2O$. يستهلك هذا التفاعل ايون $OH^-$ من وسط التفاعل ولذلك تتأين جزيئات $H_2O$ لتعويض النقص مما يؤدي الى تكون زيادة في كمية $H^+$ ويصبح المحلول بذلك حامضيا.

يمكن كتابة معادلة واحدة تمثل محصلة التفاعلات السابقة لوصف عملية التحلل المائي لايون الامونيوم $NH_4^+$ كالاتي:

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

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

ويمكن البرهنة على ان $K_h = \frac{K_w}{K_b}$، حيث ان $K_b$ هو ثابت تاين القاعدة الضعيفة. كما ويمكن كتابة معادلة عامة تمثل عملية التحلل المائي لهذا

النوع من الاملاح كالاتي :

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$$

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

ان تركيز ايون الهيدروجين يجب ان يساوي تركيز القاعدة الضعيفة غير المتآينة $[MOH]$ حيث انهما يتكونان بنفس الكمية نتيجة تفاعل الايون الموجب للملح مع الماء كذلك فإن تركيز الآيون الموجب $[M^+]$ يجب ان يساوي فرضياً التركيز المولاري للملح $c$ حيث ان الملح هو آيوني بصورة كاملة لذا يمكن حساب تركيز $[H^+]$ في المحلول المائي لملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة كالآتي :

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

ومنه نحصل على العلاقة الاتية :

$$[H^+] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}}$$

وبأخذ سالب اللوغارتم للطرفين ينتج :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]$$

حيث يمثل $K_b$ ثابت تفكك القاعدة الضعيفة التي اشتق منها الملح .

**مثال 3-12**

كم هي قيمة pH محلول كلوريد الامونيوم تركيزه $0.2\ mole/L$ ؟ اذا علمت أن قيمة ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ .

**الحل :**

يتطلب إيجاد قيمة pH المحلول معرفة ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b$ وثابت الحاصل الايوني للماء $K_w$ ، ثم تحسب قيمة pH محلول هذا الملح باستخدام العلاقة الاتية :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log K_w + \log K_b - \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log(1.0 \times 10^{-14}) + \log(1.8 \times 10^{-5}) - \log 0.2]$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 - 4.74 - (-0.7)) = 4.98$$

**تمرين 3-10**

احسب قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم ( $pK_b\ (NH_3) = 4.74$ ) بتركيز 0.5 M. هل المحلول حامضي ام قاعدي؟

ج : 9.22 المحلول حامضي

## 7-3 تأثير الايون المشترك Common Ion Effect

درسنا المحاليل المائية للالكتروليتات الضعيفة (الحوامض والقواعد) وتعرفنا على سلوكها عندما يشكل الالكتروليت الضعيف المذاب الوحيد في المحلول، أما في هذا الجزء فسندرس سلوك محلول مائي يحوي على مذابين (احدهما الالكتروليت الضعيف) يتشابهان في احتوائهما على ايون مشترك. فمن المعلوم ان تركيز أيون معين في محلول ما يمكن ان يزيد باضافة مركب الى المحلول ينتج بتفككه هذا الايون. ويدعى هذا الايون الموجود أصلا في المحلول والذي نتج ايضا من المركب المضاف بالايون المشترك.

وسوف نركز اهتمامنا في هذه المرحلة على الحالة التي يكون فيها المركب الموجود أصلا في المحلول الكتروليتا ضعيفا والمركب المضاف هو الكتروليت قوي، حيث ينتج من عملية الاضافة زيادة ملحوظة في تركيز الايون المقصود في المحلول عند مقارنته مع تركيز الايون الناتج تفكك الالكتروليت الضعيف عند وجوده لوحده في المحلول، و تؤدي هذه العملية الى حصول اختلال في اتزان المحلول وبالتالي إزاحة اتزان المحلول الى موقع جديد.

فعند اجراء تغير على محلول لالكتروليت ضعيف وذلك باضافة كمية من احد ايوناته من مصدر خارجي، فان ذلك يؤدي الى تقليل تأين الالكتروليت الضعيف، وهذه الظاهرة هي نتيجة مباشرة لقانون فعل الكتلة على الاتزان الايوني للمحلول الالكتروليتي وتدعى بتاثير الايون المشترك والتي هي حالة خاصة من قاعدة لو شاتليه.

**مثال 3-13**

ما التاثير الذي تحدثه اضافة 8.2 g (0.1 mole) من ملح خلات الصوديوم $CH_3COONa$ الى لتر واحد من محلول حامض الخليك بتركيز 0.1 mole/L على تركيز أيون $H^+$ عند 25 °C؟ علماً بأن $K_a\ (CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.

**الحل:**

تكتب معادلات تفكك الالكتروليت الضعيف (حامض الخليك) والملح المضاف (خلات الصوديوم) ويبين عليها التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان وكما يأتي:

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

| | | |
|---|---|---|
| 0.1 M | 0 | 0 |
| (0.1−x) M | x M | x M |

(التراكيز الابتدائية)
(التراكيز عند حالة الاتزان)

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

| | | |
|---|---|---|
| 0.1 M | 0 | 0 |
| 0 | 0.1 M | 0.1 M |

(التراكيز الابتدائية)
(التراكيز بعد التفكك)

أيون مشترك

تظهر معادلات التفكك ان ايون الخلات هو أيون مشترك في هذا المحلول لان له مصدرين، أحدهما تفكك حامض الخليك (الكتروليت ضعيف) والاخر من تفكك خلات الصوديوم (الكتروليت قوي). يحسب تركيز هذا الايون في المحلول عند حالة الاتزان بجمع التراكيز الناتجة من تفكك المركبين.

