

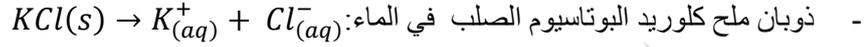
الفصل 3. المحاليل الأيونية الأحماض والقواعد

1. توازن التفكك الأيوني:

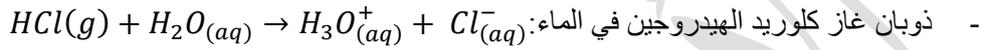
1.1 **التفكك الأيوني:** التفكك الأيوني هو ظهور الأيونات أثناء انحلال مواد معينة تسمى الإلكتروليتات.

يقوم المحلول الإلكتروليتي بتوصيل التيار الكهربائي لاحتوائه على أيونات متحركة تضمن تدفق التيار.

أمثلة:



يحتوي $K^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ فهو محلول إلكتروليتي.



يحتوي $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ فهو محلول إلكتروليتي.

2.1 توازن التفكك:

فكرة أرهينيوس: تنفصل بعض المواد في محلولها على شكل أيونات. التفكك الأيوني هو توازن.

هناك نوعان من الإلكتروليتات يعتمدان على أهمية تفاعل التفكك:

- إلكتروليتات قوية: موصلية عالية ، تفكك قوي ؛

- إلكتروليتات ضعيفة: موصلية منخفضة ، تفكك ضعيف ؛

أمثلة:

الكتروليت قوي : NaOH

الكتروليت ضعيف : HF

3.1 معامل التفكك :

لوصف حالة الإلكتروليت في المحلول ، من الملائم إدخال رقم يسمى معامل التفكك ويتم تحديده من خلال:

$$\alpha = \frac{\text{عدد المولات المنحلة عند التوازن}}{\text{عدد المولات المذابة الابتدائية}}$$

α : محصور بين 0 و 1 ،

في حالة الإلكتروليتات القوية α تقارب قيمتها 1.

يرتبط معامل التفكك α ببساطة بثابت فعل الكتلة .

مثال:

نعتبر تفكك الإلكتروليت AB الى الأيونات: A^- و B^+ .

	AB	\rightleftharpoons	A ⁻	+	B ⁺
التراكيز الابتدائية	C		0		0
التراكيز عند التوازن	C - $\alpha C = C(1-\alpha)$		αC		αC

$$K_C = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha C \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \Rightarrow \frac{K_C}{C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

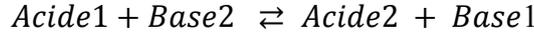
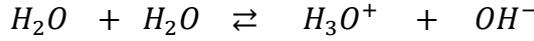
بتطبيق قانون فعل الكتلة:

نلاحظ أنه، كلما زاد التركيز ، ضعف التفكك و كلما انخفض التركيز ، زاد التفكك.

يمكننا أن نستنتج أن التخفيف يزيد من التفكك.

2. التآين الذاتي للماء:

يقوم الماء بتوصيل التيار الكهربائي بشكل ضعيف للغاية ، وهناك أنواع متآينة في الماء. يحتوي الماء على أيونات ، وتأتي من التفكك الذاتي للماء نفسه.



$$K_C = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

تظهر قياسات التوصيل الكهربائي للماء النقي أن الجزء المتآين منخفض للغاية: $\alpha \cong 10^{-7}$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_C[H_2O]^2 = K_e$$

Ke: ثابت تآين الماء ؛ لايعتمد الا على درجة الحرارة فقط. عند 25°C: $Ke=10^{-14}$

يزيد الثابت Ke بزيادة درجة الحرارة. ما بين 0°C و 60°C ، مضروبًا في 100

3. مفهوم الرقم الهيدروجيني - مؤشر Sørensen:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ أو } pH = -\log[H_3O^+]$$

يُعبّر عن تركيز أيون H_3O^+ بالمول/لتر. يمتد استخدام رمز Sørensen إلى تعيين المقادير الأخرى: $px = -\log x$.

$$pOH = -\log[OH^-], [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow pH + pOH = 14$$

هذا التفاعل محدود للغاية. أظهرت قياسات الموصلية الكهربائية أنه عند 25°C ، يكون تركيز أيونات H_3O^+ يساوي تركيز أيونات OH^- ويساوي 10^{-7} مول / لتر.

