

الباب الثامن

سلوك الاليكتروليات في المحاليل

أشير فيما سبق - عند شرح قوانين الضغط الأسموزي - أن المحاليل ذات التركيز الجزيئي المتساوي Equimolecular Solutions يكون لها نفس الضغط الأسموزي ، كما أن المحاليل المائية لمواد مختلفة تكون لها نقطة تجمد واحدة عندما تكون متساوية في التركيز الجزيئي ، ولكن هذه القواعد لا تنطبق كما هي على محاليل الأحماض والقلويات والأملاح . فبموجب قوانين وفانت هوف ، المشار إليها سابقاً يمكن التعبير عن الضغط الأسموزي بالمعادلة :-

$$C \times \text{ض} = (و \text{ م}) \times د$$

وقد وجد أن قيمة (و) في كثير من الحالات تساوي (واحداً) ، وأما في حالات الأحماض والقلويات والأملاح فإن قيمتها تساوي (أكثر من واحد) ، أي أن الضغط الأسموزي لمحاليل الأحماض والقلويات والأملاح يكون أكبر من الضغط الأسموزي لمحاليل مواد أخرى كالسكر وغيره التي تسلك محاليلها عموماً سلوكاً عادياً بمعنى أن محاليلها المخففة تتبع قوانين وفانت هوف ، و أفوجادرو ، .

$$C \times \text{ض} = م د$$

وقد لوحظ أيضاً أن إنخفاض الضغط البخاري وإرتفاع نقطة الغليان يتناسبان مع الضغط الأسموزي ، وعلى ذلك فإن محاليل الأحماض والقلويات والأملاح يكون لها ضغط أسموزي ونقطة تجمد ونقطة غليان شاذة ، ويزداد هذا الشذوذ كلما زاد تخفيف المحلول . ويبين الجدول الآتي قيمة (و) عند قياس الانخفاض في نقطة التجمد لمحاليل من كلوريد الصوديوم مع العلم بأن التركيز مبين بالجرام - جزىء في اللتر :

التركيز	انخفاض نقطة التجلد	و
,٠٤٦٧	° ١١٧	٢,٠
,١١٧	° ٤٢٤	١,٩٣
,١٩٤	° ٦٨٧	١,٨٧
,٥٣٩	° ١,٨٩٤	١,٨٥

ويتضح مما تقدم أن بعض المحاليل تسلك كما أنها تحتوي على مقدار من الجزيئات المذابة يكون أكبر من الواقع أو بمعنى آخر كأن جزيئات الملح انقسمت في المحلول لتكوين عدد أكبر من الأجزاء يسلك كل منها سلوك جزيء من المادة المذابة ، وهناك ظاهرة مماثلة لهذه في حالة بعض المواد التي توجد على حالة غازات ، فيشاهد مثلاً أنه عند تسخين كلوريد الأمونيوم فإنه يتحول إلى بخار وتنقسم جزيئات بخاره وتنتج جزيئات من الأمونيا وغاز حامض (بد كل) فيحتوى البخار حينئذ على جزيئات من (ن بد كل) وجزيئات من (ن بد م) ومن (بد كل) . وعند تبخير كمية من كلوريد الأمونيوم في وعاء مفرغ فإن الضغط الذى يحدثه هذا البخار يكون أكبر من الضغط الذى تحدثه كمية مساوية جزيئاً من الأيدروجين في نفس درجة الحرارة ، أى أن سلوك بخار كلوريد الأمونيوم لا ينطبق على قانون أفوجادرو وكما أن حالة الشذوذ الذى يبدىه الضغط البخارى لكلوريد الأمونيوم تعلق بحدوث إنقسام جزيئاته ، فيمكن أيضاً تعليل الشذوذ الذى يحدث عند تقدير بعض الثوابت في المحاليل (مثل إرتفاع نقطة الغليان والضغط الأسموزى - الخ) إلى إنقسام الجزيئات المذابة في هذه المحاليل . وإذا أخذنا بهذا الفرض فما يكون نوع الأجزاء التى تنقسم إليها الأملاح عند إذابتها في الماء (كلوريد الصوديوم مثلاً) ؟ وبديهي أنه عند إذابة كلوريد الصوديوم في الماء لا ينقسم هذا الملح إلى صوديوم وكلور لأن الأول يتفاعل مع الماء بتساعد أيدروجين ولأن الكلور غاز يذوب في الماء ويكسبه مميزات خاصة ، ولا نشاهد هذه الظواهر عند إذابة كلوريد الصوديوم في الماء .

نظرية الانقسام الأليكتروليتي the theory of electrolytic dissociation

إذا غمر في أناء به ماء مقطر طرفاً سلكين متصلين بمصدر لتوليد الكهرباء يمران خلال لمبة يشاهد أن اللمبة تبقى مظلمة ويرجع ذلك إلى أن الدائرة الكهربائية مقطوعة لوجود الماء وهو غير موصل للتيار الكهربائي، وإذا أضيف للماء قليل من قصب السكر أو الجلسرين أو الكحول فإن اللمبة تبقى مظلمة لأن محاليل هذه المواد لا توصل التيار الكهربائي، ولكنه إذا أضيفت للماء كمية قليلة من كلوريد الصوديوم أو الصودا الكاوية أو حامض الأيدروكلوريك فإن اللمبة تضيء في الحال، ويثبت ذلك أن المحلول أصبح لا يعيق مرور التيار الكهربائي. ويتضح من هذه التجربة أن بعض المواد توصل محاليلها التيار الكهربائي والبعض الآخر لا توصل محاليلها هذا التيار، وتسمى المواد التي توصل محاليلها التيار الكهربائي بالالكتروليتات electrolytes والتي لا توصل محاليلها التيار الكهربائي بغير الأليكتروليتات non electrolytes وقد وجد بالتجربة أن غير الأليكتروليتات تعطي محاليلها ضغطاً أسموزياً عادياً وتكون نقطة تجمدها عادية - الخ، في حين أن الأملاح والأحماض والقلويات وعموماً المواد التي يكون ضغط محاليلها الأسموزي أعلا من المتوقع فوجد أنها الكتروليتات، . أشار أرينيوس (Arrhenius) عام ١٨٨٧ إلى العلاقة بين قوة توصيل المحاليل للتيار الكهربائي والشدوذ الذي يشاهد عند قياس ضغطها الأسموزي، وبين أنه عندما يذاب الكتروليت في الماء فإن جزيئات المذاب تنقسم لدرجة معينة إلى أجزاء موجبة التكهرب وأخرى سالبة، وتعرف هذه الأجزاء بالأيونات ions وعملية الانقسام نفسها تعرف بالانقسام الأليكتروليتي electrolytic dissociation وبناء على هذه النظرية يكون للأيونات كيان مستقل في المحلول وخواص مميزة كاللون والتفاعلات، وهي تسلك كأنها جزيئات مستقلة وإليها يرجع السبب في إرتفاع الضغط الأسموزي .. الخ .

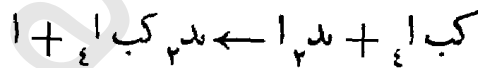
وعندما ينقسم الألكتروليت في المحلول أى يتأين فإن الجزء الفلزى يكون الأيون موجب التكهرب ويسمى (بالكاتيون) cation ويكون الجزء الحامض الأيون سالب التكهرب ويسمى (بالآنيون) anion فيتأين كلوريد الصوديوم مثلاً إلى (ص +) ، (كل -) ، وفي حالة الأحماض يكون الأيدروجين هو الأيون الموجب أى الكاتيون (ص +) فان (كل -) يتأين إلى (ص +) ، (كل -) ، ويتأين حامض النتريك إلى (ص +) ، (ن -) . الخ ، ويتضح من ذلك أن الأحماض تكون لها خاصية مشتركة وهى أنها تكون أيونات إيدروجين في المحلول ، وإلى وجود أيونات الأيدروجين هذه في المحلول تنسب الصفات التى تعرف بصفات الحموضة ، وخواص الأحماض هى خواص أيون الأيدروجين . وأما في حالة القلويات مثل (ص ا د) فان مجموعة (ا د -) تكون الآنيون إذ تتأين (ص ا د) في المحلول إلى (ص +) (ا د -) ، وترجع صفات القلوية إلى وجود أيون مجموعة الأيدروكسيل (ا د -) . والأيلىكتروليئات التى أشير إليها في الأمثلة المذكورة هى الألىكتروليئات ثنائية أى أنه ينشأ من انقسامها في المحلول أيونان فقط ، ولكن إذا أذيب (ص ك ب ا) في الماء مثلاً فان هذا الجزء ينقسم إلى ثلاث أيونات (أيون صوديوم وأيون كبريتات) ، وبما أن محلول كبريتات الصوديوم متعادل في مجموعته (لا سالب التكهرب ولا موجب) فإن كمية الكهرباء الموجودة في أيون الكبريتات لابد أن تساوى كمية الكهرباء الموجودة في أيونين من الصوديوم . تعتبر كمية الكهرباء الموجودة في جرام - أيون واحد (أى وزن الأيون بالجرامات وهو في حالة الصوديوم ٢٢,٩٩٧ جم) وحدة وتسمى « فاراداي ، Faraday » ومقدارها ٩٦٥٠٠ كولمب Coulombs ويرمز لها بالحرف (ف) . فأيون الصوديوم بالجرام يحوى وحدة واحدة (ف) ويشار إليها بعلامة زائد واحدة أو نقطة واحدة (ص + أو ص -) ، وأيون الكبريتات يحوى وحدتين سالبتين يرمز لها بشرطتين أو علامتين سالبتين (ك ب - أو ك ب - -) وهكذا .

