
الفصل الثاني

الاتزان الكيميائي

أولاً: أسئلة وإجاباتها

- العوامل التي تؤثر علي سرعة التفاعل .
- التفاعلات الإنعكاسية وغير الإنعكاسية .
- ثابت الإتزان، حالة الإتزان الكيميائي .
- مبدأ لوشاتيليه
- العوامل الحفازة - الحفز الإيجابي والسلبي

ثانياً: مسائل وحلولها

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة)

obeikandi.com

أولاً : أسئلة و إجاباتها

العوامل التي تؤثر علي سرعة التفاعل

س: تكلم بايجاز عن العوامل التي تؤثر على معدل (سرعة) التفاعل الكيميائي؟

ج: العوامل التي تؤثر على معدل (سرعة) التفاعل الكيميائي، هي:

١- الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة: لقد وجد أن شكل الجزيئ ودورانه الهندسى فى الفراغ له تأثير على سرعة التفاعل. كذلك فإن المواد ذات الجزيئات الأيونية والقطبية تتفاعل بسرعة كبيرة جداً عن المواد ذات الجزيئات غير القطبية.

٢- درجة تجزئ المادة المتفاعلة: كلما زادت مساحة السطح الخارجى للمواد المتفاعلة كلما زادت سرعة التفاعل الكيميائى. وبالتالي فإن المواد التى تكون على هيئة مساحيق (بودرة) تتفاعل بسرعة كبيرة جداً عما لو كانت موجودة على هيئة كتل صلبة.

٣- تركيز المواد المتفاعلة : تزداد سرعة التفاعل الكيميائى بزيادة تركيز المواد المتفاعلة، طبقاً لقانون فعل الكتلة الذى ينص على: « أن معدل التفاعل الكيميائى يتناسب طردياً مع حاصل ضرب الكتل الفعالة (التركيزات) للمواد المتفاعلة، مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها ».

٤- درجة حرارة التفاعل: كلما زادت درجة الحرارة، كلما زادت سرعة التفاعل الكيميائى طبقاً لقانون "فانت هوف" الذى ينص على: «عند زيادة درجة الحرارة بمقدار (10°C) فإن سرعة التفاعل الكيميائى تزداد بمقدار مرتين أو أربع مرات (فى المتوسط ثلاث مرات)».

٥- إثارة الجزيئات و الذرات: أى تحويلها إلى حالة تكون فيها أكثر قابلية للتفاعل. ويحدث ذلك بتأثير عوامل خارجية، مثل: التسخين، التعرض لأشعة رونتجن، وأشعة جاما.

٦- الوسط الذى يجري فيه التفاعل: يؤثر نوع مادة الوسط الذى يتم فيه التفاعل تأثيراً كبيراً على سريان التفاعل. فأحياناً يعمل الوسط على زيادة سرعة التفاعل الكيميائى بينما نجد أن هناك أوساطاً تعمل على تقليل سرعة التفاعل الكيميائى.

٧- عوامل الحفز: إن إضافة مادة معينة إلى تفاعل ما تؤثر على معدل التفاعل الكيميائي. وعلى ذلك، فهناك عوامل حفازة تعمل على زيادة سرعة التفاعل (تسريه)، فى حين أن بعض العوامل الحفازة الأخرى تعمل على تقليل سرعة التفاعل (تسبيطه).

* العامل الحفاز: هو مادة تضاف إلى وسط التفاعل بكميات صغيرة جداً، فتؤثر على معدل التفاعل، دون أن تشترك فى التفاعل. أى أنها تبقى كما هى.

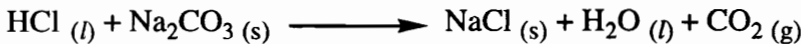
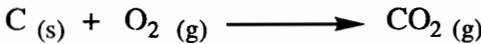
التفاعلات الانعكاسية وغير الانعكاسية

س : اكتب نبذة مختصرة عن التفاعلات الانعكاسية و التفاعلات غير الانعكاسية.

