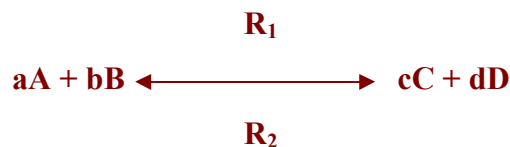




الفصل الثاني

الإنتران الكيميائي Chemical Equilibrium

معظم التفاعلات الكيميائية التي تصادفنا في الكيمياء التحليلية ليست تامة % 100 ولكنها تنتهي بحالة يكون فيها تفاعلان متعاكسان ومتساويا السرعة تسمى بحالة الإنتران. ولتوضيح ذلك نأخذ التفاعل العام التالي:



ويعتمد معدل سرعة التفاعل الأمامي Forward Reaction والذي يرمز له بالرمز R_1 Rate of Formation R_1 على عدد التصادمات في وحدة الزمن بين المواد المتفاعلة A و B وبالتالي على التركيز هكذا:

$$R_1 \propto [A]^a [B]^b$$

$$R_1 = K_1 [A]^a [B]^b$$

حيث K_1 يعرف بثابت سرعة التفاعل الأمامي. ونفس الشيء يقال عن ثابت سرعة التفاعل العكسي Reverse (Backward) Reaction (الخلفي)

$$R_2 = K_2 [C]^c [D]^d$$

حيث أن R_2 معدل سرعة التفاعل العكسي Rate of Decomposition و K_2 ثابت سرعة التفاعل العكسي. وعند الإنتران نجد أن:

$$R_1 = R_2$$

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

وبترتيب المعادلة الأخيرة نحصل على ما يسمى ثابت الإتزان K_{eq} التالية:

$$K_{eq} = K_1/K_2 = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

تتفاعل المادة A مع المادة B ويقل تركيزهما وفي نفس الوقت يزداد تركيز كل من المواد الناتجة C و D حتى نصل إلى حالة الإتزان حيث تثبت تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة (تراكيز الإتزان) عند قيمة معينة. وكلما كانت قابلية المواد المتفاعلة للتفاعل مع بعضها عالية كلما كانت تراكيزها عند الإتزان ضئيلة وتراكيز المواد الناتجة عند الإتزان كبيرة وبالتالي كلما كان ثابت الإتزان كبيراً جداً أي أن التفاعل يقترب من حالة التمام.

تمثل المعادلة السابقة تعبيراً رياضياً لقانون فعل الكتلة والذي ينص على أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة. ويختلف الزمن اللازم للوصول إلى حالة الإتزان من أجزاء من الثانية إلى عدة أيام ولكن التفاعلات المستخدمة في التحليل الكيميائي غالباً ما تصل إلى حالة الإتزان في حدود عدة دقائق.

إن قيمة ثابت الإتزان لا تعطي فكرة عن سرعة التفاعل وإنما تدل فقط على إتجاه التفاعل وعلى مدى إكتماله. وقد تصل قيمة ثابت الإتزان إلى 10^{100} أو أكبر، وعندما تكون أقل من الوحدة فهذا يعني أن التفاعل يسير في إتجاه التفاعل العكسي.

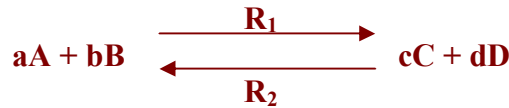
العوامل المؤثرة على الإتزان:

تتص قاعدة لوشاتوليه على أنه عند تعريض أي نظام في حالة إتزان إلى جهد (حرارة أو ضغط أو تركيز) فإن هذا النظام سوف يتجه إلى الإتجاه الذي يتم فيه تخفيف هذا الجهد. وفيما يلي أهم العوامل المؤثرة على الإتزان:

١ - التركيز:

إن زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة أو نقصانه لن يؤثر على قيمة ثابت الإتزان نظراً لأن تراكيز المواد الأخرى سوف تتغير بطريقة تجعل قيمة K_{eq} ثابتة ولكن وضع الإتزان (نقطة الإتزان) سوف يتغير بتغير التركيز.

