الباب الخامس
الحاصل الايوني للماء والرقم الهيدروجيني

الباب الخامس

الحاصل الأيوني للماء والرقم الهيدروجيني

وضع هيدويلر–كولراوش (Heydweller,Kohlraausch) التفسير الخاص بتأين الماء كما يأتي :

يتأين الماء النقي إلى أيون الهيدروجين H^+ ، وأيون الهيدروكسيل OH^- ، وذلك وفقًا للمعادلة التالية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

والواقع أنه أيون الهيدروجين في المحلول المائي يرتبط ارتباطًا قويا بجزيئة ماء لتكوين أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) Hyronium Ion

$$2H_2O \rightleftharpoons H^+_3O + OH^-$$

وسوف تستعمل المعادلة الأولى التي ينتج عنها أيون الهيدروجين بصورة عادية لغرض التبسيط، وبتطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة تنتج الصورة الآتية:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ويمكن حساب تركيز الماء النقي بنفس طريقة حساب تركيز أية مادة أخرى. حيث تبلغ كثافة الماء عند درجة حرارة 25 مئوية **0.997** جم/ سم^3 ، وعليه يزن اللتر الواحد منه **997** جم أما التركيز المولاري له فهو :

$$\frac{\text{997 جم/ لتر}}{\text{18 جم/مول}} = \text{55.4 مول / لتر}$$

ولقد دلت تجارب قابلية التوصيل الكهربائي على أن تركيز أيوني H^+، OH^- قليل مقارنة بتركيز الماء ، وهذا يدل على أن التبدل الذي يحصل لتركيز الأيونين H^+، OH^- لا يسبب تغيرا محسوسا في تركيز الماء ، وبعبارة أخرى ، يمكن اعتبار تركيز الماء ثابتًا، وبالنسبة للاعتبار الأخير يكتب

الاتزان كما يلي :

$$[H^+]\,[OH^-] = K\,[H_2O]$$

$[H^+]\,[OH^-]$ = ثابت الحاصل الأيوني للماء

K_W : ثابت حاصل الضرب الأيوني للماء

حيث إن K_W قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة ، ويطلق عليها ناتج تأين الماء ، أو حاصل تأين الماء ، أو الحاصل الأيوني للماء .

وإن هذه المعادلة مهمة جدا ، وتنص على ما يأتي : في الماء النقي، أو في محلول مائي مخفف، وعند درجة حرارة ثابتة يكون حاصل تركيزي أيوني H^+، OH^- مساويا إلى كمية ثابتة .

وبما أن أيا من هذين الأيونين لا يصل تركيزه إلى الصفر ما لم يصل تركيز الآخر إلى ما لا نهاية ، وأن ذلك يكافيء قولنا: إن هذين الأيونين يجب أن يوجدا معا في أي محلول مائي .

ويكون تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل أعلى من تركيز أيون الهيدروكسيل ، على عكس ما عليه في المحاليل القاعدية ؛ أما في المحاليل المتعادلة فيتساوى تركيز هذين الأيونين . ولجميع هذه المحاليل تسري العلاقة :

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

بغض النظر عن أية عملية اتزان أخرى توجد في النظام . وقد حددت قيمة الثابت K_W ، وهي تساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة **(25)** مئوية، وباستعمال هذه القيمة نستطيع أن نحسب تركيز أيوني H^+، OH^- في الماء النقي .

$$1 \times 10^{-14} = K_W = [H^+][OH^-]$$

وفي الماء النقي أيضا، أي الخالي من الأيونات الموجبة والسالبة ، نجد أن تركيز أيون الهيدروجين يتساوى مع تركيز أيون الهيدروكسيل .

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

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ مول / لتر}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ مول / لتر}$$

وغالبا يسمى ثابت الاتزان في التفكك الـ ذاتي (**Self dissociation**) للمـ ذيب بالأوتوبروتوليسيس (**Autoprotolysis**) .

وفي المحاليل الحامضية : $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$

$[OH^-] < 1 \times 10^{-7}$

أما في المحاليل القاعدية : $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$

$[OH^-] > 1 \times 10^{-7}$

وتعتمد قيمة K_W على درجة الحرارة تماما كاعتماد أي ثابت اتزان آخر على درجة الحرارة ، ويبين الجدول الآتي قيم K_W المتغير بتغير درجة الحرارة .