ج : التفاعلات الانعكاسية تعرف أيضاً بالتفاعلات المتزنة. وهى تلك التفاعلات التى تتم حيث يكون للمواد الناتجة - عند نفس ظروف التفاعل - المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى. أى أن التفاعل يسير فى اتجاهين أمامى وخلفى، حيث تتساوى سرعة التفاعلين، وتنشأ حالة الاتزان، ويعرف هذا التفاعل بالتفاعل المتزن. ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادتان (\rightleftharpoons). ومن أمثلة هذه التفاعلات:



التفاعلات غير الانعكاسية: وهى تلك التفاعلات التى تتم بين المواد المتفاعلة عند ظروف معينة حيث تختفى هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة. حيث لا يكون لهذه المواد الناتجة - عند ظروف التفاعل - القدرة على أن تتفاعل مع بعضها أو تتحلل لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى. أى أن التفاعل يسير فى اتجاه واحد فقط وهو اتجاه تكوين المواد الناتجة. ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذو اتجاه واحد تشير رأسه إلى المواد الناتجة. ومن أمثلة هذه التفاعلات:

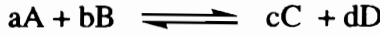


ثابت الاتزان - حالة الاتزان الكيميائي

س: وضح كيف يمكن اشتقاق قانون ثابت الاتزان باستخدام قانون فعل الكتلة.

ج: اشتقاق قانون ثابت الاتزان:

نفرض أنه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن التالي:



حيث a, b, c, d تمثل أعداد جزيئات المواد A, B, C, D على التوالي.

وبالنسبة للتفاعل الأمامي: ويتطبيق قانون فعل الكتلة، نجد أن:

$$r_f \propto [A]^a [B]^b$$

حيث r_f هي معدل (سرعة) التفاعل الأمامي

$$\therefore r_f = K_f [A]^a [B]^b$$

حيث K_f هي ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي

وبالنسبة للتفاعل الخلفي:

$$r_b \propto [C]^c [D]^d$$

$$r_b = K_b [C]^c [D]^d$$

حيث « K_b » ثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي

وعند الاتزان، فإن: معدل سرعة التفاعل الخلفي = معدل سرعة التفاعل الأمامي

$$r_f = r_b$$

$$K_f [A]^a [B]^b = K_b [C]^c [D]^d$$

$$\frac{K_f}{K_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

وحاصل قسمة ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي (K_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل

الخلفى (K_b) هو مقدار ثابت آخر يعرف بـ « ثابت الاتزان » ، ويرمز له بالرمز K

$$K = K_f / K_b$$

K_c هو ثابت الاتزان معبراً عنه بالتركيزات، K_p هو ثابت الاتزان معبراً عنه بالضغط الجزئية للغازات:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \& \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

س: عرف كلاً مما يأتي: ثابت الاتزان الكيميائي - حالة الاتزان الكيميائي.

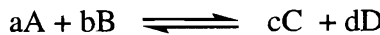
ج: ثابت الاتزان الكيميائي: هو النسبة بين ثابتى سرعة التفاعل الأمامى وسرعة التفاعل الخلفى أو حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها مقسوماً على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها.
حالة الاتزان الكيميائي: هى الحالة التى يتساوى عندها سرعة التفاعل الأمامى مع سرعة التفاعل الخلفى، حيث تبقى تركيزات المواد المتفاعلة و المواد الناتجة ثابتة (وهى ديناميكية، أى أن التفاعل عندها لايتوقف، ولكن عندها يكون معدل تكوين المواد الناتجة يساوى معدل تفككها لتكوين المواد الأصلية المتفاعلة مرة أخرى).

س: استنتج العلاقة بين ثابتى الاتزان K_p & K_c

K_c : هو ثابت الاتزان معبراً عنه بالتركيزات للمواد المتفاعلة و الناتجة.

K_p : هو ثابت الاتزان معبراً عنه بالضغط الجزئية للغازات المتفاعلة و الناتجة.

ج: تفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى:



حيث a, b, c, d أعداد جزيئات المواد A, B, C, D .

