

الفصل الرابع المحاليل الإلكتروليتية

الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات

- تقسم المواد حسب قدرتها على توصيل التيار الكهربى إلى نوعين، وهما:

1- الإلكتروليتات Electrolytes

- وهى تلك المواد التى يكون لمحاليلها القدرة على توصيل التيار الكهربى.
ومن أمثلة الإلكتروليتات: محاليل الأحماض والقواعد والأملاح.

2- لا إلكتروليتات Non-electrolytes

- هى تلك المواد التى لا يكون لمحاليلها القدرة على توصيل التيار الكهربى. ومن أمثلة اللاإلكتروليتات: محاليل السكر، والنشا، والخشب.

- وترجع قدرة الإلكتروليتات على توصيل التيار الكهربى إلى تفككها إلى أيونات فى محاليلها، حيث تكون لهذه الأيونات القدرة على الحركة ونقل الكهربية خلال المحلول.

- ويطلق على نقل الكهربية من خلال حركة الأيونات عبر المحلول اسم "التوصيل الإلكتروليتى".

- أما فى حالة التوصيل المعدنى فيتم نقل الكهربية عبر حركة الإلكترونات خلال المعدن (الفلز).

- وسوف يتم تناول هذا الموضوع بشئى من التفصيل فى الأبواب التالية.

الإلكتروليتات Electrolytes

- يطلق مصطلح "إلكتروليت" على المادة التى يكون لمحلولها القدرة على توصيل التيار الكهربى، وقد تكون هذه المادة حمض أو قاعدة أو ملح.

- عند ذوبان كلوريد الصوديوم (ملح) أو هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة) أو حمض الهيدروكلوريك فى الماء، فإن المحلول الناتج تكون له قدرة عالية على توصيل

التيار الكهربى، نتيجة تفكك تلك الإلكتروليتات إلى أيوناتها عند ذوبانها فى محاليلها.

التفكك الإلكتروليتى Electrolytic dissociation

- يطلق على عملية تفكك الإلكتروليت - فى محلوله- إلى أيونات عند ذوبانه فى مذيب معين (مناسب)، اسم "التفكك الإلكتروليتى".

- الأيون هو عبارة عن ذرة أو مجموعة ذرات (شق) تحمل شحنة أو شحنات كهربية، سواء أكانت موجبة أم سالبة.

- والإلكتروليت فى المحلول المخفف يتفكك إلى نوعين من الأيونات، وهما:

أ- الكاتيونات Cations

- هى أيونات ذات شحنة أو شحنات موجبة. وقد سميت بذلك لأنها تنجذب ناحية القطب السالب "الكاثود" (Cathode)، فهى (Cathode ions)، وقد اختصرت إلى (Cations).

ب- الأنيونات Anions

- هى أيونات ذات شحنة أو شحنات سالبة. وهى تنجذب ناحية القطب الموجب "الأنود" (Anode)، فهى (Anode ions)، وقد اختصرت إلى "Anions".

- وحيث أن الإلكتروليتات هى مواد متعادلة، فإن مجموع الأيونات الموجبة (الكاتيونات)، ومجموع الأيونات السالبة (الأنيونات) الناتجة من تفكك إلكتروليت ما فى المحلول لابد وأن تكون متساوية.

- والشحنات التى يحملها كل أيون تكون مساوية لتكافؤه. فأيون الصوديوم أحادى التكافؤ الموجب، وهو يحمل شحنة واحدة موجبة (+)، فى حين نجد أن أيون الكالسيوم ثنائى التكافؤ الموجب، وهو يحمل شحنتين موجبتين (+ +). ويعبر عن أيون الصوديوم الموجب بالرمز (Na^+) ، فى حين يعبر عن أيون الكالسيوم ثنائى الشحنة الموجبة بالرمز (Ca^{++}) أو بالرمز Ca^{2+} ، وهكذا.

درجة التفكك Degree of dissociation

- تختلف وتتفاوت الدرجة التى تتفكك بها الإلكتروليتات، فهناك إلكتروليتات تتفكك كاملا (كلياً)، وأخرى تتفكك جزئياً. ويكون مدى تفكك الإلكتروليت، فى محلوله، إلى أيونات هو ما يسمى "درجة التفكك".