درجة الحرارة المئوية (م°)	قيمة الثابت K_W
صفر	0.114×10^{-14}
10	0.292×10^{-14}
20	0.681×10^{-14}
25	1.00×10^{-14}
30	1.46×10^{-14}
40	2.98×10^{-14}
45	4.93×10^{-14}
50	6.16×10^{-14}
60	9.61×10^{-14}

الرقم الهيدروجيني أو الدالة الحامضية pH :

من المناسب جدا ، وخاصة في التطبيقات العملية ، أن نعبر عن تركيز أيـون الهيدروجين $[H^+]$ بعدد موجب بسيط بدلاً من الأس السالب للعدد **10** ، ويرمز إلى هذا العدد بالرمز **pH** الذي يرتبط بالتركيز $[H^+]$ ، وفي كثير من الأحيان يكـون التركيز المولاري لأيونات الهيدروجين في المحاليل أقل من الواحد الـصحيح (أي كسرا) .

كأن يكون تركيز محلول ما 0.001 مول / لتر ، ولغرض التعبير عن تركيـز أيونات الهيدروجين وحامضية المحاليل بدلالة الأرقام كبيرة نسبيا وللـتخلص مـن الكسور الصغيرة فقد جرى الاصطلاح على استعمال رقـم الهيـدروجين، أو الأس الهيدروجيني، أو ما نطلق عليه الـ **pH** ، وكذلك رقـم القاعديـة، أو أس أيـون الهيدروكسيل، أو ما نطلق عليه **pOH** .

وباختصار تعرف الـ **pH** بأنه: اللوغاريتم السالب للتركيز المولاري لأيـون الهيدروجين بالجرام–أيون/ لتر، أو اللوغاريتم الموجـب لمقلـوب تركيـز أيـون الهيدروجين بالجرام –أيون/لتر للأساس **10** ، أي أن :

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

وباستخدام المعادلة الأولى نجد أن الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتـوي 0.001 مول / لتر من أيونات الهيدروجين هو (3) ، وأنه من السهل علينا استعمال الـرقم **(3)** بدلاً من المقدار الأسي، أو الكسر 10^{-3} طالما كان الرقم (3) يوضـح نفـس المعنى ، ولو أخذنا لوغاريتم الطرفين فإنها تتحول إلى صورة المعادلة الأولى كما يأتي :

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

$$- \log [H^+] = + pH \log 10$$

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

وبنفس الطريقة يمكن التعبير عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه هو رقم القاعدية **pOH** ، حيث يساوي اللوغاريتم الـسالب لتركيـز أيـون الهيدروكـسيل

بالجرام – أيون / لتر، أو اللوغاريتم الموجب لمقلوب تركيز أيـون الهيدروكـسيل بالجرام – أيون / لتر، ويمكن إيضاح ذلك كما يأتي :

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

أو

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

أو

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

وعـادة مـا نكتفـي فـي التعبيـر عـن درجـة الحموضـة، أو القاعديـة للمحلـول بـرقم **pH** كمـا يـأتي تقـع تركيـزات أيـون الهيـدروجين وأيـون الهيدروكـسيل فـي مـدى مـن واحـد إلـى 10^{-14} جـم – أيـون فـي اللتر، وبالتالي يمكن التعبير عن الحامضية ، أو القاعديـة بواسـطة الـ **pH** ، والـ **pOH** بأرقام تقع بين **0** إلى **14** .

فنجد في المحلول الذري الذي يحتوي على واحد جم – أيون/ لتر من أيونـات الهيدروجين ، أي أن $[H^+] = 1$ وبالتالي الـ **pH** = صفرا ، بينما المحلول الـذي تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 10^{-14} جم– أيون / لتر، فإن رقم الـ **pH** = **14** ، ويقع الوسط بينهما المحلول الذي تركيز أيون الهيدروجين يساوي 10^{-7} والـ **pH** له سوف يكون 7 .