ويتضح مما تقدم أن المحاليل التي يكون المذاب فيها اليكترووليت ثنائي حيث ينقسم الجزيء إلى أيونين فإن قيمة الضغط الأسموزي وكذا انخفاض نقطة التجلد — الخ ، تكون أكبر فيها من مثيلاتها في المحاليل التي يكون المذاب فيها مادة غير اليكترووليت (مع التساوي في التركيز الجزيئي) ولكن لا يمكن أن يزيد هذه القيمة عن الضعف ، بينما في محلول كبريتات الصوديوم مثلا حيث ينقسم الاليكترووليت إلى ثلاثة أيونات فإن قيمة الضغط الأسموزي قد تصل إلى ثلاثة أمثال القيمة التي لمحاليل غير اليكترووليتية ذات تركيز جزيئي متساو ، وقد أيدت التجارب العديدة الحقائق السابقة .

نظرية التأين والعمل الكهربائي : theory of ionisation & electrolysis

عند غمر قطبي بطارية (الموجب والسالب) في محلول أليكترووليت يحدث لهذا الأليكترووليت تحلل يعرف بالتحلل الكهربائي electrolysis ؛ ويمر التيار خلال المحلول وتظهر ناتجيات التحلل عند القطبين . فعند إمرار تيار كهربائي في محلول من كبريتات النحاس مثلا ، يرسب معدن النحاس عند القطب السالب أو « الكاثود » cathode ، وعند إمرار تيار كهربائي في محلول من حامض الكبريتيك المخفف يتصاعد غاز الأيدروجين عند القطب السالب والأكسجين عند القطب الموجب أو « الأنود » anode . وقد رأى « فراداي » Faraday أن هذه التفاعلات التي تحدث عند القطبين فقط ولا تحدث في المنطقة الوسطية بين القطبين لابد أن تكون راجعة إلى تحرك أجزاء سالبة وموجبة التكهرب في اتجاهين متضادين فسمى هذه الأجزاء بالأيونات وسمى ما يتجه منها نحو القطب الموجب « أنيونات » anions وما يتجه منها نحو القطب السالب « كاتيونات » cations وبناء على نظرية « أرينيوس » فإن انقسام الأليكترووليت أو التأين يحدث بدرجة كبيرة في المحلول ويزداد هذا التأين إلى أن يصبح تاما كلما زاد التخفيف ، وأن القطبين ليس لهما تأثير على هذا الانقسام أو التأين ، ولكنهما يعملان فقط في توجيه سير الأيونات في

المحلول . وينسب إلى تحرك الأيونات الموجبة والسالبة في المحلول مرور التيار الكهربائي فيه وتتبادل شحنة هذه الأيونات بمجرد وصولها إلى الأقطاب فعند تحليل محلول كبريتات النحاس كهربائياً تتحرك أيونات النحاس (نح⁺⁺) نحو القطب السالب وتتحد مع الأليكترونات الآتية من البطارية فتفقد تلك الأيونات شحنتها وتكون ذرات من النحاس ترسب على القطب ، أما أيونات الكبريتات (كب⁻) فتتحرك نحو القطب الموجب وتعطى شحنتها فتتمر الأليكترونات من القطب إلى البطارية ، وبما أن (كب⁻) ليس لها القدرة على البقاء بمفردها فتتفاعل مع الماء ويتصاعد الأكسجين :-



تساعد نظرية التآين في المحاليل على فهم طبيعة التحلل الكهربائي والقوانين الخاصة به وهي تعرف بقوانين فاراداي ، القانون الأول لفاراداي :

عندما يتحلل اليكتروليت بواسطة التيار الكهربائي فإن كمية التحلل تتناسب مع كمية الكهرباء التي تمر خلال المحلول .

يتفق هذا القانون تماماً مع الحقيقة التي ذكرها أرينيوس ، وهي أن كل أيون يحمل كمية معينة من الكهرباء ، فإن كمية الكهرباء التي تنتقل بواسطة الأيونات خلال المحلول تتناسب مع وزن الأيونات التي تنفصل عند القطب أو أن كمية الكهرباء تتناسب مع وزن الأليكتروليت الذي يتحلل . القانون الثاني لفاراداي :-

عندما تمر نفس الكمية من الكهرباء خلال محاليل الكتروليتات مختلفة ، فإن أوزان الأيونات التي تنفرد تكون بنسبة الأوزان المكافئة لهذه الأيونات مع العلم أن الأوزان المكافئة هذه عبارة عن وزن الأيونات مقسوماً على تكافؤها . فإذا مررنا نفس كمية الكهرباء خلال محاليل من (هد⁺ كب⁻) ، (ف^ن ا^م) ، (نح⁺⁺ كب⁻) ، فإن أوزان الأيدروجين والفضة والنحاس التي

تنتج عند أقطاب البطارية تكون بنسبة ١ : ١٠٨ : $\frac{63,6}{2}$ (الأوزان

الذرية للأيدروجين والفضة والنحاس هي ١ ، ١٠٨ ، ٦٣,٦) . وعلى ذلك يمكن أن يقال بأن الوزن المكافئ بالجرامات لأى أيون يحمل كمية ثابتة من الكهرباء ، وهذه الكمية تعرف بالفارادى (ف) وقيمتها ٩٦٥٠٠ كولمب .

توصيل المحاليل للتيار : conductivity of solutions

عند وضع قطعة معدنية (موصل) metallic conductor ضمن دائرة كهربائية electric circuit فإنها تقاوم مرور التيار بدرجة ما ، ويتوقف مقدار هذه المقاومة على المادة المصنوع منها الموصل وعلى طوله وعلى مقطعه . والمقاومة التى يبديها مكعب من أى مادة طول ضلعه (١ سم) تعرف بالمقاومة النوعية لهذه المادة specific resistance وهى تقاس بوحدة تسمى

ohm (وهى تساوى المقاومة فى درجة صفر مئوى لعمود من الزئبق طوله ١٠٦,٣ سم ووزنه ١٤,٤٥٢١ جم) . يرمز للمقاومة النوعية

بالحرف (م) ويعبر عن خارج قسمة واحد على المقاومة $\left(\frac{1}{m}\right)$ بالتوصيل

النوعى specific conductance ولو أن التوصيل النوعى يعتبر من الخواص الثابتة التى يتميز بها الموصل المعدنى إلا أن الأمر يختلف عن ذلك فى حالة المحاليل ، فإن التوصيل لا يتوقف هنا على المادة الموجودة بين القطبين بل على كمية الايونات التى تكوّن المادة المذابة ، ولذلك فإنه عند مقارنة مواد مختلفة من حيث توصيل محاليلها للتيار يجب مقارنة محاليل ذات تركيز متكافئ ، وفى هذه الحالة نحصل على مايعرف بالـ توصيل المكافئ equivalent conductivity ويرمز له بالحرف (A) والتوصيل المكافئ هو توصيل محلول يحتوى على جرام . مكافئ واحد من المادة عندما يوضع بين قطبين يبعدان عن بعضهما مسافة مقدارها (١ سم) .

التوصيل المكافئ والتركيز : Equivalent conductivity and concentration

يزداد التوصيل المكافئ لمحاليل الألكتروليتات المختلفة بالتخفيف كما يظهر من الجدول الآتي :-

التوصيل المكافئ في درجة ١٨°

التخفيف بالتر	بوكل	ص ن م	ك د م ك ا ا د
١	٩٨,٢٧	٦٥,٨٦	١,٣٢
١٠	١١٢,٠٣	٨٧,٢٤	٤,٦
١٠٠	١٢٢,٤٣	٩٨,١٦	١٤,٣
١٠٠٠	١٢٧,٢٤	١٠٢,٨٥	٤١,٠
٥٠٠٠	١٢٨,٧٧	١٠٤,١٩	٥٠,٠
١٠٠٠٠	١٢٩,٠٧	١٠٤,٥٥	١٠٧,٠
∞	١٣٠,١٠	١٠٥,٣٣	٢٥٠,٠

يتضح من الجدول السابق أن التوصيل المكافئ يزداد بالتخفيف وأن هذه الزيادة ليست مطردة بمقدار واحد بل تقل تدريجياً حتى يصل التوصيل المكافئ إلى نقطة معينة لا تحدث زيادة التخفيف أى إزدياد فيه. ومعنى ذلك أن التوصيل المكافئ يصل إلى نهاية عظمى ويكون ذلك عند درجة تخفيف تسمى بالتخفيف إلى ما لا نهاية infinite dilution ويرمز للتوصيل المكافئ عند هذه الدرجة بالرمز $(\infty \Lambda)$ ، وهذه القيمة يتحصل عليها من امتداد الخط البياني للتوصيل المكافئ عند درجات مختلفة من التركيز.