نتائج :

- يقال عن المحلول محايدًا إذا كان: $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ ، له $pH=7$

- يقال عن المحلول حمضيًا إذا كان: $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$ ، له $pH < 7$

- قال عن المحلول قاعديًا إذا كان: $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ ، له $pH > 7$

ملاحظة:

يقيس الرقم الهيدروجيني حموضة أو قاعدة المحلول ، وليس قوة الحمض أو القاعدة في المحلول. بينما يقيس pKa قوة الحمض أو قاعدته المقترنة بغض النظر عن تركيزه.

4. القوة الأيونية ونموذج Debye-Hückel:

في معظم الحالات ، يتم التعبير عن نشاطية الألكتروليت (للمذاب) من خلال تركيزه. عندما يصبح التركيز مرتفعًا جدًا

$$a = \gamma \cdot C \text{ (} C > 0.05 \text{ M)}$$

تم استخدام نموذج *Debye-Hückel* (1923) لحساب معامل النشاطية. يعتمد النموذج على نمذجة الانحراف عن مثالية المحلول من خلال التأثير بسبب التفاعلات الكهروستاتيكية بين أيونات المحلول.

يتيح نموذج *Debye-Hückel* إمكانية الاقتراب من القيمة التجريبية لمعامل النشاطية عن طريق حساب معامل النشاط المتوسط

γ_{\pm} للأيونات الموجودة في الإلكتروليت القوي (منفصل تمامًا). γ_{\pm} يتوافق مع المتوسط الهندسي لمعاملات النشاطية للكاتيون

والأنيون ، ويعبر عن إلكتروليت $AaBb$

$$AaBb = a A^{z-} + b B^{z+}$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_A^a \gamma_B^b \right)^{\frac{1}{(a+b)}} \quad \text{بالعلاقة التالية:}$$

في النسخة المبسطة للغاية من النموذج، يتم التعبير عن لوغاريتم معامل النشاطية للمكون X، γ_X ، ذوالشحنة z_X بواسطة:

$$\ln \gamma_X = -0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I} \quad \text{.(I < 0.1) أيونية منخفضة جداً}$$

في الإصدار المبسط الوحيد من نموذج Debye-Hückel، يكون التعبير عن $\ln \gamma_X$:

$$\ln \gamma_X = - \frac{0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,0033 a_X \sqrt{I}}$$

حيث I القوة الأيونية للمحلول المعبر عنها بواسطة:

$$I = 0,5 \sum_i C_i Z_i^2$$

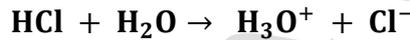
و a_X هو قطر أيون X المميته معبراً عنه بوحدة pm

بعض الأمثلة على قيم a_X

ايون	(pm) a_X	ايون	(pm) a_X
H_3O^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}	900	Na^+ , HCO_3^-	425
Mg^{2+}	800	OH^- , HS^-	350
Ca^{2+} , Fe^{2+}	600	K^+ , Cl^-	300

تطبيق:

لنحسب pH محلول حمض الهيدروكلوريك 0.1 مول / لتر بواسطة النموذج المبسط للغاية:



$$I = 0,5 \sum_i C_i Z_i^2 = 0,5(0,1 \cdot 1^1 + 0,1 \cdot 1^1) = 0,1 \quad \text{نحسب القوة الأيونية:}$$

$$\ln \gamma_X = -0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I} \quad \text{حساب معاملات تنشيط الإلكترونات:}$$

$$\ln \gamma_{(H_3O^+)} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1} = -0,161$$

$$\ln \gamma_{(Cl^-)} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1} = -0,161$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_A^a \gamma_B^b \right)^{\frac{1}{(a+b)}} \quad \text{حساب معامل التنشيط المتوسط:}$$

$$\gamma_{\pm} = (e^{-0,161} e^{-0,161})^{\frac{1}{(1+1)}} = 0,851$$

$$pH = -\log a_{(H_3O^+)} = -\log [H_3O^+] \cdot \gamma_{\pm} = -\log(0,851 \cdot 0,1) = 1,07 \quad \text{حساب الـ pH:}$$