فمثلاً في المثال



نجد أن زيادة تركيز المادة A سوف يؤدي إلى نقص في تركيز المادة B وزيادة في تركيز المادتين C و D بحيث تظل قيمة ثابت الإتزان ثابتة ولكن وضع الإتزان قد تغير. أي أنه حسب قاعدة لوشاتوليه فإن التفاعل سوف يتجه إلى اليمين بزيادة تركيز A وذلك لكي يخفف من الجهد وهذا ما يعرف بتأثير الأيون المشترك Common Ion Effect .

٢ - درجة الحرارة:

تؤثر الحرارة على كل من K_1 و K_2 وبالتالي على قيمة K_{eq} أيضاً. ورفع درجة الحرارة سوف يجبر التفاعل على الإتجاه إلى الجهة التي يمتص فيها الحرارة، وبناء على ذلك فإن التفاعلات التي يكون فيها التفاعل الأمامي ماص للحرارة Endothermic Forward Reaction فإن قيمة K_{eq} سوف تزداد برفع درجة الحرارة والعكس صحيح بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها التفاعل الأمامي طارد

للحرارة Exothermic Forward Reaction حيث رفع درجة الحرارة في هذه الحالة يؤدي إلى نقص في قيمة K_{eq} . وتؤثر الحرارة أيضاً على السرعة التي يصل فيها التفاعل إلى حالة الإتزان وذلك لأن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة عدد التصادمات وإلى زيادة طاقة التصادم للمواد المتفاعلة وبالتالي إلى زيادة سرعة التفاعل.

٣- الضغط:

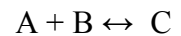
يؤثر الضغط على كل من وضع الإتزان وقيمة ثابت الإتزان وخاصة في التفاعلات التي يشترك فيها أو ينتج عنها غاز حيث يتجه التفاعل مع زيادة الضغط إلى الإتجاه الذي يقل فيه حجم النظام. ولكن تأثير الضغط على التفاعلات التي تحدث في المحلول دون أن يشترك فيها أو ينتج عنها غاز ضئيل جداً وذلك لأن حجم المحلول لا يتأثر كثيراً بالضغط.

٤- عوامل الحفز:

وهذه لها تأثير على سرعة وصول التفاعل إلى حالة الإتزان وذلك لأنها تؤثر على كل من R_1 و R_2 ولكن لأن تأثيرها على هذين المعدلين عند الإتزان متساوي فإنها أي عوامل الحفز لن تؤثر على قيمة ثابت الإتزان.

مثال (١-٢):

تفاعلت المادة A مع المادة B ونتاج لدينا المادة C وفق المعادلة التالية:



وبعد بلوغ التفاعل مرحلة الإتزان كانت تراكيز المواد المختلفة كالتالي:

$$[A] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad [B] = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad [C] = 0.03 \times 10^{-3} \text{ M}$$

إحسبي قيمة ثابت الإتزان وأعطيه الوحدة المناسبة؟

الحل:

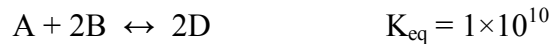
$$K_{eq} = [C]/[A][B]$$

$$= 0.03 \times 10^{-3} \text{ mole/l} / (2.5 \times 10^{-3} \text{ mole/l} \times 3.3 \times 10^{-3} \text{ mole/l})$$

$$K_{eq} = 3.6 \text{ l.mole}^{-1}$$

مثال (٢-٢):

لديك التفاعل التالي:



إذا أذيب 0.1 mole من A و 0.2 mole من B في لتر واحد فأحسبي تراكيز كل من A و B و C عند الإلتزان؟

الحل:

في هذا المثال نجد أن كمية A المضافة تكافئ تماماً كمية B المضافة أي أنه لا توجد زيادة من أي منهما. وبناء على ذلك وحيث أن قيمة ثابت الإلتزان عالية جداً فإنه يمكن إفتراض أن ما تبقى من كل من A و B صغير جداً.
نفرض أنه عند الإلتزان

$$[A] = x$$



$$X + 2x = 0.2 - 2x = 0.2$$

$$K_{eq} = [D]^2/[A][B]^2$$

$$= 0.2^2/(x(2x)^2) = 1 \times 10^{10}$$

$$0.04/4x^3 = 1 \times 10^{10}$$

$$X = [A] = \sqrt[3]{(4 \times 10^{-2}/4 \times 10^{10})} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[B] = 2x = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[D] = 0.2 - 2x$$

$$= 0.2 - 2 \times 10^{-4}$$

$$= 0.1998 \text{ M}$$

الإتزان في الأحماض والقواعد Acid-Base Equilibrium**الأحماض والقواعد Acids & Base:**

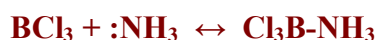
تعتبر الأحماض من أهم المواد الكيميائية ويعتبر أرهينيوس أول من عرف الأحماض بناء على التفكك الكهربائي في الماء بأنها المواد التي تعطي أيون الهيدرونيوم والقواعد هي المواد التي تعطي أيون الهيدروكسيد كما هو موضح في المعادلات التالية:



وهذا التعريف محدود ولا يشمل التآين في الأوساط اللامائية ولذا فإن برونستد ولوري عرفا الحمض بأنه المادة الواهبة للبروتونات والقاعدة بأنها المادة التي تستقبل البروتونات كما في المعادلة التالية:



ولهذا فالحمض هو المادة التي تطلق البروتون لتكون القاعدة والقاعدة هي المادة التي تكتسب البروتون لتكون الحمض إلا أن هناك مواد أخرى لها صفات حامضية وقاعدية مع أنها لا تحتوي على بروتونات، وهذا ما دعى لويس إلى تعريف الحمض بأنه المادة التي تكتسب زوجاً من الإلكترونات والقاعدة بأنها المادة التي تعطي زوجاً من الإلكترونات مكونة رابطة تساهمية كما في المعادلة التالية:



ولقد وضع يوسانوفيتش تعريف أكثر شمولية يجمع التعريفين السابقين حيث عرف الحمض بأنه المادة التي تعطي بروتون أو كاتيون أو التي تستقبل إلكترون أو أنيون والقاعدة بأنها المادة التي تستقبل البروتون أو الكاتيون أو التي تعطي إلكترون أو أنيون.

وحسب تعريف برونستد ولوري يفكك الحمض HA إلى بروتون وقاعدة مقابلة كما يلي:



والحمض والقاعدة المتأصران هنا يسميان الزوج المرافق Conjugate pair. كما تتحد القاعدة مع البروتون لتعطي الحمض المقابل كما في المعادلة التالية:



وكما نعلم فإن الأحماض والقواعد قد تكون قوية أي تتأين تأين كامل، أو تكون ضعيفة وتتأين تأين غير كامل أو جزئي.

الأملاح Salts :

يعرف الملح بأنه المادة المشتقة من حمض وقاعدة. ولما كان هناك أحماض وقواعد قوية، وكذلك أحماض وقواعد ضعيفة فإن عملية تكوين الملح ستعتمد على نوع الحمض والقاعدة المتفاعلين لإنتاجه، ولهذا فإن للأملاح أربعة أنواع حسب اشتقاقها وهي:

١ - أملاح مشتقة من أحماض قوية وقواعد قوية مثل كلوريد الصوديوم الذي ينتج من تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة التالية:



٢ - أملاح مشتقة من أحماض قوية وقواعد ضعيفة مثل كلوريد الأمونيوم والذي ينتج من تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الأمونيوم وفق المعادلة التالية:



٣ - أملاح مشتقة من أحماض ضعيفة وقواعد قوية مثل خلات الصوديوم والذي ينتج من تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة التالية:



٤ - أملاح مشتقة من أحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة مثل خلات الأمونيوم التي تنتج من تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الأمونيوم وفق المعادلة التالية:



الماء Water :

يعتبر الماء من أهم المذيبات ويمتاز بخواص مترددة Amphoteric حيث يتفاعل كحمض وكقاعدة حسب المعادلتين التاليتين:



ويتأين الماء بشكل مبسط حسب المعادلة التالية:



وبتطبيق قانون الإتزان فإن:

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

وقد وجد أن هذه القيمة تساوي 1.82×10^{-16} . وبما أن نسبة التفكك صغيرة فيمكن إعتبار أن تركيزه ثابت ويساوي 55.56 M ومنها:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = 1.82 \times 10^{-16} \times 55.56$$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

ومن معادلة تفكك الماء يتضح أن تركيز أيونات الهيدروجين يساوي تركيز أيونات الهيدروكسيد.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

وقد وضع سورنسون تعريفاً للرقم الهيدروجيني لقياس حموضة المحاليل، وإستخدم هذا التعريف للدلالة

على الأوساط الحمضية والقاعدية. ويُعرف سورنسون الرقم الهيدروجيني بأنه اللوغاريتم السالب

لتركيز أيون الهيدروجين المولاري. أي أن:

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

والمقاس هنا التركيز الفعال، ولكن للتسهيل يستخدم التركيز المولاري، ويمكن اشتقاق قيمة pH للماء

كما يلي:

من معادلة الحاصل الأيوني للماء:

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

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

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

ولكن $-\log = p$ إذاً:

$$pK_w = pH + pOH$$

$$pH = pOH = -\log 10^{-7}$$

$$pH = pOH = 7$$

ولهذا فإن الماء متعادل، وإذا كان الوسط حمضياً فإن الرقم الهيدروجيني سيقول عن 7 ، أما إذا كان الوسط قاعدياً فإن الرقم الهيدروجيني سيزيد عن 7 .

تأين الأحماض القوية:

تتأين الأحماض القوية تأيناً كاملاً بنسبة % 100 ، وذلك فإن الحمض يتحول كلياً إلى أيونات هيدروجين H^+ ، ولهذا فإنه عند ذوبان الحمض القوي في الماء فإن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة يمثل تركيز الحمض الابتدائي. أي أن:

$$C_a = [H^+]$$

حيث C_a يمثل تركيز الحمض القوي، وفي هذه الحالة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني مباشرة من العلاقة التالية:

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

تأين الأحماض الضعيفة:

تتأين الأحماض الضعيفة في الماء بشكل غير كامل، وتختلف من حمض إلى آخر حسب قوة الحمض، ولهذا فإن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين الحمض لا يساوي تركيز الحمض الابتدائي، ويمكن حسابه إستناداً على قانون فعل الكتلة بحساب ثابت الإتزان من المعادلة التالية:



حيث يمثل HA الحمض الضعيف ومنه:

$$K_a = [H^+] [A^-]/[HA]$$

وبما أن تركيز الحمض الضعيف المتبقي $C_a - [H^+] = [H^+]$ ومنها:

$$K_a = [H^+] [A^-] / C_a - [H^+]$$

وبما أن $[H^+] = [A^-]$ وقيمة $[H^+]$ صغيرة جداً بالنسبة C_a ويمكن إهمالها فإن:

$$\begin{aligned} K_a &= [H^+]^2 / C_a \\ [H^+]^2 &= K_a C_a \\ [H^+] &= \sqrt{K_a C_a} \\ pH &= 1/2 pK_a - 1/2 \log C_a \end{aligned}$$

تأين القواعد القوية:

تتأين القواعد القوية تأيناً كاملاً بنسبة % 100 ، وبذلك فإن القاعدة تتحول كلياً إلى أيونات هيدروكسيد، ولهذا فإنه عند ذوبان القاعدة القوية في الماء فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد الناتجة تساوي تركيز القاعدة الابتدائي، أي أن:

$$C_b = [OH^-]$$

حيث C_b يمثل تركيز القاعدة القوية، وفي هذه الحالة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للقاعدة القوية من العلاقة التالية:

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

ثم تطرح القيمة الناتجة من 14 لأن:

$$pH = 14 - pOH$$

ويُعرف قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول.