ترجع زيادة التوصيل المكافئ بالتخفيف إلى عاملين أحدهما سرعة الايونات في المحلول والآخر تغير عدد الايونات أو الوحدات الموصلة للتيار وحسب نظرية أرينيوس، فإن العامل الثانى وحدة هو الذى يحدث التأثير فان الألكتروليتات تتأين في المحلول تأيئاً جزئياً يتوقف مقداره على تركيز

المحلول ، وكلما زاد التخفيف تتأين كمية جديدة من الجزيئات فيزداد عدد الأيونات في المحلول . وفي النهاية عندما يصبح التخفيف كبيراً بدرجة كافية فإن التأين يصير تاماً ويصل التوصيل المكافئ إلى نهايته العظمى . وبناء على هذه النظرية فإن التوصيل المكافئ لمحلول الكتروليت يعتبر مقياساً لمقدار التأين أو درجة الانقسام ، فإذا كان الرمز (Λ_{∞}) يمثل التوصيل المكافئ عندما يكون الانقسام تاماً ، والرمز (Λ_c) يمثل التوصيل المكافئ عندما يكون المحلول مكوناً من جرام - مكافئ مذاباً في (c) لتر ، فإن درجة الانقسام (١) تكون :-

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{\infty}} = \alpha \quad \text{تسمى هذه النسبة بمكافئ أو معامل أرينيوس}$$

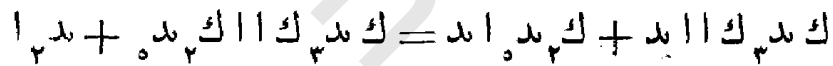
وباحتساب مقدار (١) من التوصيل المكافئ لكوريد البوتاسيوم وحامض الخليك من الجدول السابق نحصل على الأرقام الآتية :-

التخفيف	لتر واحد	١٠ لتر	١٠ لتر	١٠٠٠ لتر	١٠٠٠٠ لتر
(١) - موكل	٧٥٥	٨٦١	٩٤١	٩٧٩	٩٩٢
(١) كدك ١١ د	٠٠٣٧٧	٠١٣١	٠٤٠٩	١١٧	٣٠٦

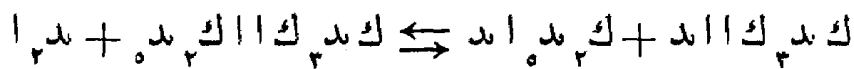
تختلف الحالتان السابقتان اختلافاً كبيراً ، ففي حالة كلوريد البوتاسيوم فإن قيمة (١) كبيرة وهي تزداد بمقدار صغير مع التخفيف ، وأما في حالة حامض الخليك فإن قيمة (١) صغيرة وهي تزداد بمقدار كبير مع التخفيف . وتوضح الاختلافات في قيمة (١) سلوك المحاليل من حيث كونها محاليل اليكتروليتات (قوية) strong electrolytes أو محاليل اليكتروليتات ضعيفة weak electrolytes فإن قيمة (١) تكون كبيرة في الأولى وصغيرة في الثانية .

الاتزان الكيميائي

توجد تفاعلات ، كما هو معلوم ، تسير إلى النهاية أو ما يقرب من ذلك في اتجاه واحد كالتفاعل الذي يحدث عند خلط محلولين يحتوى أحدهما على كلوريد باريوم والآخر على كبريتات صوديوم بكميات متساوية جزيئياً ، فتتفاعل المادتان ويختفى كل الباريوم الموجود في المحلول (تقريباً) برسوبه على هيئة كبريتات باريوم (عديم الذوبان تقريباً) . وتوجد تفاعلات أخرى لا تسير في اتجاه واحد إلى النهاية ، بل تقف قبل أن تستنفذ كل المواد الداخلة في التفاعل ، فإذا أخذت مثلاً كميات متساوية جزيئياً من كحول الأيثايل وحامض الخليك وخلطت في درجة الحرارة العادية فإنه يتكون خلاات أيثايل وماء طبقاً للمعادلة :-



غير أن التفاعل لا يتم كما هو ظاهر في المعادلة أى أن الحامض والكحول لا يختفيان بأكملهما بل يختفى ٢ فقط من كل من الحامض والكحول ويتبقى ٢ الحامض و ٢ الكحول بدون تغيير مهما طالّت المدة التي يستمر أثناءها اختلاطهما . ويرجع ذلك إلى أن الماء يؤثر على خلاات الأيثايل ويحوّلها ثانياً إلى كحول وحامض بمعنى أن التفاعل يميل إلى الانعكاس . فكأننا بصدد تفاعلين متضادين تنشأ عنهما حالة إتزان بين الحامض والكحول من ناحية وخلاات الأيثايل والماء من ناحية أخرى . ويسمى مثل هذا التفاعل بالتفاعل العكسي أو التفاعل المتزن balanced or reversible reaction ويشار إليه في المعادلة بسهمين متعاكسين :-



قانون فعل الكتلة :

في حالة التفاعلات العكسية . يمكن الوصول إلى حالة الاتزان في درجة

معينة بتطبيق قانون فعل الكتلة law of mass action ، وهو قانون وضعه في عام (١٨٦٧) كل من « واج و جلدبرج » Waage and Guldberg . ينص هذا القانون على أن سرعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة تتناسب مع حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة ، مع العلم أن التركيز يعبر عنه بالجزء — جرام في اللتر . وترجع تسمية القانون بقانون فعل الكتلة إلى أن « واج و جلدبرج » استعملوا الكتلة الفعالة active mass للدلالة على التركيز .^٤

ويوضح المثال الآتي تطبيق قانون فعل الكتلة في درجة حرارة معينة على تفاعل عكسي أيًا كان ، وليكن مثلاً : —



فان السرعة التي يتفاعل بها ا مع ب تتناسب مع التركيز أي أن : —

$$s_1 = k_1 [a] \times [b]$$

(حيث k_1 = معامل السرعة، ويدل القوسان [] على التركيز الجزيئي للمواد الداخلة في التفاعل) . وتكون سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي : —

$$s_2 = k_2 [c] \times [d]$$

وعند الوصول إلى حالة الاتزان تكون سرعة التفاعل في الاتجاهين المتعاكسين واحدة

أي أن $s_1 = s_2$. وعلى ذلك يكون : —

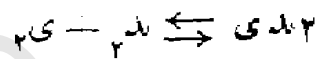
$$k_1 [a] \times [b] = k_2 [c] \times [d]$$

$$\text{أي أن } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[c] \times [d]}{[a] \times [b]}$$

وتعرف (ث) بثابت الاتزان equilibrium constant

نقل يوديد الأيدروجين

ان أبسط حالات الاتزان الكيميائي هي التي تحدث عند ما تكون المواد الداخلة في التفاعل غازات ؛ فعند تسخين الأيدروجين وبخار اليود معاً يتفاعل الغازان ويتكون يوديد أيدروجين ، كما أنه عند تسخين يوديد الأيدروجين على نفس درجة الحرارة فإنه يتحلل تحللاً جزئياً إلى أيدروجين ويود ؛ ويمكن التعبير عن هذا التفاعل العكسي بالمعادلة : —



ويمكن التعبير عن حالة الاتزان في درجة معينة من الحرارة بالمعادلة : —

$$K = \frac{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

ويمكن الوصول إلى حالة الاتزان هذه سواء بدئت التجربة بتسخين يوديد الأيدروجين أو بتسخين مخلوط من الأيدروجين واليود . فبفرض استعمال (أ) جزئ — جرام من الأيدروجين و (ب) جزئ — جرام من اليود وتسخين المخلوط حتى يصل إلى حالة الاتزان ، فإن الكميات التي تكون موجودة حينذاك تكون : —

(أ — س) جزئ — جرام أيدروجين

(ب — س) جزئ — جرام يود

س ٢ يوديد أيدروجين

ولإذا كان حجم المخلوط بالتر يساوي (ح) فإن تركيز الأيدروجين يكون

$$\frac{\text{س} - \text{س} ٢}{\text{ح}} ، \text{ وتركيز اليود يكون } \frac{\text{س} - \text{س} ٢}{\text{ح}} ، \text{ وتركيز يوديد الأيدروجين يكون } \frac{\text{س} ٢}{\text{ح}}$$

وعند حالة الاتزان المشار إليها يكون : —

$$\frac{1 - \text{س}}{\text{ح}} \times \frac{\text{ب} - \text{س}}{\text{ح}} = \frac{[\text{ب}_2] \times [\text{ي}_2]}{[\text{بدي}]^2} \quad \text{ث}$$

$$\left(\frac{\text{س}^2}{\text{ح}} \right)$$

$$\frac{(1 - \text{س})(\text{ب} - \text{س})}{\text{س}^2}$$

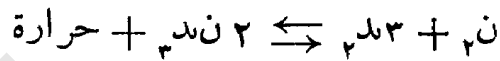
ويتضح من هذه المعادلة أنه كلما زاد تركيز الأيدروجين كلما قل تركيز اليود عند حالة الاتزان المعينة ، أى أنه كلما زادت إحدى المواد المتفاعلة كلما زاد المقدار المستهلك من المادة الأخرى كما أن مقدار يوديد الأيدروجين المتكون يزداد . ويلاحظ أيضاً أن الحجم (ح) لا يظهر في هذه المعادلة ، أى أن حالة الاتزان هنا لا تتوقف على الحجم وبالتالي لا تتوقف على الضغط ، ويستنتج أيضاً أنه يمكن جعل التفاعل العكسى يسير فى أحد الاتجاهين بتغيير تركيز المواد الداخلة فى التفاعل ، فإن زيادة تركيز المواد التى فى الجهة اليسرى تجعل التفاعل يسير من اليسار إلى اليمين ، كما أن زيادة تركيز المواد التى فى الجهة اليمنى من المعادلة تجعل التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار

تأثير الضغط والحرارة على الاتزان

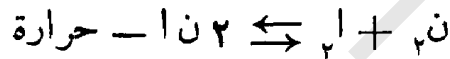
يمكن التعبير عن تأثير الحرارة والضغط على الاتزان بالنظرية التى وضعها « لى شاتيليه » Le Chatelier عام (١٨٨٤) وهى : — « كلما يحدث تغيير فى الظروف الخارجية لنظام متزن system in equilibrium تحدث فيه تغيرات أخرى داخلية لمقاومة تأثير هذا التغير الخارجى »

فمثلاً إذا زيد الضغط الخارجى على مواد تدخل فى تفاعل ما فإن التفاعل يسير فى اتجاه تكوين المواد التى ينتج عنها حجم أصغر ؛ وإذا نقص الضغط (أو زاد الحجم) فإن التفاعل يسير فى اتجاه إنتاج المواد التى ينتج عنها زيادة الحجم . فإذا كانت التفاعلات من النوع الذى لا يصحبه تغيير فى الحجم كما فى

حالة تحلل يوديد الأيدروجين أو اتحاد اليود والأيدروجين ، فإن الاتزان لا يتغير بتغير الضغط . وأما تأثير الحرارة على الاتزان فإن رفع الحرارة يجعل التفاعل يسير في اتجاه تكوين المواد التي تمتص الحرارة ، كما إن سلب الحرارة يجعل التفاعل يسير في اتجاه تكوين المواد التي ينتج عن تكوينها إنتاج حرارة . ويوضح ذلك المثال الآتي : —



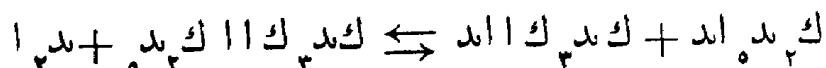
يتحدد حجم واحد من النتروجين بثلاثة حجومات من الأيدروجين لتكوين حجمين من الأمونيا ، أى أنه ينتج من تكوين الأمونيا نقص في الحجم ، وعلى ذلك فإن زيادة الضغط تجعل التفاعل يسير في اتجاه تكوين المواد التي يحدث من تكوينها نقص في الحجم وهي الأمونيا ، ومن جهة أخرى بما أن تكوين الأمونيا يصحبه خروج حرارة فإن رفع الحرارة يجعل التفاعل يسير في اتجاه تكون نتروجين وأيدروجين أى تقليل كمية الأمونيا الناتجة ، في حين أن خفض درجة الحرارة يحدث عكس ذلك أى يشجع تكوين الأمونيا . مثال آخر : —



عند تحضير أكسيد النتريك من النتروجين والأكسوجين لا يصحب التفاعل أى تغير في الحجم ولكن يصحبه امتصاص حرارة . وعلى ذلك فإن كمية أكسيد النتريك التي تتكون عند نقطة الاتزان - بموجب قانون « لى شاتيليه » - لا تتغير بتغير الضغط ؛ وأما زيادة الحرارة فينتج عنها زيادة كمية أكسيد النتريك المتكونة

الاتزان الكيميائي في المحاليل :

ينطبق قانون فعل الكتلة على تفاعلات المواد التي تكون على الحالة الغازية كما يتضح من المثال المشار اليه سابقاً ، وهو ينطبق أيضاً على التفاعلات التي تحدث في المحاليل ، كما في التفاعل : —



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا التفاعل عند ما يكون في حالة اتزان يوجد أن :-

$$\text{ث} = \frac{[\text{أستر}] \times [\text{ماء}]}{[\text{كحول}] \times [\text{حامض}]}$$

وقد وجد بالتجربة أنه باستعمال جزىء - جرام واحد من الكحول وجزىء - جرام واحد من حامض الخليك واستمرار التفاعل إلى الاتزان ، فإنه يتكون ٦٦٧, جرام - جزىء من الأستر و ٦٦٧, جرام - جزىء من الماء . وإذا كان حجم المحلول (ح) ، فيكون :-

$$\text{ث} = \frac{\frac{,٦٦٧}{\text{ح}} \times \frac{,٦٦٧}{\text{ح}}}{\frac{,٣٣٣}{\text{ح}} \times \frac{,٣٣٣}{\text{ح}}}$$

$$\therefore \text{ث} = \frac{^2(,٦٦٧)}{^2(,٣٣٣)} = \text{ث}$$

ومن قيمة (ث) هذه يمكن احتساب كمية الأستر والماء المتكونين عند ما تتفاعل كميات مختلفة من الحامض والكحول . فإذا أخذ جزىء - جرام واحد من الحامض و خلط مع (١) جزىء - جرام من الكحول فإن كمية الحامض (س) التي تتحول إلى أستر عند الاتزان يمكن احتسابها من المعادلة :-

$$\text{ث} = \frac{\text{س}^2}{(\text{س} - ١)(\text{س} - ١)}$$

$$\text{س} = \frac{^2}{(١ + ١ - ١ - ١ + ١)} = \text{س}$$

تطبيق قانون فعل الكتلة على

محاليل الأليكترواينات

قانونه أستوالد للتخفيف Ostwald dilution law

عند إذابة اليكتروليت في الماء فإنه ينقسم إلى أيونات موجبة وسالبة كما سبق ذكره ، وفي حالة الأليكتروليات الضعفة فإن درجة الانقسام تتوقف على تركيز المحلول وعلى درجة الحرارة ، وعلى ذلك يكون لكل درجة حرارة درجة إتران معينة بين الجزيئات غير المتأينة والأيونات ، وتتوقف هذه الدرجة على التركيز . ففي حالة محلول مخفف من حامض الخليك مثلاً يكون :-



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان ، وفي درجة حرارة معينة يكون :-

$$K = \frac{[K^+] \times [A^-]}{[K]} \quad \text{ث (معادلة ١)}$$

فاذا أخذ حجم (ح) من المحلول وكان به جرام - مكافئ واحد من الأليكتروليت وكانت درجة الانقسام الأليكتروليتي هي (١) فإن كمية الجزء الغير متأين عند الاتزان تكون (١ - ١) وكمية الأيونات تكون (١) جرام - مكافئ لكل أيون ، ويكون تركيز الجزء الغير متأين هو

$$\left(\frac{1-1}{c} \right) , \text{ وتركيز كل أيون هو } \left(\frac{1}{c} \right)$$

$$K = \frac{\frac{1}{c} \times \frac{1}{c}}{\frac{1-1}{c}} \quad \text{أو} \quad K = \frac{1}{c(1-1)}$$

ويتضح من هذه المعادلة أن درجة التأين (على درجة الحرارة الواحدة) تختلف بالتخفيف بحيث يكون لكل تركيز درجة تأين ثابتة للألكتروليت الواحد وهي التي رمز إليها بالرمز (ث) في المعادلة $\frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{\alpha} \cdot \text{ث}$. والمقدار الثابت هذا يسمى بثابت الانقسام أو ثابت التأين .

Dissociation or Ionisation constant

وأول من طبق قانون فعل الكتلة على اتزان الأليكتروليات هو « أستوالد » ، والمعادلة $\frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{\alpha} \cdot \text{ث}$ هي التعبير الجبري لما يعرف بقانون أستوالد للتخفيف ، وقد ثبتت صحة هذا القانون من التجارب العديدة التي أجريت على الألكتروليتات الضعيفة للأحماض والقلويات .

قوة الامحاض والقواعد:

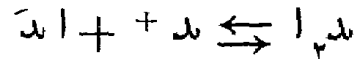
تنسب خواص الحموضة إلى أيون الأيدروجين ، وبناء على ذلك فإن خواص الحموضة تزداد كلما زاد تركيز أيون الأيدروجين . ويستنتج من هذه الحقيقة أن مقدار تأين الحامض في تركيز معين يعطى فكرة عن مقدار أيونات الأيدروجين المتكونة وبالتالي عن قدرة أو قوة حموضة هذا الحامض أى أن ثابت التأين يدل على قوة الحامض . وعلى نفس هذا القياس فإن صفات القلوية تتوقف على أيون الأيدروكسيل ، ويدل ثابت التأين على قوة القلوى .

فإذا كان ثابت التأين لحامض الفورميك في درجة ٢٥° هو $2,14 \times 10^{-4}$ ولحامض الخليك $1,81 \times 10^{-5}$ فيعتبر حامض الفورميك أقوى من حامض الخليك بمقدار حوالى عشرة أضعاف .

لا ينطبق قانون أستوالد على الأحماض أو القواعد القوية أى التي تتأين بدرجة كبيرة ، وهو لا ينطبق على الأملاح للسبب نفسه .

