

الباب التاسع

الإتزان الأيوني

Ionic Equilibrium

الباب التاسع

الاتزان الأيوني

Ionic Equilibrium

- . تأين الأحماض (الضعيفة)
- . تأين القواعد (الضعيفة)
- . قانون أوستفالد للتخفيف
- . العلاقة بين النشاط الكيميائي للأحماض والقلويات الضيفة ودرجة التفكك
- . تأين الأحماض عديدة البرتون
- . تأين الماء
- . الأس (الرقم) الهيدروجيني للمحلول
- . حساب تركيز أيون الهيدروجين في محلول حمض ضعيف
- . المحاليل المنظمة
- . حساب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم
- . حاصل الإذابة
- . تطبيقات على حاصل الإذابة
- . فصل العناصر في التحليل الوصفي

- تكوين الأيونات المترابطة .
- تأثير الأيونات المشترك .
- إضافة الأحماض والقلويات للماء .
- تأثير إضافة الكتروليت إلى آخر ليس بينها أيون مشترك .
- الأدلة .
- نظرية البروتون للأحماض .
- التحلل المائي للأملاح .
- أمثلة محلولة .
- الأسئلة .

الاتزان الأيوني : Ionic Equilibrium

يمكن تطبيق الاتزان الكيميائي على الأنظمة السائلة على أن يكون ذلك قاصرا على محاليل المواد قليلة الذوبان نسبيا أو محاليل الأليكتروليات الضعيفة والأليكتروليات هي مواد توصل محاليلها التيار الكهربى وهى تنقسم بصفة عامة إلى قسمين يشمل أولها الأليكتروليات القوية ، وهى تتأين بدرجة كبيرة جدا فى محاليلها ، ويعرف القسم الثانى بالأليكتروليات الضعيفة وتحتوى محاليلها على عدد قليل من الأيونات وكمية كبيرة نسبيا من الجزيئات الغير متأينة وهكذا فإن درجة تآين الأليكتروليات الضعيفة فى محاليلها صغيرة .

تأين الأحماض الضعيفة ، Ionization of weak acids

تقع الأحماض الضعيفة ضمن مجموعة الأليكتروليات الضعيفة وتمثل أهميتها فى وجودها فى الأنظمة الحيوية مثل الدم وإفرازات الغدد إلخ .

ويمكن إيضاح كيفية تطبيق قانون الاتزان الكيميائي على الأحماض الضعيفة بدراسة تأين محلول مائى من حمض الخليك الذى يحتوى على نظام متزن من أيونات الهيدروجين المحاطة بجزيئات الماء ، وأيونات الخلات وجزيئات غير متأينة من حمض الخليك ويمكن تمثيل هذا التآين بالمعادلة :



وتصبح معادلة الاتزان الأيوني بالصورة :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ويعرف الثابت K بثابت تأين الحامض الضعيف ويعبر عن تركيز كل من مكونات النظام بالتركيز المولارى فى جميع الأحوال ، وتشير المعادلة (1) إلى أن الجزيء الواحد من حمض

الخليك يعطى عند تأينه أيون واحدا من الهيدروجين وأيون من الخلات ، وبعبارة أخرى يحتوى محلول الحمض المذكور على كمية من أيونات الهيدروجين تساوى فى تركيزها المولارى تركيز أيونات الخلات . وقد وجد من التجارب العلمية أن القيمة العددية لثابت تأين حمض الخليك عند درجة 25°م تساوى 1.85×10^{-5} مول / لتر .

وبصورة عامة ، يمكن التعبير عن حالة إتزان حامض ضعيف فى الماء بالكيفية الآتية :



حيث يرمز إلى الحامض الضعيف بالرمز HA وأنيونه A^-

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث K_a ثابت تأين الحمض . ولكى تكون أكثر دقة يجب أن يعبر عن ثابت التآين بدلالة الفاعلية . وفى حالة عدم وجود معلومات كافية عن معاملات الفاعلية تستخدم حالياً درجات التركيز بدلا من الفاعلية فى المسائل العملية وعند التركيزات المخففة جدا أن قيمة K_a والمعبر عنها بالفاعلية لا تعتمد على تركيز المحلول ولكن تتغير فقط بتغير درجات الحرارة .

تأين القواعد الضعيفة ، Ionization of weak base

وجد أن حالات إتزان القواعد الضعيفة ، مثل هيدروكسيد الأمونيوم تخضع أيضاً لقانون الإتزان الكيميائى ، عند ثبوت درجة الحرارة ، ويعرف ثابت الإتزان فى هذه الحالة بثابت تأين القاعدة الضعيفة ويرمز له بالرمز K_b .

فمثلا ، يمكن تمثيل حالة الإتزان من محلول مخفف من هيدروكسيد الأمونيوم بالمعادلة :



وحينئذ يمكن حساب ثابت تأين القاعدة K_b .

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

قانون أوستفالد للتخفيف :

يختص قانون أوستفالد للتخفيف بدراسة العلاقة بين ثابت تأين الإليكتروليت الضعيف K_{ab} ودرجة التآين التي يرمز لها بالرمز α ، وذلك عند ثبوت درجة الحرارة ويمكن تلخيص القانون فيما يلي : (عند ثبوت درجة الحرارة ، فإنه بالنسبة للإليكتروليت الثنائي الضعيف يكون حاصل ضرب درجة تركيز الأيونات الناتجة مقسوما على درجة التركيز للجزيئات الغير متأينة يساوي مقدارا ثابتا يعرف بثابت تأين (أو تفكك) الإليكتروليت) .

نفرض أن تأين الإليكتروليت الثنائي الضعيف AB يمكن التعبير عنه بالمعادلة :



وعند الإتزان فإن ثابت التآين K يمكن تعيينه من المعادلة :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \dots\dots\dots (1)$$

وبفرض أن درجة تأين الإليكتروليت هي α وإنما بدأنا بتركيز مقداره C مول / لتر من AB فإنه عند الاتزان تصبح :



$$C - C\alpha \quad C\alpha \quad C\alpha$$

وذلك نظرا لأن الجزيء الواحد من AB يتأين ليعطي أيونا واحدا من كل من A^+ ، B^- وبالتعويض في المعادلة (1) :

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)} \dots\dots\dots (2)$$

والمعادلة (2) هي التعبير الرياضي لقانون أوستفالد للتخفيف . وعندما تكون درجة التآين α صغيرة بحيث يكون $\alpha \ll 1$.

فإن المعادلة (2) تصبح بالصورة التقريبية التالية :

$$K = \alpha^2 \cdot C \dots\dots\dots (3)$$

وبذا يمكن حساب درجة التأيين α من العلاقة :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \dots\dots\dots (4)$$

وبفرض أننا أخذنا واحد جرام مول من AB فى مذيب حجمه V لتر فإن التركيز $1/V = C$ ، وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (4) بالصورة :

$$\alpha = \sqrt{K \cdot V} \dots\dots\dots (5)$$

أن درجة التفكك α تتناسب طرديا مع الجذر التربيعى للتخفيف . والمعادلتان (4) ، (5) يمكننا من حساب القيمة العددية لدرجة التأيين α للأحماض والقلويات الضعيفة بطريقة مبسطة فى المحاليل معروفة التركيز فى حالة معرفة قيمة ثابت التأيين K .

العلاقة بين النشاط الكيميائى للأحماض والقلويات الضعيفة ودرجة التفكك :

يعتمد النشاط الكيميائى للأحماض والقلويات الضعيفة على درجة تفككها فمثلا ، يزداد تركيز أيونات الهيدروجين فى حالة الأحماض أحادية القاعدية بإزدياد درجة التفكك α ، ويتحدد درجة تركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول من العلاقة :

$$[H^+] = \alpha \cdot C_a = K_a \cdot C_a \dots\dots\dots (6)$$

حيث $[H^+]$ تركيز الحامض بالجرام - مكافىء / لتر (أى عيارية محلول الحمض) .