تأين القواعد الضعيفة:

تتأين القواعد الضعيفة تأيناً جزئياً غير كامل، وتختلف النسبة من قاعدة لأخرى حسب قوتها، ولهذا فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد الناتجة من تأين القاعدة الضعيفة لا يساوي تركيز القاعدة الابتدائي، ولكن يمكن حسابه بواسطة قانون فعل الكتلة وذلك بحساب ثابت الإتزان من المعادلة التالية:



حيث يمثل BOH القاعدة الضعيفة.

$$K_b = [B^+] [OH^-] / [BOH]$$

وبما أن تركيز القاعدة الضعيفة المتبقي $C_b - [H^+] = C_b$ ومنها:

$$K_b = [B^+] [OH^-] / C_b - [OH^-]$$

وبما أن $[B^+] = [OH^-]$ وقيمة $[OH^-]$ صغيرة جداً بالنسبة C_b ويمكن إهمالها فإن:

$$K_b = [OH^-]^2 / C_b$$

$$[OH^-]^2 = K_b C_b$$

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

$$-\log [OH^-] = -1/2 \log K_b - 1/2 \log C_b$$

$$pOH = 1/2 pK_b - 1/2 \log C_b$$

$$pOH = pK_w - pH$$

$$pK_w - pH = 1/2 pK_b - 1/2 \log C_b$$

$$pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log C$$

تأين الأملاح:

تبدو محاليل الأملاح المتكونة من تفاعل كميات متكافئة من الحمض والقاعدة متعادلة، ولكن كثيراً منها لا تكون كذلك فقد تكون حامضية وقد تكون قاعدية وهذا بالطبع ناتج من قوة الحمض أو القاعدة المشتق منها ذلك الملح، وكما ذكر سابقاً أن هناك أربعة أنواع من الأملاح حسب اشتقاقها من الأحماض والقواعد وفيما يلي تأين هذه الأنواع الأربعة:

١ - تأين الأملاح المشتقة من حمض قوي وقاعدة قوية:

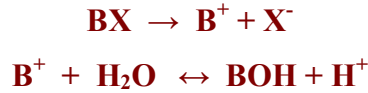
إن التحلل المائي لمالح هو تفاعل أحد الشقين أو كلاهما مع الماء. فعلى سبيل المثال يتأين كلوريد الصوديوم وفق المعادلة التالية:



ولا يؤثر هذا النوع من الأملاح على درجة الحموضة لأن النواتج وهي هيدروكسيد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك إلكتروليات قوية أي أنها ستتأين تأيئاً كاملاً، كما أن أيونات الكلوريد Cl^- وأيونات الصوديوم Na^+ حموض وقواعد مقابلة لقواعد وحموض مقترنة، فلا يميل أيون الصوديوم للتفاعل مع الهيدروكسيد الناتج عن تفكك الماء، ولا يميل أيون الكلوريد للتفاعل مع أيون الهيدروجين الناتج كذلك عن تفكك الماء، وبذلك ليس لها أثر على الإتزان وتكون محاليل هذا الناتج من الأملاح ذات أثر متعادل.