لنحسب pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك 0.1 مول / لتر بواسطة النموذج المبسط. حساب معاملات تنشيط الإلكترونات:

$$\ln \gamma_X = - \frac{0,51 \cdot z_X^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,0033 a_X \sqrt{I}}$$

$$\ln \gamma_{(H_3O^+)} = - \frac{0,51 \cdot 1^2 \cdot (0,1)^{0,5}}{1 + 0,0033 \cdot 900 \cdot (0,1)^{0,5}} = -0,0832$$

$$\gamma_{(H_3O^+)} = 0,92$$

$$\ln \gamma_{(Cl^-)} = - \frac{0,51 \cdot 1^2 \cdot (0,1)^{0,5}}{1 + 0,0033 \cdot 300 \cdot (0,1)^{0,5}} = -0,1227$$

$$\gamma_{(Cl^-)} = 0,884$$

$$\gamma_{\pm} = (0,92 \cdot 0,884)^{\frac{1}{(1+1)}} = 0,901$$

$$pH = -\log a_{(H_3O^+)} = -\log[H_3O^+] \cdot \gamma_{\pm} = -\log(0,901 * 0,1) = 1,04$$

القيمة التجريبية: $pH=1.11$

$$I < 0.02 \rightarrow \log \gamma_i = -\frac{Z^2}{2} \sqrt{I} \quad -$$

$$0.02 < I < 0.2 \rightarrow \log \gamma_i = -\frac{Z^2}{2(1+\sqrt{I})} \sqrt{I} \quad -$$

حيث: (C_i و Z_i = شحنة وتركيز الأيون i)

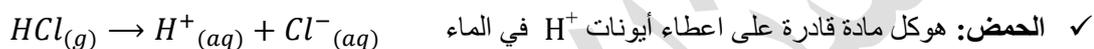
مثال: محلول $NaCl$ تركيزه 0.01 مول/ل

$$I = 0.5(0.01 + 0.01) = 0.01 \rightarrow \log \gamma_{Na^+} = -\frac{1}{2} \sqrt{0.01} = -0.05, \gamma_{Na^+} = \gamma_{Cl^-} = 0.89$$

5. المحاليل الأيونية. الأحماض والقواعد:

ثلاث تعريفات تشرح السلوك الحمضي أو الأساسي لمواد معينة. الأول بواسطة أرهينيوس. تتبعها نظرية برونستيد-لوري، والذي يعتبر أكثر عمومية من أرهينيوس. أخيراً تعريف لويس، الأحدث والأشمل من الآخرين.

- تعريف أرهينيوس:



- تعريف برونستيد-لوري:

\checkmark الحمض: هو مادة تعطي H^+ للقاعدة.

\checkmark القاعدة: هي مادة تستقبل H^+ من الحمض

وفقاً لهذه النظرية، نرى أن مفهوم الحمض يتطلب وجود قاعدة والعكس صحيح.

هذا التعريف عام. يصح سواء كانت المواد في المحلول أم لا. لا تعتمد على طبيعة المحلول (مائي أو غير مائي).



علاوة على ذلك، وفقاً لبرونستيد-لوري، فإن تبادل البروتون (H^+) لا يحدث فقط في وسط مائي ولكن يمكن أن يحدث أيضاً في الطور الغازي.



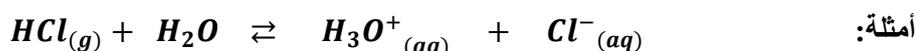
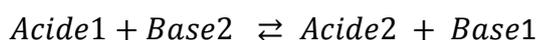
- تعريف لويس:

\checkmark الحمض: هو كل فرد يستقبل الإلكترونات ($AlCl_3, H^+, BrF_3$).

\checkmark القاعدة: هو كل فرد مانح للإلكترون (Cl^-, OH^-, NH_3).

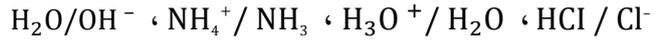
6. نتائج تعريف برونستيد:

أ. الثنائية حمض - قاعدة مقترنة: يتفاعل الحمض دائماً مع قاعدة وفقاً للرسم التخطيطي:



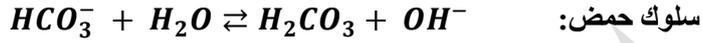
يتطابق كل حمض مع قاعدة مترافقة (حمض فقد بروتون) والعكس صحيح، كل قاعدة تتوافق مع حمض مترافق. لذلك يوجد تكوين أزواج حمض / قاعدة مترافقة (ثنائيات حمض-قاعدة).

بعض الأمثلة: حمض / قاعدة مرافقة



الماء عبارة عن أمفوتير (جسيم يمكن أن يعمل كحمض أو كقاعدة).

