1.4. حساب الأس الهيدروجيني للمحاليل المائية:

يجب اتباع جرد:

- الأفراد الكيميائية الموجودة في المحلول ، والتعرف على خصائصها الحمضية القاعدية ،
- التوازنات التي تشارك فيها هذه الأفراد الكيميائية ،
- العلاقات القائمة بين تراكيز الأفراد الكيميائية:

- قانون فعل الكتلة المطبق على كل توازن ،
- عبارة الحياد الكهربائي للمحلول،
- التعبير عن حفظ المادة عند حدوث التفكك. الحل الرياضي الدقيق ليس ذا أهمية كبيرة ، لأنه لا يمكن قياس الأس الهيدروجيني بدقة أكبر من 0.01 وحدة. عادة ما نمارس التقريب:

✓ التقريب الأول: في الوسط الحمضي، يتمثل في إهمال كمية أيونات H_3O^+الناتجة من تفكك الماء قبل ذلك الناتج من تفكك الحمض. هذا يرقى في النهاية إلى إهمال المصطلح [-OH] وبالمثل ، في وسط أساسي ، يمكن إهمال تركيز أيونات -OH الناتجة عن تفكك الماء قبل ذلك الناتج عن التحلل المائي للقاعدة. مما يؤدي في النهاية إلى إهمال المصطلح $[H_3O^+]$.

متى يمكننا عمل هذا التقريب؟

التقريب الأول له ما يبرره إلى حد كبير في معظم الحالات. ومع ذلك ، إذا كان الحمض أو القاعدة مخففة للغاية ، فلا يمكن إهمال أيونات H_3O^+(أو OH^-) الناتجة من تفكك الماء أمام تلك الموجودة في الحمض(أو القاعدة).

✓ التقريب الأول: يعتمد التقريب الثاني على قوة الحمض المدروس،

- إذا كان حمض HA قويًا ، تفاعل تفككه تام، فلا تكاد توجد جزيئات HA متبقية ويمكن إهمال تركيزه [HA] أمام $[A^-]$.
- إذا كان حمض HA ضعيفًا وقليلًا التفكك ، فيمكننا إهمال الشكل المتفكك $[A^-]$امام الشكل غير المرتبط [AH].

متى يمكننا اجراء التقريب الثاني؟

نعترف عمومًا بأن $[A^-]$ لا يكاد يذكر أمام [AH] إذا كان أصغر منه بعشرة مرات على الأقل. بالنسبة للحمض الضعيف ، ينتج عن هذه الحالة **Ka / Co ≤0,01.**

بالنسبة للأساس الضعيف ، تصبح حالة الصلاحية **Kb / Co ≤0.01**.

2.4. حساب pH المحاليل الحمضية:

1.2.4. حمض قوي:

$HA + H_2O \longmapsto H_3O^+ + A^-$ (التفكك التام: $[HA]<<[A^-]$)

تصبح عبارة حفظ المادة $C_0 = [A^-]$

علاقة الحياد الكهربائي $[H_3O^+] = [A^-]$ (التقريب الاول)، في النهاية:$[H_3O^+] = C_0$.

ومن ثم فإن: **pH=-log C0**

2.2.4. حمض ضعيف:

في محلول لحمض ضعيف HA $([A-]<<[AH])$

- يوجد توازنين: $HA + H_2O \rightleftarrows H_3^+ + A^-$ و $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$
- الأنواع الموجودة هي: $AH, A^-, H_3O^+, OH^-, H_2O$
- هناك علاقات بين تراكيز الافراد السابقة:

- قانون فعل الكتلة: $\boldsymbol{Ka} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ و $K_e = [H_3O^+][OH^-]$
- الحياد الكهربائي: $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$
- حفظ المادة : $C_0 = [AH] + [A^-]$

إذا كان الحمض الضعيف قليل التفكك ($[AH] >> [A^-]$ التقريب الثاني) تصبح علاقة حفظ المادة $C_0 = [AH]_0$ و $[A^-] = [H_3O^+]$(التقريب الاول).

يعطي ثابت الحموضة: $Ka = [H_3O^+]^2/C_0$

ومنه : $\mathbf{pH = 1/2(pK_a - logC_0)}$

<u>ملاحظة:</u> في حالة حمض ضعيف ، وكان : **Ka/Co > 0,01** ، يجب حساب pH المحلول دون إجراء التقريب الثاني.

نتحصل على معادلة من الدرجة الثانية: $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_0 = 0$

والحل المقبول : $[H_3O^+] = \frac{K_a - \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_0}}{2}$

3.4. pH المحلول الأساسي:

1.3.4. اساس قوي:

$B + H_2O \longmapsto BH^+ + OH^-$ (تفكك كلي: $[BH^+] >> [B]$)

تصبح عبارة حفظ المادة $C_0 = [BH^+]$

علاقة الحياد الكهربائي $[OH^-] = [BH^+]$ (التقريب الاول)، في النهاية: $[OH^-] = C_0$.

