الباب
الخامس عشر

obeikandl.com

الباب الخامس عشر

الأحماض والقواعد

Acids and Bases

للأحماض والقواعد أهمية كبرى في الحياة اليومية والعملية والصناعية فحمضية المياه المستخدمة لها أثر كبير على الإنسان والحيوان والأرض الزراعية والمباني فدراسة البيئة والأمطار الحمضية أصبحت محل اهتمام الكثير من العلماء في وقتنا الحاضر. تستخدم بعض الأحماض كحمض الكبريتيك وبعض القلويات كهيدروكسيد الصوديوم والأمونيا في العديد من الصناعات الهامة والضرورية بدءاً بالمنظفات المنزلية وحتى أسمدة التربة. إن دراسة هذا النوع من المواد له فوائد عديدة لذا سنهتم بالجانب النظري والكيميائي الكمي وذلك بالاستفادة من نظرية الاتزان والتي جاء تفصيلها في الباب الثاني عشر وسنقوم أيضاً بدراسة بعض النظريات كنظرية الرقم الهيدروجيني وكيفية الحصول على محاليل منظمة لها حمضية ثابتة.

15-1 تعريف:

في عام 1923م قام الكيميائي الدنماركي برونشتد (Bronsted) والكيميائي الإنجليزي لوري (Lowry) بتعريف الحمض بأنه المادة الفاقدة للبروتون (البروتونات) (proton) وأن القاعدة هي المادة المكتسبة للبروتون (البروتونات).

إن حمض الهيدروكلوريك في الماء يفقد بروتون فتكتسبها الماء وينتج عن ذلك أيون الهيدرونيوم ($H_3\overset{+}{O}$) كما في المعادلة أدناه:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad (15\text{-}1)$$

وعليه فإن المادة التي تفقد بروتونًا في الماء وينتج عن ذلك تكوين أيون الهيدرونيوم تسمى بالحمض.

إن الأمونيا في الماء تكتسب بروتونًا وينتج عن ذلك تكوين أيون الهيدروكسيد (OH^-) كما في المعادلة التالية:

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (15\text{-}2)$$

وعليه فالمادة التي تكتسب بروتونًا وينتج عن ذلك تكوين أيون الهيدروكسيد تسمى بالقاعدة.

15-2 قوة الأحماض والقواعد:

يسمى الحمض قويًا (strong acid) إذا كانت درجة تفاعله في الماء تكون تامّةً تقريباً بحيث يبقى منه جزء قليل جداً في صورته الجزيئية الأولى التي أضيف فيها فحمض الهيدروكلوريك (HCL) - hydrochloric - والنيتريك (HNO_3) - nitric - والكبريتيك (H_2SO_4) - sulfuric - والبيركلوريك ($HCLO_4$) - perchloric - تعتبر من الأحماض القوية.

فإذا اعتبرنا تفاعل حمض النيتريك في الماء:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^- \qquad (15\text{-}3)$$

تفاعلاً شبه تام فإن ثابت الاتزان وفي هذه الحالة يسمى بثابت تأين الحمض (K_a) يكتب كما يلي:

obeikandl.com

$$K_a = \frac{[H_3O][NO_3^-]}{[HNO_3][H_2O]} \qquad (15\text{-}4)$$

وعليه فإن قيمة ثابت التأين (K_a) تصبح كبيرة جداً ومن الصعب حساب قيمتها ، لذلك تكتب المعادلة بسهم واحد للأمام دالاً على تمام التفاعل ويعد حمض النيتريك قوياً .

أما الأحماض الضعيفة (weak acids) فتتفاعل جزئيًا مع الماء بحيث يبقى جزء منها في صورته الأولى وبنسبة ليست قليلة ومن الأحماض الضعيفة :

حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) – phosphoric – حمض الخليك (CH_3CO_2H) – acetic – حمض الكربونيك (H_2CO_3) – carbonic – حمض الهيدروسيانيك (HCN) – hydrocyanic) .

فإذا أخذنا تفاعل حمض الهيدروسيانيك في الماء:

$$HCN + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CN^- \quad (15\text{-}5)$$

نجد أن التفاعل غير تام وتكتب المعادلة بسهمين متعاكسين وعليه فإن ثابت التأين لهذا الحمض يكون قيمة صغيرة جداً حيث قدرت لهذا الحمض في درجة حرارة $25^{\circ}C$ بـ 4.9×10^{-10} وبهذه القيمة يعتبر حمض الهيدروسيانيك ضعيفاً.

وبنفس الطريقة أعلاه فإن قيمة ثابت التأين للقاعدة (K_b) هي التي تحدد لنا قوة وضعف القاعدة.

وهناك نوع آخر من الأحماض له أكثر من بروتون واحد يسمى بالأحماض عديدة البروتونات (polyprotic acids) فتتأين وتعطي أكثر من أيون هيدرونيوم والشائع من هذه الأحماض هي:

حمض الكبريتيك (H_2SO_4) – Sulfuric acid –

حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) – Phosphoric acid –

حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$) – Oxalic acid –

تتأين الأحماض عديدة البروتونات في أكثر من خطوة واحدة وذلك بإطلاق بروتون واحد في كل خطوة فحمض الكبريتيك يتأين في خطوتين: في الخطوة الأولى يتأين الحمض في تفاعل تام مطلقاً أيون الهيدرونيوم ($H_3\dot{O}$) وللبساطة يكتب بروتون (H^+) كما يلي:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3\dot{O} + HSO_4^- \quad (15\text{-}6)$$

وفي الخطوة الثانية يتأين (HSO_4^-) الناتج عن الخطوة الأولى مطلقًا بروتونًا آخر وفي تفعل انعكاسي دالاً بذلك على أن (HSO_4^-) حمض ضعيف حيث يمكن تطبيق قانون الاتزان لهذه الخطوة الثانية :

(15-7) $$HSO_4^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

أما حمض الأكساليك فيتأين في خطوتين انعكاسيتين لكل منهما ثابت تأين دالة على أن الحمض والناتج في الخطوة الأولى عبارة عن حمضين ضعيفين كما يلي :

(15-8) $$H_2C_2O_4 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HC_2O_4^-$$

(15-9) $$HC_2O_4^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$$

فثابت التأين للخطوة الأولى (K_{a_1}) تساوي 5.60×10^{-2} وقيمة ثابت التأين للخطوة الثانية (K_{a_2}) تساوي 5.42×10^{-5} .