الأحماض عديدة البروتون ، Ionization of Polyprotic Acids

تعرف الأحماض التى تحتوى على أكثر من نرة هيدروجين قابلة للتأيين بالأحماض (عديدة البروتون) أو الأحماض (عديدة القاعدية) ويتميز هذه الأحماض بأن تأينها يتم فى خطوات

متعاقبة وفي كل خطوة ينفصل أيون هيدروجين واحد . وسنعرض بإيجاز لبعض الأمثلة التي توضح كيناتيكية هذا التآين .

أ - حمض الفوسفوريك H_3PO_4 :

يتآين حمض الفوسفوريك كما يلي :



وكل خطوة لها ثابت تآين خاص بها . فمثلا ثابت التآين الأول K_1 للخطوة الأولى :

$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \dots\dots\dots (1)$$

ويعين ثابت التآين الثاني K_2 للخطوة الثانية من المعادلة :

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \dots\dots\dots (2)$$

وبالنسبة للخطوة الثالثة فإن ثابت التآين الثالث K_3 يتحدد من المعادلة :

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \dots\dots\dots (3)$$

وعلى ذلك يمكن إعتبار محلول الحمض مخلوطا مكونا من عدة أحماض ضعيفة وعند جمع المعادلات (1) ، (2) ، (3) تكون محصلة التآين الكامل :



ويكون ثابت التآين في هذه الحالة K_a هو :

$$\therefore K_a = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$$K_a = \frac{[PO_4^{3-}] [H^+]^3}{[H_3PO_4]} \dots\dots\dots (4)$$

تأين الماء : Ionization of water

من المعلوم أن الماء النقي موصل رديء جدا للتيار الكهربى ، والذي يسمى بماء التوصيل تحت هذه الظروف ، إلا أن هذه القدرة الضعيفة لتوصيل الماء للتيار الكهربى يمكن أن تعزى إلى تأين الماء بدرجة طفيفة جدا إلى أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة :



وتنشأ حالة إتزان بحيث يمكن تطبيق قانون الإتزان الكيمىائى ويتحدد ثابت التآين K من المعادلة :

$$K = \frac{[OH^-] [H^+]}{[H_2O]} \dots\dots\dots (2)$$

حيث $[H^+]$, $[OH^-]$ تعبر عن درجة تركيز أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل فى الماء بالجرام - أيون / لتر ، $[H_2O]$ يعبر عن تركيز الماء بالجرام - مول / لتر .

ولما كان الماء الكتروليت ثنائى ضعيف جدا ، فإن الجزء المتأين منه يكون صغيرا إذا ما قورن بالنسبة للجزء الغير متأين ، ويمكن إعتبار أن درجة تركيز الماء (H_2O) مقدارا ثابتا تقريبا بحيث يمكن إدماجها فى ثابت التآين وتصبح المعادلة (٢) .

$$K[H_2O] = [OH^-][H^+] = K_w \dots\dots\dots (3)$$

ويطلق على الثابت K_w بالحاصل الأيونى ويعبر عنه بالجرام - أيون / لتر . وقد وجد عمليا أن القيمة العددية للثابت K_w عند درجة 25م تساوى 10^{-14} جم . أيون / لتر .

ولما كان الماء النقى متعادل كيمىائيا فلا بد وأن تكون درجة تركيز أيون الهيدروجين مساوية

لدرجة تركيز أيون الهيدروكسيل . أى أن :

$$(4) \dots\dots\dots \text{جرام} \cdot \text{أيون} / \text{لتر} = 10^{-7} = [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

ويمكن تلخيص هذه النتائج كالتالى :

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \quad \text{الوسط المتعادل}$$

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \quad \text{الوسط الحمضى}$$

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \quad \text{الوسط القلوى}$$

الأسس الهيدروجينى للمحلول (pH) :

يمكن بمعرفة درجة التركيز أيون الهيدروجين فى المحلول الاستدلال على درجة تركيز أيونات الهيدروكسيل فيه وذلك بإستخدام العلاقة :

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

وهكذا ، فإنه بإستخدام الحاصل الأيوني للماء K_w . يمكن تحديد نوعية وسط التفاعل فمثلا . فى وسط ما ، إذا كان $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ جرام . أيون / لتر $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ جرام . أيون / لتر .

ولما كان $[\text{OH}^-]$ أكبر من $[\text{H}^+]$ فإن الوسط يكون قلويا .

أما إذا كان : $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ جرام . أيون / لتر .

$[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ جرام . أيون / لتر .

وهكذا فإن مثل هذا الوسط يكون حمضيا حيث أن : $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

وحيث أن تركيز فإن مثل هذا الوسط يكون حمضيا حيث أن : $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

وحيث أن تركيز أيون الهيدروجين يكون صغير عدديا ، وبدلا من ذكر الاس السالب للرقم

10 ، فقد اقترح العالم سورنس للتعبير عن تركيز أيون الهيدروجين ونوعية الوسط معاملا

يعرف بالأس (أو الرقم) الهيدروجيني المحلول وهو اللوغاريتم للأساس عشرة لمقلوب درجة تركيز أيون الهيدروجين ، ويرمز له بالرمز pH أى أن :

$$\text{pH} = \text{Log}_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} = - \text{Log}_{10} [\text{H}^+]$$

وبهذه الطريقة أمكن التعبير عن درجات الحمضية والقاعدية للمحاليل المختلفة عن طريق أعداد صحيحة موجبة تنحصر بين صفر ، 14 فمثلا ، بالنسبة للماء والمحاليل المتعادلة حيث أن :

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

فإن الرقم الهيدروجيني يساوى 7 حيث أن :

$$\text{pH} = - \text{Log}_{10} [\text{H}^+] = - \log_{10} (10^{-7}) = 7$$

وحيث أن :

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

أى أن :

$$(- \text{Log}_{10} [\text{H}^+]) + (- \text{Log}_{10} [\text{OH}^-]) = 14$$

إذن :

$$- \text{Log}_{10} [\text{H}^+] = \text{pH}$$

$$- \text{Log}_{10} [\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

نستنتج أن :

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

حساب تركيز أيون الهيدروجين فى محلول حمض ضعيف :

حيث أن تأين الحامض الضعيف يمكن تمثيله بالمعادلة العامة :



وعند الإتزان يحسب ثابت التأيين K_a من العلاقة :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \dots\dots\dots (1)$$

فإنه يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول إذا أخذنا في الإعتبار ضرورة تحقيق معادلة الحاصل الأيوني للماء .

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \dots\dots\dots (2)$$

وأن يكون المحلول متعادلا من الوجهة الكهربائية ، ففي هذه الحالة يجب أن يكون درجة تركيز أيون الهيدروجين مساوية لمجموع درجتى تركيز أيونات A^- وأيونات الهيدروكسيل كي يحفظ التعادل الكهربى أى أن :

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \dots\dots\dots (3)$$

فإذا كانت درجة تركيز الحمض المضاف C_a فإن :

$$C_a = [HA] + [A^-] \dots\dots\dots (4)$$

ويمكن الحصول على درجة تركيز أيون الهيدروجين في محلول HA بإيجاد القيمة التى تحقق المعادلات (١) ، (٢) ، (٤) عن طريق إجراء تقريب ، ذلك بإهمال درجة تركيز أيونات الهيدروكسيل فى المعادلة (٢) وذلك لصغر قيمتها وعندئذ يؤدي التعويض بمعادلتى (٢) ، (٤) فى المعادلة (١) إلى :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \dots\dots\dots (5)$$

وكتبسط أبعد فى حالة الأحماض الضعيفة للغاية ، يمكن إهمال درجة تركيز أيون الهيدروجين H^+ الموجودة فى المقام فيصبح :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a} \dots\dots\dots (6)$$

ومنها نجد أن :

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

المحاليل المنظمة ، Buffer Solution

المحلول المنظم هو ذلك المحلول الذى يحتوى على درجة تركيز عالية نسبيا من حمض أو قاعدة ضعيفة واحدة وأملاحها ، وتسبب إضافة حمض أو قلوى للتفاعل :



وفى أى من التفاعلين يكون التغير فى الأس الهيدروجينى الناتج من إضافة كمية صغيرة من الحمض والقاعدة صغيرا ، وبالمقارنة بالتغير الذى يشاهد إذا أضيف الحمض أو القاعدة إلى الماء . ويعتبر ذلك من الأمور الضرورية لبعض التجارب الفسيولوجية حيث يتطلب أن يكون الأس الهيدروجينى للمحلول ثابتا قدر الإمكان .