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان K_p ، بالمعادلة التالية:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1)$$

ومن المعادلة العامة للغازات : نجد أن

$$PV = n R T :$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) R T$$

$$P = C R T \quad \text{or } P_i = C_i R T$$

$$P_A = [A] R T , P_B = [B] R T , P_C = [C] R T , P_D = [D] R T$$

ويرفع لأس عدد جزيئات كل مادة ، فإن

$$P_A^a = [A]^a (R T)^a , P_B^b = [B]^b (R T)^b , P_C^c = [C]^c (R T)^c , P_D^d = [D]^d (R T)^d$$

وبالتعويض عن القيم السابقة فى معادلة رقم (١)

$$K_p = \frac{[C]^c (R T)^c \cdot [D]^d (R T)^d}{[A]^a (R T)^a \cdot [B]^b (R T)^b}$$

و بإعادة ترتيب المعادلة السابقة ، نحصل على:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d \cdot (R T)^c (R T)^d}{[A]^a [B]^b \cdot (R T)^a (R T)^b}$$

$$K_p = K_C \cdot R T^{(c+d) - (a+b)}$$

$$K_p = K_C \cdot R T^{\Delta n}$$

حيث أن :

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$\Delta n =$ مجموع أعداد جزيئات المواد الناتجة مطروحاً منها مجموع أعداد جزيئات المواد المتفاعلة.

* إذا كان التفاعل لا يصاحبه تغيير فى أعداد الجزيئات، أى أن $\Delta n =$ صفراً فإن

$$K_p = K_c$$

* إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة فى أعداد جزيئات المواد الناتجة، فإن Δn موجبة

فإن $K_p > K_c$

* إذا كان التفاعل مصحوباً بنقص في أعداد جزيئات المواد الناتجة، فإن Δn سالبة
فإن $K_p < K_c$.

مبدأ لوشاتيليه

س: اذكر مبدأ لوشاتيليه موضحاً تأثير كل من التغيير في الضغط و التركيز ودرجة الحرارة علي التفاعل المتزن التالي :



جـ : ينص مبدأ لوشاتيليه على أنه : « إذا أثر مؤثر ما (مثل : الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل في حالة إتزان، فإن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يضاد فعل ذلك المؤثر ».

أ- تأثير الضغط: (ضغط الغاز هو عبارة عن اصطدام جزيئات الغاز بجدار الإناء الحاوي له. وعلى ذلك فإنه يمكن التعبير عن الضغط بدلالة عدد الجزيئات).

* عند زيادة الضغط : فإن الاتزان سوف يختل، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه فإن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يضاد فعل المؤثر أي أن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل الضغط (الاتجاه الذي يقل فيه عدد الجزيئات) أي أن التفاعل يسير في إتجاه التفاعل الأمامي (اتجاه تكوين الأمونيا).

* عند خفض (تقليل) الضغط: فإن الاتزان سوف يختل، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه، يسير التفاعل في الاتجاه الذي يزيد الضغط (الاتجاه الذي يزداد فيه عدد الجزيئات)، أي أن التفاعل يسير في الإتجاه الخلفي (اتجاه تفكك الأمونيا).

ب- تأثير التركيز

* عند زيادة تركيز إحدي المواد المتفاعلة أو كليهما، فإن الاتزان سوف يختل، ويسير التفاعل في الإتجاه الذي يقلل تلك التركيزات، أي يسير التفاعل في الاتجاه الأمامي (حيث تختفى المواد المتفاعلة ويقل تركيزها وتتكون كميات جديدة من المواد

الناجمة).

* عند إزالة الأمونيا المتكونة من وسط التفاعل، فإن الاتزان سوف يختل، ويسير التفاعل فى اتجاه تكوين الأمونيا.

ج - تأثير درجة الحرارة: (هذا التفاعل طارد للحرارة)

* عند زيادة درجة الحرارة، فإن التفاعل يسير فى اتجاه خفض الحرارة، وهو الاتجاه الخلفى.

* عند خفض درجة الحرارة فإن التفاعل يسير فى اتجاه زيادة الحرارة، وهو الاتجاه الأمامى.

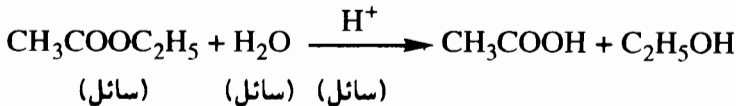
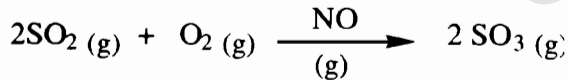
العوامل الحفازة - الحفز الإيجابى والسلبى

س: اكتب نبذة مختصرة عن : العامل الحفاز - تفاعلات الحفز المتجانسة - تفاعلات الحفز غير المتجانسة - الحفز الإيجابى - الحفز السلبى.