لايجاد تاثير اضافة الايون المشترك يحسب تركيز أيون $H^+$ في محلول 0.1 M حامض الخليك قبل أضافة خلات الصوديوم وكما ياتي:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

وباستعمال التقريب نحصل على:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1)}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ mol/L$$

ثم يحسب تركيز أيون $H^+$ في محلول الحامض بعد أضافة خلات الصوديوم (اي بوجود تأثير الأيون المشترك) وكما ياتي:

يصبح تركيز ايون الخلات في المحلول بعد اضافة خلات الصوديوم (يتفكك بشكل تام) يساوي $(0.1 + x')$ M ولكون قيمة $x'$ تكون صغيرة جدا لان أيون الخلات الناتج من الملح يقلل من تاين الحامض لذلك يستعمل التقريب لايجاد تركيز ايون $H^+$ في هذا المحلول.

**تمرين 3-11**

ماهو التاثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5 mol) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1 M على درجة تفكك القاعدة؟ اذا علمت ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج : درجة تفكك القاعدة اكبر بمقدار 360.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= \frac{(x')(0.1 + x')}{(0.1 - x')} = \frac{(x')(0.1)}{(0.1)}$$

$$x' = 1.8 \times 10^{-5}\ mol/L = [H^+]$$

وعند مقارنة تركيز ايون $[H^+]$ في محلول الحامض قبل اضافة الملح وبعد اضافته (بوجود تاثير الايون المشترك) يتبين ان التركيز قد انخفض من $1.3 \times 10^{-3}\ mole/L$ الى $1.8 \times 10^{-5}\ mole/L$، وهذا بسبب نقصان تفكك حامض الخليك نتيجة لاضافة ملح خلات الصوديوم لوجود ايون مشترك بين المركبين(ايون الخلات).

## 8-3 المحاليل المنظمة(محاليل بفر) Buffer Solutions

يمكن حساب قيم الـpH لمحاليل الحوامض و القواعد القوية بسهولة من معرفة تراكيزها المولارية، فقيمة pH لـ $10^{-4}$ M من محلول حامض الهيدروكلوريك تساوي 4 ولكن هذه القيمة تكون حساسة جدا (تتغير بشكل كبير) حتى عند اضافة كمية صغيرة جدا من مادة قاعدية الى محلول الحامض، وينطبق الشيء نفسه على محاليل القواعد القوية. ومن ناحية اخرى، تكون قيم الـ pH بمحاليل المائية لملح كلوريد الصوديوم و ملح خلات الامونيوم بتراكيز 1 M مثلا تساوي 7 تقريبا (لماذا؟)، ولكن يختلف سلوك هذين المحلولين بشكل واضح عند إضافة كمية صغيرة من حامض قوي أو قاعدة قوية اليهما، حيث تؤدي إضافة 1 mL من محلول حامض HCl بتركيز 1.0 M الى لتر واحد من محلول الملح الى تغير pH محلول NaCl الى pH = 3.0 بينما تتغير قيمة pH محلول $CH_3COONH_4$ بشكل صغيرجدا.

تبدي الكثير من المحاليل سلوك الايون المشترك، ولكن هناك حالتين هما الاكثر شيوعا:

1. محلول مكون من حامض ضعيف وأحد أملاح هذا الحامض الذائبة (مثل $CH_3COOH$ زائداً $CH_3COONa$).
2. محلول مكون من قاعدة ضعيفة وأحد أملاح هذه القاعدة الذائبة (مثل $NH_3$ زائداً $NH_4Cl$).

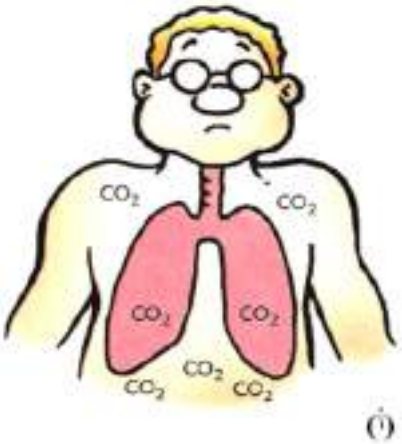
ففي التفاعلات التي تجرى في المختبرات العلمية و في كثير من العمليات الصناعية اضافة الى العمليات التي تجري داخل اجسام الكائنات الحية (النباتات والحيوانات)، تكون هناك حاجة للمحافظة على قيمة الـ pH ثابتة دون تغير على الرغم من اضافة كميات قليلة من حوامض اوقواعد. فعلى سبيل المثال، تكون معظم العمليات الحيوية داخل جسم الانسان حساسة جدا لقيمة pH سوائل الجسم كنقل الاوكسجين بوساطة الهيموكلـــوبين وكذلك فعالية الانزيمات في الخلايا، فلذلك تستعمل أجسامنا خليطاً من المركبات تدعى نظام بفري (نظام مانع لتغير الـ pH) للمحافظة على قيمة الـ pH ضمن مدى محدود لاتسمح بتجاوزه. تدعى قابلية المحلول على مقاومة التغير في تركيز ايون $H^+$ عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية بفعل البفر اوالسلوك البفري (Buffer action)، ويدعى المحلول الذي يمتلك هذه الخاصية (القابلية على مقاومة التغير في تركيز ايون $H^+$ عند اضافة حامض او قاعدة) بمحلول بفر (او محلول منظم).