- وطبقا لدرجة التفكك، تقسم الإلكتروليتات إلى نوعين، وهما: إلكتروليتات قوية وإلكتروليتات ضعيفة.

- فالإلكتروليتات القوية هي التي تتفكك كلية في الماء إلى أيونات، حيث يرمز للتفكك التام بسهم ذو رأس واحدة، تكون في اتجاه الأيونات الناتجة، (→).

- في حين تتفكك، الإلكتروليتات الضعيفة جزئيا (أى أن تفككها غير كامل)، ويتبقى جزء من جزيئاتها دون تفكك. ويرمز للتفكك غير التام بسهمين ذو رأسين متضادين (⇌).

- وهكذا، نجد أن محلول الإلكتروليت الضعيف يحتوى على أيونات وجزيئات غير متفككة (غير متأينة).

- ودرجة التفكك هي النسبة بين تركيز الجزيئات المتفككة والتركيز الكلى للمحلول. ودرجة التفكك تشير إلى الكسر من العدد الكلى للجزيئات في المحلول والتي تفككت.

- ونرمز لدرجة التفكك بالرمز "α"، ويعبر عنها على النحو التالي:

$\alpha = \text{تركيز الجزء المتفكك من الإلكتروليت/التركيز الكلى للإلكتروليت في المحلول}$

$\alpha = \text{تركيز الجزيئات المتفككة إلى أيونات / التركيز الكلى للجزيئات في المحلول}$
وحيث أن التركيز يعبر عنه (مول/لتر)، فإن :

$\alpha = \text{عدد الجزيئات الجرامية المتفككة إلى أيونات/عدد الجزيئات الجرامية في المحلول}$

- ودرجة التفكك يعبر عنها بالكسر الذى تقع قيمته بين الوحدة (الواحد الصحيح) والصفري.

مثال ذلك:

- إذا كان عدد الجزيئات الجرامية المتفككة هو (0.01)، وعدد الجزيئات الجرامية الكلية في المحلول هو (0.05)، فإن "α" تساوى:

$$\alpha = \frac{0.01}{0.05} = \frac{1}{5} = 0.2$$

- كذلك، فإن درجة التفكك يمكن أن يعبر عنها بالنسبة المئوية.

- ففي المثال السابق، تعطى "α" بالنسبة المئوية في الصورة:

$$\alpha = \frac{0.01}{0.05} \times 100 = 20\%$$

- فعندما يقال إن محلول 0.1 مولارى من حمض الخليك يتفكك بـ (1.3%). فهذا يعنى أن درجة التفكك لهذا الحمض هي (0.013)، وأن اللتر الواحد من محلوله يحتوى على عدد (0.0013 = 0.1 x 0.013) مولات متفككة من حمض الخليك.

أنواع الإلكتروليتات

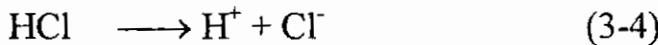
- ويمكن تقسيم الإلكتروليتات - طبقا لدرجة تفككها - إلى إلكتروليتات قوية وإلكتروليتات ضعيفة.

أولاً: الإلكتروليتات القوية Strong Electrolytes

- هي تلك المواد التى تتفكك تماماً (كلية) إلى أيونات فى محاليلها، وتكون درجة توصيلها - للكهربية - عالية جداً.

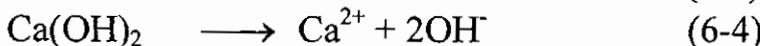
- وهى تشمل الأحماض القوية والقواعد القوية والأملاح. فالأحماض القوية تتفكك كلية لتعطى عددا كبيرا جدا من أيونات الهيدروجين.

- ومن أمثلة الأحماض القوية: حمض البيروكلوريك (HClO₄) وحمض النيتريك (HNO₃)، وحمض الهيدروكلوريك (HCl) وحمض الكبريتيك (H₂SO₄)، والتي تتفكك طبقا للمعادلات التالية:



- والقواعد القوية تتفكك لتعطى عددا كبيرا جدا من أيونات الهيدروكسيل.