وفـي المحلـول القاعـدي الـذي تركيـز أيـون الهيدروكـسيل فيـه يساوي 1 جم – أيون أو مول / لتر سوف نجد أن الـ **pOH** يـساوي صـفرا، وعندما يكون التركيز = 10^{-14} جم – أيون/ لتر، فإن الـ **pOH** = 14 .

والمحلول الذي يكون فيه تراكيز أيون الهيدروجين والهيدروكـسيل متـساوية يكـون متعـادلاً ويكـون التركيـز لكـل مـن الـ H^+ ، والـ OH^- يساوي 10^{-7} ويكون كل من الـ **pH** ، والـ **pOH** يساوي 7 .

والمحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروجين أكبر مـن تركيـز أيـون الهيدروكسيل يكون حامضيا ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين أكبر من 10^{-7} ، والـ **pH** أقل من 7 ، وعليه فإن تركيز أيون الهيدروكسيل أقل من 10^{-7} ، ويكون الـ **pOH** أكبر من 7 .

والمحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروكسيل أكبر مـن تركيـز أيـون الهيدروجين فإن المحلول يكون قاعديا ويكون تركيز أيون الهيدروكسيل أكبر مـن 10^{-7} ، والـ pOH أقل من 7 ، وسوف يكون تركيز أيون الهيدروجين أقل مـن 10^{-7} ، ويكون الـ pH أكبر من 7 .

ويمكن التعبير عن التراكيز الحامضية والقاعدية برقم واحد وهـو أس أيـون الهيدروجين pH ، وفي جميع الحالات سوف يقع الـ pH في المدى بـين رقـم صفر ورقم 14 ، ولكن في حالة المحاليل الحامضية سوف يكون أقل من 7 ، وفي المحاليل القاعدية سوف يكون أكبر من 7 ، وفي حالة المحاليل المتعادلـة سـوف يكون هذا الرقم 7 .

ويمكن أن نستنتج تركيز أيون الهيدروجين والهيدروكـسيل بمعرفـة تركيـز أحدهما، وذلك من معادلة اتزان الماء :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_W = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad ، \quad [H+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

من هاتين المعادلتين يتضح أنه بزيادة تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز أيون الهيدروكسيل فيه، والعكس صحيح بنقص تركيز أيون الهيدروجين يزيد تركيز أيون الهيدروكسيل، وبأخذ اللوغاريتم السالب لكل من الطرفين في المعادلـة الأساسية يتضح :

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

$$p\,K_W = 14 = pOH + pH$$

أي أنـه فـي أي محلـول فـإن مجمـوع رقمـي الحموضـة والقاعديـة يساوي 14 ، ويمكن توضيح هذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من صـفر إلى 10^{-14} لكل من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل ، وكذلك بوضع أرقام الـ pH والـ pOH من صفر إلى 14 المقابلة لكل تركيز .

والأمثلة الآتية توضح العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والرقم الهيدروجيني

مثـ . ـال :

احسب الـ **pH** والـ **pOH** وتركيز أيون الهيدروكسيل، وذلك لمحلـ . ـول فيـ . ـه التركيز المولاري لأيون الهيدروجين يساوي **0.005** .

يبين العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والـ pH وبين تركيز أيون الهيدروكسيل والـ pOH

نوع المحلول	الـ pOH رقم القاعدة	$[OH^-]$ تركيز أيون الهيدروكسيل بالجم – أيون/لتر	الـ pH رقم الحموضة	$[H+]$ تركيز أيون الهيدروجين بالجم- أيون / لتر
حامضي قوي جدًّا	14	10^{-14}	صفر	1
حامضي قوي جدًّا	13	10^{-13}	1	10^{-1}
حامضي قوي	12	10^{-12}	2	10^{-2}
حامضي متوسط	11	10^{-11}	3	10^{-3}
حامضي متوسط	10	10^{-10}	4	10^{-4}
حامضي ضعيف	9	10^{-9}	5	10^{-5}
حامضي ضعيف	8	10^{-8}	6	10^{-6}
متعادل	7	10^{-7}	7	10^{-7}
قاعدي ضعيف	6	10^{-6}	8	10^{-8}
قاعدي ضعيف	5	10^{-5}	9	10^{-9}
قاعدي متوسط	4	10^{-4}	10	10^{-10}
قاعي متوسط	3	10^{-3}	11	10^{-11}
قاعدي قوي	2	10^{-2}	12	10^{-12}
		10^{-1}	23	10^{-13}
قاعدي قوي جدًّا	صفر	1	14	10^{-14}