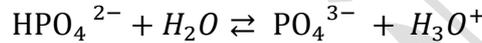
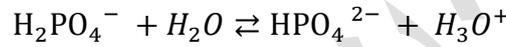
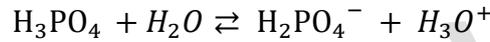
ب. سلوك الماء



ت. الحمضية والقاعدية المتعددة:

الحمض او القاعدة القادر على فقد او اكتساب أكثر من بروتون تسمى متعدد الحموضة او القاعدية.

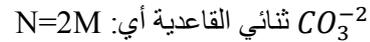
مثال : حمض الفوسفوريك H_3PO_4 يحتوي على 3 وظائف حمضية



المولارية: هي عدد المولات من المادة المنحلة في 1 لتر من المحلول ويرمز لها بالرمز M

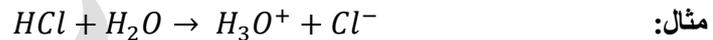
النظامية : هي عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في 1 لتر من المحلول ويرمز لها بالرمز N

مثال : حمض الفوسفوريك H_3PO_4 له نظامية $N=3M$ ،



7. قوة الأحماض والقواعد:

أ. الأحماض القوية: هي التي تتفكك كلياً في محلولها المائي ولها درجة تفكك $1=\alpha$



ب. القواعد القوية: هي التي تتفكك كلياً في محلولها المائي ولها درجة $1=\alpha$



ج. الأحماض الضعيفة: هي التي تتفكك جزئياً في محلولها المائي ولها درجة $1>\alpha$



8. ثابت تفكك الحمض والاساس:

أ. ثابت الحمضية (K_a):

يمكن التعبير عن قوة الحمض باستخدام ثابت التوازن الذي يشير إلى مدى تفكك الحمض إلى أيونات.



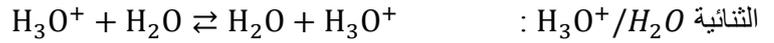
$$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{حيث: التركيز بالـ mol/l والمذيب الماء}$$

K_a يتعلق بدرجة الحرارة فقط

تعرف pK_a للثنائية (حمض/أساس) بالعلاقة $pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

مثال: الماء مركب امفوتيري:

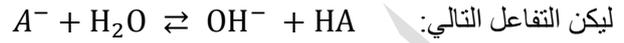


$$K_a(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$$



$$K_a(H_2O/OH^-) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow pK_a(H_3O^+/H_2O) = 14$$

ب. ثابت القاعدية (K_b):



$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \Rightarrow pK_b = -\log K_b \quad : \text{يعرف ثابت القاعدية على النحو التالي:}$$

$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+][A^-][OH^-][HA]}{[A^-][HA]} = K_e \quad : \text{لدينا}$$

$$pK_a + pK_b = 14 \quad : \text{ومنه عند } 25^\circ C$$

- كلما كان الحمض أقوى ، كلما كان pK_a أصغر ، وكلما كانت القاعدة أقوى ، زاد قيمة pK_a الخاص به.

9. مجال الغالبية :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad : \text{لتكن لدينا الثنائية } HA/A^-$$

$$pH = pK_a = +\log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- في حالة $[A^-] = [HA]$: $pH = pK_a$

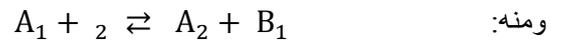
- في حالة $[A^-] > [HA]$ فان القاعدة هي الغالبة $pH > pK_a$

- في حالة $[A^-] < [HA]$ فان الحمض هو الغالب $pH < pK_a$

مثال: الثنائية CH_3COOH/CH_3COO^- لها $pK_a = 4.75$ و $pK_b = 14 - 4.75 = 9.25$

10. الجانب الكمي للتفاعل الكيميائي حمض- قاعدة A / B :

لتكن لدينا الثنائيتين حمض - أساس: $A_1 \rightleftharpoons H^+ + B_1 (pK_{a1})$, $A_2 \rightleftharpoons H^+ + B_2 (pK_{a2})$



$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide})} \quad : \text{بتطبيق قانون فعل الكتلة:}$$

- اذا كان $pK_{a2} > pK_{a1}$ فان $K > 1$ التفاعل يفضل الاتجاه 1

- اذا كان $pK_{a2} < pK_{a1}$ فان $K < 1$ التفاعل يفضل الاتجاه 2