يحسب ثابت التأين الكلي (K_a) لهذا الحمض باعتبار أن الحمض يتأين في خطوة و حدة كما يلي :

$$H_2C_2O_4 + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_3O^+ + C_2C_4^{2-}$$

(15-10) $$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]}$$

إن لقيمة أعلاه عبارة عن حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الأولى في حاصل ضرب ثابت التأين للخطوة الثانية أي أن :

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} \times \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

$$K_a = K_{a_1} \times K_{a_2}$$ إذن

obeikandl.com

يتأين حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) في ثلاث خطوات انعكاسية بقيمة ثابت تأين صغيرة دالة على أن الحمض ضعيف بكل صوره وعليه فإن ثابت التأين الكلي كحمض الفوسفوريك يمكن حسابه بضرب ثوابت التأين ببعضها أي أن

$$K_a = K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}$$

15-3 حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين للحمض:

يمكننا حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ وهي نفس قيمة أيون الهيدرونيوم $[H_3\dot{O}]^+$ والناتج من تأين الحمض في الماء وذلك بالاستفادة من ثابت تأين الحمض وقانون الاتزان الكيميائي.

بالنسبة للحمض القوي ونسبة للتفاعل غير الانعكاسي كما ذكرنا سابقًا فإن تركيز أيون الهيدروجين يساوي تركيز الحمض الأولى كما في المثال أدناه:

مثال: (15-1) ❖ ❖ ❖

أوجد تركيز أيون الهيدروجين لحمض الهيدروكلوريك ذي تركيز

1.0×10^{-2} M

الحل:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3\dot{O} + \dot{Cl}$$

$$\therefore [H^+] = [H_3\dot{O}] = [HCl] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

وبالنسبة للحمض الضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين لا يساوي تركيز الحمض الأولى بل يعتمد على ثابت تأين الحمض كما في المثال التالي:

obeikandi.com

مثال: (2-15) ❖ ❖ ❖

احسب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول 0.10 M حمض الهيدروفلوريك (HF)؟

الحل:

$$HF + H_2O \Leftrightarrow H_3\dot{O} + \bar{F}$$

بعد الاتزان يحدث تأين للحمض في الماء وتصبح التراكيز كما يلي:

$$[H^+] = [F^-] = x \text{ mol } L^{-1}$$

$$[HF] = 0.10 - x \text{ mol } L^{-1}$$

وبالتعويض في قيمة ثابت التأين:

$$Ka = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x^2}{0.10 - x} \text{ mol } L^{-1} = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

وبما أن قيمة K_a صغيرة جداً فيعني ذلك أن الحمض (HF) قد تأين بقيمة صغيرة جداً وهي (X) وعليه فإن:

$$0.10 - x \cong 0.10$$

ولذلك فإن المعادلة تصبح:

$$\frac{x^2}{0.1} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = 8.2 \times 10^{-3}$$

∴ فإن قيمة أيون الهيدروجين= $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$

obeikandl.com

في هذه الحالة نحسب النسبة المئوية للحمض المتحلل في الماء فإذا كانت النسبة أصغر من 5% فيعني ذلك أن التقريب بـ $0.1 - x = 0.1$ مقبولاً وإن كانت أكبر من 5% فلابد من عدم التقريب وفي هذه الحالة تكون عندنا معادلة ثلاثية :

$$x^2 + 6.8\times10^{-4}\,x - 6.8\times10^{-5} = 0$$

ويمكن نحلها بواسطة القانون :

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

$$a = 1$$

$$b = 6.8\times10^{-4}$$

$$c = -6.8\times10^{-5}$$

$$x = \frac{-6.8\times10^{-4} \pm \sqrt{(6.8\times10^{-4})^2 + 4\times1\times6.8\times10^{-5}}}{2}$$

$$x = 7.9\times10^{-3}$$

$$x = -8.6\times10^{-3}$$

وحيث لا يوجد تركيز بالقيمة السالبة فيقبل الحل الأول ويصبح تركيز (x) وهو أيون الهيدروجين $7.9\times10^{-3}\ mol\ L^{-1}$

* يمكننا مباشرة أن نحسب قيمة $\frac{\text{تركيز الحمض}}{\text{قيمة ثابت التأين}}$

فإذا كانت أكبر من 1000 فيمكننا استخدام طريقة التقريب الأولى مباشرة وإن كانت أقل من 1000 فلابد من استخدام المعادلة الثلاثية لنحصل على النتيجة الصحيحة .

obeikandl.com

15-4 حساب قيمة تركيز أيون الهيدروكسيل للقاعدة:

تحسب قيمة تركيز أيون الهدروكسيل للقاعدة القوية بنفس قيمة تركيز القاعدة الابتدائي حيث لا يمكن تطبيق قانون الاتزان في هذه الحالة كما في المثال أدناه:

مثال: (15-3) ❖ ❖ ❖

احسب تركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول 0.10M هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

الحل:

تتحلل هيدروكسيد الصوديوم في الماء كالتالي:

$$NaOH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^-$$

وبعد التحلل لا يبقى من تركيز هيدروكسيد الصوديوم شيئًا بل تتحول كلها إلى هيدروكسيد ولذلك فإن تركيز الهيدروكسيد يصبح هو تركيز القاعدة القوية نفسها أي أن:

$$[OH^-] = 0.10\ M$$

مثال: (15-4) ❖ ❖ ❖

احسب تركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول 0.10 M أمونيا؟

الحل:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

التراكيز بعد الاتزان تصبح:

$$[NH_4^+] = [OH^-] = x$$

$$[NH_3] = 0.1 - x$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{X^2}{0.1}\ mol\ L^{-1} = 1.75 \times 10^{-5}$$

قيمة $\frac{\text{تركيز القاعدة}}{\text{ثابت التأين}} = \frac{0.1}{1.75 \times 10^{-5}} = 5714$ وهي أكبر من 1000

وبما أن القيمة أكبر من 1000 يمكننا اتباع طريقة التقريب :

$$\therefore 0.1 - x \approx 0.1$$

وعليه فإن :

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$\therefore X = \sqrt{1.75 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$\therefore$ فإن تركيز أيون الهيدروكسيل $[X] = 1.32 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}$

15-5 تحلل المائي الذاتي والرقم الهيدروجيني:

يحدث للماء تأين ذاتي (Self-ionization) فيعطي أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) فيمكن اعتبار هذا الجزيء بالحمض، أما الجزيء الآخر فيعطي أيون الهيدروكسيل (OH^-) فيعتبر هذا الجزيء بالقاعدة كما يلي :

$$H_2O\ (l) + H_2O\ (l) \Leftrightarrow H_3O^+(aq) + OH(aq) \qquad (15\text{-}11)$$

يسمى هذا التأين الذاتي بالتحملؤ (antoprotolysis) .

يمكننا كتابة ثابت التأين للتفاعل أعلاه كما يلي :

obeikandi.com

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$ عند الاتزان : (15-12)

إن قيمة تركيز الماء ثابتة بالتقريب في المحاليل المخففة ولذلك يمكن اعتبار أن

$$K_c[H_2O]^2 = K_w$$

حيث إن K_w يُعد ثابت تحلل الماء وقيمتها عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ عبارة عن 1.0×10^{-14}

$$K_w = [H_3O][OH^-] = 1.0\times10^{-14} \therefore$$ (15-13)

وللماء الصافي فإن قيمة أيون الهيدرونيوم تساوي قيمة أيون الهيدروكسيل وعليه فإن :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = [H_3O^+]^2 = 1.0\times10^{-14}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 1.0\times10^{-7} = [OH^-]\ mol\ L^{-1}$$

وعندما تتساوى القيمتان أي أن قيمة كل واحد منهما عبارة عن $1.0\times10^{-7}\ mol\ L^{-1}$ تسمى المحلول بالمتعادل (neutral) .

وبما أن حاصل ضرب القيمتين ثابتة فلابد من نقصان واحد عند زيادة قيمة الآخر والعكس صحيح وعليه فإذا زادت قيمة أيون الهيدروجين عن 1.0×10^{-7} يسمى المحلول بالمحلول الحمضي (acidic solution) وإذا زادت قيمة تركيز أيون الهيدروكسيل عن هذه القيمة يسمى المحلول بالمحلول القلوي (alkaline solution) .

إن تقدير حمضية وقاعدية المحلول لها أهمية كبرى في معظم الأحيان وإن قياس تركيز أيون الهيدروجين له أهمية كبيرة في شتى المجالات ولصعوبة تقدير هذه القيمة

obeikandl.com

بالقوى السالبة فقد أدخل العالم سورنسون (Sorenson) عام 1909 طريقة مقياس الرقم الهيدروجيني (pH scale) حيث إن :

$$pH = -\log_{10}\left[H_3O^+\right]$$

يحسب الرقم الهيدروجيني (pH) بإيجاد اللوغاريثم السالب لتركيز أيون الهيدروجيني معبراً عنه بالمول/لتر ويكتب دون تمييز. وعليه فإن الرقم الهيدروجيني للماء الصافي :

$$pH = -\log_{10} 1.0 \times 10^{-7} = 7$$

وبنفس الطريقة يمكننا تعريف الرقم الهيدروكسيلي (pOH)

$$pOH = -\log_{10}\left[OH^-\right]$$

وعليه فإن الرقم الهيدروكسيلي للماء الصافي :

$$POH = -\log_{10} 1.0 \times 10^{-7} = 7$$

وبهذه الطريقة يمكننا تسمية المحلول بالمتعادل إن كان الرقم الهيدروجيني له يساوي الرقم الهيدروكسيلي أي أن $pH = pOH = 7$

فإن كان الرقم الهيدروجيني للمحلول أكبر من الرقم 7 فإن المحلول يسمى بالمحلول القاعدي وإن كان الرقم الهيدروجيني أصغر من 7 فالمحلول يسمى بـ المحلول الحمضي.

لاحظ هنا أن مجموع الرقم الهيدروجيني والرقم الهيدروكسيلي يساوى

$$pH + pOH = 14$$

obeikandl.com

مثل: (15-5) ❖ ❖ ❖

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول 0.10 M حمض الهيدروكلوريك .