تتكون محاليل البفر عادة من مكونين اثنين، احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة وبذلك يكون للمحلول فعل البفر. يحضر هذا النوع من المحاليل عادة بمزج حامض ضعيف مع احد الاملاح المشتقة من هذا الحامض الضعيف، او قاعدة ضعيفة مع احد الاملاح المشتقة من القاعدة الضعيفة. فعلى سبيل المثال يمكن تحضير محلول بفر مكون من مزج محلول لحامض الخليك (حامض ضعيف) مع محلول خلات الصوديوم (ملح مشتق من حامض الخليك)، ولفهم كيف يمكن لهذا المحلول الناتج مقاومة التغير في الـ pH ندرس اولا تاثير اضافة كمية من حامض HCl القوي اليه ومقارنة ذلك مع إضافة نفس الكمية من هذا الحامض الى الماء النقي وكما ياتي:

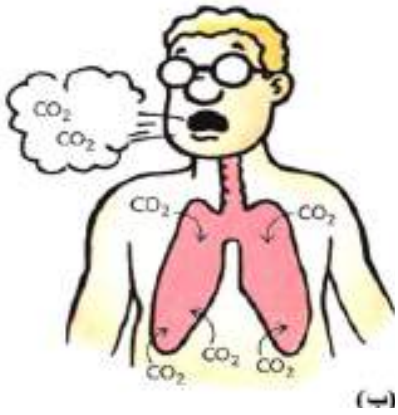
تسبب اضافة كمية صغيرة من حامض قوي الى الماء النقي زيادة كبيرة في تركيز ايون $H^+$ اي نقصان حاد في قيمة pH المحلول الناتج، بينما لاتؤدي اضافة نفس الكمية من الحامض لمزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم، الى زيادة ملحوظة في تركيز ايون $H^+$ لان هذا الايون لايبقى طليقا في المحلول لانه يتفاعل مع أيون الخلات $CH_3COO^-$ الناتج من تاين خلات الصوديوم لتكوين حامض الخليك (حامض ضعيف قليل التفكك) وبذلك لاتنخفض قيمة pH المحلول بل تبقى ثابتة تقريبا.

**هل تعلم**

(أ) عند انقطاع التنفس، تزداد كمية $CO_2$ في الدم ما يؤدي الى زيادة كمية حامض الكاربونيك وانخفاض في قيمة pH الدم،
(ب) عند التنفس بسرعة تقل نسبة $CO_2$ في مجرى الدم حيث يؤدي ذلك الى نقصان كمية حامض الكاربونيك وارتفاع قيمة pH الدم.



(أ)



(ب)

اما عند اضافة كمية صغيرة من قاعدة قوية مثل NaOH الى كمية من الماء فان تركيز ايونات $OH^-$ في المحلول الناتج سوف يزداد بشكل كبير بسبب تفكك القاعدة التام مايؤدي الى ارتفاع قيمة pH المحلول. و عند اضافة نفس الكمية من القاعدة الى المزيج البفري ($CH_3COOH$ مع $CH_3COONa$) فان ايونات $OH^-$ الناتجة من تفكك القاعدة القوية لايمكنها البقاء في المحلول بل تتفاعل على الفور مع حامض الخليك (تتحد مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك حامض الخليك) لتكوين الماء وبذلك لن تتاثر قيمة pH هذا المزيج بشكل ملحوظ.

ويمكن القول مما سبق ان الحامض القوي المضاف والقاعدة القوية المضافة الى محلول البفر قد تعادلت نتيجة لتفاعلها مع مكونات المحلول وان ذلك يعني بقاء قيمة pH المحلول ثابتة لاتتغير، ولكن في الحقيقة عند إضافة HCl نتج من ذلك تكون زيادة من حامض الخليك وهو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول. ومن ناحية اخرى، فاضافة NaOH الى هذا المزيج البفري يؤدي الى تكوين كمية اضافية من ملح خلات الصوديوم وأن زيادة تركيز هذا الملح تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول (لماذا؟).

ومن ناحية أخرى يمكن دراسة حالة الاتزان الناشئ في المحلول الذي يحوي حامضاً ضعيفاً HA (أو قاعدة ضعيفة) مع الملح المشتق منه MA كالاتي:

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

$$MA_{(s)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

وهذا يعني انه عند حالة الاتزان تكون:

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

او أن

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

ويمكن تبسيط هذه العلاقة (بعد اجراء التقريب)، بفرض ان قيمة $[H^+]$ في المحلول صغيرة جدا (نيجة لتأثير الايون المشترك الذي يعمل على تقليل تفكك الحامض الضعيف)، ولذلك فتركيز الحامض غير المتفكك عند حالة الاتزان $[HA]$ سوف يكون مساويا لتركيز الحامض الابتدائي (الاصلي) وان تركيز $[A^-]$ عند حالة الاتزان سوف تساوي تركيز الملح فقط. وهكذا يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

حيث إن $[acid]$ تمثل تركيز الحامض و $[salt]$ هو تركيز الملح، وبأخذ سالب لوغاريتم طرفي المعادلة ينتج:

$$pH = pK_a - \log \frac{[acid]}{[salt]} = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وبنفس الاسلوب يمكن اشتقاق علاقة لوصف حالة الاتزان التي تحصل في محلول مكون من مزيج من قاعدة ضعيفة واحد الاملاح المشتقة منها للحصول على الاتي :

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

وأن

$$pOH = pK_b - \log \frac{[base]}{[salt]} = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

حيث إن [base] تمثل تركيز القاعدة و [salt] هو تركيز الملح.

**مثال 3-14**

احسب تركيز ايون $H^+$ و pH لمحلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم.

**الحـــل :**

يمكن الاستفادة من العلاقات الرياضية التي توصلنا اليها سابقا، لحساب تركيز ايون $H_3O^+$ وقيمة pH للمزيج المكون من حامض ضعيف و احد املاحه، وهو بذلك تكون له صفة محلول بفر، اذن :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

وبما أن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ وان $[acid] = 0.1$ M و $[salt] = 0.2$ M ينتج ان :

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9.0 \times 10^{-6}$$

ويمكن حساب pH المحلول باستخدام العلاقة :

$$pH = -\log [H^+] = -\log 9.0 \times 10^{-6} = 5.04$$

او بتطبيق العلاقة الاتية مباشرة :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وبما أن قيمة $pK_a = -\log K_a$ لذلك فإن :

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2}{0.1}$$

$$pH = 4.74 + \log 2 = 4.74 + 0.30 = 5.04$$

وهنا يمكـــن مقارنة قيمة تركيز ايون $H^+$ وقيمة pH المحسوبة لهذا المحلول (المزيج البفري) مع تلك القيم المحسوبة لمحلول حامض الخليك الذي يكون تركيزه 0.1 M حيث انهـــــــــــا ($[H^+] = 1.35 \times 10^{-3}$ M) و ان ($pH = 2.87$) على التوالي .