الحـ . ـل :

$5 \times 10^{-3} = [H+]$ $\qquad$ $10^{-14} = [OH^-]\ [H+]$

$10^{-14} = [OH^-]\ (5 \times 10^{-3})$

$$2 \times 10^{-12} = \frac{10^{-14}}{5\times10^{-2}} = [OH^-]$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول = 2×10^{-12}

$$pH = - \text{لو } [H^+] = - \text{لو } 5 \times 10^{-3}$$

$$= 3 - \text{لو } 5 = 3 - 0.7$$

$$\therefore pH = 2.3 = pOH = - \text{لو } 2 \times 10^{-12}$$

$$= 12 - \text{لو } 2 = 12 - 0.3 \text{ ، } pOH = 11.7$$

أي أن الـ pH للمحلول يساوي 2.3 ، والـ pOH يساوي 11.7 .

مثـ . ـال :

احسب الـ pOH، ثم احسب تركيز أيـ . ـون الهيـ . دروجين، وتركيـ . ز أيـ . ـون الهيدروكسيل لمحلول الـ pH له يساوي 4.4.

الحـ . ـل :

$$pOH = 14 - pH = 14 - 4.4$$

$$pH = \text{لو } \frac{1}{[H^+]} \quad 4.4 = \text{لو } \frac{1}{[H^+]}$$

وبأخذ العدد المقابل للوغاريتمات لكل من الطرفين نحصل على :

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{25120} = 0.000398 \text{ ، } [H^+] = 3.98 \times 10^{-5}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروجين = 3.98×10^{-5} ، ويمكن الحصول على تركيز أيون الهيدروجين بطريقة أخرى :

$$pH - 10 = [H^+] \qquad 10^{-4.4} = [H^+]$$

نحصل على قيمة الطرف الأيمن بواسـ . ـطة اللوغاريتمـ . ـات بالحـ . ـصول علـ . ـى لوغاريتم الطرف الأيمن (-) (التخلص من الأس) نرجعها إلى العدد المقابل مـ . ـرة أخرى :

$$\text{لو } 10^{-4.4} = -4.4$$

وفـ ـي جـ ـدول اللوغـ ـاريتم الـ ـسالب يكـ ـون العـ ـدد المقابـ ـل لهـ ـذه القيمـ ـة يساوي 0.00003981 $[H^+] = 0.00003981 = 3.98 \times 10^{-5}$

وهي نفس النتيجة السابقة ، ولإيجاد تركيز $[OH^-]$:

$\therefore pOH =$ لو $\frac{1}{[OH^-]}$ ، $9.6 =$ لو $\frac{1}{[OH^-]}$

بأخذ العدد المقابل لكل من الطرفين : $\frac{1}{[OH^-]} = 39810000$

$[OH^-] = \frac{1}{39810000}$ مول / لتر

أي أن تركيز الهيدروكسيل $= 4 \times 10^{-9}$.

مثـ ـال :

احسب الـ **pH** والـ **pOH** لكل حالة مما يأتي :

أ – محلول حامض الهيدروكلوريك **0.01** مولاري .

ب– محلول حامض الخليك **0.01** مولاري، ودرجة تأينه تساوي **0.135** .

جـ – محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولاري **0.01** .

د – محلول هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه **0.01** مولاري، وتأينه بنسبة **0.125** .

الحـ ـل : الحالـ ـة (أ)

حامض الهيدروكلوريك يعتبرمن الحوامض القوية، وإنه يتأين في محلوله كليـ ـا ويعطي **0.01** جرام – أيون هيدروجين .

$[H+] = 0.01 = 10^{-2}$ $\therefore pH =$ – لو $10^{-2} = 2$

$\therefore pOH = 14-2 = 12$

الحالـ ـة (ب) :

حامض الخليك حامض ضعيف التأين، وبما أن محلول الحـ ـامض يتـ ـأين بنـ ـسبة **0.135**.