الحل:

بما أن حمض الهيدروكلوريك حمض قوي فإنه يتأين كليًا .

$$[H^+] = 0.10\ M \quad \therefore$$

$$\therefore pH = -\log 0.1 \quad = 1$$

مثال: (15-6) ❖ ❖ ❖

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول 0.10 M هيدروكسيد الصوديوم :

الحل:

بما ن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية فإنها تتحلل كليًا :

$$\therefore [OH^-] = 0.10M$$

$$\therefore pOH = -\log 0.1 \quad = 1$$

$$pH = 14 - 1 = 13 \therefore$$

15-6 طريقة قياس حمضية المحاليل:

لقد عرفنا مما سبق أن لأي محلول رقم هيدروجيني يتراوح بين (14-1) وهنالك طريقتان لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل (أي الحمضية) .

أ ـ طريقة جهاز الرقم الهيدروجيني (pH meter)

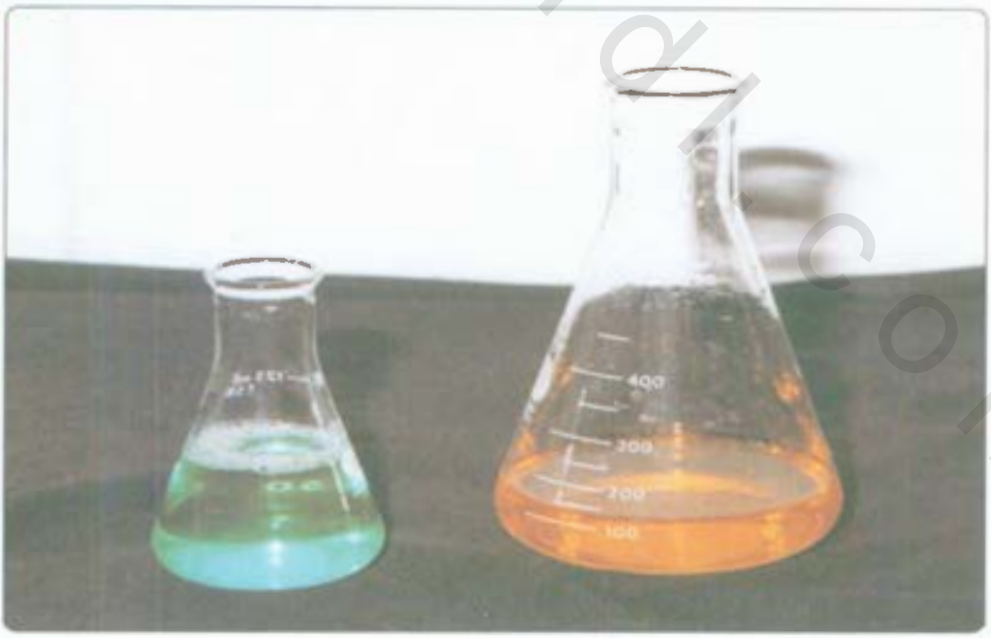
يُعد جهاز قياس الرقم الهيدروجيني من أبسط الأجهزة الإلكترونية حاليًا وهو

obeikandl.com

عبارة عن جلفانومتر – أي دائرة كهربية بسيطة – موصل بقطبين أحدهما قطب مرجع والآخر قطب زجاجي يتأثر بتغيير تركيز أيون الهيدروجين في المحلول. للجهاز القدرة لتقدير أيون الهيدروجين بتدرجه من 1 إلى الرقم 14.

ب – طريقة الكواشف (Indicators)

تعتمد هذه الطريقة باستخدام مواد كيميائية يُعد في حد ذاتها أحماض أو قواعد ضعيفة تتحلل في الماء ويتغير لونها من لون إلى آخر وذلك بالتغيير في الرقم الهيدروجيني للمحلول. هنالك بعض الكواشف تعمل في الوسط الحمضي وأخرى تعمل في الوسط القاعدي وأخرى في الوسط المتعادل. تستخدم هذه الكواشف عندما يراد معايرة حمض مع قاعدة لمعرفة نقطة التعادل وبالتالي معرفة تركيز أحدهما إن كان تركيز الآخر معروفًا. يتم اختيار الكاشف المناسب للمعايرة وذلك بدراسة ومعرفة الرقم الهيدروجيني الذي يحدث عنده التعادل التام بين المادتين حيث يسهل



obeikandl.com

اختيار الكاشف الذي يمكن أن يغير لونه في نفس الرقم الهيدروجيني للنواتج . الجدول أدناه يعطينا فكرة عن بعض الكواشف بلونها عند أرقام هيدروجينية مختلفة :

الكاشف	اللون الحمضي	اللون القاعدي	حدود الرقم الهيدروجيني
الميثيل البنفسجي methyl violet	أصفر	بنفسجي	0.0-1.6
لميثيل الأصفر methyl yellow	احمر	أصفر	2.9-4.0
الميثيل البرتقالي methyl orange	أحمر	أصفر	3.1-4.4
الميثيل الأحمر methyl red	احمر	أصفر	4.8-6.2
بروموثايمول الأزرق browmothymol blue	أصفر	ازرق	6.0-8.0
كريسول الأزرق cresol purple	أصفر	بنفسجي	7.4-9.0
فينول فيثالين phenol phtha ein	عديم اللون	أحمر وردي	8.2-10.0
اليزارين الأصفر alizarin yellow	أصفر	أحمر	10.1-12.0

جدول (1-15)

الكواشف الحمضية القاعدية

obeikandi.com

تستخدم هذه الكواشف أيضًا لمعرفة الرقم الهيدروجيني للعديد من أنواع المحاليل وذلك بطمسها ومعرفة اللون الناتج عن التغيير.