**مثال 3-15**

ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على امونيا ($pK_b = 4.74$) بتركيز 0.1 M لتكون قيمة pH المحلول تساوي 9.0 ؟

**الحـــل :**

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

فالمحلول الذي قيمة pH فيه تساوي 9.0 تكون قيمة pOH فيه تساوي 5.0 . يشكل المحلول المكون من مزيج الامونيا و كلوريد الامونيوم محلول بفر لذلك يمكن الاستفادة من العلاقات الرياضية التي توصلنا اليها سابقا للتعامل معه ، فلمزيج مكون من قاعدة ضعيفة مع احد املاحها يمكن الاعتماد على العلاقة الاتية :

$$pOH = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$\log \frac{[salt]}{0.1} = 5 - 4.74 = 0.26$$

$$\frac{[salt]}{0.1} = 10^{0.26} = 1.82$$

$$[salt] = 0.1 \times 1.82 = 0.182 \text{ mol/L}$$

**تمرين 3-12**

ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟ علماً ان $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .

ج : 0.81 M

**مثال 3-16**

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه 10 M الى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز 0.1 M وخلات الصوديوم بتركيز 0.1 M. (ملاحظة: اهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد اضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال). علماً ان $pK_a = 4.74$.

**الحـــل :**

يمكن تمثيل المزيج البفري المكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم بالمعادلات الاتية:

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

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

1. تحسب كميات (عدد مولات) حامض الخليك وخلات الصوديوم في المحلول (قبل اضافة الحامض القوي) كالاتي:

عدد مولات حامض الخليك في لتر من المحلول $= M_{CH_3COOH} \times V_{(L)}$

$= 0.1\ mol/L \times 1\ L = 0.1\ mol$

عدد مولات خلات الصوديوم في لتر من المحلول $= M_{CH_3COONa} \times V_{(L)}$

$= 0.1\ mol/L \times 1\ L = 0.1\ mol$

2. يتفكك حامض HCl بشكل تام حسب المعادلة الاتية:

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

لينتج كمية من ايونات $H^+$ مكافئة لكمية الحامض المضاف

عدد مولات ايون $H^+$ في لتر من المحلول $= M_{HCl} \times V_{(L)}$

$$= 10\ mol/L \times 1\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} = 0.01\ mol$$

تتحد ايونات $H^+$ الناتجة من تفكك HCl فور تكونها مع مايكافئها من ايونات الخلات لتكوين كمية مكافئة من حامض الخليك.

3. تحسب كميات وتراكيز ايون الخلات و حامض الخليك في المحلول بعد الاضافة كالاتي:

كمية أيون $H^+$ الناتجة + كمية حامض الخليك قبل الاضافة =
كمية حامض الخليك بعد الاضافة

$$= 0.1\ mol + 0.01\ mol$$
$$= 0.11\ mol$$

$$[CH_3COOH] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.11\ (mol)}{1\ (L)} = 0.11\ mol/L$$

كمية أيون $H^+$ الناتجة – كمية خلات الصوديوم قبل الاضافة =
كمية خلات الصوديوم بعد الاضافة

$$= 0.1\ mol - 0.01\ mol$$
$$= 0.09\ mol$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.09\ (mol)}{1\ (L)} = 0.09\ mol/L$$

4. تطبق المعادلة الخاصة بحساب قيمة pH محلول بفر كالاتي:

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.09}{0.11}$$

$$pH = 4.74 + (-0.087) = 4.66$$

**تمرين 3-13**

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) (أ)للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M، (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد أضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH وناقش النتيجة. علماً ان $pK_b$ = 4.74 (أهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد أضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال).

ج : أ- 9.26 ; ب- 9.06
والتغير في $\Delta$ pH = – 0.2

## 9-3 الذوبانية وثابت حاصل الذوبان Solubility and Solubility Product

يُعَدُّ ذوبان المواد الصلبة في الماء من العمليات المهمة في الكيمياء، حيث تعتمد قابلية ذوبان أي مادة أيونية (مثل الاملاح) في الماء على الفرق في مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها، وعلى هذا الاساس تختلف المواد في قابلية ذوبانها في الماء.

لقد درسنا في هذا الفصل سلوك المواد قابلة الذوبان في الماء، ولكن هناك مواد اخرى شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب (غير الذائب أو غير المتفكك) وبين

الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة، ويمكن وصف عملية ذوبان مركب أيوني صلب ( AB ) شحيح الذوبان في الماء كما يأتي :

$$AB_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان ( $K_{eq}$ ) لهذه العملية بالعلاقة الاتية :

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

ولكون المركب شحيح الذوبان في الماء لذلك، يمكن اعتبار قيمة [ AB ] تبقى ثابتة لاتتغير تقريبا نتيجة لعملية تفكك جزء صغير جدا منه، وكذلك فكما هو معلوم يمكن اعتبار قيمة [ $H_2O$ ] ثابتة أيضا في أثناء العملية لكون الماء هو المذيب، وعلى هذا الاساس يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي :

$$K_{sp} = [A^+][B^-]$$

حيث أن

$$K_{sp} = K_{eq}[AB][H_2O]$$

تدعى القيمة $K_{sp}$ بثابت حاصل الذوبان، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتستعمل بشكل كبير للتعبير (او قياس) مقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان. وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب ايوني شحيح الذوبان على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية (للأيونات المكونة للمركب) عند حالة الاتزان (تسمى في المحاليل المائية المشبعة بالذوبانية المولارية s) كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية الموزونة التي تعبر عن تفكك المركب. اما الذوبانية المولاريـــة s للملح شحيح الذوبان هي عدد مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للملح (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبة ومحلول المادة).