ولفهم طبيعة عمل المحلول المنظم سندرس بإيجاز تأثير إضافة حمض أو قلوى إلى محلول منظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم .

يتأين حمض الخليك عند إذابته فى الماء طبقا للمعادلة :



وتنشأ حالة إتزان فى المحلول . ومن قانون أوستفالد للتخفيف نجد أن :

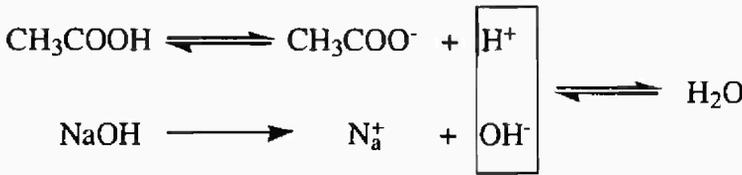
$$K = \frac{[CH_3COO^-] [H^+]}{[CH_3COOH]} \dots\dots\dots (2)$$

ويحتوى المحلول أيضاً على وفرة من أيون الخلات عند إضافة خلالات الصوديوم نظرا لتأينها

التام طبقا للمعادلة :

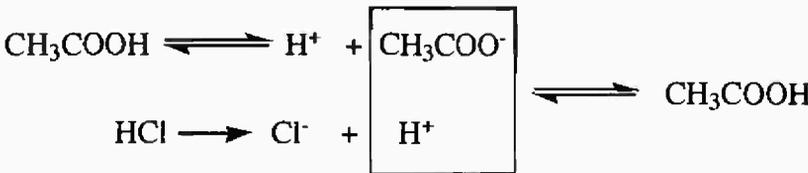


فإذا أضفنا كمية محددة من قلوى ما - أى كمية محددة من أيونات الهيدروكسيل OH^- فإن هذه الأيونات تتفاعل مع أيونات الهيدروجين الناتجة من التفاعل (١) مكونة جزيئات الماء الغير متأينة الأمر الذى يؤدي إلى تأين حمض الخليك لتعويض أيونات الهيدروجين الذى سبق فقدها.



أما إذا أضفنا كمية محددة من حامض ما - أى كمية محددة من أيونات الهيدروجين H^+ فإن هذه الأيونات ستتحده مع أيونات الخلات الناتجة بوفرة من التفاعل (٢) .

ويتكون حمض الخليك الغير متأين :



مما سبق يتضح لنا أن المحلول المنظم المكون من مخلوط من حامض الخليك وخلات الصوديوم لا يتأثر الأس الهيدروجينى له نتيجة لإضافة كميات محددة من حامض أو قلوى .

حساب الأس الهيدروجينى لمحلول منظم :

سنذكر الآن كيفية حساب الأس الهيدروجينى لمحلول منظم يكون من محلول حمض ضعيف (مثل حامض الخليك) ويرمز له بالرمز HA ، مضافا إليه كمية من ملح مشتق من الحمض

الضعيف ، وقاعدة قوية (مثل خلات الصوديوم) ويرمز له بالرمز NaA ففي مثل هذا المحلول يكون الحامض الضعيف متأيناً بدرجة محددة طبقاً للمعادلة :



وتنشأ حالة إقتران بين الجزئ الغير متأين من الحامض والأيونات الناتجة ، ويمكن حساب تأين الحامض Ka باستخدام المعادلة :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \dots\dots\dots (1)$$

وحيث أن الملح NaA يكون متأيناً في المحلول طبقاً للمعادلة :



فإنه يمكن إعتبار تركيز جزيئات الحامض الضعيف [HA] ، لدرجة فرضية من التقريب مساوياً للتركيز الجزئي الحجمي للحامض الضعيف (C_{acid}) ، وتركيز أيونات الحامض الضعيف [A⁻] مساوياً للتركيز الجزئي للملح المضاف ملح (C_{salt}) ويؤدي التعويض في المعادلة (١) إلى :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot C_{salt}}{C_{acid}} \dots\dots\dots (2)$$

ولحساب الأس الهيدروجيني فإنه من الملائم أن تكتب المعادلة (٢) على الصورة اللوغارتمية :

$$- \text{Log}_{10} K_a = - \text{Log}_{10} [H^+] - \text{Log}_{10} \frac{C_{salt}}{C_{acid}} \dots\dots\dots (3)$$

وبإدخال تعريف الأس الهيدروجيني تصبح المعادلة :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log}_{10} \frac{C_{salt}}{C_{acid}} \dots\dots\dots (4)$$

حيث : $\text{Log}_{10} K_a = \text{pK}_a$ - وتكون قيمة pK_a لحمض ضعيف هي قيمة pH للمحلول الذي يحتوى على كميات جزيئية متساوية من الملح والحمض أى أن :

$$\text{pH} = \text{pK}_a \quad , \quad C_{\text{salt}} = C_{\text{acid}}$$

وتستخدم المعادلة (٤) فى حساب الأس الهيدروجينى لمحلول منظم عند خلط تركيزات معلومة من الحمض الضعيف وملحة ، وأيضاً يمكن بواسطتها حساب نسبة الخلط بين الحمض والملح عند تكوين محلول منظم معروف الأس الهيدروجينى له .

حاصل الإذابة : Solubility Product

نحتاج فى التحليل الكمى الوزنى إلى إجراء عمليات مختلفة الغرض منها الترسيب الكامل لمادة معينة فى صورة معروفة تركيبها ، ويعنى ذلك أنه فى مثل هذه الأحوال لابد أن تكون المواد المترسبة ذات درجة نوبان ضئيلة جدا حتى يمكن القول أن الترسيب كمى . ولا يمكن تعيين نوبانية مثل هذه المواد بالطرق التحليلية العادية ولكن بواسطة قياس التوصيل الكهربى لمحاليلها حيث أن هذه المواد تسلك سلوك الأليكتروليات القوية أى أن المحاليل المشبعة منها تحتوى على الأيونات المكونة لها . فعلى سبيل المثال إذا أذبنا كمية ملح شحيح النوبان A_nB_m فى الماء فإننا نصل بعد فترة ما إلى حالة التشبع بحيث تنشأ حالة إتزان بين الجزء الصلب الغير ذائب من الملح وبين الجزء الذائب منه وتوضحها المعادلة التالية :



ويلاحظ أن هذا التفاعل عكسى بمعنى أنه عند نقطة الإتزان يكون معدل نوبان الملح الصلب مساويا ترسيب الملح الذائب من المحلول ، وبتطبيق قانون الإتزان الكيمائى نجد أن :

$$K = \frac{[A^+]^n \cdot [B^-]^m}{[A_nB_m]} \dots\dots\dots (1)$$

حيث K ثابت الإتزان . ولكن بما أنه فى وجود صنف صلب من A_nB_m يكون التركيز

$[A_nB_m]$ مساويا الوحدة ، لذلك يمكن كتابة المعادلة (١) بالصورة التالية :

ويعرف الثابت K_{sp} بحاصل الإذابة للملح .

$$K_{sp} = [A^+]^n \cdot [B^-]^m$$

وكقاعدة عامة ، إذا تساوى حاصل ضرب تركيزات الأيونات الناتجة عن الذوبان (مرفوعة لأس يساوى عدد الأيونات) مع حاصل الإذابة فإن المحلول يكون مشبعاً . أما إذا قل حاصل الضرب عن حاصل الإذابة فإن الملح الصلب ينوب لينتج كمية من الأيونات حتى يتساوى حاصل ضرب تركيزهما مع حاصل الإذابة فيتوقف الملح عن الذوبان .