ومن ثم فإن: $pOH = -\log C0$ ولدينا $pH + pOH = 14$

ومنه : $\boldsymbol{pH = 14 + logC_0}$

2.3.4. قاعدة ضعيفة ($[B] >> [BH^+]$):

- يوجد توازنين: $B + H_2O \rightleftarrows OH^- + BH^+$ و $2_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$
- الأنواع الموجودة هي: $B, BH^+, H_3O^+, OH^-, H_2O$
- هناك علاقات بين تراكيز الافراد السابقة:

- **قانون فعل الكتلة:** $\boldsymbol{K_b} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ و $\boldsymbol{K_e = [H_3O^+][OH^-]}$
- **الحياد الكهربائي:** $\mathbf{[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]}$
- **حفظ المادة :** $\mathbf{C_0 = [B] + [BH^+]}$

إذا كان الأساسB الضعيف قليل التفكك ($[B] >> [BH^+]$ التقريب الثاني) تصبح علاقة حفظ المادة $\mathbf{C_0 = [B]_0}$ و $\mathbf{[BH^+] = [OH^-]}$(التقريب الاول).

يعطي ثابت الحموضة: $[OH^-] = \sqrt{K_bC_0}$ **أي:** $\mathbf{Ka = [OH^-]^2/C0}$

ومنه : $\mathbf{pOH = 1/2(pK_b - logC_0)}$ **ولدينا** $\mathbf{pH + pOH = 14}$ ، $\mathbf{pKa + pKb = 14}$

فتصبح : $\mathbf{pH = 7 + ½ (pKa + logC0)}$

pH.4.4 المحلول الموقي:

تعريف المحلول المنظم: هو خليط من الحمض الضعيف وقاعدته المرافقة أو من القاعدة الضعيفة وحمضها المرافق. (ولكن ليس بالضرورة ان يكونان متساويان) .

محلول كيميائي يُقاوِم أيّ تغيير في تركيز أيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيد، عند إضافة كميات قليلة من حمض قوي أو قاعدة إليه، أو عند تخفيف المحلول. وبذلك «يُنظّم» أيْ يُحافظ على درجة الحموضة عند قيمة ثابتة.

1.4.4. خصائص المحاليل الموقية:

- pH الرقم الهيدروجيني لهذه المزائج مستقل عن التخفيف.
- لا يتغير pH المحلول الموقي كثيرًا إذا أضيفت كميات معتدلة من حمض قوي أو قاعدة قوية.

مثال:

احسب التغير في الpH عند اضافة 0.1mol من محلول حمض كلور الماء لـ :

- 1لتر من الماء المقطر
- 1لتر من محلول موقي لحمض الاستيك(1mol) واسيتات الصوديوم (1mol) علما ان pKa=4.75 عند 25°C عند تمديد المحلول الموقي السابق.

الحل :

- الماء المقطر له pH=7 فعند اضافة 0.1molمن الحمض يصبح pH=-log0.1=1

أي ΔpH=7-1= 6 (تغير كبيرجدا)

- اما المحلول الموقي: $pH = pKa + log\frac{[CH3COO^-]}{CH3COOH} = 4.75 + \log(^1/_1) = 4.75$

فعند اضافة 0.1mol من HCl pH=4.75+ log (0.9/1.1)=4.66

أي: ΔpH=4.75-4.66= 0.090 (تغير طفيف)

اما عند التخفيف 10مرات نجد: $pH = 4.75 + log\frac{1/10}{1/10} =$ 4.75

أي: ΔpH=4.75-4.75= 0 (التخفيف لا يغير من قيمة pH المحلول الموقي)

5.4. تعديل حمض بقاعدة :

1.5.4. حمض قوي بأساس قوي:

نتابع تغير الpH لمراحل التعديل

الحمض القوي حجمه V_1وتركيزه C_1 والاساس حجمه V_2 وتركيزه C_2

$V_2 = 0$ فان الوسط حمضي قوي ومنه $pH = -logC_1$

$C_1V_1 > C_2V_2$ فان الوسط حمضي قوي ومنه $pH = -log\frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1+V_2}$

$C_1V_1 = C_2V_2$ فان الوسط ملحي معتدل ومنه $pH = 7$

$C_1V_1 < C_2V_2$ فان الوسط اساسي قوي ومنه $pH = 14 + log\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1+V_2}$

2.5.4. حمض ضعيف بأساس قوي:

نتابع تغير الpH لمراحل التعديل

الحمض القوي حجمه V_1وتركيزه C_1 والاساس حجمه V_2 وتركيزه C_2

$V_2 = 0$ فان الوسط حمضي ضعيف ومنه $pH = 1/2(pKa - logC_1)$

$C_1V_1 > C_2V_2$ فان الوسط موقي حمضي ومنه $pH = pKa + log\frac{C_2V_2}{C_1V_1 - C_2V_2}$

$C_1V_1 = C_2V_2$ فان الوسط اساسي ضعيف(نقطة التعديل) ومنه $pH = 7 + 1/2(pKa + \log(\frac{C_2V_2}{V_1+V_2})$

$C_1V_1 < C_2V_2$ فان الوسط اساسي قوي ومنه $pH = 14 + log\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1+V_2}$

الأستاذ جمال عطيه