**هل تعلم**

عند خلط محلول كبريتيد الامونيوم مع محلول نترات الكادميوم يتكون راسب اصفر هو كبريتيد الكادميوم.

$$(NH_4)_2S_{(aq)} + Cd(NO_3)_{2(aq)} \downarrow$$

$$CdS_{(s)} + 2NH_4NO_{3(aq)}$$

يستعمل ملح كبريتيد الكادميوم شحيح الذوبان لاعطاء اللون الاصفر في صنع الاصباغ الزيتية التي يستعملها الرسامون.

ان تعبير ثابت حاصل الاذابة للملاح احادية ـ احادية التكأفئ ، مثال $AgCl$ او ثنائي ـ ثنائى التكأفئ مثل $BaSO_4$ و $PbSO_4$ يكون على الشكل الاتي :

$$K_{sp} = s \times s = s^2$$

اما التعبير عن ثابت حاصل الاذابة لملح أحادي ـ ثنائى التكأفئ او ثنائي ـ احادي التكأفئ مثل $CaF_2$ او $Ag_2SO_4$ فيكون التعبير على الصورة الاتية :

$$K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

بينما يكون هذا التعبير لملح ثنائي ـ ثلاثي التكأفئ مثل $Ca_3(PO_4)_2$ على الصورة الاتية :

$$K_{sp} = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108\ s^5$$

وتطبيق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح الشحيح الذوبان لوحده في حالة الاتزان مع المحلول المشبع .

**مثال 3-17**

ماهي الذوبانية المولارية لملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ؟ إذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$ .

**الحـــل :**

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $PbSO_4$ :

$$PbSO_{4(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

نفرض أن الذوبانية المولارية لملح $PbSO_4$ تساوي $s$ mole / L ، حيث يلاحظ أن $s = [Pb^{2+}]$ و $s = [SO_4^{2-}]$ ، ذلك لكون ان ذوبان مول واحد من $PbSO_4$ ينتج في المحلول مول واحد من أيونات $Pb^{2+}$ و مول واحد من أيونات $SO_4^{2-}$ . و بالاعتماد على ذلك ، تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان $K_{sp}$ وكما يأتي :

$$PbSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons \underset{s\,(mol/L)}{Pb^{2+}_{(aq)}} + \underset{s\,(mol/L)}{SO^{2-}_{4(aq)}}$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = s \times s = s^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4}\ mol/L$$

**مثال 3-18**

احسب قيمة ثابت حاصل الاذابة $K_{sp}$ لملح كبريتات الباريوم، اذا علمت أن لترا واحدا من محلوله المائي المشبع يحوي $0.0025\,g$ من ملح $BaSO_4$ الذائب.

**الحـــل :**

تكتب أولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $BaSO_4$، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان $K_{sp}$. ومن قيمة ذوبانية الملح $(0.0025\ g/L)$ يمكن حساب الذوبانية المولارية $(s\ mole/L)$ لهذا الملح وتركيز أيونات الملح في المحلول. وكما هو معلوم ففي المحلول المشبع لهذا الملح، تنشأ حالة اتزان بين الملح الصلب (غير الذائب) والجزء المتفكك منه (الذائب) وكما ياتي :

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

تحسب الذوبانية المولارية $(s)$ لملح $BaSO_4$ $(M = 233\ g/mole)$ وذلك بالاعتماد على ذوبانيته :

$s\ (mol/L)$ = الذوبانية المولارية لكبريتات الباريوم

$$= \text{ذوبانية كبريتات الباريوم}(g/L) \times \frac{1(mol)\ BaSO_4}{233\ (g)\ BaSO_4}$$

$$s\ BaSO_4\ (mol/L) = 0.0025\ (g/L) \times \frac{1\ (mol)\ BaSO_4}{233\ (g)\ BaSO_4}$$

$$s\ BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-5}\ mol/L$$

وكما تظهر المعادلة الموزونة لذوبان $BaSO_4$ أن تفكك كل جزيء من الملح ينتج أيوناً واحداً $Ba^{2+}$ و أيوناً واحداً من $SO_4^{2-}$، لذلك :

$$BaSO_{4\ (s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$1.1 \times 10^{-5}\ M \qquad 1.1 \times 10^{-5}\ M \qquad 1.1 \times 10^{-5}\ M$$

وهذا يعني أنه في المحلول المائي المشـــــــــبع لهذا الملح يكون $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5}\ M$، وبتعويض هذه القيم في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان $K_{sp}$ ينتج :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-10}$$

**تمرين 3-14**

اذا علمت أن لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة $Ag_2CrO_4$ $(M = 332\ g/mol)$ يحوي $0.0215\ g$ من الملح، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح.

ج : $1.09 \times 10^{-12}$

يُعَدُّ ثابت حاصل الاذابة $K_{sp}$ مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان، كما أنه يُعَدُّ مقياساً لعملية الترسيب، فمن خلال معرفة قيم حاصل الإذابة نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه. فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب في محلول أكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب، تبدأ عملية الترسيب وذلك باتحاد ايونات الراسب (كلٌ مرفوع الى أُس مساوٍ الى عدد مولاتهِ في المعادلة الموزونة) لتكوين جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة(راسب)، اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب المشار اليها في محلول أصغر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب تبدأ عملية ذوبان جزيئات الراسب . وعندما يتساوى ثابت حاصل الإذابة مع حاصل ضرب التراكيز فإن المحلول يصبح مشبعاً وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب وإعادة ترسيبه.

**مثال 3-19**

اذا علمت ان تركيز ايون الفلوريد $F^-$ في محلول يساوي $2 \times 10^{-2}M$. احسب ادنى تركيز من ايون الكالسيوم يكون لازماً وجوده في المحلول لبدء ترسب ملح فلوريد الكالسيوم $CaF_2$ ( $K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$ ).