أما إذا زاد حاصل الضرب عن قيمة حاصل الإذابة فيبدأ ترسب كمية من الملح الذائب نظرا لإتحاد جزء من أيونات A^+ مع جزء من أيونات B^- وتكون الملح $AnBm$ الصلب ويستمر ذلك حتى يتساوى حاصل الإذابة مع حاصل الضرب $[A^+]^n \cdot [B^-]^m$ وحينئذ يتوقف الترسيب . ويمكن تلخيص ذلك فيما يلي :

$$[A^+]^n \cdot [B^-]^m \begin{cases} < K_{sp} = \text{ذوبان} \\ = K_{sp} = \text{محلول مشبع} \\ > K_{sp} = \text{ترسيب} \end{cases}$$

فمثلا إذا قمنا برج كمية من ملح كلوريد الفضة $AgCl$ شحيح الذوبان فى الماء لفترة طويلة حتى يتشبع به المحلول فإنه تنشأ حالة إتران بين المادة الغير ذائبة وبين الأيونات ويمكن تمثيلها بالمعادلة :



وحيث أن قابلية كلوريد الفضة للذوبان فى الماء ضئيلة جدا فإن المحلول يكون مخففا جدا بالنسبة للجزيئات الذائبة بحيث تصبح تامة التأين وعلى هذا الأساس يعبر عن حالة الإتران بين المادة الصلبة الغير ذائبة والأيونات الموجودة بالمحلول كما يلي :



صلب

وبتطبيق قانون الإتزان الأيوني :

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \times [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots (3)$$

ويمكن إعتبار [AgCl] مساويا للوحدة نظرا لضالة الجزد الذائب وتصبح المعادلة (٢)

بالصورة :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots (4)$$

وإذا افترضنا أن تركيز أحد الأيونات قد زاد بالمحلول ، فإن هذا يؤدي إلى الإخلال بحالة الإتزان ، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين الملح الغير متأين (وهو الملح الغير ذائب فى هذه الحالة) للإقلال من هذا التأثير . ومن أمثلة ذلك ما يحدث عند إضافة حامض الهيدروكلوريك إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة فى الماء . فينتج عن هذا زيادة تركيز أيون الكلوريد بحيث يصبح : $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] > K_{sp}$

وللإحتفاظ بحاصل الإذابة ثابتا يتحد جزء من أيونات الكلوريد مع أيونات الفضة وتبعاً لذلك يتعكر المحلول نتيجة لترسيب جزء من كلوريد الفضة وتبعاً لذلك يتعكر المحلول نتيجة لترسيب جزد من كلوريد الفضة الذائب .

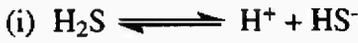
تأثير الأيون المشترك ، The Common Ion Effect

تعتمد عمليات ترسيب العناصر فى المجموعات التحليلية المختلفة على إختلاف حاصل الإذابة لها فمن المعلوم مثلاً أن عناصر المجموعة الثانية كالزئبق والنحاس والكاديوم إلخ تترسب على هيئة كبريتيدات ، وكذلك تترسب عناصر المجموعة الرابعة كالخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل أيضاً على شكل كبريتيدات ، ولكن يلاحظ بصفة عامة أن حاصل الإذابة

لكبريتيدات المجموعة الثانية أصفر من حاصل الإذابة للمجموعة الرابعة . كما يتضح من الأمثلة التالية :

K _{sp}	كبريتيدات المجموعة الرابعة	K _{sp}	كبريتيدات المجموعة الثانية
104 x 10 ⁻¹⁵	كبريتيد المنجنيز MnS	4 x 10 ⁻⁵³	كبريتيد الزئبق HgS
1 x 10 ⁻²⁰	كبريتيد الزنك ZnS	8.5 x 10 ⁻⁵⁴	كبريتيد النحاس CuS

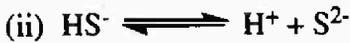
ويستخدم غاز كبريتيد الهيدروجين H₂S فى الحالتين كعامل مرسب ، وحيث أن كبريتيد الهيدروجين إلكتروليت غير ثنائى فإنه يمكن تطبيق قانون أوستفالد للتخفيف حيث أنه يتأين على مرحلتين ، الأولى يمكن التعبير عنها كما يلى :



ويكون ثابت التأين الأول K₁ :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \dots\dots\dots (1)$$

أما المرحلة الثانية للتأين فهى :



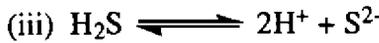
ويكون ثابت التأين الثانى K₂ :

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \dots\dots\dots (2)$$

ويضرب K_1, K_2 نحصل على :

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} \dots\dots\dots (3)$$

وتكون المعادلة الكلية للتأين ، والناتجة عن جمع المعادلتين الفرعيتين هي :



ولما كان كبريتيد الهيدروجين المتكروليت ضعيف فإن $[H_2S]$ كبيرا جدا إذا ما قورن بـ

$[H^+], [S^{2-}]$ بحيث يمكن فى المحاليل المشبعة ، اعتبار أن $[H_2S]$ ثابتا . ويكون :

$$[H^+][S^{2-}] = \text{ثابت}$$

أى أن :

$$[S^{2-}] = \frac{\text{ثابت}}{[H^+]^2} \dots\dots\dots (4)$$

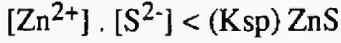
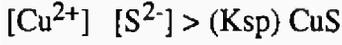
من المعادلة (٤) يتضح أن تركيز أيونات الكبريتيد يتناسب عكسيا مع تركيز أيونات الهيدروجين الموجود فى المحلول وأن أى زيادة فى تركيز الأخير يؤدي إلى نقص تركيز أيونات الكبريتيد . وعند إضافة كبريتيد الهيدروجين إلى مخلوط يحتوى على بعض عناصر المجموعتين الثانية والرابعة ، فإنه نظرا لوفرة أيونات الكبريتيد الناتجة من تأين H_2S فإن عناصر المجموعتين تترسبان معا على شكل كبريتيدات لأن حاصل ضرب تركيز أيونات الكبريتيد يتعدى حاصل الإذابة للمركبات المترسبة أى أن :

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] > (K_{sp}) CuS \quad 8.5 \times 10^{-45}$$

$$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] > (K_{sp}) ZnS \quad 1 \times 10^{-20}$$

ولكن إذا تمكنا بطريقة ما من التقليل من تركيز أيونات الكبريتيد فقد نصل إلى حالة يكون

فيها حاصل ضرب تركيز أيونات عناصر المجموعة الثانية في تركيز أيونات الكبريتيد أكبر من حاصل إذابتها فتترسب ، بينما يكون حاصل ضرب تركيز أيونات عناصر المجموعة الرابعة مضروباً في تركيز أيونات الكبريتيد أقل من حاصل إذابتها فلا تترسب رعلي هذا الأساس يمكن فصل عناصر المجموعة الثانية عن عناصر المجموعة الرابعة من مخاليطها أى أنه يصبح:



وعملياً يمكن ذلك عن طريق إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى المحلول - قبل إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فيه - الأمر الذى يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول بصورة تقلل من تركيز أيونات الكبريتيد فيه ، طبقاً للمعادلة (٤) ، ولذا تترسب كبريتيدات عناصر المجموعة الثانية فقط ، بينما لا تترسب كبريتيدات عناصر المجموعة الرابعة . ويلعب تأثير الأيون المشترك دوراً كبيراً في فصل الأملاح من محاليلها . فعلى سبيل المثال ، إضافة محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH مباشرة إلى مخلوط يتكون من ملح الحديدك (المجموعة الثالثة) وملح الخارصين (المجموعة الرابعة) وملح الماغنسيوم (المجموعة السادسة) فإنه يعطينا وفرة من أيونات OH^- تؤدي إلى ترسيب هيدروكسيدات الخارصين والماغنسيوم في نفس الوقت الذى يترسب فيه الحديدك على شكل هيدروكسيد الحديدك .

ويبين الجدول التالى حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات .

المركب	الرمز	حاصل الإذابة
هيدروكسيد الحديدك	$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}
هيدروكسيد الخارصين	$Zn(OH)_3$	1×10^{-18}
هيدروكسيد الماغنسيوم	$Mg(OH)_3$	3.4×10^{-11}

ومنه يتضح أن حاصل إذابة هيدروكسيد الحديد أقل بكثير منه في حالة كل من هيدروكسيد الحديد ، أقل بكثير منه في حالة كل من هيدروكسيد الخارصين والماغنسيوم .
 لو أضيف إلى المخلوط السابق وفرة من كلوريد الأمونيوم المضاف إلى هيدروكسيد الأمونيوم فإن ذلك يؤدي إلى نقص مخلوط في تركيز أيونات الهيدروكسيل إلى القدر الذي يكفي لترسيب هيدروكسيد الحديد نظرا لصغر حاصل الإذابة له . ولا يصبح كافيا لترسيب كل من هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ وهيدروكسيد الماغنسيوم $Mg(OH)_2$.

ويمكن تفسير هذا التأثير لكلوريد الأمونيوم كما يلي :

حيث أن هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH إلكتروليت ثنائي ضعيف يتأين طبقا للمعادلة :



فيمكن تطبيق قانون اوستفالد للتخفيف عليه :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][^-OH]}{[NH_4OH]} \dots\dots\dots (5)$$

وفي المحاليل المشبعة من هيدروكسيد الأمونيوم يمكن إعتبار $[NH_4OH]$ ثابتا ويصبح :

ثابت =

وهكذا فإن :

$$[OH^-] = \frac{\text{ثابت}}{[NH_4^+]} \dots\dots\dots (6)$$

من المعادلة (6) يتضح أن زيادة تركيز أيونات الأمونيوم في المحلول تؤدي إلى نقص تركيز أيونات الهيدروكسيل فيه وهذا ما يحدث عند إضافة وفرة من كلوريد الأمونيوم إلى محلول هيدروكسيد الأمونيوم . على نفس الأساس يمكن تقليل إضافة كلوريد الأمونيوم إلى محلول حتى على أملاح عناصر المجموعة الخامسة قبل إضافة كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$

لترسيبها على هيئة كربونات ، ولكن هذا الوضع لا يسمح بترسيب كربونات الماغنسيوم $MgCO_4$ (في المجموعة السادسة) نظرا لكبر حاصل إذابتها كما يتضح مما يلي :

المركب	حاصل الإذابة
كربونات الكالسيوم $CaCO_3$	9.3×10^{-8}
كربونات الماغنسيوم $MgCO_3$	2.6×10^{-5}

وحيث أن كربونات الأمونيوم إلكتروليت غير ثنائي ضعيف يمكن تمثيل تأيئه بالمعادلة :



فإن إضافة كلوريد الأمونيوم تؤدي إلى نقص تركيز أيون الكربونات بفعل الأيون المشترك ، مما سبق يمكن تلخيص تأثير الأيون المشترك فيما يلي :

«إذا أضيف الكتروليت قوى إلى آخر ضعيف بينهما أيون مشترك فإن ذلك يؤدي إلى نقص في تركيز الغير مشترك في الإلكتروليت الضعيف» .

إضافة الأحماض والقلويات إلى الماء :

يرجع تأثير الناتج عند إضافة حمض أو قلوى إلى الماء أيضاً إلى تأثير الأيون المشترك ولما كان الماء يمكن إعتباره إلكتروليت ثنائي ضعيف يمكن التعبير عن تأينه بالمعادلة



فإن تطبيق قانون اوستفالد للتخفيف عليه يؤدي كما سبق شرحه إلى :

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

ومنها نجد أن :

$$[H^+] = \frac{\text{ثابت}}{[OH^-]} \dots\dots\dots (1)$$

حيث Kw هو الحاصل الأيوني للماء .

وعند إضافة حامض للماء مثل HCl يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروجين فيه إلى تناقص تركيز أيونات الهيدروكسيل عن طريق إتحد جزء منها مع بعض أيونات الهيدروجين حتى يظل حاصل الضرب $[OH^-]$ و $[H^+]$ ثابتا ويساوى 10^{-14} وهكذا يصبح $[H^+]$ أكبر من $[OH^-]$ ، أكبر من 10^{-7} ، وبذا يصبح المحلول حامضى الخواص .

وبالمثل يمكن إستنتاج أن إضافة قلوى إلى الماء مثل NaOH يؤدي إلى أن يصبح $[H^+]$ أقل من $[OH^-]$ ، أقل من 10^{-7} ويكتسب المحلول الخواص القلوية .

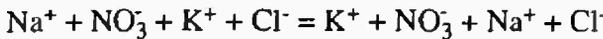
تأثير إضافة اليكتروليت إلى آخر ليس بينهما أيون مشترك ،

عند إضافة اليكتروليت إلى آخر ليس بينهما أيون مشترك فإنه يمكن ملاحظة أحد الظواهر الآتية :

(أ) قد لا يحدث تفاعل ظاهري أو تتكون مواد مترسبة كما فى حالة إضافة محلول نترات الصوديوم إلى محلول كلوريد البوتاسيوم .



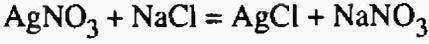
وبفرض حدوث تبادل مزدوج يمكن كتابة هذه المعادلة على الصورة الأيونية كما يلى :



ويلاحظ تماثل الأيونات على جانبي المعادلة فكأنه لم يحدث تغير .

(ب) قد تتكون مادة شحيحة الذوبان فى الماء فيحدث ترسيب كما فى حالة إضافة نترات

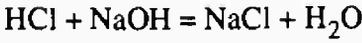
الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم :



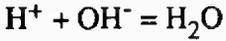
ويمكن كتابة التبادل المزدوج الحادث بالصورة الأيونية كما يلي :



وأيضاً يحدث في تفاعلات التعادل بين الأحماض والقلويات أن يتكون ملح تام التآين بالإضافة إلى الماء الذي يتآين بدرجة متناهية في الصغر . فمثلاً عن تفاعل حامض الهيدروكلوريك المخفف مع هيدروكسيد الصوديوم ينتج كلوريد الصوديوم وهو اليكتروليت قوى والماء .

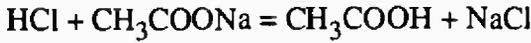


والصورة الأيونية للتفاعل توضح أن التفاعل يبدو ظاهرياً وكأنه أيون الهيدروجين مع أيون الهيدروكسيل لتكوين الماء :

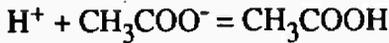


(ج) قد يحدث في تركيز بضع الأيونات نتيجة لتكوين مركب ضعيف التآين .

فمثلاً عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى محلول خلات الصوديوم يتكون كلوريد الصوديوم ، وحامض الخليك ضعيف التآين :



وتصبح المعادلة بالصورة الأيونية على النحو التالي :



ويبدو التفاعل ظاهرياً كأنه إتحاد بين أيونات الهيدروجين وأيونات الخلات لتكوين جزيئات حمض الخليك .



وهكذا يقل تركيز كل من أيونات الهيدروجين والخلات الحرة في المحلول .