$[H^+] = \frac{135}{1000} \times 0.01$ ، 1.35×10^{-3}

∴ pH = − لو 1.35×10^{-2} = 3 − لو 1.35 = 3- 0.13 = 2.87

أي أن الـ pH يساوي 2.87 ، ومن بعد يمكن حساب pOH، pOH =11.14 = 14 - 2.87

الحالـ..ة (جـ) :

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتأين فـ..ي محلولهـ..ا تأينـً..ا كاملاً، وتعطي 0.01 جرام − أيون الهيدروكسيل .

$[OH^-] = 0.01$ pOH = − لو 10^{-2} = 2

أي أن الـ pOH = 2 ، وبالتالي الـ pH = 12

الحالـ..ة (د) :

هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف هي درجة الانحلال :

$[OH^-] = \frac{125}{1000} \times 0.01$ ، $[OH^-] = 1.25 \times 10^{-3}$

pOH = − لو $[OH^-]$ = − لو 1.25×10^{-3}

= 3- لو 1.25 = 2.9

أي أن الـ pOH يساوي 2.9 ، ومن بعد pH = 14- 2.9 = 11.1

مثـ..ـال :

احـ..سب تركيـ..ز أيـ..ون الهيـ..دروجين لمحلـ..ول 0.1 عيـ..اري مـ..ن حـ..امض الخليـ..ك فـ..ي درجـ..ة 25°م ، إذا علمـ..ت أن ثابـ..ت تـ..أين الحـ..امض يساوي 1.85×10^{-5} ، وإذا علمت أن $\sqrt{1.85} = 1.35$.

الحـ..ـل :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وبما أن تركيز أيون الهيدروجين = تركيز أيون الخلات، وتركيز حامض الخليك غير المتفكك يساوي **0.1** عياري تقريبا .

$$1.85 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0.1}$$

$$[H^+] = \sqrt{1.85 \times 10^{-6}}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ جم – أيون / لتر}$$

مثـ . . .ال :

احسب الـ **pH** والـ **pOH** لكل من محاليل القواعد الآتية :

(أ) هيدروكسيد الصوديوم **0.0001** عياري .

(ب) هيدروكسيد البوتاسيوم **0.00002** مولاري .

الحـ . . .ل :

(أ) تركيز $[OH^-]$ هو **0.0001** ، أي أن $[OH^-] = 10^{-4}$

$pOH = \text{لو } 10^{-4} = 4$

وبالتالي إن : $pH = 14 - 4 = 10$

(ب) $[OH^-] = 2 \times 10^{-5}$

$pOH = \text{لو } 2 \times 10^{-5} = 5 - \text{لو } 2 = 5 - 0.3 = 4.7$

وبالتالي فإن الـ $pH = 14 - 4.7 = 9.3$

الرقم الهيدروجيني للأحماض القوية والقواعد القوية :

الحوامض القوية والقواعد القوية تامة التأين في المحلول المائي . فـ.إن مثلـ.ا حامضا قويا أحادي القاعدية بالصيغة **HX** ، وكان تركيزه **0.2** مولاري.

$$HX \longrightarrow 2H^+ + X^-$$

فإن مولاً واحدا من هـ.ذا الحـ.امض يعطـ.ي مـ.ولاً واحـ.دا مـ.ن كـ.لـ مـ.ن أيونية ، وهكذا $[H^+] = 0.2$ مول / لتر ∴ $pH = 1$

وفي هذين المثالين نجد أن التركيز $[H^+]$ الناتج عن الحامض يزيد كثيرا عن

تركيز أيون الهيدروجين الناتج عن تأين الماء، والذي أهملناه في حساباتنا آنفاً .

ولكن في حسابات كالتي نجربها في المثال الآتي سنجد أن الأمر يختلف ، فلو كان لدينا حامضا قويا أحادي القاعدية تركيزه 1×10^{-8} مولاري ، فإن تركيز أيون الهيدروجين الناتج من هذا الحامض هو $[H^+] = 1 \times 10^{-8}$ وهذا التركيز يقارن بتركيز أيون الهيدروجين الناتج عن تأين الماء ، مما لا يمكن إهماله في مثل هذه الأحوال .