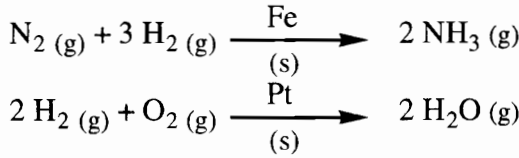
ج : العامل الحفاز (المادة الحفازة): هى تلك المادة التى عند إضافتها إلى وسط التفاعل، ولو بكمية صغيرة، فإنها تغير من سرعة التفاعل الكيميائى دون أن تشترك فى التفاعل.

«تبقى المادة الحفازة فى نهاية التفاعل كما هى دون أن يحدث لها تغيير فى كميتها أو خواصها الكيميائية، مما يدل على أنها لا تدخل فى التفاعل الكيميائى ولكنها تحفزه فقط.»

تفاعلات الحفز المتجانسة: هى تلك التفاعلات التى يكون فيها العامل الحفاز والمواد المتفاعلة فى نفس الحالة (أو الطور). مثال ذلك:



تفاعلات الحقر غير المتجانسة: هي التفاعلات التي يكون فيها العامل الحفاز والمواد المتفاعلة في طورين مختلفين. مثال ذلك :



الحفز الإيجابي : وفيه تزداد سرعة التفاعل الكيميائي نتيجة وجود العامل الحفاز.
الحفز السلبي : وفيه تقل سرعة التفاعل الكيميائي نتيجة وجود العامل الحفاز.

س: اذكر أنسب الظروف لتحضير غاز النوشادر في الصناعة .

جـ :

- ١- سحب الأمونيا المتكونة باستمرار
- ٢- زيادة الضغط.
- ٣- خفض درجة الحرارة.
- ٤- استخدام العامل الحفاز للوصول بسرعة إلى حالة الاتزان.

ثانياً : مسائل وحلولها

س: إذا كانت $K_p = 167.5 \text{ atm}$ عند 1000°C بالنسبة للتفاعل التالي:



احسب ضغط غاز أول أكسيد الكربون (CO) الجزئي في نظام متزن يكون فيه الضغط الجزئي لغاز (CO₂) هو 0.10 atm .

الحل : $P_{\text{CO}} (\text{g}) = ?$, $P_{\text{CO}_2} (\text{g}) = 0.10 \text{ atm}$.

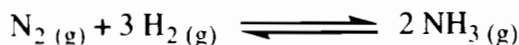
$K_p = 167.5 \text{ atm}$.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 (\text{g})}{P_{\text{CO}_2} (\text{g})}$$

$$P_{\text{CO}}^2(\text{g}) = K_P \cdot P_{\text{CO}_2}(\text{g}) = 167.5 \times 0.10 = 61.75$$

$$P_{\text{CO}}(\text{g}) = \sqrt{61.75} = 4.09 \text{ atm.}$$

مثال : احسب قيمة K_c بالنسبة للتفاعل التالي عند (500°C) :



إذا كانت $K_p = 1.5 \times 10^{-5}$ عند نفس درجة الحرارة.

الحل :

$$K_p = 1.5 \times 10^{-5}, K_c = ?$$

$$R = 0.0821 \text{ L.atm / mol.}^\circ\text{K,}$$

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ }^\circ\text{K.}$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_p = K_c RT^{(\Delta n)}$$

$$K_c = K_p / RT^{(\Delta n)}$$

$$K_c = K_p / RT^{(-2)}$$

$$K_c = K_p \cdot RT = 1.5 \times 10^{-5} \times (0.0821 \times 773)^{-2}$$

$$K_c = 9.51 \times 10^{-4}$$

مثال : إذا كانت $K_c = 36.9$ عند درجة حرارة 227°C للتفاعل المتزن التالي :



فإذا خلط 0.125 mol of $\text{SO}_3(\text{g})$, 0.03 mol of $\text{O}_2(\text{g})$

مع 0.05 mol of $\text{SO}_2(\text{g})$ وذلك في وعاء سعته واحد لتر عند 227°C . اشرح في أي اتجاه يسير التفاعل.

الحل :

$$X = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0.125)^2}{(0.05)^2 (0.03)} = 208$$

وهكذا نجد أن $X = 208$

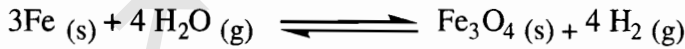
بينما $K_c = 36.9$

أى أن $K_c < X$

أى أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار.

أى أن التفاعل يسير فى اتجاه التفاعل الخلفى، وهو اتجاه تفكك SO_3 .