تأين الماء ionisation of water

يتأين الماء إلى أيونات أيديروجين وأيونات أيدروكسيل بكمية قليلة جداً :-



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان يكون :-

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

وحيث أن تركيز الأيونات صغير جداً ، فيمكن اعتبار تركيز الجزء الغير متأين $[H_2O]$ مقدار ثابت ، وعلى ذلك يكون :-

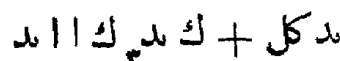
$$K = [H^+] \times [OH^-]$$

أى أن حاصل ضرب تركيز أيونات الأيدروجين وأيونات الأيدروكسيل في الماء أو في المحلول المائى مقدار ثابت . ولحساب هذا الثابت (ك) للماء وجد أن تركيز أيونات الأيدروجين في الماء على درجة ١٨ ° هو 10^{-7} جرام - مكافئ في اللتر ، وحيث أن تركيز أيون الأيدروكسيل يجب أن يكون مماثلاً لتركيز أيون الأيدروجين ، فيكون حاصر ضرب التركيزين وهو مقدار (ك) يساوى (10^{-14})

الاعتماد بين الأليكتروليات التى يكومر بينهما أيون مشترك :-

إذا أضيفت مادة إلى محلول الأليكتروليت ضعيف وكان ينشأ من تأين هذه المادة المضافة زيادة في تركيز أحد الأيونات الناتجة من تأين الأليكتروليت الاصلى ، فيحدث رجوع في تأين هذا الأليكتروليت أى أن تأينه يقل . وتوضح الأمثلة الآتية هذه النظرية :-

(١) إضافة كمية من حامض قوى إلى محلول حامض ضعيف :



بتطبيق معادلة أستوالد على محلول حامض الخليك يكون :-

$$\theta = \frac{[K^+][H^+]}{[K^+][H^+]}$$

وبإضافة (بكل) إلى المحلول يزداد فيه تركيز أيونات $[H^+]$ ، فتتحد كمية من هذه الأيونات مع الكمية تناسبها من أيونات (K^+) لتكوين جزيئات غير متأينة من (K^+) أى أن تركيز أيونات الأيدروجين في المحلول يصبح أقل من مجموع أيونات الأيدروجين في حامض الخليك وحامض الأيدروكلوريك كل على حدة .

أما في حالة إضافة حامض قوى إلى حامض قوى آخر (بكل + بكا) فإن التأين يكون كاملاً (تقريباً) ولا يحدث تغيير .

(ب) إضافة محلول قاعدة قوية إلى محلول قاعدة ضعيفة :

$$(ص + ن + د)$$

بتطبيق معادلة أستوالد على محلول الأمونيا :-

$$\theta = \frac{[N^+][OH^-]}{[N^+][OH^-]}$$

وبإضافة (ص + د) إلى المحلول، يزداد تركيز أيونات (OH^-) فيه، فتتحد كمية من هذه الأيونات مع الكمية التي تناسبها من أيونات (N^+) لتكوين أيونات غير متأينة من (N^+) . ويكون تركيز أيونات (OH^-) في المحلول أقل من مجموع أيونات (OH^-) في محلول الصودا الكاوية والأمونيا كل على حدة .

وأما في حالة إضافة قاعدة قوية إلى قاعدة قوية أخرى (ص + ب + د) فإن التأين يكون كاملاً (تقريباً) ولا يحدث تغيير .

(ح) إضافة ملح متعادل إلى محلول حامضه الضعيف أو قاعدته الضعيفة :-

$$\text{أولاً : } K^+ + ص + د \rightleftharpoons K^+ + د$$

يتأين ملح خلات الصوديوم في المحلول إلى (ك ديم ك ١١⁻) ، (ص +) ،
 فيزداد تركيز أيونات (ك ديم ك ١١⁻) في المحلول ، وطبقاً لمعادلة أستوالد
 تتحد كمية من (ك ديم ك ١١⁻) مع الكمية التي تناسبها من (ديم +) لتكوين
 جزيئات غير متأينة من (ك ديم ك ١١⁻) وبذا يصبح تركيز أيونات
 الأيدروجين في المحلول أقل مما كان في محلول حامض الخليك قبل إضافة خلات
 الصوديوم إليه . (تضعف قوة حموضة المحلول) .

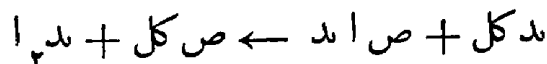
ثانيا : ن ديم كل + ن ديم اند

يتأين كلوريد الأمونيوم في المحلول ، فيزداد مقدار (ن ديم +) وتتحد
 كمية من هذه الأيونات مع الكمية التي تناسبها من (اند⁻) لتكوين جزيئات
 غير متأينة من (ن ديم اند) ؛ وبذا يقل تركيز أيونات الأيدروكسيل في المحلول
 عما كان في محلول الأمونيا الأصلي (تضعف قوة قاعدية المحلول)

أما في حالة إضافة ملح متعادل إلى محلول حامضه أو قاعدته القويين
 (ص كل + د كل) أو (ص كل + ص اند) فإن التأين يكون كاملاً
 (تقريباً) ولا يحدث تغيير :

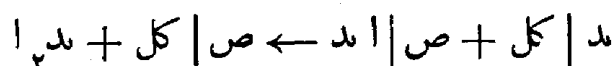
المتعادل :

عند خلط كميات متساوية جزيئياً من حامض وقاعدة في محلول يتكون
 ملح ويصبح المحلول متعادلاً :-



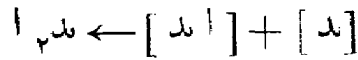
جزء - جرام ١ ١ ١ ١

إن حامض الأيدروكلوريك وأيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم
 كاملة التأين تقريباً :-

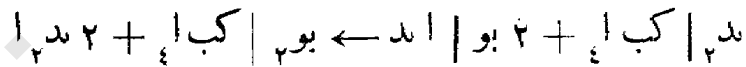


أى أن أنيون الحامض [كل] وكاتيون القاعدة [ص] يبقيان في المحلول

كما كانا قبل التعادل ، وما نتيجة التعادل إلا تكوين ماء من اتحاد أيونات
أيدروجين الحامض بأيونات أيدروكسيل القاعدة : -

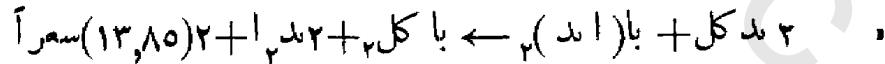
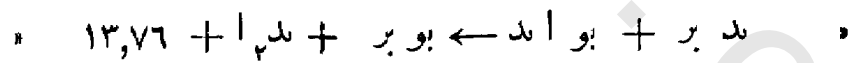
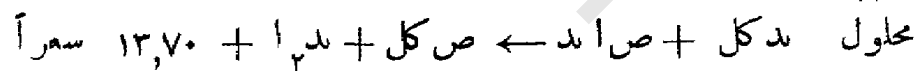


وذلك في جميع حالات التعادل ما بين حامض قوى وقاعدة قوية : -



(إن أيونات الأيدروجين والأيدروكسيل تتحرك في المحلول بسرعة
أكبر من الأيونات الأخرى ، ولذا تضعف قوة التوصيل الكهربائي للمحلول
عند انتهاء التعادل . وتعين نقطة التعادل بدقة بقياس قوة التوصيل الكهربائي) .

معلوم أن اتحاد أيونات الأيدروجين بأيونات الأيدروكسيل لتكوين
ماء يولد حرارة ، وبقياس الحرارة المتولدة من هذا الاتحاد بواسطة المسعر ،
وجد أنها تساوى ١٣,٧٣ سعر كبيراً (على درجة ١٨°) لكل جزئ من
الماء وبما أن تعادل أى حامض قوى بأى قاعدة قوية ما هو إلا تكوين ماء
من أيونات [H] و [OH] ، فتكون حرارة التعادل في جميع الحالات ثابتة
أى ١٣,٧٣ سعر كبيراً لكل جزئ ماء .

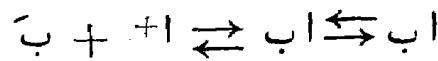


تختلف حرارة التعادل عندما يكون أحد المركبين المتعادلين ضعيفاً . فإن
المركب الضعيف في هذه الحالة لا يكون كامل التأين في محلوله في الأصل ، بل
يتأين أولاً فآولاً أثناء التعادل ، وهذا التأين الاضطرابي إما أن يولد أو يمتص
حرارة فإن حرارة تعادل حامض الأيدروفلوريك (حامض ضعيف) مثلاً
مع قاعدة كالصودا الكاوية تساوى ١٦,١ سعر كبيراً ؛ أى أنه نتج من التأين
الاضطرابي للحامض أثناء التعادل ١٦,١ - ١٣,٧٥ = ٢,٣٥ سعر كبيراً
تختلف حرارة التعادل أيضاً في الاحوال التي يتكون فيها ملح ضعيف

التأين (حالات نادرة) أو راسب وذلك لأن تجمع الأيونات لتكوين الجزيئات غير المتأينة أو لتكوين الراسب يتمص أو يولد حرارة .

ماصل الاذابة

عندما يرج مقدار من اليكتروليت صلب في الماء يذوب الأليكتروليت ، وفي درجة حرارة معينة يصل تركيز المادة المذابة إلى قيمة معينة بحيث لا يمكن للماء أن يذيب أى مقدار آخر منها ؛ ويعتبر المحلول مشبعاً . توجد حالة اتزان بين الأليكتروليت الصلب وبين الجزيئات الغير متأينة في المحلول المشبع . بحيث أنه إذا قل تركيز جزيئات المادة المذابة في المحلول عن درجة التشبع فإن مقداراً جديداً من الجسم الصلب يذوب ، وإذا زاد مقدار جزيئات المذاب في المحلول — بفعل التبخير مثلاً — فإن بعض المذاب ينفصل من المحلول على هيئة بلورات . وفي مثل هذه الحالات تنتج حالة اتزان جديدة بين الجسم الصلب والجزيئات الغير متأينة في المحلول . وتوجد أيضاً في المحلول المشبع حالة اتزان بين الجزيئات الغير متأينة وبين الأيونات التي ينقسم إليها الأليكتروليت :



صلب $\rightleftharpoons$ محلول مشبع $\rightleftharpoons$ أيونات

و بتطبيق قانون فعل الكتلة على المحلول المشبع يكون :-

$$K_{sp} = \frac{[A^+] \times [B^-]}{AB}$$

وفي المحلول المشبع يكون تركيز الجزء الغير متأين ثابتاً على درجة الحرارة الثابتة ، وعلى ذلك يكون حاصل ضرب تركيز الكاتيونات والانيونات ثابتاً أيضاً . ويعرف هذا الثابت بحاصل الاذابة solubility product

فاذا كان عندنا محلول معين وزاد حاصل ضرب تركيز الأيونات فيه عن

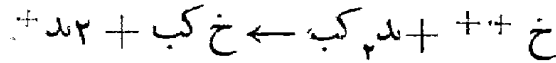
حاصل الاذابة فان المادة المذابة تأخذ في الانفصال على هيئة جسم صلب أو راسب .