٢ - تأين الأملاح المشتقة من حمض قوي وقاعدة ضعيفة:

تعطي محاليل هذه الأملاح زيادة ظاهرة من تركيز أيونات الهيدروجين لأن أيونات الهيدروكسيد ستتفاعل مع الأيونات الموجبة للقاعدة الضعيفة مكونة القاعدة الضعيفة قليلة التفكك، بفرض أن لدينا الملح BX وهو ملح شقه القاعدي ضعيف يتأين في الماء وفق المعادلة التالية:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن:

$$K_b = [\text{H}^+][\text{BOH}]/[\text{B}^+]$$

وحيث أن ثابت تأين الماء:

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

وثابت تأين القاعدة هو:

$$K_b = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/[\text{BOH}]$$

$$K = [\text{H}^+][\text{BOH}]/[\text{B}^+] = K_w/K_b$$

ويمكن إعتبار تركيز الأيونات B^+ = تركيز الملح C_b

وتركيز الأيون H^+ = تركيز القاعدة BOH وبالتعويض:

$$K_w/K_b = [H^+]^2/C$$

$$[H^+]^2 = K_w/K_b \cdot C$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w/K_b \cdot C}$$

$$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \log C_b$$

٣- تأين الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة قوية:

يتأين الملح NaA المشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية وفق المعادلة التالية:



ويتميه الشق الحمضي الضعيف في الماء وفق المعادلة:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K = [HA][OH^-]/[A^-]$$

وثابت تأين الماء:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

وثابت تأين الحمض الضعيف:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

$$K = [HA][OH^-]/[A^-] = K_w/K_a$$

ويمكن اعتبار أن تركيز أيون A^- = تركيز الملح C

وتركيز الحمض = تركيز أيونات الهيدروكسيد $[OH^-]$ = $[AH]$

$$K_w/K_a = [OH^-]^2/C$$

$$[OH^-]^2 = K_w/K_a \cdot C$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_w/K_a \cdot C}$$

$$p[OH^-] = 1/2 \log K_w + 1/2 \log K_a - 1/2 \log C$$

$$pH = pK_w - pOH$$

$$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a + 1/2 \log C$$

٤ - تأين الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة:

تتأين الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلات الأمونيوم وفق المعادلة التالية:



ويتميه أيون الأمونيوم كالتالي:



$$K = K_w/K_b = [\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$$

ويتميه أيون الخلات كالتالي:



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

ومن معادلتني ثابت الإتزان نجد أن:

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

وبما أن:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

و:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

إذاً:

$$[\text{H}^+] K_b = [\text{OH}] K_a$$

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

$$[\text{H}^+] K_b = K_w/[\text{H}^+] \cdot K_a$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a/K_b \cdot K_w$$

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

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \text{p}K_w - 1/2 \text{p}K_b$$

المحاليل المنظمة:

تُعرف المحاليل المنظمة بأنها المحاليل التي تقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني للمحلول عند إضافة حامض أو قاعدة للمحلول أو عند تخفيفه.

١ - تأين محلول منظم من حمض ضعيف وأحد أملاحه:

من المحاليل المنظمة التي تتكون من حامض ضعيف وأحد أملاحه محلول حمض الخليك وخالـت الصوديوم. ويتأين حمض الخليك تأين جزئي في الماء وفق المعادلة التالية:



بينما خلات الصوديوم تتأين تأين كامل في الماء وفق المعادلة التالية:



ومن قانون فعل الكتلة:

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

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

وبما أن تركيز أيون الخلات = تركيز ملح خلات الصوديوم

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{acid}]/[\text{salt}]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{salt}]/[\text{acid}]$$

٢ - تأين محلول منظم من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها:

من المحاليل المنظمة التي تتكون من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها محلول هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم. ويتأين هيدروكسيد الأمونيوم جزئياً في الماء وفق المعادلة التالية:



ويتأين كلوريد الأمونيوم كلياً في الماء وفق المعادلة التالية:



من قانون فعل الكتلة:

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

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

وبما أن $[\text{NH}_4^+] =$ تركيز كلوريد الأمونيوم لأن $[\text{NH}_4^+]$ الناتج عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم

صغير ويمكن إهماله فإن:

$$[\text{OH}^-] = K_b [\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NH}_4\text{Cl}]$$