س: ادرس أثر زيادة الضغط علي التفاعل المتزن التالي:



ج: عند دراسة هذا التفاعل ، نجد أن :

$$n_1 = \text{عدد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية)} = 4$$

$$n_2 = \text{عدد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية)} = 4$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 4 - 4 = 0$$

$$\Delta n = 0$$

ولذلك، فإنه فى حالة هذا التفاعل، نجد أن تغير الضغط لا يؤثر على موقع الاتزان. أى تبقى حالة الاتزان كما هى برغم زيادة الضغط. (الضغط لا يؤثر على هذا التفاعل المتزن).

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

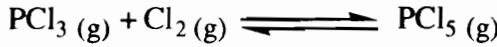
١- عرف كل مما يأتى: قانون فعل الكتلة - حالة الاتزان الكيميائى - العامل الحفاز (المساعد).

٢- ماهى العلاقة بين K_p , K_c فى التفاعلات الغازية.

٣- هل تكون K_p أصغر أم أكبر من K_c إذا كان عدد مولات المتفاعلات أصغر من عدد مولات النواتج.

٤- إذا كان مقسوم التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان. ماذا يحدث للتفاعل؟

٥- عند حدوث الاتزان الكيميائي في التفاعل:



وجد أن تراكيز PCl_3 , Cl_2 , PCl_5 كانت على التوالي 0.10 , 0.90 , 0.12 مول في اللتر. احسب K_p , K_c تحت ظروف التجربة $t = 27^\circ\text{C}$.

٦- اشرح تأثير إدخال كمية إضافية لأحد المتفاعلات على تفاعل في حالة اتزان.

٧- اشرح تأثير إدخال كمية إضافية لأحد النواتج على تفاعل في حالة اتزان.

٨- ما تأثير رفع الضغط الكلي على حالة اتزان في كل من الحالات الآتية:

أ- تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أصغر من عدد مولات الغازات المتفاعلة.

ب- تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أكبر من عدد مولات الغازات المتفاعلة.

ج- تفاعل تتساوى فيه عدد مولات الغازات الناتجة و المتفاعلة.

د- تفاعل فيه كل المتفاعلات و النواتج سوائل أو جوامد.

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة)

١- احسب ثوابت الاتزان K_p , K_c عند درجة حرارة 395°C للتفاعل:



علماً بأن تراكيز الاتزان هي:

$$[\text{H}_2] = 6.4 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{I}_2] = 1.60 \times 10^{-3} \text{ M}, [\text{HI}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

٢- ثابت الاتزان K_c للتفاعل:



عند درجة حرارة 425°C يبلغ 1.84 . احسب K_p للتفاعل السابق، ثم احسب K_c , K_p

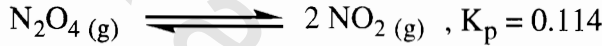


٣- إذا علم أن K_c للتفاعل



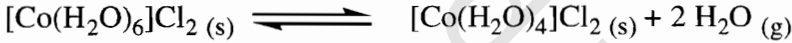
عند درجة حرارة 727°C تبلغ 4.17×10^{-2} . ماهو اتجاه التفاعل عند خلط 0.40 M من SO_3 , 0.10 M من O_2 , 0.02 M من SO_2 .

٤- وضع 0.50 gm من غاز N_2O_4 فى وعاء حجمه 2.0 L عند درجة حرارة 25°C ، وترك فى الوعاء حتى تم الاتزان الكيميائى حسب المعادلة :



احسب الضغط الجزئى لغاز N_2O_4 بعد الاتزان.

٥- يتم الاتزان التالى مع مادة كلوريد الكوبالت:



ما لون مادة كلوريد الكوبالت إذا وضعت فى وعاء مفتوح فى جو:

أ- رطب ب- جاف ؟. اشرح إجابتك.

٦- إذا أخذنا فى الاعتبار التفاعل:



هل تزداد أم تقل أم تظل كمية CaCO_3 كما هى عندما:

أ- تزال كمية من غاز (CO_2) من التفاعل بعد الاتزان.

ب- يزداد الضغط الكلى. ج- تضاف كمية من CaO .