يتوقف فصل المعادن إلى مجاميع في التحليل الوصفي إلى حد كبير على اختلاف حاصل الاذابة . فعند إمرار كبريتيد الأيدروجين في محلول من الكبريتات النحاس مثلاً يرسب كبريتيد النحاس لأن حاصل ضرب تركيز أيونات الكبريت التي تنتج من تأين كبريتيد الأيدروجين $(\text{ك} \rightarrow 2\text{د} + \text{ك} + \text{ك})$ في تركيز أيونات النحاس الناتجة من تأين كبريتات النحاس يزيد عن حاصل الاذابة لكبريتيد النحاس وهو يساوى (1×10^{-10}) . وبما أن حاصل الاذابة هذا صغير جداً فان اتمام الترسيب لا يتأثر حتى إذا قلت أيونات الكبريت في المحلول بإضافة (بد كل) إليه . وبمعنى آخر فلو أن (بد كل) يقلل من أيونات الكبريت في المحلول بإحداث رجوع أو نقص في تأين (بد ك) فان الترسيب يتم بالرغم من ذلك لأن أيونات الكبريت التي لا تزال موجودة — ولو بقله — مضروبة في تركيز أيونات النحاس تكفي لتجاوز حاصل إذابة كبريتيد النحاس الصغير .

وينطبق هذا التعليل على بقية معادن المجموعة الثانية التي ترسب كبريتيداتاً في وسط حامضى . ولكن إذا مرر كبريتيد الأيدروجين في محلول من كبريتات الخارصين محض بحامض (بد كل) فلا يرسب كبريتيد خارصين في المحلول ، وذلك لأن (بد كل) يقلل من أيونات الكبريت لدرجة يصبح فيها حاصل ضرب تركيز هذه الأيونات في تركيز أيونات الخارصين لا يكفي لبلوغ حاصل إذابة كبريتيد الخارصين الذى يساوى (1×10^{-10}) ، ومهما كان محلول كبريتات الخارصين مركزاً أى مهما كان تركيز أيونات الخارصين كبيراً فان حاصل $[\text{خ}++] \times [\text{ك}]$ لا يزال أقل من حاصل إذابة كبريتيد الخارصين .

وأما إذا مرر كبريتيد الأيدروجين في محلول متعادل من كبريتات الخارصين

فان كبريتيد الحارصين يرسب جزئياً ولا يكون الترسيب كاملاً لأن أيونات الأيدروجين الناتجة من التفاعل :-

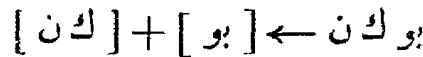


تعمل على تقليل أو انقاص تأين كبريتيد الأيدروجين . فتقلل من أيونات الكبريت وتوقف الترسيب .

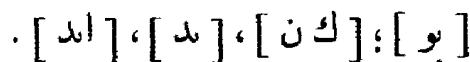
وفي حالة ترسيب الأيدروكسيدات ، يشاهد مثلاً أن أيدروكسيد الحديد يك يرسب بتأثير الأمونيا في محلول من كلوريد الحديدك حتى في وجود كلوريد الأمونيوم الذي يقلل من تركيز أيونات (ايد) ؛ بينما لا يرسب أيدروكسيد المغنسيوم في وجود كلوريد الأمونيوم لأن هذا الملح يقلل تأين الأمونيا فيقل تركيز (ايد) في المحلول عن المقدار اللازم لتجاوز حاصل الاذابة لأيدروكسيد المغنسيوم ؛ فلا يحدث الترسيب .

التمحيص المائي للمعدن

إن الماء لا يتأين إلا بنسبة ضعيفة جداً ، فاذا أذيب فيه ملح مشتق من أصل قوى وأصل ضعيف جداً كسيانيد البوتاسيوم [مشتق من (بوايد) قاعدة قوية و (يدك ن) حامض ضعيف جداً] ، يتأين هذا الملح في المحلول :



ويوجد في المحلول أيضاً كمية قليلة من أيونات [يد] و [ايد] الناتجة من تأين الماء الضعيف ، فتكون أنواع الأيونات المختلفة التي توجد فيه :-



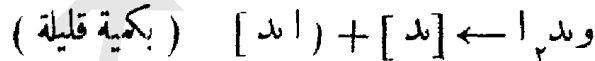
وبما أن حامض الأيدروسيانيك (يدك ن) حامض ضعيف جداً ؛ وأن كمية أيونات [ك ن] بالمحلول تفوق ما يناسب منها حالة الاتزان :-



فتتحد بعض أيونات [ك ن] مع أيونات [يد] لتكوين جزيئات غير

متأينة من (د ك ن) (تظهر أيضا رائحة (د ك ن) في محاليل سيانيد البوتاسيوم)، ويصبح المحلول محتوياً على زيادة من أيونات [اند] ويصير حينئذ قلوى التأثير. ولا يتوقع تأين (د ك ن) لأنه يوجد بالمحلول كمية كبيرة من أيونات [ك ن] الناتجة من تأين (بوك ن).

وعلى شبه ذلك، إذا أذيت كربونات الصوديوم في الماء :-

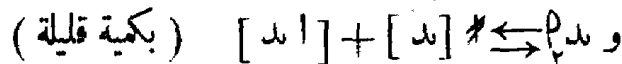


وبما أن حامض الكربونيك ضعيف التأين جداً، وإن كمية أيونات [ك ا] تفوق ما يناسب حالة الاتزان :-



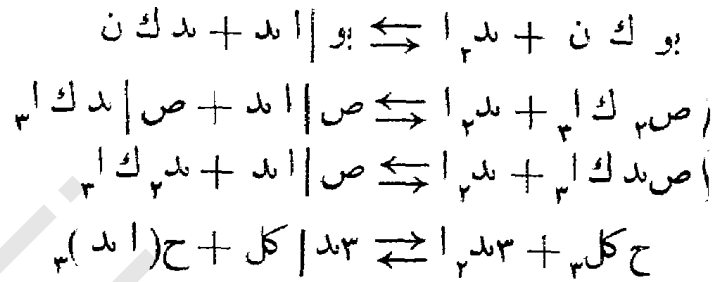
فتتحد بعض أيونات [ك ا] مع أيونات [د] لتكوين جزيئات من (و د ا ك ا) (يمكن فعلاً بتسخين محلول من كربونات الصوديوم تحت ضغط منخفض الحصول على كمية قليلة من ثاني أكسيد الكربون)، ويصبح المحلول قلوياً لوجود كمية زائدة من أيونات [اند] به.

وقد يكون الملح المذاب مشتقاً من حامض قوى وقاعدة ضعيفة ككلوريد الحديدك مثلاً :-



فيكون بالمحلول الأيونات الآتية :- [ح]، [كل]، [د]، [اند]، وبما أن ح (اند) قاعدة ضعيفة، فيتحد بعض أيونات [ح] مع أيونات [اند] لتكوين جزيئات غير متأينة من ح (اند)، وتقل أيونات الأيدروكسيل في المحلول. وعلى ذلك يصبح المحلول حامضى التأثير لزيادة أيونات الأيدروجين فيه.

« فيستنتج أن الأملاح المشتقة من أحماض أو قواعد ضعيفة تتحلل في محاليلها المائية مكونة أحماضاً أو قواعد » :-



ويسمى تأثير الماء على مثل هذه الأملاح بالتحليل المائي hydrolysis ، وما هو إلا سلب أيونات الأيدروجين أو الأيدروكسيل من الماء بواسطة أنيون أو كاتيون الملح لتكوين أحماض أو قواعد ضعيفة التآين ، بحيث أن أيونات الماء الأخرى المتبقية تكسب المحلول التأثير الحامضي [بد] أو القلوي [اند] .

ولو أن الماء ضعيف التآين جداً وأنه لا يوجد في المحلول الاصلى إلا آثار من أيونات [بد] و [اند] ، إلا أنه يتأين أولاً فأولاً بمجرد زوال كمية من أحد هذه الأيونات .