الأدلة ، Indicators

يستعمل في عمليات التعادل بين حمض وقاعدة أدلة تعرف باسم أدلة الأحماض والقواعد :
وهي عبارة عن مواد تمتاز بتغير لونها في حدود معينة ، طبقا لتركيز أيونات الهيدروجين الموجودة في الوسط المحيط بها . أما عن تركيبها الكيميائي فهي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ذات تركيب معقد ولذلك يستعمل الاصطلاحين (دليل حمضى ، دليل قاعدى) للإشارة إلى تركيبها كما أنه يرمز لها بالرمز العام HIn في حالة الدليل الحمض ، InOH في حالة الدليل القاعدى ، وبما أن هذه المواد ضعيفة التآين فإنه يمكن كتابة حالة الإتزان كالتالى :



اللون فى القلوى
جزينات غير متباينة
اللون فى الحمض



اللون فى الحمض
جزينات غير متباينة
اللون فى القلوى

وبتطبيق قانون الإتزان الكيميائي لحساب ثابت تآين الدليل - الحامض أو القاعدى نحصل على المعادلتين :

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{\text{InOH}} = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{InOH}]} \dots\dots\dots (2)$$

ويلاحظ فى حالة الدليل الحمض أن إضافة حمض ما مثل حمض الهيدروكلوريك تحدث اختلالا فى حالة الإتزان التى تمثل الدليل الحمضى ، حيث أنه يمثل إضافة أيون مشترك وهو

أيونات الهيدروجين فيتبع ذلك إتحاد كمية من أيونات $[H^+]$ مع كمية متساوية من أيونات In^- لتكوين جزيئات غير متأينة من الدليل HIn حتى يظل ثابت تأين الدليل كما هو دون تغيير ، وبذلك يصبح لون الدليل HIn فى الوسط الحمضى مثل لون جزيئاته الغير متأينة أما إذا أضيف الدليل الحمضى إلى محلول قلوئى مثل هيدروكسيد الصوديوم فإن أيونات الهيدروكسيل تتحد مع أيونات $[H^+]$ من الدليل ، ولكى يظل ثابت التأين دون تغيير لا بد من تأين كمية من جزيئات الدليل HIn يؤدي ذلك إلى زيادة عدد أيونات In^- فى المحلول أى يصبح لون الدليل الحمضى عند وجوده فى وسط قلوئى كلون أيوناته ، ومن أمثلة الدليل الحمضى نذكر دليل الفينولفتالين الذى يعبر عن تأينه بالمعادلة .



أيونات حمراء اللون
فى الوسط القلوئى .
جزيئات عديمة اللون
فى الوسط الحمضى

وبنفس الطريقة يمكن معرفة لون الدليل القاعدى فى وسط حامض أو قلوئى ، ويكون للدليل فى الحالة الأولى لون جزيئاته الغير متأينة . فمثلا يمكن التعبير عن تأين دليل الميثيل البرتقالى (كمثال لدليل قاعدى) بالمعادلة :



أيونات حمراء اللون
فى الوسط الحمضى
جزيئات لونها أصفر
فى الوسط القاعدى

ويتضح مما سبق أن لون الدليل يختلف فى الحالة المتأينة عنه فى الحالة الغير متأينة ويتوقف اللون على درجة تركيز أيونات الهيدروجين . ويمكن بيان ذلك بطريقة أخرى إذا عدلت المعادلة (1) إلى الصورة التالية :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]} \dots\dots\dots (3)$$

وعندما تصبح النسبة $[In^-] / [HIn]$ مساوية للوحدة ، فإن تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ يتساوى عددياً مع ثابت تأين الدليل K_{HIn} ، وهذا يحدث عندما يوجد % 50 من الدليل في الصورة المتأينة ، % 50 من الدليل في الحالة الغير متأينة ويشير المعادلة (3) أيضاً إلى أنه مهما كان تركيز أيونات الهيدروجين فلا بد من وجود الصورتين In^- , HIn ويمكن أن توضح المعادلة (3) في صورة أخرى هي :

حيث تمثل الجزء المتأين من الدليل HIn الذي يعطى عند تأينه كمية قدرها من أيونات

$$[H^+] = K_{HIn} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \dots\dots\dots (4)$$

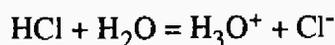
الهيدروجين وكمية متساوية لها α من أيونات In^- . ويستنتج من المعادلة (4) أن اللون الناتج - وهو يتوقف على النسبة بين الصورتين - يتوقف مباشرة على تركيز أيونات الهيدروجين . وقد وجد أن لكل دليل مدى معين للأس الهيدروجيني يغير لونه خلاله ، لذا يجب إختيار الدليل المناسب لكل عملية معايرة . ويوضح الجدول التالي ألوان بعض الأدلة في الوسط الحمض والقاعدي ومدى الأس الهيدروجيني الذي يغير لونه ونوع المعايرة المناسبة لكل منهما .

الكاشف	اللون في الوسط القلوي	اللون في الوسط الحمضي	نوع المعايرة	مدى الرقم الهيدروجيني لتغير لون الدليل
المثيل البرتقالي	أصفر	أحمر	حمض قوى مع قلوي قوى	4.4 - 3.1
المثيل الأحمر	أصفر	أحمر	حمض قوى مع قلوي قوى	6.2 - 4.2
الفينولفثالين	أحمر	لا لون له	حمض ضعيف مع قلوي قوى	10.5 - 8.3
عباد الشمس	أزرق	أحمر	حمض قوى مع قلوي قوى	7 - 5

نظرية البرتون للأحماض :

في عام 1923 أقترح برونستد نظرية البرتون للأحماض والقواعد التي تعرف الحامض بأنه

المادة التي تعطى البرتونات وأن القاعدة هي المادة التي تقبل البرتونات وهكذا فإن القوة النسبية للحامض تتوقف على قدرته النسبية لفقد البرتونات ولذا يصنف حمض الهيدروكلوريك كحمض قوى في المحلول المائى نظرا لتأينه التام إلى أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ وأيونات الكلوريد طبقا للمعادلة :



بينما يكون حمض الخليك ضعيفا :

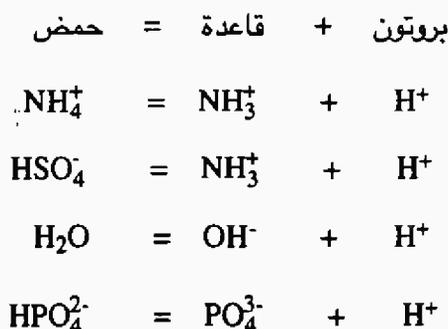


وتختلف قوة الحمض باختلاف المذيب وأيضا ظروف التجربة : وتعين بالتركيب الإلكتروني والجزئى للحمض . فمثلا حمض الهيدروبيوديك HI أقوى في طبيعته من حمض الهيدروفلوريك HF وذلك لأن المسافة بين القوتين أكبر ، ومن ثم فإن البرتون يتحد بقوة أقل . ويمكن تمثيل تأين حمض AB بالمعادلة العامة :



حيث B قاعدة . ويسمى A, B بالزوج المتبادل حمض - قاعدة .

ويتأكد هذا الرأي بالتشابه بين جميع التفاعلات المتماثلة كما يلي :



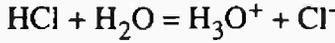
وحيث أنه لا توجد أيونات الهيدروجين بصورة منفردة فى المحلول ، فإنه يمكن إدخال المذيب فى التفاعل على النحو التالى :



ويمكن إعتبار المذيب H^+ كالحمض A_2 والمذيب كالقاعدة B_2 وحينئذ يمكن إعادة كتابة المعادلة (٢) بالصورة الآتية :



ويمكن إعتبار تأين حمض الهيدروكلوريك فى الماء مثلا خاصا ويعبر عنه بالمعادلة :

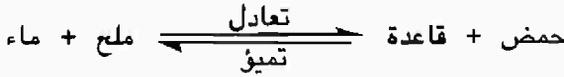


ويعتمد مدى تأين حمض فى مذيبات مختلفة على قوة القاعدة للمذيب وهى قدرة المذيب على إكتساب البرتونات . فمثلا عند درجات تركيز متساوية يكون تأين الحمض كاملا فى مذيب الأمونيا السائل ، بينما يكون التأين محدودا فى مذيب كحمض الخليك . وذلك لأن الأمونيا يعتبر مذيب له القدرة على جذب البرتونات أكبر من جذب حمض الخليك . ولقد وضع العالم لويس نظرية أعم للأحماض ، توضح أن هناك بعض المواد مثل SO_2 , SO_3 تسلك سلوك الأحماض ، رغم إنها لا تحتوى على الهيدروجين لذلك فإن الحامض يعرف بصورة عامة ، بأنه هو الجزيء أو الشق أو الأيون الذى يستطيع أن يكتسب زوجا من الإلكترونات من ذرة أخرى ، ليصل بذلك الى وضع الاستقرار الإلكتروني .