15-7 المحلول المنظم (Buffer Solution)

المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغيير في الرقم الهيدروجيني عند التخفيف أو إضافة حمض أو قاعدة له. فالمحلول المنظم يحتوي على حمض ضعيف وملحه مثل حمض الهيدروفلوريك (HF) وملح فلوريد الصوديوم (NaF) ومثل حمض الخليك (CH_3COH) وملح خلات الصوديوم (CH_3COONa) أو قاعدة ضعيفة وملحها مثل الأمونيا (NH_3) وكلوريد الأمونيوم (NH_4Cl).

إن الحمض الضعيف في الماء ينتج عنه محلول منظم وذلك للتحلل الجزئي للحمض معطيًا الشق المتآصر مع نفس الحمض كما هو مبين في المعادلة التالية:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O(aq) + A(aq) \quad (15\text{-}14)$$

حمض — قاعدة — حمض متآصر — قاعدة متآصرة

وهنا فالحمض يطلق بروتونًا للماء فتكتسبها ويسمى الماء بالقاعدة وينتج عن ذلك تكوين أيون الهيدرونيوم والذي بدوره يعطي بروتونًا لشق الحمض القاعدة (A) فيكتسبه وبذلك يطلق على أيون الهيدرونيوم بالحمض المتآصر مع الماء أي قرينه والذي يشبهه بزيادة بروتون واحد فقط (Conjugate acid) وشق الحمض يسمى بالقاعدة المتآصرة (Conjugate base) بنقصان بروتون واحد عن الحمض الضعيف.

ويمكن تمثيل ذلك بالأحماض التالية في الماء:

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O(aq) + F(aq) \quad (15\text{-}15)$$

حمض — قاعدة — حمض متآصر — قاعدة متآصرة

$$CH_3COOH(ag) + H_2O(l) \rightarrow H_3\dot{O}(aq) + CH_3C\bar{O}O(aq) \quad (15\text{-}16)$$

حمض — قاعدة — حمض متآصر — قاعدة متآصرة

يحسب تركيز أيون الهيدروجين للمحلول المنظم باستخدام ثابت التأين للحمض الضعيف فإذا نظرنا للمعادلة رقم (15-14) أعلاه فإن:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (15\text{-}17)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (15\text{-}18)$$

وعليه فإن:

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

أو:

openkandi.com

$$p[H^+] = pK_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (15\text{-}19)$$

فالمعادلة رقم (15-19) تسمى بمعادلة هندرسون – هسلباخ (Henderson - Hasselbach) والتي تستخدم لحساب الرقم الهيدروجيني لأي محلول منظم معروف قيمة تركيز الحمض الضعيف وملحه.

مثال: (15-7) ❖ ❖ ❖

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول منظم يحتوي على 0.50 M حمض الخليك (acetic acid) – $HC_2H_3O_2$ مع 0.20 M خلات الصوديوم (Sodium acetate) $C_2H_3O_2Na$

الحل:

$$HC_2H_3O_2(aq) \Leftrightarrow H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

$$pH = pK_{HC_2H_3O_2} - \log\left(\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}\right)$$

$$pH = 4.74 - \log\left(\frac{0.50}{0.20}\right) = 4.74 - 0.398 = 4.34$$

والمثال التالي يوضح كيف يقاوم المحلول المنظم التغيير في الرقم الهيدروجيني عند إضافة حمض أو قاعدة له.

مثال: (15-8) ❖ ❖ ❖

احسب التغيير في الرقم الهيدروجيني لـ 1 لتر محلول منظم مكون من 5.0 M حمض اللاكتيك (lactic acid) – $H.C_3H_5O_3$ مع 5.0 M (لاكتات الصوديوم) $C_3H_5O_3Na$ إذا أضيف إليه:

obeikandl.com

أ – 0.010 مول حمض الهيدروكلوريك (HCl) .

ب – 0.010 مول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) .

الحل:

$$HC_3H_5O_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_3H_5O_3^-$$

$$pH = pK_{a_{HC_3H_5O_3}} - \log\frac{[HC_3H_5O_3]}{[C_3H_5O_3^-]}$$

الرقم الهيدروجيني قبل الإضافة:

$$pH = 3.85 - \log(\frac{0.50}{0.50}) = 3.85$$

أ – الرقم الهيدروجيني بعد إضافة 0.010 M حمض الهيدروكلوريك.

$$pH = 3.85 - \log(\frac{5.01}{4.99}) = 3.85 - 0.00174 = 3.85$$

ب – الرقم الهيدروجيني بعد إضافة 0.010 M هيدروكسيد الصوديوم

$$pH = 3.85 - \log\frac{4.99}{5.01} = 3.85 + 0.00174 = 3.85$$

فنلاحظ عدم تغيير الرقم الهيدروجيني بإضافة حمض قوي وقاعدة قوية للمحلول.

15-8 العلاقة بين ثابت تأين الحمض وثابت تأين القاعدة:

لتوضيح العلاقة بين ثابت تأين الحمض (K_a) مع ثابت تأين القاعدة (K_b) نرجع لتأين حمض اللاكتيك على سبيل المثال كما في المعادلة التالية:

$$HC_3H_5O_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + C_3H_5O_3^- \qquad (15\text{-}20)$$

obeikandl.com

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]}$$

(15-21) $$C_3H_5O_3^-(aq) + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow HC_3H_5O_3(aq) + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HC_3H_5O_3][OH^-]}{[C_3H_5O_3^-]}$$

$$\therefore K_aK_b = \frac{[H_3O^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]} \times \frac{[HC_3H_5O_3][OH^-]}{[C_3H_5O_3^-]}$$

(15-22) $$K_a \times K_b = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

مثال: (15-9)

❖ ❖ ❖

إذا كان ثابت تأين الأمونيا (NH_3) هو 1.80×10^{-5} احسب ثابت تأين الأمونيوم (NH_4^+).