قياس الحموضة والقلوية

يمكن تعريف المحلول المتعادل بأنه محلول يكون فيه تركيز أيون الأيدروجين (بد⁺) مساو تركيز أيون الأيدروكسيل (اند⁻) . فالماء النقي متعادل ويحتوى تقريباً ١٠-٧ (جرام مكافىء) من كل من أيونات الأيدروجين وأيونات الأيدروكسيل فى اللتر . وحاصل ضرب التركيزين هو ١٠-١٤ ، وحسب قانون فعل الكتلة فى حالة وجود الماء فإن حاصل ضرب التركيزين يجب أن يكون دائماً ١٠-١٤ فإذا كان هناك محلولاً محتوياً على أكثر من ١٠-٧ من أيونات الأيدروجين وليكن ١٠-٦ (جرام مكافىء) فى اللتر فإن المحلول يكون حامضى خفيف ، ويكون تركيز أيونات الأيدروكس . فى

في هذا المحلول هو ١٠-٨ (جرام مكافئ) في اللتر . وجد أن هذه الطريقة في التعبير عن تركيز أيونات الأيدروجين في المحلول معقدة ولتبسيطها أتبعنا طريقة أخرى، فإذا كان المحلول يحتوى على ١٠-٢ (جرام مكافئ) في اللتر من أيونات الأيدروجين فيمكن للسهولة التعبير عن هذا المحلول بأن له (ق د - pH)

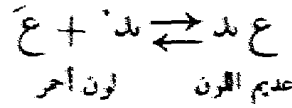
$$= ٣ \text{ والرقم } ٣ \text{ هو عبارة عن لوغاريتم خارج قسمة واحد على قوة تركيز أيونات الأيدروجين في المحلول (لوغاريتم } \frac{1}{٣-١} = ٣ \text{)}$$

الدلائل indicators

عند تقدير كمية الحامض في محلول ما بواسطة محلول معروف القوة من القلوى فليس الغرض هو الوصول إلى نقطة التعادل بحيث يكون المحلول الناتج ليس بحامضى ولا بقلوى وإنما المطلوب هو معرفة المقدار المكافئ من القلوى الذى يجب إضافته لذلك المقدار من الحامض المراد تقدير كميته . فإذا كان كل من الحامض والقلوى المستعملين في هذا التقدير قويا كان المحلول الناتج متعادلا . وفي هذه الحالة تكون نقطة التعادل ونقطة التكافؤ واحدة ، ولكن إذا أضيف مكافئ من قلوى قوى مثل (ص ا د) إلى مكافئ من حامض ضعيف مثل حامض الخليك (ك د ك ا ا د) فإن المحلول الناتج لا يكون متعادلا وإنما يكون قلويا . ويمكن مشاهدة ذلك بأذابة ملح خلات الصوديوم في الماء ، فالمحلول الناتج قلوى (راجع التحليل المائى - hydrolysis) وتكون قيمة (ق د - pH) أكثر من (٧) . وبالمثل فإن محلول قاعدة ضعيفة وحامض قوى يكون حامضيا (ق د - pH) أقل من (٧) .

في قياس الحموضة والقلوية تستعمل الدلائل indicators وهى مركبات عضوية معقدة أما تؤخذ من مصادر طبيعية كما فى حالة دليل عباد الشمس litmus ، أو صبغات صناعية مثل أحمر الميثيل methyl red وبرتقالى الميثيل methyl orange وحسب نظرية (أوستوالد - Ostwald) للدلائل فإن هذه

المواد عبارة عن قواعد أو أحماض ضعيفة يختلف لونها باختلاف تأينها فلونها في الحالة المتأينة يختلف عن لونها في حالة عدم التأين ، فإذا كان الدليل حامض ضعيف كدليل فينول فتالين phenolphthalin وليكن رمز جزيئه غير المتأين (ع د) وهو عديم اللون ، فإنه عند تأينه يعطى أيونات (ع⁻ ، د⁺) ولونها أحمر .



فإذا أضيف إلى المحلول مقدار من الحامض فإن أيونات الحامض المضافة تدفع بالتفاعل نحو تكون فينول فتالين غير متأين أى عديم اللون ، أما إذا أضيف للمحلول مقدار من القلوى فإن ذلك يساعد الدليل على التأين فيكتسب المحلول اللون الأحمر . وبالمثل في حالة برتقال الميثيل وهو قاعدة ضعيفة فإن إضافة حامض إليه يساعد على تأينه وينتج عن ذلك لون أحمر في حين أنه في حالة عدم التأين التي تنتج عن إضافة قلوى يكتسب المحلول لونا أصفر . بجانب التأين الذى يحدث لجزء الدليل وينتج عنه التغير في لونه يوجد أيضا تغير يحدث في التركيب البنائى لجزء الدليل مما يسبب تغيراً أيضا في لونه في المحلول يتغير لون الدليل في المحلول عندما يبلغ تركيز أيون الأيدروجين أو الأيدروكسيل تركيزا معينا في المحلول ولكل دليل تركيز معين يحدث عنده تغير اللون ويختلف هذا التركيز من دليل إلى آخر . ولاختيار الدليل المناسب لتقدير ما ، يجب معرفة تركيز أيون الأيدروجين الذى يحدث تغير لون الدليل وبذا يمكن اختيار الدليل المناسب . والدلائل الشائعة الاستعمال يتغير لونها عندما يكون تركيز أيون الأيدروجين في المحلول قريبا مما هو مبين :

عباد الشمس : ١٠-١٠

أحمر الميثيل : ١٠-٥

برتقال الميثيل : ١٠-٤

فينول فتالين : ١٠-٨,٥

وعلى ذلك فعند معادلة :

- ١ - حامض قوى بقاعدة قوية يستعمل دليل عباد الشمس
- ٢ - حامض قوى بقاعدة ضعيفة يستعمل دليل أحمر الميثيل أو برتقالى الميثيل

٣ - حامض ضعيف بقاعدة قوية يستعمل دليل فينول فتالين

أما معادلة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة فلا يعطى الدليل نتائج مضبوطة نظراً لأنه عند إضافة كميات متكافئة من كل من الحامض والقاعدة فيكون تركيز أيون الأيدروجين في المحلول (١٠-٧) ولا يتغير هذا التركيز في المحلول بشكل ظاهر عند حدوث إضافة جديدة نظراً لضعف الحامض والقوى المستعملين ، وبذا يصعب إحداث التغيير المطلوب في لون الدليل والذي به يمكن الحكم على الوصول إلى نقطة التعادل وهي النقطة التي يكون عندها في المحلول كميات متكافئة من الحامض والقوى .

عمل الملامسة

معلوم أن سرعة التفاعل تتوقف على الظروف الطبيعية كالحرارة والضغط وعلى تركيز المواد المتفاعلة ، ولكنها تتأثر أيضاً بصفة محسوسة بوجود كميات ضئيلة من مواد غريبة لا تظهر في المعادلة التي تعبر عن التفاعل ، ولا يتغير التركيب الكيميائي لهذه المواد بعد انتهاء التفاعل بل تبقى كما كانت . تسمى هذه المواد « عوامل ملامسة » catalysts or catalytic agents ويسمى عملها في تغيير سرعة التفاعل « عمل الملامسة » catalysis فيمكن تعريف عامل الملامسة بأنه مادة تؤثر في سرعة أى تفاعل كيميائي بدون أن يحدث أى تغيير ثابت في تركيبها أو في كميتها ، ويكفى استعمال كمية ضئيلة منها للتأثير على سرعة التفاعل المطلوب .

وبصفة عامة فإن الاصطلاح « عمل الملامسة » يشمل كل تأثير في تغيير

سرعة التفاعل بواسطة عامل الملامسة سواء كان ذلك في اسراع التفاعل أو في إبطائه ، ولكن الحالات الأكثر شيوعاً والأكثر أهمية هي التي يكون عملها في اتجاه الاسراع .

وعبر « أستوالد » عن عمل الملامسة بالظواهر الآتية : —

(١) يبقى عامل الملامسة بعد انتهاء التفاعل على حالته الأصلية من حيث كميته وتركيبه الكيميائي .

(٢) تكفي كمية ضئيلة من عامل الملامسة لحدوث تأثير محسوس في التفاعل .

(٣) لا يمكن لعامل الملامسة إحداث تفاعلات بل يقتصر عمله على تغيير سرعتها ، وهو لا يغير حالة الاتزان النهائية للتفاعلات العكسية .

وإذا كان التركيب الكيميائي لعامل الملامسة لا يتغير أثناء التفاعل فقد تتغير حالته الطبيعية كما يحدث مثلاً في تفاعل تأكسد الأمونيا إلى حامض نريك باستعمال قطعة ملساء من البلاتين كعامل ملامسة ، فتصبح بعد الاستعمال خشنة السطح .

ومن أهم ظواهر عمل الملامسة صغر الكمية التي تلزم من العامل اللسي لحدوث تأثير محسوس في سرعة التفاعل ؛ وعلى سبيل المثال فإن محاليل كبريتيت الصوديوم لا تتأكسد بأكسجين الهواء إلا بغاية البطء ، وتزداد سرعة التفاعل بصفة محسوسة بمجرد وجود آثار من النحاس لا تزيد عن ٦,٣٦ جم (من أيونات النحاس) في ١٠٠ مليون لتر من المحلول .

وقد يوجد للتفاعل الواحد عوامل ملامسة مختلفة تحدث تأثيراً في إسراعه ، كما أنه يحدث أن تختلف نتائج التفاعل باختلاف عامل الملامسة ؛ ومن أمثلة ذلك : —

(١) يتحلل كحول الأيثايل إلى أسيتالدهيد وأيدروجين بتأثير النيكل ، بينما يتحلل إلى إيثيلين وماء بتأثير أكسيد الألومنيوم .

(ب) يتحد أول أكسيد الكربون بالإيدروجين في وجود النحاس ويتكون فورمالدهيد ، بينما يكون ناتج التفاعل كحول ميثايل في وجود أكسيد الكروميك ؛ وإذا استعمل النيكل كعامل ملامسة يتكون ميثان وماء . ويتضح من ذلك أن فعل عامل الملامسة لا يقتصر على إسراع أو إبطاء التفاعلات بل قد يعمل في توجيهها أيضاً .