لنفرض أن تركيز أيون الهيدروجين الناتج من تأين الماء يساوي س مول/ لتر.

$[OH^-]$ = س مول / لتر

التركيز الكلي لأيون الهيدروجين :

$$[H^+] = 10^{-8} + \text{س} \qquad [H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

$$10^{-14} = (10^{-8} + X)\ X \qquad 10^{-14} = X\ 10^{-8} + X^2$$

إن حل هذه المعادلة يعطي : $X = 0.9515 \times 10^{-7}$

وبذلك فإن التركيز الكلي لأيون الهيدروجين $[H^+] = 10^{-8} + 0.9515 \times 10^{-7}$

$$= 1.0515 \times 10^{-7} \text{ مول / لتر} \quad \therefore \quad pH = 6.978$$

فعلى الرغم من أن $[H^+]$ الناتج من تأين الحامض أقل من 10^{-7} مول / لتر، إلا أن هذا التركيز المعزز بتركيز آخر ناتج عن تأين الماء يجعل التركيز الكلي لأيون الهيدروجين أكبر من تركيز أيون الهيدروكسيل ($pH < 7$) ، ويكون المحلول حامضيا، ولو أهمل تأين الماء في هذا المثال لأصبح المحلول قاعديا .

يمكن حساب التركيز المولاري لحامض، أو قاعدة من معرفة تركيز أيون الهيدروجين، أو تركيز أيون الهيدروكسيل . فعلى سبيل المثال ، إذا كان الرقم الهيدروجيني لقاعدة قوية مثل : $B(OH)_2$ يساوي **12.4** .

$$pH = 12.4 \quad [H^+] = 4 \times 10^{-13}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-13}} = 0.025 \text{ مول / لتر}$$

إن المول الواحد من هذه القاعدة القوية يعطي مولين من أيون الهيدروكسيل . وهكذا :

$$B(OH)_2 = \frac{0.025}{2} = 0.0125 \text{ مول / لتر}$$

والناتج الأخير يمثل التركيز المولاري للقاعدة في هذا المثال .

الرقم الهيدروجيني للأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة :

إن الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة تتأين جزئيا في المحلول المائي ، وهكذا فالمحلول من حامض ضعيف تركيزه **1** مولاري .

(حامض) = **1** مول / لتر $[H^+] < 1$ مول / لتر

وبهذا يمكن حساب $[H^+]$ أو **pH** لمحلول حامض ضعيف عند معرفة تركيزه الابتدائي وثابت تأينه . فعلى سبيل المثال ، لمحلول حامض ضعيف أحادي القاعدية تركيزه **2** مولاري ، وثابت تأينه $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a = 1.8 \times 10^{-5} \quad [H^+] = [A^-]$$

نقوم بإجراء تقريب نقول فيه: إن التركيز $[HA]$ عند حالة التوازن يساوي التركيز الابتدائي للحامض الضعيف :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]}{2}$$

$$[H^+] = 36 \times 10^{-6} \quad [H^+] = 6 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$pH = 3 - \text{لو } 6 = 2.22$$

لاحظ أن **pH** لحامض قوي أحادي القاعدية تركيزه **2** مولاري هي **pH** = **2.22** ، يمكن حساب الرقم الهيدروجيني لمحلول قاعدة ضعيفة بنفس الطريقة .

النسبة المئوية للتأين :

تتأين الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة جزئيا في المحلول المائي . فعلى سبيل المثال ، عند إذابة حامض الخليك في الماء فإنه يتأين جزئيا إلى أيوني الهيدروجين والخلات، بحيث إن غالبية محلولة المائي يحتوي على **HA** بصيغته غير المتأنية .

ولقد لوحظ أن محلولاً تركيزه **0.1** مولاري من هذا الحامض عند درجة حرارة **25** مئوية . يحتوي على حوالي **99%** من الحامض غير المتأين، وأن حوالي **1%** فقط يتأين منه لتكوين أيوني الهيدروجين والخلات .