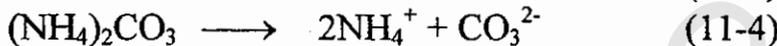
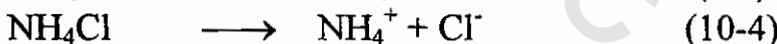
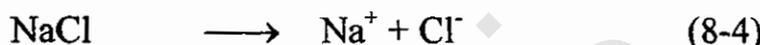
- ومن أمثلة القواعد القوية: هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ ، وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ، والتي تتفكك طبقا للمعادلات التالية:



- ويعد الماء إلكتروليت ضعيف جدا، فهو ينتج أعداد متساوية من أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الهيدروكسيل (OH^-)، بكميات صغيرة جدا تساوى (10^{-7}) جم. أيون/لتر.

- والغالبية العظمى من الأملاح هي عبارة عن إلكتروليات قوية، فالأملاح المتكونة من أحماض ضعيفة وقواعد قوية، مثل: ملح خلات الصوديوم (CH_3COONa)، والأملاح المتكونة من قواعد ضعيفة وأحماض قوية، مثل: ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl)، والأملاح المتكونة من أحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة، مثل ملح كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ ، جميعها تتفكك إلى أيونات كما هو الحال بالنسبة للأملاح المتكونة من أحماض قوية وقواعد قوية، مثل: ملح كلوريد الصوديوم $NaCl$.

- يرمز للتفكك الكامل بسهم ذو رأس واحدة، تكون في اتجاه الأيونات الناتجة):



- والتأين والذوبان عمليتان متلازمتان، أى إنه لكى يحدث التأين فلا بد أن يحدث الذوبان أولا، والعكس غير صحيح.

- أى أن حدوث الذوبان لايلزمه بالضرورة حدوث التأين. بمعنى أنه لكى تتأين المادة فلا بد أن تذوب أولا. وليس بالضرورة أن كل مادة تذوب تتأين. فالسكر

ينوب ولكنه لايتأين (لايتفكك إلى أيونات)، ولذلك فإن محلول السكر لا يوصل التيار الكهربى.

ما المقصود بالتأين؟ وما هو الذوبان؟

عملية الذوبان

- هى عملية طبيعية يتم فيها احتواء جزيئات المذاب بين جزيئات المذيب.

عملية التأين

- هى عملية كيميائية يتم فيها تفكك (تأين) جزيئات الالكتروليت المذاب إلى أيوناته فى المحلول.

- أى إنه يحدث الذوبان أولاً، ثم تتأين (تتفكك) الجزيئات المذابة إلى أيونات، فى خطوة متلاحقة ومتزامنة فور حدث الذوبان.

- فنجد أنه عند وضع ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) فى الماء، فإنه ينوب أولاً إلى ملح مذاب، وفى نفس اللحظة تتفكك جزيئات الملح المذابة إلى أيونات، طبقاً للمعادلة التالية:



- أى إنه بمجرد حدوث عملية الذوبان تحدث عملية التفكك (التأين)، بحيث أنه لا يمكن رؤية أو فصل "الحالة الوسطى" [ذائب (NaCl)]، فهى وهمية، أى بمجرد تكونها تتفكك فى نفس اللحظة.

الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء:

- هى أملاح تكون درجة تأينها (تفككها) صغيرة جداً، وذلك لأن الجزء المذاب منها صغير. وهذا الجزء الصغير (الذائب) هو الذى يتفكك.

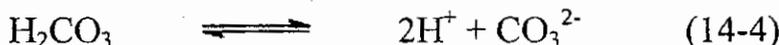
- أما الملح غير الذائب، فإنه لايتفكك (لايتأين). وسبب ذلك كما ذكرنا سابقاً: أن الذوبان شرط لحدوث التأين. فلا تتأين إلا الجزيئات المذابة فقط.

ثانياً: الإلكتروليتات الضعيفة Weak Electrolytes

- هى تلك المواد التى تتفكك جزئياً إلى أيوناتها فى محاليلها، حيث تكون درجة توصيلها للكهربية ضعيفة، نتيجة قلة عدد الأيونات الناتجة عن تفككها.

- وهى تشمل الأحماض والقواعد الضعيفة، وتعتبر جميع الأحماض العضوية أحماضا ضعيفة، مثل: حمض الخليك (CH_3COOH) وحمض الكربونيك (H_2CO_3). والقواعد الضعيفة، مثل: هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH).