أنواع العوامل المساعدة :

يغلب على الظن انه يمكن التأثير باللامسة على جميع التفاعلات وأن كل مادة يمكنها أن تعمل لمسياً في تفاعل أو آخر . ولكن هناك أنواع من المواد يكون لها عملاً لمسياً ظاهراً وقوياً ، ويمكن تقسيم هذه المواد كالاتي : -
(١) مواد تتأكسد بسهولة ويسهل اعادةتها إلى حالتها الأصلية .

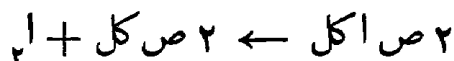
(ب) أيونات الأيدروجين

(ج) الماء

(د) المعادن وخاصة معادن المجموعة الثامنة في الجدول الدوري .

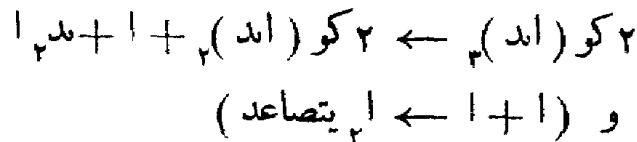
ويعمل العمل اللسي اما بتكوين مركبات وسطية قليلة الثبات بين المواد المتفاعلة والعامل اللسي ، أو بتكاثف المواد المتفاعلة بحيث يتكون منها «طبقة» مركزة على سطح عامل الملامسة . وعلى ضوء هذا التعليل يمكن تفسير معظم التفاعلات اللسية على اختلاف أنواعها كما هو موضح بالأمثلة الآتية (وهي مرتبة تبعاً لأنواع التفاعلات اللسية المشار إليها) : -

(١) يتحلل محلول تحت كلوريت الصوديوم في وجود أكسيد الكوبالت إلى كلوريد صوديوم وأكسجين : -

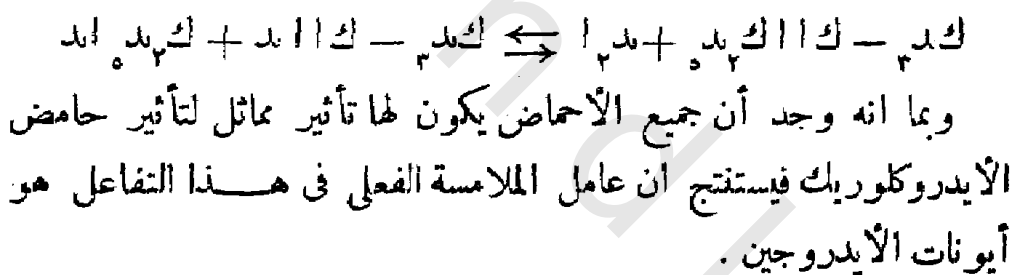


فيظهر أن أيروكسيد الكوبالتوز الذي يوجد في المحلول [كو (ا٢)] يتأكسد إلى أيروكسيد كوبلتيك : -

٢ كو (اند) + ص اكل + بد_١ ← ٢ كو (اند) + ص كل
وبما أن أيدروكسيد الكوبالتيك مركب غير ثابت فإنه يفقد (ا) ويعود
إلى حالته الأصلية أى إلى حالة أيدروكسيد كوبالتوز : -



وعلى نفس هذا النمط تعمل أكاسيد النروجين عملاً لمسياً في تأكسد
ثاني أكسيد الكبريت في القيعان الرصاصية في صناعة حامض الكبريتيك
(٢) تعمل أيونات الأيدروجين عملاً لمسياً في كثير من التفاعلات ؛ ومن
أمثلتها تحليل خلاات الأيثايل تحليلاً مائياً إلى حامض خليك وكحول إيثايل
تحت تأثير كمية قليلة من حامض الأيدروكلوريك : -



(٣) يعتبر الماء عامل ملامسة عام فإن معظم التفاعلات الكيميائية تتعطل
بدرجة كبيرة جداً أو تكاد لا تحدث إذا كانت المواد المتفاعلة تامة الجفاف
(تقريباً) . ومن أمثلة هذه التفاعلات : اتحاد الأمونيا بكوريد الأيدروجين ،
اتحاد الأيدروجين بالكلور ، اتحاد الأيدروجين بالأكسجين ، انحلال كلوريد
الأمونيوم إلى أمونيا وكلوريد أيدروجين ، الخ .

(٤) تعتبر بعض المعادن كالبلاطين والنيكل والحديد عوامل لمسية شديدة
الفعل وخصوصاً في التفاعلات التي يدخل فيها الأيدروجين ، وهي تفاعلات
ذات أهمية كبرى من الوجهة الصناعية . ويعمل العمل اللبسي لهذه المعادن بأنها
تمتص كمية كبيرة من الغازات إمتصاصاً سطحياً adsorption وهو حدوث

تركيز أو تكثيف المواد حول سطح عامل الملامسة) فتتركز هذه الغازات في هيئة طبقة حول سطح العامل اللامسى وينشأ عن هذا التركيز إزدىاد في سرعة التفاعل . لا ينسب تنشيط التفاعل كله إلى الامتصاص السطحي المشار إليه ويجوز أن تتدخل عوامل أخرى غير معروفة لأحداث العمل اللامسى ، ولكن يمكن الجزم بأن تركيز المواد المتفاعلة حول سطح العامل اللامسى يعتبر التعليل الرئيسى لعمله لأنه كلما كان هذا السطح كبيراً كلما كان عمله أكثر نشاطاً .

ومن أمثلة التفاعلات التى تستعمل فيها المعادن كمعامل لمسية :-

(أ) إتحاد الأيدروجين بالأكسجين فى وجود البلاتين .

(ب) إتحاد ثانى أكسيد الكبريت بالأكسجين فى وجود البلاتين (تحضير حامض الكبريتيك بالطريقة اللامسية)

(ح) إتحاد النروجين بالأيدروجين لتكوين أمونيا فى وجود الحديد (طريقة هابر) .

(د) تأكسد الأمونيا إلى حامض نريك فى وجود البلاتين .

(هـ) تجميد الزيوت السائلة بإتحادها بالأيدروجين فى وجود النيكل المجزأ (صناعة المرجرين والمواد الدهنية الصلبة) .

لوحظ فى بعض التفاعلات التى تستعمل فيها العوامل اللامسية أن إضافة بعض المواد قد تنشط العمل اللامسى دون أن يكون لها نفسها عمل لمسى ما . ومن أمثلة ذلك إضافة أنواع مختلفة من الأكاسيد إلى الحديد المستعمل كمعامل لمسى فى تحضير الأمونيا بطريقة « هابر » (إتحاد النروجين بالأيدروجين) . وفى مثل هذه الحالات تسمى المواد المضافة « منشطات promoters »

تعتبر عوامل الملامسة فى الحالات التى أشير إليها أنها مواد غريبة تضاف للمواد المتفاعلة ، غير أن هناك حالات أخرى لظاهرة فعل الملامسة تكون نتيجة تأثير إحدى المواد الناتجة من التفاعل ، وتسمى هذه الظاهرة « فعل

الملازمة الذاتية ، auto - catalysis . فعند ما يتحلل الأسر بالماء لتكوين كحول وحامض مثلاً يساعد الحامض المتكون على إسرار التفاعل ولذلك يلاحظ أن التفاعل يكون بطيئاً في بادئ الأمر ثم تزداد سرعته بازدياد تركيز أيون الأيدروجين (وهو عامل الملازمة في هذه الحالة) . كذلك عند إضافة حامض التريك إلى النحاس في الحرارة العادية ، فإن التفاعل يبدأ في غاية من البطء ثم تزداد سرعته تدريجياً لأن حامض النتروز المتكون يسرع التفاعل . توجد عوامل ملازمة سالبة ، وهي التي تعمل في تقليل سرعة التفاعل ، فبينما تحدث أملاح النحاس مثلاً إزدياداً في تفاعل كبريتيت الصوديوم مع الأكسجين فإن أملاح القصدير تقلل من سرعة هذا التفاعل .

وهناك مواد تؤثر على عوامل الملازمة الموجبة (أى التي تزيد سرعة التفاعل) فتجعلها أقل قدرة على تأدية عملها اللسى ، وتعرف هذه الظاهرة بتسمم عامل الملازمة poisoning of catalysis ، ومن أمثلتها تسمم البلاتين الغروى لعامل ملازمه في تحلل فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة حامض الأيدروسيانك ، فإن وجود كمية قليلة جداً من هذا الحامض (جزء - جرام منه في ٢٠ مليون لتر) يقلل من تأثير البلاتين الغروى بشكل واضح جداً .

تعمل الأنزيمات العضوية في إسرار التفاعلات المعقدة في عمليات التحلل والتكوين التي تحدث باستمرار في خلايا الكائنات الحية ، ويمكن تعريف الأنزيم بأنه عامل من عوامل الملازمة يتكون في الخلايا الحية . يكفي وجود كمية قليلة جداً من عامل الملازمة العضوى (الأنزيم) لأحداث التأثير المطلوب في كمية كبيرة من المواد المتفاعلة كما هو الحال في عوامل الملازمة غير العضوية . فانه وجد مثلاً أن أنزيم الأنفرتاز invertase — وهو الأنزيم الذى يسرع عملية تحويل سكر القصب إلى جلوكوز وفركتوز — لا يفقد نشاطه بعد تحويله مقدار من السكر يساوى ٢٠٠.٠٠٠ ضعف وزنه ، وان أنزيم المنفحة يحين مقداراً من الكازينوجين يساوى ٤٠٠.٠٠٠ ضعف وزنه .