الحل:

الأمونيا (NH_3) هي القاعدة المتصرة مع الأمونيوم (NH_4^+) وهي الحمض.

$$\therefore K_aK_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore \text{ثابت تأين الحمض} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

15-9 تفاعلات الأحماض والقواعد:

يتفاعل الحمض مع القاعدة منتجًا ملحًا وماءً. فقد وجد أن كل تفاعلات الأحماض والقواعد تتم في سرعة كبيرة مما شجع على استخدامها في التحليل الكمي بواسطة المعايرات البسيطة مع استعمال الكواشف. تتم المعايرة لمعرفة تركيز مجهول الحمض أو القاعدة وذلك بجعل الآخر ذا التركيز المعلوم محلولاً معايراً (itrant) وغالبًا

obeikandl.com

ما يضاف من السحاحة تدريجيًا حتى نصل نقطة التعادل (equivalent point) والتي يتم معرفتها بتغيّر لون الكاشف.

يمكننا تقسيم أنواع التفاعلات إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع الحمض أو القاعدة.

أ - تفاعل الحمض القوي مع القاعدة القوية:

يتحلل الحمض القوي والقاعدة القوية في الماء فينتج عن الحمض أيون الهيدروجين وشق أنيون سالب وينتج عن القاعدة أنيون الهيدروكسيل وشق كاتيون موجب فيتكون نتيجة ذلك ماء وملح ومثالاً لذلك تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

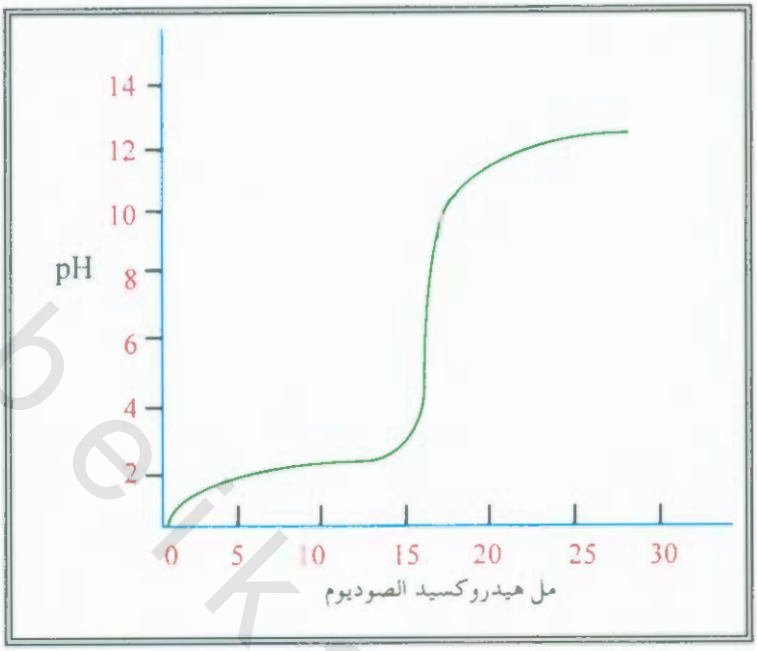
$$NaOH \rightarrow OH^- + Na^+$$

$$\rightarrow H_2O + NaCl$$

وعند تمام التفاعل والوصول لنقطة التعادل يصبح المحلول متعادلاً والرقم الهيدروجين عند 7 وذلك لأن الماء متعادل وملح كلوريد الصوديوم متعادل أيضًا لأنه ناتج عن شق من حمض قوي وشق آخر من قاعدة قوية.

وإذا نظرنا للجدول (1-15) لاختيار الكاشف لمثل هذا النوع من المعايرات نجد أن البرومونايمول الأزرق هو أفضل الكواشف في هذه الحالة والذي يغير لونه للأزرق عند الرقم الهيدروجيني 7.

وفي الرسم البياني (1-15) أدناه للرقم الهيدروجيني مع زيادة حجم هيدروكسيد الصوديوم والذي يسمى بمنحنى المعايرة نجد أن نقطة التعادل تأخذ مدى رأسيًا كبيراً يبدأ قبل الرقم الهيدروجيني 7 وينتهي بعدها.



شكل رقم (1-15)

منحنى معايرة 0.10M حمض الهيدروكلوريك مع 0.10M هيدروكسيد الصوديوم

ب - تفاعل الحمض القوي مع القاعدة الضعيفة:

يتحلل الحمض القوي كليًا في الماء إلى بروتون وشق أنيوني سالب أما القاعدة الضعيفة تتحلل جزئيًا ويبقى الجزيء الأصلي لها هو الأساس المتفاعل ومثلاً لذلك تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع الأمونيا كما يلي:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