- ويمكن تمثيل تفكك (تأين) المواد السابقة على النحو التالى:



تفكك الأحماض Dissociation of acids

- طبقا لنظرية التفكك الالكترولى، فإنه يمكن تعريف الحمض على النحو التالى: "الحمض هو تلك المادة التى تنتج أيون الهيدروجين (H^+) فى المحاليل المائية".

أ- أحماض أحادية القاعدة Monobasic acids

- هى تلك الأحماض التى تتفكك إلى أيونات فى خطوة (مرحلة) واحدة. مثال ذلك: حمض الهيدروكلوريك (HCl)، والذى يتفكك طبقا للمعادلة التالية:



وحمض الخليك الذى يتفكك طبقا للمعادلة التالية:



ب- أحماض ثنائية القاعدة Dibasic acids

- هى تلك الأحماض التى تتفكك إلى أيونات على مرحلتين، حيث تكون المرحلة الأولى أقوى كثيرا من المرحلة الثانية.

- مثال ذلك: حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، والذى يتفكك على مرحلتين طبقا لمايلى:



- وحمض الكربونيك (H_2CO_3)، والذي يتفكك على النحو التالي:



ج- أحماض ثلاثية القاعدة Tri basic acids

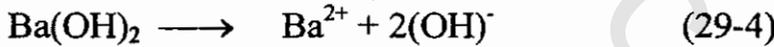
- وهي تلك الأحماض التي تتفكك في ثلاث مراحل. حيث تكون المرحلة الأولى أقوى من الثانية، وتكون المرحلة الثانية أقوى من الثالثة. مثال ذلك: تفكك حمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، طبقا لما يلي:



تفكك القواعد Dissociation of bases

- طبقا لنظرية التفكك الالكتروليتي، فإنه يمكن تعريف القاعدة على النحو التالي:
"القاعدة هي تلك المادة التي تنتج أيون الهيدروكسيل (OH^-) في المحاليل المائية.

- مثال ذلك: هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) وهيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ، والتي تتفكك طبقا للمعادلات التالية:



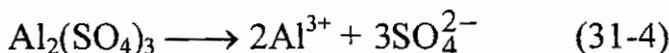
تفكك الأملاح Dissociation of salts

- تنقسم الأملاح إلى ثلاثة أنواع، وهي:

أ- أملاح متعادلة Neutral salts

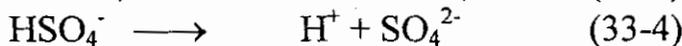
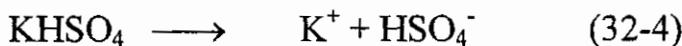
- هي تلك الأملاح التي تتفكك، عند ذوبانها في الماء، إلى أيونات فلزية، وأيونات للشق الحمضي، مثل:





ب- أملاح حمضية Acid salts

- وهى تتفكك على مرحلتين، ومن أمثلتها ملح (KHSO₄) والذي يتفكك فى خطوتين:

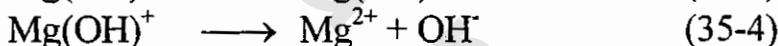


- وكما هو واضح، فإن محلول الملح الحمضى يحتوى على كاتيونات الهيدروجين وكاتيونات الفلز (الأحماض تحتوى محاليلها على كاتيونات الهيدروجين فقط).

ج- أملاح قاعدية Basic salts

- الملح القاعدى هو ذلك الملح الذى يحتوى على مجموعة أو عدة مجموعات هيدروكسيل (OH)، ويتفكك هذا الملح فى مرحلة أو مرحلتين.

- مثال ذلك: ملح Mg(OH)Cl، والذي يتفكك على النحو التالى:



- وكما هو واضح، فإن محلول الملح القاعدى يحتوى على أنيونات الهيدروكسيل (OH)، وأنيونات الشق الحمضى (القواعد تحتوى محاليلها على أنيونات الهيدروكسيل فقط).