الفصل الثالث

الاتزان الأيوني

أولاً : أسئلة و إجاباتها

- قانون أوستفالد للتخفيف.
- الحاصل الأيوني للماء، الرقم الهيدروجيني، الرقم الهيدروكسيلي، المحاليل المنظمة، تأثير الأيون المشترك، حاصل الذوبانية.
- الأدلة.
- العلاقة بين الرقم الهيدروجيني والرقم الهيدروكسيلي.

ثانياً : مسائل وحلولها

- ثالثاً : أسئلة عامة (غير مجاب عنها)
- رابعاً : مسائل عامة (غير محلولة).

obeikandi.com

أولاً : أسئلة و إجاباتها

قانون أوستفالد للتخفيف

س: عرف قانون أوستفالد للتخفيف. ثم وضع كيف يمكن استنتاجه رياضياً؟
ج: استنتاج قانون أوستفالد:

لقد وجد أوستفالد أنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على محاليل الالكتروليتات الضعيفة. ويفرض أنه يوجد لدينا ١ جم جزئى من حمض ضعيف أذيب فى حجم قدره (V) لتر. و أن درجة تأين هذا الالكتروليت هي (α) و أن هذا الالكتروليت يتفكك طبقاً للمعادلة :



عدد الجزيئات فى البداية	1	0	0
عدد الجزيئات عند الاتزان	$1-\alpha$	α	α
التركيز عند الاتزان	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

ويتطبيق قانون الاتزان (ثابت الاتزان):

$$K_a = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha/V \cdot \alpha/V}{(1-\alpha)/V}$$

حيث (K_a) هي ثابت تأين الحمض الضعيف ، فإن

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

بدلالة الحجم

ولكن ($C = 1/V$)

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

وفى حالة المحاليل المخففة جداً جداً، فإنه يمكن إهمال قيمة (α) بالمقارنة بالواحد

$$K_a = \alpha^2 C \quad \text{الصحيح فى المقام. وتؤول المعادلة إلى:}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

وينص قانون أوستفالد للتخفيف على أنه: «عند ثبوت درجة الحرارة، وبالنسبة لإلكتروليت ضعيف، فإن حاصل ضرب تركيز أيوناته مقسوماً على درجة تركيز الجزيئات غير المتأينة يساوى مقداراً ثابتاً يعرف بثابت التأيّن أو ثابت التفكك للإلكتروليت الضعيف».

الحاصل الأيوني للماء - الرقم الهيدروجيني - الرقم الهيدروكسيلي

س: عرف كلاهما يأتي : الحاصل الأيوني للماء - الرقم الهيدروجيني - الرقم الهيدروكسيلي

ج : الحاصل الأيوني للماء: ويرمز له بالرمز (K_w) وهو يساوى حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل، وهو يساوى قيمة ثابتة مقدارها 10^{-14} الرقم الهيدروجيني : ويرمز له بالرمز pH وهو يساوى اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين فى المحلول:

$$pH = -\log \{H^+\}$$

الرقم الهيدروكسيلي: ويرمز له بالرمز pOH

وهو يساوى اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل فى المحلول.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

س : وضح كيف يمكن الاستدلال علي نوع محلول بمعلومية الأس الهيدروجيني له .

ج : إذا كانت $pH = 7$ ، فإن المحلول يكون متعادلاً.

أما إذا كانت $pH < 7$ ، فإن المحلول يكون له الصفة القاعدية (القلوية) وكلما زادت القيمة زادت قاعدية (قلوية) المحلول. فالمحلول الذى له $pH = 12$ يكون أكثر قاعدية من المحلول الذى له $pH = 9$.

أما إذا كانت $pH > 7$ ، فإن المحلول يكون له الصفة الحامضية. وكلما قلت القيمة زادت حامضية المحلول. فالمحلول الذى له $pH = 3$ يكون أكثر حامضية من المحلول الذى له $pH = 5$.

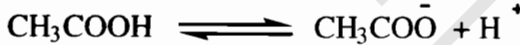
المحاليل المنظمة - تأثير الأيون المشترك - حاصل الذوبانية لمخ شحيح الذوبان.

س: اكتب ما تعرفه عن : المحاليل المنظمة - تأثير الأيون المشترك - حاصل الذوبانية لمخ شحيح الذوبان.