وتعرف القاعدة بأنها المادة التى يمكن أن تشارك فى زوج من الإلكترونات مع حامض . ويتعبير آخر ، فإن الحمض هو مستقبل للإلكترونات بينما القاعدة تكون معطية للإلكترونات . ويشمل هذا التعريف جميع الأحماض المذكورة فى نظرية البرتون للأحماض بالإضافة الى كثير من المواد الأخرى .

التحلل المائي للملاح (التميؤ) ، Hydrolysis of salts

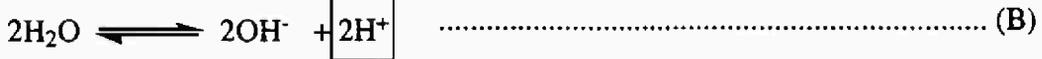
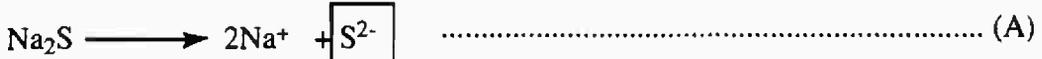
التميؤ تفاعل يعتمد على وجود أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجة من تأين الماد ويمثل تفاعل الماء مع الأملاح فيتحلل الملح إلى الحمض والقاعدة المشتق منها ، ويعتبر التميؤ عكس التعادل .



وفيما يلي أمثلة لتميؤ مختلفة أنواع الأملاح :

أ - تميؤ ملح مشتق من قاعدة وحمض ضعيف :

ملح Na_2S يمكن التمثيل لهذا النوع من الأملاح بملح كبريتيد الصوديوم هيدروكسيد الصوديوم وحمض كبريتيد الهيدروجين فعند إذابة الملح في الماء تتكون حالات الإيزان الآتية :



وحيث أن ملح كبريتيد الصوديوم يعتبر الكتروليت قوى فإن تأينه في المحلول المائي تام . وفي (B) أما الماء فإنه الكتروليت ضعيف ويمثل تأينه تفاعل عكسى . وفي وجود أيونات الهيدروجين وهو الكتروليت ضعيف فلا تتأين كل جزيئاته H_2S والكبريتيد يتكون كبريتيد الهيدروجين . وينشأ عن ذلك إختفاء بعض أيونات (C) وتنشأ حالة الإيزان الموضحة بالمعادلة فيمثل إيزان تأين H_2S الهيدروجين إلى صورة جزيئات غير متأينة من كبريتيد الهيدروجين تتأين لتعويض أيونات H_2O الماء ، وطبقا لقاعدة لوشتلييه فإن جزيئات أخرى من الهيدروجين التي تختفى بدورها بإتحادها مع أيونات الكبريتيد بينما تظل أيونات الهيدروكسيل كما هي ، وهكذا

تستمر العملية حتى تعود حالة الإتزان وعندها يكون تركيز أيون الهيدروكسيل أكبر من تركيز أيون الهيدروجين ويصبح المحلول قلويا أى أن قيمة يكون أكبر من 7 .

فالتميؤ فى هذه الحالة يتلخص فى تفاعل الماء مع الملح مكونا جزيئات غير متأيئة من الحمض الضعيف مما يجعل تركيز أيون الهيدروكسيل يفوق تركيز أيون الهيدروجين $[OH^-] > [H^+]$. ويمكن تمثيل التفاعل النهائى للتميؤ بالمعادلة الآتية :



ب - تميؤ ملح مشتق من حمض قوى وقاعدة ضعيفة :

فعند إذابة NH_4Cl يمكن التمثيل لهذا النوع من الأملاح بملح كلوريد الأمونيوم تنشأ حالات الإتزان الآتية :



فى وجود أيونات الكلوريد والهيدروجين يتكون حمض الهيدروكلوريك الذى يتأين تأينا تاما وبذلك لا يحدث أى تغير لأيونات هيدروجين ، وفى وجود أيونات الأمونيوم والهيدروكسيل تتكون قاعدة هيدروكسيد الأمونيوم الضعيفة ويمثل تأينها بتفاعل عكسى وبإختفاء أيونات الهيدروكسيل التى تكون جزيئات غير متأيئة من القاعدة الضعيفة (C) يختل إتزان تأين الماء ، وطبقا لقاعدة لوشاتلييه تتأين جزيئات أخرى من الماء NH_4OH لتعويض أيونات الهيدروكسيل التى تختفى بدورها بإتحادها مع أيونات الأمونيوم بينما تظل أيونات الهيدروجين كما هى دون تغير . وهكذا تستمر العملية حتى تتوطد حالة الإتزان وعندها يكون تركيز أيون الهيدروجين فى

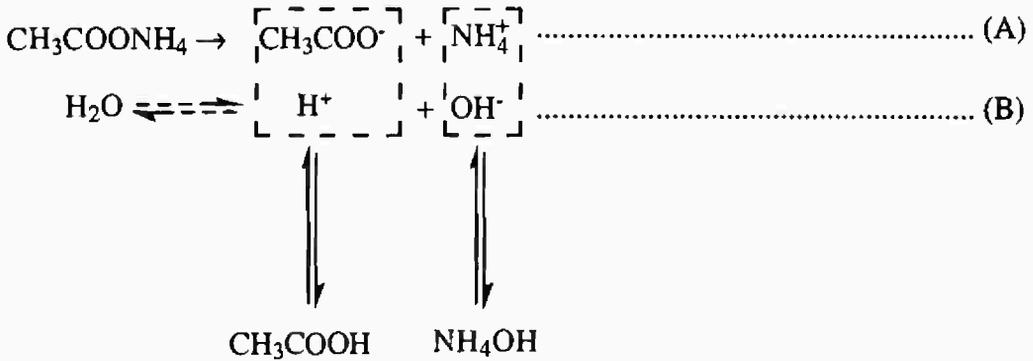
المحلول يفوق تركيز أيون الهيدروكسيل ويصبح تكون أقل من 7 . pH المحلول حمضيا أى أن قيمة .

فالتميؤ فى هذه الحالة يتلخص فى تفاعل الماد مع الملح مكونا جزيئات غير متأيئة من القاعدة $[OH^-] > [H^+]$ الضعيفة مما يسبب زيادة أيون الهيدروجين عن تركيز أيون الهيدروكسيل ويمكن تمثيل التفاعل النهائى للتميؤ بالمعادلة الآتية :



ج - تميؤ ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحمض ضعيف :

فعند CH_3COONH_4 يمكن التمثيل لهذا النوع من الأملاح بملح خلات الأمونيوم إذابته فى الماء تتكون حالات الإتزان الأيونى الآتية :



أمثلة محلولة

مثال (١) :

إحسب تركيز كل من أيون الهيدروجين H^+ وأيون الخلات CH_3COO^- في محلول تركيزه 0.1 مول / لتر من حامض الخليك إذا علمت أن درجة تأين الحمض تساوى 1.3% .

الحل

حيث أن درجة تأين الحمض 1.3% فهذا يعنى أن كل واحد مول من الحمض يتفكك 0.013 مول إلى أيونات . ومن المعادلة الآتية :



يتضح أنه عندما يتفكك جزئىء واحد منه ، فإنه ينتج أيون هيدروجين وأيون خلات ، أى أن تركيز الإثنان سيكون متساوى وبالتالي :

$$\begin{aligned} [H^+] &= [CH_3 . COO^-] = 0.1 \times 0.013 \\ &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ جم أيون / لتر} \end{aligned}$$

مثال (٢) :

إحسب تركيز كل من أيون الكلوريد Cl^- وأيون الباريوم Ba^{+2} في محلول 0.1 عيارى من كلوريد الباريوم $BaCl_2$ ، وإذا كانت درجة تأينه تساوى 72% .

الحل

بما أن درجة التآين تساوى 72% فهذا يعنى أن كل واحد مول من كلوريد الباريوم يتأين

منه 0.72 مول إلى أيونات الكلوريد Cl^- وأيونات الباريوم Ba^{+2} حسب المعادلة :



وحيث أن الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يساوى نصف الوزن الجزيئى له . فإن محلول 0.1 عيارى من كلوريد الباريوم يكافئ محلول يحتوى على 0.05 مول من كلوريد الباريوم فى اللتر وهكذا فإن كمية كلوريد الباريوم المتأين فى المحلول = $0.72 \times 0.05 = 0.036$ مول .