ثابت التفكك Dissociation constant

- تعتبر عملية تفكك الإلكتروليت الضعيف عملية عكسية (انعكسية). حيث تكون الأيونات الناتجة عن تفكك (الجزء المتفكك) فى حالة اتزان مع الجزء غير المتفكك من الإلكتروليت. فعند دراسة تفكك حمض الخليك، طبقا للمعادلة التالية:



- فإن المحلول يحتوى على حمض الخليك غير المتفكك، وأيونات الهيدروجين (H⁺)، وأيونات الخلات (CH₃COO⁻).

- وبتطبيق قانون فعل الكتلة، فإنه يمكن التعبير عن ثابت التأين لحمض الخليك بالمعادلة التالية:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (37-4)$$

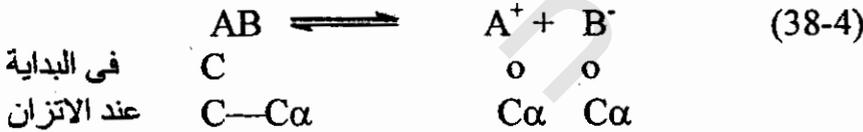
- ويعرف ثابت التفكك لإلكتروليت ما بأنه: "حاصل ضرب تركيزات الأيونات الموجودة في المحلول مقسوما على تركيز الجزيئات غير المتفككة من ذلك الإلكتروليت".

- وثابت التأين له قيمة ثابتة عند درجة الحرارة المعينة الثابتة، وتتغير قيمته بتغير درجة الحرارة.

قانون أوستفالد للتخفيف Ostwald's dilution law

- لقد توصل أوستفالد إلى أنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على الإلكتروليتات الضعيفة.

- بفرض أنه يوجد لدينا إلكتروليت ثنائي AB (أي إنه يتفكك في محلوله إلى أيونين لهما نفس التكافؤ، مثل حمض الخليك (CH_3COOH)). فإنه يتفكك طبقا للمعادلة التالية:



- حيث "C" هي تركيز الإلكتروليت الضعيف، "α" هي درجة التفكك له، "Cα" عدد المولات من الجزيئات المتفككة في المحلول و "C-Cα" هي عدد المولات من الجزيئات غير المتفككة من الإلكتروليت في المحلول.

- وثابت التفكك لذلك الإلكتروليت يعطى بالمعادلة التالية:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} \quad (39-4)$$

$$K = \frac{\text{C}\alpha \cdot \text{C}\alpha}{\text{C} - \text{C}\alpha} = \frac{\text{C}\alpha^2}{\text{C}(1 - \alpha)} \quad (40-4)$$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (41-4)$$

- وتعتبر المعادلة السابقة عن قانون أوستفالد للتخفيف. وهي تعطى علاقة بين درجة التفكك والتركيزات للإلكتروليتات الضعيفة.

- ودرجة التفكك تقل بزيادة التركيز، وتزداد بنقص التركيز، وثابت التفكك ذات قيمة ثابتة عند درجة الحرارة المعطاة الثابتة.

- وفي حالة الإلكتروليتات الضعيفة جدا، حيث تكون درجة التفكك (α) لها قيمة صغيرة جدا، فإن قيمة " α " في المقام تكون صغيرة جدا ويمكن إهمالها مقارنة بالوحدة (الواحد الصحيح). وتؤول المعادلة السابقة إلى الصورة التالية:

$$K = C\alpha^2 \quad (42-4)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (43-4)$$

- وهكذا، وعند تخفيف المحلول، فإن درجة التفكك (α) تزداد كلما نقص (قل) التركيز "C". فالعلاقة بينهما عكسية.

$$\alpha \text{ تتناسب } \frac{1}{C} \quad (44-4)$$

تأثير الأيون المشترك Common ion effect

- يطلق على خفض تآين إلكتروليت ضعيف نتيجة إضافة أحد أيوناته تعبير "تأثير الأيون المشترك".

- فإذا أحتوى المحلول على إلكتروليتين بهما نفس الأيون، فإنه يقال إنهما يمتلكان "أيون مشترك". مثال ذلك: المحلول الذي يحتوى على (HCl) و (KCl)، فإن أيون (Cl⁻) يكون مشترك لكل منهما.

- كذلك، المحلول الذي يحتوى على CH₃COOH و CH₃COONa، فإن أيون (CH₃COO⁻) يكون مشترك لكل منهما.