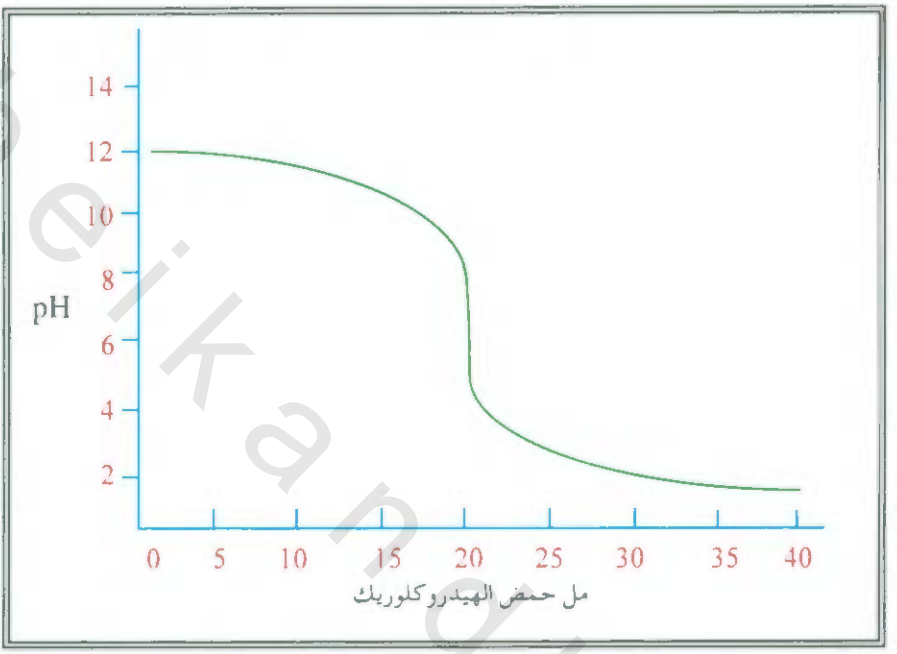
$$NH_3 \rightarrow NH_3$$

$$\rightarrow NH_3(aq) + H^+(aq) \Leftrightarrow NH_4^+(aq)$$

فعند نقطة التعادل تتفاعل كل الأمونيا فيتكون لدينا ما يلي: H_2O و Cl^- و NH_4^+ وبما أن الأمونيوم (NH_4^+) عبارة عن حمض ضعيف فمن المتوقع أن تكون نقطة

obeikandl.com

التعادل حمضية أي برقم هيدروجيني أقل من 7 كما هو الحال موضح في الشكل رقم (2-15) من منحنى المعايرة. هذا فإن الميثيل الأحمر هو أفضل الكواشف لقدرته بتغيير لونه في حدود (4.80-6.20) .



شكل رقم (2-15)

منحنى معايرة 0.10M حمض الهيدروكلوريك مع 0.10M امونيا

حـ تفاعل الحمض الضعيف مع القاعدة القوية

تتحلل القاعدة القوية كليًا في الماء معطية أنيون الهيدروكسيل والشق الكاتيوني الموجب أما الحمض الضعيف فيتحلل جزئيًا ويبقى جزيء الحمض نفسه هو الأساس المتفاعل ومثالاً لذلك تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :

$$+ \quad NaOH \rightarrow OH^- + Na^+$$

$$HC_2H_3O_2 \rightarrow HC_2H_3O_2$$

$$\therefore \; OH(aq) + HC_2H_3O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

وعند نقطة التعادل يتفاعل كل الحمض الضعيف ويكون لدينا في المحلول ما يلي:

$$H_2O \text{ و } C_2H_3O_2^- \text{ و } Na^+$$

وبما أن $C_2H_3O_2^-$ هو القاعدة المتآصرة للحمض فهي التي تؤثر على الرقم الهيدروجيني للمحلول فيصبح المحلول عند نقطة التعادل قاعدياً أي برقم هيدروجيني أكبر من 7 وذلك للتفاعل التالي:

$$C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) \Leftrightarrow Hc_2H_3O_2(aq) + oH(aq)$$

إن منحنى المعايرة في الشكل رقم (3-15) يوضح لنا أن الفينول فيثالين هو أنسب الكواشف لمثل هذا النوع من المعايرات لأنه يغير لونه للأحمر الوردي في الوسط القاعدة.

مثال رقم (10-15) ❖ ❖ ❖

احسب الرقم الهيدروجيني عند معايرة 50.0 مل من 0.10 M حمض الهيدروفلوريك (HF) بإضافة الأحجام التالية من 0.10 M هيدروكسيد الصوديوم (NaOH):

أ – 0.0 مل.

ب – 10.0 مل.

جـ – 25.0 مل.

د – 50.0 مل.

هـ – 55.0 مل.

الحل:

يجدر بنا أن نكتب معادلة التفاعل عند إضافة المتفاعلات ببعضها أولاً:

$$HF(aq) + NaoH(aq) \Leftrightarrow NaF(aq) + H_2O(aq)$$

ويجدر بنا أن نعرف ماذا يتكون لدينا في المحلول المراد قياس الرقم الهيدروجيني له.

أ – قبل إضافة أي كمية من هيدروكسيد الصوديوم:

هنا لا يحدث تفاعل ونقيس الرقم الهيدروجيني لحمض الهيدروفلوريك وهو حمض ضعيف:

$$pH = -\log_{10}\sqrt{K_a.[HF]}$$

$$= -\log_{10}\sqrt{6.8\times10^{-4}\times0.10} = 4.17$$

ب – بعد إضافة 10.0 مل من هيدروكسيد الصوديوم:

هنا يتفاعل كل هيدروكسيد الصوديوم ويبقى في المحلول ما يلي:

جزء من الحمض HF، NaF، H_2O

شكل رقم (3-15)

منحنى معايرة هيدروكسيد الصوديوم 0.10M بحمض الخليك 0.10M

إن وجود حمض الهيدروفلوريك مع فلوريد الصوديوم يكُّون لنا محلولاً منظمًا فنحسب كمية كليهما ونستخدم معادلة المحلول المنظم لنوجد الرقم الهيدروجيني:

تركيز هيدروكسيد الصوديوم المتفاعل =

$$10 \text{ ml NaOH} \times \frac{0.10\text{m mol NaoH}}{1 \text{ ml NaoH}} = 1.0 \text{ m mol NaOH}$$

تركيز فلوريد الصوديوم المنتج =

$$1 \text{ ml mol NaOH} \times \frac{1 \text{ m mol NaF}}{1 \text{ ml mol NaOH}} = 1.0 \text{ m mol NaF}$$

تركيز الحمض المتفاعل =

$$1\ \text{ml mol NaOH} \times \frac{1\ \text{m mol HF}}{1\ \text{ml mol NaoH}} = 1.0\ \text{m mol HF}$$

∴ تركيز الحمض الباقي بعد التفاعل = تركيز الحمض قبل التفاعل – تركيزه بعد التفاعل .