**الحـــل :**

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل تفكك ملح فلوريد الكالسيوم ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبانية :

$$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$$

تبدأ عملية ترسيب اي ملح شحيح الذوبان عندما يكون حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الراسب في المحلول كل مرفوع الى اس مساوٍ لعدد مولاته في معادلة تفكك الملح الموزونة (الحاصل الايوني) اكبر (او حتى عندما يبلغ حاصل ضرب بالكاد قيمة مساوية لقيمة $K_{sp}$ ويقصد بذلك حالة الاتزان بين الايونات في المحلول والراسب الصلب المتكون). لذلك يمكن حساب ادنى قيمة لتركيز ايون الكالسيوم في محلول يكون تركيز ايون الفلوريد فيه يساوي $2 \times 10^{-2}M$. من حالة الاتزان وكالاتي :

$$K_{sp} = (x\,M) \times (2 \times 10^{-2}M)^2$$

$$4.9 \times 10^{-11} = (x) \times (2 \times 10^{-2}M)^2$$

$$x = 1.23 \times 10^{-7}M$$

**تمرين 3-15**

ما هي اقل دالة حامضية (pH) لمحلول يحوي ايون الحديد (III) بتركيزيساوي $2 \times 10^{-10}M$، التي اذا تم الوصول اليها او تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول، علماً أن Ksp لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي $5 \times 10^{-38}$ .

ج : 4.8

## 3-9-1 العوامل المؤثرة على الذوبانية

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب (تسبب في زيادتها او نقصانها)، ومن اهم تلك العوامل هي درجة الحرارة و تأثير الايون المشترك و تاثير الاس الهيدروجيني pH.

### 1. تاثير درجة الحرارة

سبق أن تمت الاشارة الى أن عملية ذوبان أي مادة تصاحبها امتصاص طاقة للتغلب على قوى الترابط بين مكونات المادة المذابة والتي تحصل عليها من انتشار و تميؤ مكونات المادة بعدد التفكك (التأين) في الوسط المائي مايؤدي في معظم الاحيان الى ارتفاع او انخفاض في درجة حرارة المحلول تبعا للفرق بين الطاقة الممتصة والطاقة المتحررة (راجع فصل الثرموداينميك). وفي الواقع العملي، تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة الى اخرى.

### 2. تأثير الايون المشترك

كما سبق أن تعلمنا، انه يمكن الاستفادة من قاعدة لو شاتليه لاستنتاج ان ذوبانية اي الكتروليت ضعيف (مثل الملح شحيح الذوبان) تنخفض عند وجود زيادة من ايونات مشتركة لهذه المادة في المحلول، ويمكن من الناحية العملية الاستفادة من هذه الظاهرة في التحكم بعملية ذوبان الرواسب (المواد شحيحة الذوبان).

**مثال 3-20**

ماهي الذوبانية المولارية للملح يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ ($K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) (أ) في الماء النقي، (ب) في محلول يودات البوتاسيوم $KIO_3$ بتركيز $0.02\ mole/L$؟ ثم قارن النتائج.

**الحـــل:**

(أ) تكتب أولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $Ba(IO_3)_2$، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان $K_{sp}$، وتحل المسألة باتباع نفس الخطوات التي تعلمناها في الامثلة السابقة.

نفرض ان s = الذوبانية المولارية للملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2IO_3^-{}_{(aq)}$$

s M  s M  2s M

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (s)(2s)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

**تمرين 3-16**

محلول حجمه لتر يحتوي $0.001\ mole$ من كل من ايونات $Al^{3+}$ و $Fe^{3+}$ اضيفت اليه كمية من محلول NaOH، بين رياضياً ايهما يترسب اولاً $Al(OH)_3$ أو $Fe(OH)_3$ ولماذا؟ علماً بأن

$K_{sp}\ Al(OH)_3 = 3.5 \times 10^{-34}$

$K_{sp}\ Fe(OH)_3 = 5 \times 10^{-38}$

ج: يترسب اولاً $Fe(OH)_3$

وبحل المعادلة لايجاد قيمة s ( الذوبانية المولارية ) ينتج :

$$s = 7.3 \times 10^{-4} \ mol/L$$

وهذا يعني ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي تساوي $7.3 \times 10^{-4} M$.

(ب) يعتبر ملح $KIO_3$ الكتروليت قوي يتفكك بشكل تام لذلك فان تركيز ايون $IO_3^-$ في محلوله المائي يحسب كالاتي :

$$\underset{0.02\ M}{KIO_{3\,(s)}} \longrightarrow \underset{0.02\ M}{K^+_{(aq)}} + \underset{0.02\ M}{IO_{3\,(aq)}^-}$$

نفرض ان y = الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول $KIO_3$ الذي تركيزه $0.02\ M$.

$$\underset{y\ M}{Ba(IO_3)_{2\,(s)}} \rightleftharpoons \underset{y\ M}{Ba^{2+}_{(aq)}} + \underset{2y\ M}{2IO_{3\,(aq)}^-}$$

وبما ان ايون $IO_3^-$ هو ايون مشترك، لذلك فان تركيزه في المحلول $[IO_3^-]$ يساوي حاصل جمع $0.02\ mole/L$ (تركيزه الناتج من التفكك التام لملح $KIO_3$) و $2y\ mole/L$ (التركيز الناتج من التفكك الجزئي لملح $Ba(IO_3)_2$)، اي يساوي $(0.02 + 2y)\ mole/L$، لذلك :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y)(0.02 + 2y)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ولتبسيط حل هذه المعادلة لايجاد قيمة y، يمكن افتراض ان كمية ايون $IO_3^-$ في المحلول الناتجة من تفكك ملح $Ba(IO_3)_2$ شحيح الذوبان هي صغيرة جدا مقارنة مع تلك الناتجة من ذوبان $KIO_3$ (خصوصا مع وجود تاثير للايون المشترك) اي ان $0.02 >> 2y$، لذلك فان $(0.02 + 2y) \approx 0.02\ mol/L$.