- ولتوضيح تأثير الأيون المشترك، نأخذ المثال التالي:

حمض الخليك (CH_3COOH) حمض ضعيف، وهو يتفكك طبقا للمعادلة التالية:



- وثابت التفكك لهذا الحمض قيمة ثابتة عند درجة الحرارة معينة.

- فإذا أضيف إلى الحمض السابق، ملح خلات الصوديوم (CH_3COONa)، والذي يتفكك كلية طبقا للمعادلة التالية:



- وهكذا، فإنه بإضافة خلات الصوديوم يكون قد تم إضافة أيون الخلات (CH_3COO^-) إلى المحتويات، مما يزيد من تركيز أيون الخلات في المحلول، مما يؤثر على حالة الاتزان الموجودة في المعادلة رقم (46-4) وطبقا لمبدأ لوشاتيليه، فإن الاتزان يختل، ويسير التفاعل في الاتجاه الخلفي، وهو اتحاد الأيونات لتكوين الحمض غير المتفكك.

- وهكذا، فإن إضافة أيون الخلات (CH_3COO^-) من خلال إضافة ملح " CH_3COONa " إلى محلول حمض الخليك، جعلت منه أيونا مشتركا، يؤثر على تفكك الإلكتروليت الضعيف، ويؤدي إلى خفض تأينه (تفككه) نتيجة وجود الأيون المشترك.

- ويمكن توضيح تأثير الأيون المشترك بطريقة أخرى. ففي المحلول المشبع لإلكتروليت شحيح الذوبان، فإن الزيادة في تركيز الأيونات ينتج عنها تكون راسب.

- ويمكن توضيح ذلك، بإجراء التجربة التالية:

التجربة:

- أذب (12-15) من جرام من ملح كلورات البوتاسيوم (KClO_3) في (200) مل من الماء الساخن. وتبريد المحلول الناتج، فإن الزيادة من (KClO_3) تترسب من المحلول.

- رشح الراسب ثم قسم المحلول الرائق إلى ثلاثة أقسام (متساوية):

* أضيف إلى القسم الأول (5) مل من محلول 20% من (K_2SO_4) .

* أضيف إلى القسم الثاني (5) مل من محلول 20% من $(NaClO_3)$.

* أضيف إلى القسم الثالث (5) مل من محلول 20% من $(NaCl)$.

- نلاحظ ما يلي: المحاليل في القسمين الأول والثاني أصبحت معكرة في خلال دقيقة (أى حدث بها ترسيب). أما المحلول في القسم الثالث فبقى كما هو رائق.

- ويمكن تفسير ما حدث على النحو التالي:

"لم تحدث أى تفاعلات على الإطلاق في الأقسام الثلاثة، ولكن عند إضافة إلكتروليت ذو أيون مشترك، فإن تركيز أيونات البوتاسيوم (K^+) في القسم الأول، وتركيز أيون الكلورات (ClO_3^-) في القسم الثاني، قد زادت في المحلول، وأصبحت أكبر منها في المحلول المشبع. ولذلك حدث الترسيب في القسمين، حيث أتحدت الأيونات وكونت الإلكتروليت غير الذائب. أما المحلول الموجود في القسم الثالث فقد بقى رائقا كما هو، وذلك لأن $(NaCl)$ المضاف لا يحتوى على أيون مشترك".

أسئلة عامة متنوعة

- (1) عرف الإلكتروليت واللاإلكتروليت.
- (2) عرف التفكك الإلكتروليتي.
- (3) عرف: الكاتيونات – الأنيونات.
- (4) عرف درجة التفكك الإلكتروليتي.
- (5) قارن بين التوصيل المعدني والتوصيل الإلكتروليتي.
- (6) ما الفرق بين الإلكتروليتات القوية والإلكتروليتات الضعيفة.
- (7) ما هي عملية الذوبان، وما هي عملية التآين.
- (8) عرف ثابت التفكك.
- (9) أكتب نبذة مختصرة عن قانون أوستفالد للتخفيف.
- (10) ما الذي يحدد قوة الحمض أو قوة القاعدة.
- (11) أعطى بعض أمثلة لأحماض قوية وأخرى لقواعد قوية. أكتب الرموز.
- (12) أعطى مثالا لحمض ضعيف وآخر لقاعدة ضعيفة.