عـد المولات قبل التفاعل = $50.0\ \text{ml} \times \frac{0.10\text{m mol}}{1\ \text{ml}} = 5.0\ \text{m mol}$

عدد المولات المتبقية بعد التفاعل = $5.0 - 1.0 = 4.0\text{m mol}$

$$\therefore pH = pK_a - \log\frac{[HF]}{[NaF]}$$

$$pH = 3.17 - \log\frac{4.0}{1.0}$$

$$= 3.17 - 0.602 \qquad = 2.57$$

– لاحظ هنا عدم قسمة عدد مل مولات (mmol) على الحجم الكلي وهو 60.0 مل لإيجاد التركيز بالمولارية كما هو مطلوب في المعادلة واستخدام المل مولات مباشرة وذلك لان الحجم واحد وسيختصر في المقامين.

جـ – بعد إضافة 25.0 مل من هيدروكسيد الصوديوم:

هنا فقد تفاعل نصف الحمض وبقي نصفه تمامًا في المحلول النهائي وبالتالي تكوَّن لدينا فلوريد الصوديوم بنفس قيمة الحمض الباقي . أى يصبح لدينا في المحلول 2.50 مل مول حمض الفلوريك مع 2.50 مل مول فلوريد الصوديوم وهذا محلول منظم أيضًا ويمكن حساب الرقم الهيدروجيني كما يلي :

$$pH = pK_a - \log\frac{[HF]}{[NaF]}$$

$$\therefore pH = 3.17 - \log\frac{2.5}{2.5} = 3.17$$

– لاحظ هنا أن عند نقطة نصف التعادل للحمض الضعيف فإن $(pH = pK_a)$

تستخدم عادة في منحنى المعايرة لمعرفة ثابت تأين الحمض الضعيف.

ء – عند إضافة 55.0 مل من هيدروكسيد الصوديوم:

هنا يتفاعل كل الحمض الضعيف ويصبح في المحلول فلوريد الصوديوم (NaF) وماء وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ويصبح الرقم الهيدروجيني نتيجة الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم لأنه القاعدة القوية الموجودة فيمكن حساب الزيادة كما يلي:

عدد المولات الكلية والمضافة من هيدروكسيد الصوديوم =

$$55.0\ \text{ml} \times \frac{0.10\ \text{m mol}}{1\ \text{ml}} = 5.5\ \text{m mol}$$

عدد المولات المتفاعلة من الحمض =

$$50.0\ \text{ml} \times \frac{0.10\ \text{m mol}}{1\ \text{ml}} = 5.0\ \text{m mol}$$

∴ عدد المولات المتفاعلة من هيدروكسيد الصوديوم =

$$5.0\ \text{m ml HF} \times \frac{1\ \text{m mol NaOH}}{1\ \text{m mol HF}} = 5.0\ \text{m mol NaOH}$$

∴ المتبقي من هيدروكسيد الصوديوم = $5.5 - 5.0 = 0.5$ m mol

∴ تركيز هيدروكسيد الصوديوم = $\frac{0.5 \text{ مل مول}}{105 \text{ مل}} = 4.76 \times 10^{-3}$ مولاري

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 4.76 \times 10^{-3}$$

$$= 2.32$$

∴ الرقم الهيدروجيني = $14.0 - 2.32 = 11.68$

أسئلة وتمارين

١- احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول نتريت الصوديوم ($NaNO_2$) ذي التركيز 1.0 M علمًا بأن ثابت تأين حمض النيتريت HNO_2 هي $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$

(الإجابة : 8.67)

٢- احسب تركيز الكربونات (CO_3^{2-}) في محلول حمض الكربونيك ذي تركيز 0.010 M علمًا بأن ثابت التأين للحمض

$$K_{a_1} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$$

(الإجابة : 5.6×10^{-11})

٣- احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) ذي ترّكيز 0.0060 M .

(الإجابة : 11.8)

٤- تحسب الرقم الهيدروجيني لخليط يحتوي على 2.0 ليتر من حمض الهيدروكلوريك (HCl) رقمه الهيدروجيني pH = 3.20 مع 1.0 ليتر من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) رقمه الهيدروجيني pH = 10.70 .

(الإجابة : pH = 7.0)

٥- احسب ثابت تأين حمض البوريك (H_3BO_3) إذا كان الرقم الهيدروجيني لمحلول منه تركيزه 0.10 M هو 5.10 .

$$H_3BO_3 \Leftrightarrow H^+ + H_2BO_3^{1-}$$

(الإجابة : 6.3×10^{-11})

obeikandl.com

٦- احسب ثابت تأين حمض يتفكك بنسبة 1.3% في 0.010 M .

(الإجابة : 1.7×10^{-6})

٧- احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول منظم تم تحضيره بإضافة 1.00 مول حمض الخليك $HC_2H_3O_2$ مع 0.500 مول خلات الصوديوم $NaC_2H_3O_2$ وذلك في ماء ليكون حجمًا للمحلول مقداره 1.00 ليتر علمًا بأن ثابت تأين حمض الخليك هو 1.8×10^{-5} .

(الإجابة : 4.44) .

obeikandl.com