ووجد أن مما يحدث لمحلول من حامض الخليك ذو تركيز ثابت وعند درجة حرارة معينة هو استمرار اتحاد الأيونين H^+ و CH_3COO^- لتكوين جزيئات الحامض CH_3COOH ، ويقابل ذلك تأين عدد متماثل من جزيئات الحامض لتكوين الأيونين بحيث تبقى نسبة الجزيئات غير المتأينة إلى الأيونات ثابتة، وذلك عن طريق إقامة حالة من اتزان بينهما .

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

وتعرف درجة التأين بنسبة مقدار الجزء المتأين من المادة الإلكتروليتية الضعيفة إلى التركيز الابتدائي لها ، أما النسبة المئوية للتأين فتعطى بنفس النسبة مضروبة في **100** ، وتزداد درجة التأين بازدياد تخفيف المحلول .

فعلى سبيل المثال ، تزداد النسبة المئوية لتأين حامض الخليك من **1.33%** لمحلول تركيزه **0.1** مولاري إلى **4.3%** في محلول تركيزه **0.01** مولاري . وتفسير هذه الملاحظة هو أنه بازدياد تخفيف المحلول تتضاءل فرص اتحاد الأيونات بعضها مع بعض لتكوين الجزيئات المتعادلة . وعلى الرغم من ازدياد النسبة المئوية للتأين بازدياد تخفيف المحلول .

إلا أن تركيز الأيونات يبقى أكبر في المحلول ذي التركيز الأكبر، ففي مثالنا

الحـ..الي عـ..ن حـ..امض الخليـ..ك نجـ..د أن تركيـ..ز أيـ..ون الهيـ..دروجين أو تركيـ..ز أيـ..ون الخـ..لات يـ..ساوي **0.1** × **1.3%** فـ..ي المحلـ..ول ذي التركيز **0.1** مولاري ، بينما يصبح هذا التركيز **0.01** × **4.3%** في المحلول ذي التركيز **0.01** مولاري .

مثـ..ال :

مزج **1** مول من حامض الهيدروكلوريك و**1** مول من خلات الـ.صوديوم فـ.ي محلـ.ول مـ.ائي حجمـ.ه لتـ.ر واحـ.د . مـ.ا هـ.و تركيـ.ز كـ.لا مـ.ن أيـ.ون الهيدروجين والخلات في المحلول ؟

الحـ..ل :

يعـ.د تحلـ.ل حـ.امض الهيـ.دروكلوريك وخـ.لات الـ.صوديوم تامـ.ا فـ.ي المحلـ.ول المـ.ائي ؛ لأنهمـ.ا مـ.ن المـ.واد الإلكتروليتيـ.ة القويـ.ة . لا يتحـ.د أيونا الـ.صوديوم والكلوريـ.د؛ لأن كلوريـ.د الـ.صوديوم تـ.ام التحلـ.ل ، ولهـ.ذا فإن السؤال يتـ.ضمن اتحـ.اد أيـ.وني الهيـ.دروجين والخـ.لات لتكـ.وين حـ.امض الخليك بما يكفي لإقامة التوازن .

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

نجد أن التراكيز الابتدائية :

[H^+] = **0.1** مول [CH_3COO^-] = صفر [CH_3COOH] = صفر

وتعتبر تراكيز حالة الاتزان [H^+] = **(X – 1)** مول

حيث **X** تمثل كمية ما يتحد من أيون الهيدروجين لتكوين حامض الخليك .

[CH_3COO^-] = **(X – 1)** مولاري [CH_3COOH] = **X** مولاري

ومن كتابة تعبير فعل الكتلة نحصل على :

$$0.996 = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X-1)(X-1)}{X} = \frac{[CH^-{}_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$0.996 = X$$

$[H^+] = 4 \times 10^{-3}$ مول $\quad [CH_3COO^-] = 4 \times 10^{-3}$ مول

مثـ . ـال :

مـ . . ا قيمـ . . ة الـ . . . **pH** لمحلـ . . ول **0.1** مـ . . ولاري مـ . . ن هيدروكـ . . سيد الصوديوم ؟

الحـ . . ـل :

إن هيدروكسيد الصوديوم تتحلل كليا لتعطي تركيزا من أيـ . ون الهيدروكـ . سيل يساوي تركيزها :

$$[OH^-] = 0.1 \qquad [OH^-] = 10^{-6} \quad \therefore \quad pH = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

مثـ . ـال :

احسب تراكيز جميع المواد المذابة في محلول تركيزه **0.1** مولاري من حامض الهيبوكلوروز **HOCl** . ما قيمة **pH** لهذا المحلول ، وما النسبة المئوية لتحلل هذا الحامض ؟ علما بأن ثابت تحلله 3.12×10^{-8}.