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y) \times (0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$y = 3.9 \times 10^{-6}\ mol/L$$

وهذا يعني ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم $KIO_3$ ذو تركيز $0.02\ mole/L$ تساوي $7.3 \times 10^{-4} M$.

يلاحظ من النتائج، ان ذوبانية ملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء المقطر اكبر بكثير مما هي عليه في محلول $KIO_3$ (اي بوجود الايون المشترك) ويمكن حساب نسبة ذوبانية هذا الملح في الوسطين المائيين المختلفين كالاتي :

**تمرين 3-17**

محلول من نترات الفضة تركيزه $0.01M$ وحجمه $20ml$ أضيف الى $80ml$ من محلول $0.05M$ كرومات البوتاسيوم ($K_2CrO_4$) بين هل تترسب كرومات الفضة؟ علماً أن

$$K_{sp}\ Ag_2CrO_4 = 1.1 \times 10^{-12}$$

ج : نعم يحصل ترسيب

**تمرين 3-18**

قيمة ثابت حاصل الاذابة لملح فلوريد المغنيسيوم $MgF_2$ تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي، (ب) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه $0.1\ mole/L$، ثم قارن النتيجتين.

ج : أ- $1.18 \times 10^{-3} M$

ب- $6.5 \times 10^{-7} M$

تقل قابلية الذوبان

$$\frac{\text{الذوبانية المولارية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية المولارية في محلول يودات البوتاسيوم}} = \frac{7.3 \times 10^{-4}\ mol/L}{3.9 \times 10^{-6}\ mol/L} \approx \frac{187}{1}$$

اي ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم $KIO_3$ الذي تركيزه $0.02\ mole/L$ هي اقل تقريبا بمقدار 187 مرة من ذوبانيته في الماء النقي.

### 3. تأثير الاس الهيدروجيني

تعتمد ذوبانية الكثير من المواد على تركيز ايون $H^+$ في المحلول، ومن اهم تلك المواد هي التي يشكل ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد احد مكوناتها مثل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$، حيث يتغير مقدار ذوبانية هذه المواد مع تغير قيمة pH للمحلول ومن خلال تاثير الايون المشترك.

$$Mg(OH)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

فاضافة حامض (زيادة تركيز ايون $H^+$) الى المحلول المشبع لهذا المركب يؤدي الى اتحاد ايونات $H^+$ مع ايونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء وهذا يؤدي الى اختلال في عملية الاتزان الممثلة بالمعادلة السابقة، ولتعويض النقص الحاصل في ايونات $OH^-$ تتفكك مزيد من جزيئات المركب (اي زيادة ذوبانيته). اما عند اضافة قاعدة (ايونات $OH^-$) الى المحلول المتزن لهذا المركب فان ذلك يؤدي الى تقليل الذوبانيه من خلال تاثير الايون المشترك.

**مثال 3-21**

احسب الذوبانية المولارية لهيدروكسيد المغنيسيوم ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$) في محلول مائي ثبتت درجة حموضته عند $pH = 10.5$.

**الحـــل:**

(أ) يحسب تركيز أيون $H^+$ في المحلول المائي الذي درجة حموضته $pH = 10.5$، ثم يحسب بعد ذلك تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول.

$$pH = -\log[H^+] = 10.5$$

$$[H^+] = 10^{-10.5} = 3.2 \times 10^{-11}\ mol/L$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-11}} = 3.1 \times 10^{-4}\ mol/L$$

وهذا يعني ان تركيز ايون الهيدروكسيد في هذا المحلول يساوي $3.1 \times 10^{-4}\ mole/L$، وبعد كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية ذوبان $Mg(OH)_2$، نفرض ان s تساوي الذوبانية المولارية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول قيمة الاس الهيدروجيني له يساوي 10.5 .

$$Mg(OH)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$s\ M \qquad\qquad s\ M \qquad\qquad 3.1 \times 10^{-4}\ M$$

ونعوض الان في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان $K_{sp}$ كالاتي :

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

$$1.8 \times 10^{-11} = (s)\,(3.1 \times 10^{-4})^2$$

$$s = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(3.1 \times 10^{-4})^2} = 1.9 \times 10^{-4}\ mol/L$$

اي ان $1.9 \times 10^{-4}\ M$ تساوي الذوبانية المولارية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول درجة حموضته مثبتة عند pH= 10.5 .

**تمرين 3-19**

احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند (أ) pH= 6، و(ب) pH = 9.0، اذا علمت ان $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$، ثم ناقش النتائج.

ج : أ- 0.12 M

ب- $1.2 \times 10^{-7}$ M

تقل قابلية الذوبان

**1-3** المعادلة الاتية تبين حالة الاتزان بين جزيئات الماء وأيوناته :

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

أ- هل يتاثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحرارة.

ب- ما قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند درجة حرارة 25°C، وكم هو تركيز أيون الهيدروجين و تركيز أيون الهيدروكسيد في الماء النقي؟

**2-3** جد مقدار التغير في قيمة PH للماء عند اضافة الى لتر منه المحاليل الاتية :

1. 1mL من HCl تركيزه 10M.
2. 1mL من NaOH تركيزه 10M .

ج : 1) $\Delta pH = -5$ 2) $\Delta pH = 5$

**3-3** في المحاليل المائية للمواد التالية، هل يكون المحلول حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً؟ ولماذا؟

(أ) $NH_4Cl$، (ب) $Na_2SO_4$، (ج) $CH_3COOK$، (د) $CaF_2$، (هـ) $MgSO_4$، (و) $KCl$.