ومن معادلة التآين يتضح أن جزيء من كلوريد الباريوم يتآين معطيا أيون من الباريوم Ba^{+2} وأيونان من الكلوريد Cl^- أى أن تركيز الكلوريد بلون ضعف تركيز أيون الباريوم وبالتالي فإن :

$$[Ba^{+2}] = 0.036 \text{ جم أيون / لتر}$$

$$[Cl^-] = 2 \times 0.036 = 0.072 \text{ جم أيون / لتر}$$

مثال (٢) :

إحسب ثابتا تآين حمض الخليك إذا تآين % 1.23 من الحمض فى محلول منه تركيزة 0.1 مول / لتر.

الحل

بما أن درجة تآين الحمض صغيرة فإن ثابت التآين للحمض يمكن تعينه من المعادلة

$$K_a = \alpha^2 C$$

$$= (0.0132)^2 \times 0.1$$

$$= 1.74 \times 10^{-5}$$

مثال (٤) :

إحسب درجة تأين حمض الهيدروسيانيك HCN في محلول منه تركيزه 0.05 مول / لتر .
إذا كان ثابت تأين الحمض في المحلول يساوي 7×10^{-10} .

الحل

يتفكك الحمض حسب المعادلة التالية :



ويمكن حساب درجة تأينه α باستخدام المعادلة

$$K_a = \alpha^2 C$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{7 \times 10^{-10}}{0.05}} = 1.18 \times 10^{-4}$$

$$= 0.018 \%$$

مثال (٥) :

إحسب تركيز أيون الهيدروجين في محلول حمض النيتروز HNO₂ تركيزه 0.1 مول / لتر .
إذا كان ثابت تأين الحمض يساوي 5×10^{-4} .

الحل

يتأين حمض النيتروز طبقا للمعادلة :



ويكون ثابت تأين الحمض هو :

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

بفرض أن تركيز أيون الهيدروجين يساوى X فإن :

$$[H^+] = [NO_2^-] = X \text{ جم أيون / لتر}$$

$$[HNO_2] = 0.1 - X$$

وبالتعويض فى معادلة ثابت تأين الحمض فإن :

$$5 \times 10^{-4} = \frac{X^2}{(0.1 - X)}$$

وحيث أن X صغيرة يمكن حذفها من المقام وبالتالي فإن :

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

$$X = \sqrt{5 \times 10^{-5}} = \sqrt{50 \times 10^{-6}} = 0.007 \text{ لتر / جم أيون}$$

مثال (٦) ،

إحسب تركيز أيون الهيدروجين فى محلول ما رقمه الهيدروجينى 4.6 .

الحل

$$\therefore pH = -\text{Log}_{10} [H^+]$$

$$\therefore 4.6 = -\text{Log}_{10} [H^+]$$

$$\therefore \text{Log}_{10} [H^+] = -4.6$$

$$\log_{10} [H^+] = 5.4$$

$$\therefore [H^+] = 0.000025 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ جم أيون / لتر}$$

مثال (٧) :

إحسب تركيز أيون الهيدروكسيل في محلول رقمه الهيدروجيني 10.8 .

الحل

$$\text{pH} = -\text{Log}_{10} [\text{H}^+] = 10.8$$

$$\text{Log}_{10} [\text{H}^+] = 10.8 = 11.2$$

$$[\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-11} \text{ جم أيون / لتر}$$

$$\therefore [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 6.25 \times 10^{-14} \text{ جم أيون / لتر}$$

مثال (٨) :

عند درجة حرارة 18° م ، فإن نوبانية هيدروكسيد المغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ تساوي 2×10^{-4} مول / لتر . إحسب حاصل الإذابة له .

الحل

التركيز الكلى لمحلول هيدروكسيد المغنسيوم المشبع يساوي نوبانية الملح أي 2×10^{-4} مول / لتر . وحيث أن هيدروكسيد المغنسيوم يتأين طبقاً للمعادلة :



فإنه يتضح أنه عندما يتأين جزئياً منه ينتج أيون مغنسيوم Mg^{+2} وأيونان من الهيدروكسيل OH^- وهكذا نجد أن :

$$[\text{Mg}^{+2}] = 2 \times 10^{-4} \text{ جم . أيون / لتر}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 [2 \times 10^{-4}] = 4 \times 10^{-4} \text{ جم . أيون / لتر}$$

ويكون حاصل الإذابة كما يلي :

$$\begin{aligned} K_s &= [Mg^{+2}] [OH^-]^2 \\ &= 2 \times 10^{-4} \times (4 \times 10^{-4})^2 \\ &= 3.2 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

مثال (٩) ،

تركيز أيون الهيدروجين في محلول ما يساوى 0.004 جم أيون / لتر إحسب الرقم الهيدروجيني للمحلول .

الحل

حيث أن الرقم الهيدروجيني للمحلول يعين بالمعادلة :

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

$$pH = - \text{Log}_{10} 0.004 = - \bar{3}.60 = - (- 3 + 0.6) = 2.4$$

أى أن المحلول حامضى .

مثال (١٠) ،

عند درجة حرارة الغرفة ، كان حاصل الإذابة K_s ليوريد الرصاص PbI_2 يساوى 1.4×10^{-8} . إحسب نوبانية الملح وتركيز الأيونات الناتجة في محلول مشبع منه عند درجة حرارة الغرفة .

الحل

ليوريد الرصاص يتأين في المحلول تبعا للمعادلة :



أى جزء من يوديد الرصاص يتأين ليعطى أيون من الرصاص Pb^{+2} وأيونان من اليوديد I^- وهكذا فإن تركيز أيونات اليوديد فى المحلول ضعف تركيزات أيونات الرصاص .

وبفرض أن التركيز الجزيئى لمحلول مشبع من يوديد الرصاص هو X جرام مول / لتر فإن:

$$[PbI_2] = x \quad ; \quad [Pb^{+2}] = X \quad ; \quad [I^-] = 2X$$

وحيث أن

$$K_s = [Pb^{+2}] [I^-]^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

بالتعويض فى هذه المعادلة نجد أن :

$$1.4 \times 10^{-8} = 4 X^3$$

$$\therefore X^3 = 0.35 \times 10^{-8} = 3.5 \times 10^{-9}$$

$$\therefore X = \sqrt[3]{3.5 \times 10^{-9}} = 1.5 \times 10^{-3}$$

وحيث أن ذوبانية الملح عند درجة حرارة ما تساوى تركيز المحلول المشبع منه فإن ذوبانية يوديد الهيدروجين PbI_2 تساوى 1.5×10^{-3} مول / لتر وتركيز الأيونات الناتجة على النحو التالى :

$$[I^-] = 2 \times 1.5 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-3} \text{ جم أيون / لتر}$$

$$[Pb^{+2}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ جم أيون / لتر}$$

الأسئلة

- ١ - أكتب نبذة مختصرة عن :
 - ١ - قانون أوستفالد للتخفيف .
 - ٢ - تأين الأحماض عديدة القاعدية .
 - ٣ - الرقم الهيدروجيني .
 - ٤ - الحاصل الأيوني للماء .
- ٢ - وضح كيف يمكن حساب درجة التفكك الإليكتروني للأحماض والقلويات الضعيفة في المحاليل المخففة ؟
- ٣ - إشرح كيف يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على تفكك حمض الخليك وبين كيف يمكن حساب درجة تفكك الحمض ؟
- ٤ - إشرح الأسس النظرية لإستخدام الرقم الهيدروجيني في تقدير حمضية أو قلوية المحاليل ؟
- ٥ - ما هي الأدلة - إشرح النظرية التي يبنى عليها عمل الدليل موضحا إجابتك بالأمثلة ؟
- ٦ - أكتب نبذة مختصرة عن المحاليل المنظمة وإستخداماتها موضحا إجابتك بالأمثلة .
- ٧ - إكتب ما تعرفه عن :
 - ١ - حاصل الإذابة .
 - ٢ - تأثير الأيون المشترك .