وبما أن:

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

$$[\text{H}^+] = K_w/K_b [\text{NH}_4\text{Cl}]/[\text{NH}_4\text{OH}]$$

بأخذ لوغاريثم الطرفين نحصل على:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log [\text{salt}]/[\text{base}]$$

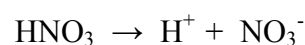
مثال (٢-٣):

احسبي الرقم الهيدروجيني لحمض النيتريك ذي التركيز $2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$ ؟

الحل:

يجب حساب تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ أولاً يعتبر تركيز الهيدروجين مساوي لتركيز الحمض

الأصلي لأن حمض النيتريك حمض قوي يتفكك كلياً في الماء كما يتضح من المعادلة:



$$[\text{H}^+] = [\text{HX}]$$

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

$$= -\log 2.4 \times 10^{-7}$$

$$= 6.6$$

مثال (٢-٤):

إحسبي الرقم الهيدروجيني لحمض الفورميك ذي التركيز 0.5 M إذا كان $K_a = 2.3 \times 10^{-4}$ M.

الحل:

حمض الفورميك حمض ضعيف ولهذا يتأين جزئياً



$$K_a = [\text{HCOO}^-][\text{H}^+]/[\text{HCOOH}] = 2.3 \times 10^{-4}$$

من المعادلة يتضح أن تركيز أيون الهيدروجين يساوي تركيز الفورمات.

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

$$K_a = [\text{H}^+]^2/[\text{HCOOH}]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a [\text{HCOOH}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HCOOH}]}$$

$$= \sqrt{2.3 \times 10^{-4} \times 0.5}$$

$$= 1.07 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1.07 \times 10^{-2} = 1.97$$

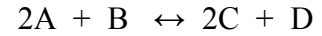
قوانين حساب الرقم الهيدروجيني في المحاليل المختلفة

التسلسل	نوع المحلول	معادلة حساب الرقم الهيدروجيني
١	الماء	$pH = pOH = 1/2 pK_w = 1/2 \times 14 = 6$
٢	حمض قوي	$pH = -\log C_a$
٣	قاعدة قوية	$pH = pK_w - \log [C_b]$
٤	حمض ضعيف	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_a$
٥	قاعدة ضعيفة	$pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log C_b$
٦	ملح شقه الحمضي ضعيف	$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a + 1/2 \log C$
٧	ملح شقة القاعدي ضعيف	$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \log C$
٨	ملح شقيه الحمضي والقاعدي ضعيفين	$pH = 1/2 pK_a + 1/2 pK_w - 1/2 pK_b$
٩	حمض ضعيف وأحد أملاحه	$pH = pK_a + \log [salt]/[acid]$
١٠	قاعده ضعيف وأحد أملاحه	$pH = pK_w - pK_b - \log [salt]/[base]$

مسائل

١- يتأين حمض الخليك بنسبة % 1.73 فإذا كان تركيز الحمض يساوي 0.058 M إحسبي قيمة ثابت الإتزان K_a .

٢- لديك التفاعل التالي:



إحسبي ثابت الإتزان K له عندما:

$$[A] = 8 \times 10^{-2} \text{ g/mole/L} , [B] = 5.1 \times 10^{-2} \text{ g/mole/L} , \\ [C] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ g/mole/L} , [D] = 6.8 \times 10^{-2} \text{ g/mole/L}$$

٣- إحسبي الرقم الهيدروجيني لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 0.025 M .

٤- إحسبي الرقم الهيدروكسيدي لمحلول حمض الكبريتيك ذي التركيز 0.02 M .

٥- ما تركيز أيونات الهيدروجين في محلول رقمه الهيدروجيني يساوي 6.1 .

٦- إحسبي الرقم الهيدروجيني لمحلول كلوريد الأمونيوم الذي تركيزه يساوي 0.1 M علماً بأن $K_a = 5.9 \times 10^{-11}$