الحـ . . ـل :

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

صفر صفر **0.15** التركيز الابتدائي

(X – 0.15)X X التركيز عند حالة التوازن

$$\frac{X^2}{X-0.15} = 3.12 \times 10^{-8} = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]}$$

ولإيجاد الجواب بصورة تقريبية يهمل **X** من مقام المعادلة الأخيرة

$$X = [H^+] = [OCl^-] = 7 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-5}} = 14 \times 10^{-10}$$

$$pH = - \text{لو } 7 \times 10^{-5} = 4.15$$

أما بالنسبة للتحلل فهي :

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{7\times10^{-5}}{0.15} \times 100 = 4.7 \times 10^{-2}\ \%$$

مثـ . ـال (4)

ما قيمة الـ **pH** لمحلول حضر بمزج **200** سم^3 من هيدروكـ . سيد الـ . صوديوم تركيزه **0.5** مولاري، مع **300** سم^3 من حامض النيتروز تركيزه **0.7** مـ . ولاري ؟ علما بأن ثابت تحلل حامض النتروز يساوي **4.5** × **10**$^{-4}$.

الحـ . ـل :

إن هذا المثال يمثل تعادل قاعدة قوية مع حامض ضعيف :

$$OH^- + HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO_2^-$$

ولذا فإن عدد مولات : OH^- $0.2 \times 0.5 = 0.1$

وعدد مولات : HNO_2 $0.3 \times 0.7 = 0.21$

$$OH^- + HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + NO_2^-$$

صفر **0.21** **0.1** التركيز الابتدائي

0.1 **0.21** − **0.1** التركيز عند حالة الاتزان

وكذلك فإن **0.21** − **0.1** هي التركيز المتبقي من حامض النتروز بعد استنفاذ كـ . ل القاعدة ، ونجد تركيز حامض HNO_2، وكذلك NO_2^- في الحجم الجديد .

$$[\ HNO_2\ ] = \frac{0.1-0.21}{0.5} = 0.22 \text{ مول}$$

$$[\ NO_2^-\ ] = \frac{0.1}{0.5} = 0.2 \text{ مول}$$

وفي الواقع أن حامض النيتروز هو حامض ضعيف، وإن تركيـ . زه يجـ . ب أن يكون أقل مما حسب أعلاه ، أما تركيز NO_2^- فيجب أن يكون أعلى ممـ . ا حـ . سب أعلاه .

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

صفر صفر **0.22** التركيز الابتدائي

X X(X – 0.22) التركيز عند حالة الاتزان

$X + 0.2 = NO_2^-$ $\qquad$ $0.2 = \frac{0.1}{0.5} = HNO_2$ مول

$X + 0.2 = [\ NO_2^-\ ]$ $\qquad$ $X + 0.22 = [\ HNO_2\ ]$

$X = [\ H^+\ ]$ $\qquad$ $\frac{(X+0.2)X}{X-0.22} = \frac{[NO^-_2][H^+]}{[HNO_2]}$

$6 \times 10^{-4} = [\ H^+\ ] = X$

∴ pH = 4 + لو 10 - لو 6= 4 – لو 6 = 3.3

الأسئلـة

1- وضح تفسير تأين الماء . وما هو الحاصل الأيوني للماء ؟

2- ما هو الرقم الهيدروجيني والهيدروكسيلي ؟

3- بين بالشرح كيف يمكن إيجاد الرقم الهيدروجيني للأحماض القوي.ة والقواع.د القوية .

4- بين كيف يمكن إيجاد الرقم الهي.دروجيني للأحم.اض الـ.ضعيفة، والقواع.د الضعيفة.

5- اشرح شرحا وافيا النسبة المئوية للتأين .

* * *