**4-3** ما عدد غرامات $CH_3COOH$ ($M = 60g/mol$) الواجب اضافتها إلى 250 ml من الماء المقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 علماً بإن pka للحامض = 4.74

ج : 3.3g

**5-3** اختر الجواب الصحيح :

1. أن عدد مليغرامات يودات الباريوم ($M= 487\ g/mole$ و $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) التي يمكـــــن أن تذوب في 150 mL من الماء النقي هي :

(أ) 34.4 mg

(ب) 44.4 mg

(ج) 53.4 mg.

2. التراكيز المولارية لايونات $Na^+$ و $SO_4^{2-}$ في محلول مائي من كبريتات الصوديوم تركيزه يســاوي 0.4 M هي :

(أ) $[SO4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.4\ M$

(ب) $[SO_4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.2\ M$

(ج) $[SO_4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.8\ M$

3. قيم pH و pOH لمحلول 0.05 M هيدروكسيد الصوديوم هي :

(أ) pH = 1.3 و pOH = 12.7

(ب) pH = 7.0 و pOH = 7.0

(ج) pH = 12.7 و pOH = 1.3 .

4. أن قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم المائية بتركيز 0.5 M تساوي :

(أ) 7.00 (ب) 9.22 (ج) 4.78 .

**6-3** اذا علمت ان قيمة $K_a$ لحامض البروبانويك $C_2H_5COOH$ تساوي $1.3 \times 10^{-5}$ ، ماهي النسبة المئوية لتفكك الحامض في محلوله المائي ذو تركيز 0.65 M ؟

ج : 0.45 %

**7-3** ما تركيز الامونيا $[NH_3]$ في المحلول الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01$ M و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا $1.8 \times 10^{-5}$

ج : $6.67 \times 10^{-3}$ M

**8-3** احسب كتلة ملح خلات الصوديوم ($M = 82$ g/mole) اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M ، حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 . (ملاحظة : افترض ان اضافة الملح لاتؤدي الى تغير الحجم) . علماً ان ثابت تفكك حامض الخليك $1.8 \times 10^{-5}$

ج : 10.25 g

**9-3** (أ) ماقيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز ($HNO_2$) $K_a(HNO_2) = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز 0.12 M ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15 M ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم ($M = 40$ g/mole) الى لتر واحد من محلول البفر .

ج : 3.45 ; 3.62

**10-3** اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو pH = 9.0 من مزج $NH_3$ مع $NH_4Cl$ . كم يجب ان تكون النسبة بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ؟ علماً ان $pK_b = 4.74$

ج : 1.82

**11-3** ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بإن $ksp = 1.6 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد اضافة 1ml من $H_2SO_4$ تركيزه 10M الى لتر من المحلول المشبع منه .

ج : $1.6 \times 10^{-8}$ mol/L , $1.26 \times 10^{-5}$ mol/L

**12-3** احسب قيمة pH و $[OH^-]$ لمحاليل الاملاح التالية :

(1) 0.1 M سيانيد الصوديوم NaCN .

(2) 0.25 M نترات الامونيوم $NH_4NO_3$ .

(3) 0.5 M نترات الصوديوم $NaNO_3$ .

علماً ان ثابت تفكك الامونيا $1.8 \times 10^{-5}$ ، $K_a(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$

**3-13** يتأين حامض الخليك في محلوله المائي ذو التركيز $0.01\ M$ بمقدار $4.2\%$. احسب ثابت تأين الحامض.

ج : $1.76 \times 10^{-5}$

**3-14** احسب كتلة كلوريد الامونيوم $(M = 53.5\ g/mole)$ الواجب اضافتها الى $500\ mL$ من محلول $0.15\ M$ امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي $9.0$. علماً ان ثابت تفكك الامونيا $1.8 \times 10^{-5}$

ج : $7.22g$

**3-15** احسب الذوبانية المولارية $(mole/L)$ والذوبانية بدلالة $(g/L)$ لملح كبريتات الفضة $Ag_2SO_4$ $(M = 314\ g/mole$ و $pK_{sp} = 4.92)$ في (أ) الماء النقي، (ب) محلول $0.15\ M$ كبريتات البوتاسيوم $K_2SO_4$.

ج : أ- $0.014\ M$ ; $4.396\ g/L$ ب- $4.4 \times 10^{-3}\ M$ ; $1.38\ g/L$

**3-16** ما عدد غرامات ملح كرومات الفضة $Ag_2CrO_4$ $(M = 332\ g/mole)$ التي يمكن ان تذوب في $100\ mL$ من الماء المقطر؟ علما بأن $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$.

ج : $2.161 \times 10^{-3}\ g$

**3-17** ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي $0.1\ M$؟ اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$.

ج : $1.2 \times 10^{-9}\ M$

**3-18** كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم $(M = 56\ g/mole)$ اللازم اضافتها الى $200\ mL$ من الماء لتصبح قيمة pH المحلول الناتج تساوي 11؟

ج : $0.0112\ g$

**3-19** اذا علمت ان النسبة المئوية للتفكك $0.1\ M$ حامض الهيدروسيانيك HCN تساوي $0.01\%$، كم هو ثابت تأين هذا الحامض.

ج : $1 \times 10^{-9}$

**3-20** احسب الذوبانية المولارية $(mole/L)$ والذوبانية بدلالة $(g/L)$ لمحلول هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ $(M = 99.4\ g/mol)$ عند حالة الاتزان اذا علمت ان $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$.

ج : $1.43 \times 10^{-6} M$ ; $1.42 \times 10^{-4} g/L$

**3-21** احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف $1mL$ من $13.6\ M$ حامض الهيدروكلوريك الى لتر بالماء.

ج : $1.866$

**3-22** ان تركيز أيون الكالسيوم $(M = 40\ g/mole)$ في بلازما الدم يساوي $0.1\ g/L$، فاذا كان تركيز أيون الاوكزالات فيه يساوي $1 \times 10^{-7}\ M$، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم $CaC_2O_4$ $(pK_{sp} = 8.64)$؟

ج : لا يحصل الترسيب