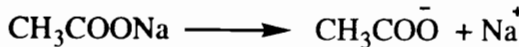
ج: المحاليل المنظمة: هى تلك المحاليل التى تقاوم التغير فى الرقم الهيدروجينى - من خلال إعادة تنظيم نفسها داخلياً - بحيث يبقى الرقم الهيدروجينى ثابت دون تغير. ويتكون المحلول المنظم من حمض ضعيف واحد أملاحه (مثل: حمض الخليك وملح خلات الصوديوم)، أو من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها (مثل: هيدروكسيد الأمونيوم وكوريد الأمونيوم). وللمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى كثير من العمليات الحيوية التى تتم داخل أجهزة الكائنات الحية. والتى تتم عند مدى معين وثابت للرقم الهيدروجينى. و للمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى الكيمياء التحليلية، حيث إن العديد من عمليات الترسيب تتم عند قيم معينة وثابتة من pH.

تأثير الأيون المشترك :

يطلق على خفض تآين إلكتروليت ضعيف فى محلوله نتيجة إضافة محلول يحتوى على أحد أيوناته تعبير "تأثير الأيون المشترك". ويفرض أنه لدينا محلول إلكتروليت ضعيف، مثل: حمض الخليك: و الذى يتفكك طبقاً للمعادلة:



فإذا أضفنا إلى هذا المحلول إلكتروليت قوى يحتوى على أحد أيونات الحمض الضعيف، مثل: خلات الصوت الصوديوم، CH_3COONa ، و الذى يتفكك طبقاً للمعادلة:



و طبقاً لمبدأ لوشاتيليه فإن الاتزان فى معادلة تفكك الحمض سوف يختل، ويسير التفاعل فى الاتجاه الذى يقلل من تركيز أيون (CH_3COO^-) أى أن التفاعل يسير فى الاتجاه الخلفى وينتج عن ذلك خفض تآين الحمض.

حاصل الذوبانية لمُح شحيح الذوبان

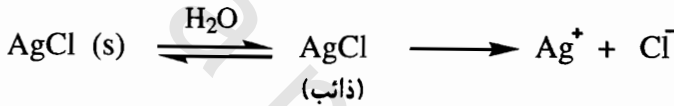
عند إذابة ملح شحيح الذوبان في الماء فإنه يحدث اتزان بين الملح (المذاب) غير الذائب و أيونات الجزء الذائب من الملح. ويقال في هذه الحالة أنه لدينا اتزان غير متجانس بين الأيونات في المحلول و الملح غير الذائب.

ويعرف حاصل الذوبانية (K_{sp}) لمُح شحيح الذوبان بأنه مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة، وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيزات الأيونات (مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها) الناتجة من تفكك الجزء المذاب من الملح و الموجودة في حالة اتزان مع الملح غير الذائب في محلوله المشبع.

وبفرض أن الملح المذاب هو ($AgCl$)، فإن K_{sp} له يعطى بالعلاقة :

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

لأن الملح ($AgCl$) هو شحيح الذوبان ويعبر عنه بالعلاقة



الأدلة

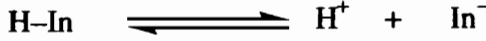
س: اكتب نبذة عن الأدلة ، موضحاً ميكانيكية عملها في الأوساط المختلفة؟

جـ : الأدلة هي عبارة عن أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ملونة أو غير ملونة، يتغير لونها حسب المدى الهيدروجيني الموجودة فيه. وتستخدم الأدلة في عمليات المعايرة بين الأحماض و القواعد لتعيين نقطة التعادل (التكافؤ). ولكل دليل مدى للرقم الهيدروجيني يتغير لون الدليل خلاله. ويوضح الجدول التالي أمثلة للأدلة:

نوع المعايرة المستخدمة فيها	مدى الرقم الهيدروجيني	لونه في الوسط القاعدي	لونه في الوسط الحمضي	نوعه	رمزه	الدليل
حمض قوى + قاعدة قوية حمض ضعيف + قاعدة قوية	٨.٣-١٠.٥	أحمر وردي	عديم اللون	حمض ضعيف	Ph.Ph.	فينول فيثالين phenol phthaline
حمض قوى + قاعدة قوية حمض قوى + قاعدة ضعيفة	٣.١-٤.٥	أصفر	أحمر	قاعدة ضعيفة	M.O.	ميثيل البرتقالي methyl orange

ميكانيكية عمل الأئدة

أ- دليل الفينول فيثالين: هو عبارة عن حمض عضوى ضعيف، نرمل له (HIn) وهو يتفكك طبقاً للمعادلة:



(عديم اللون)

(وردى)

و الدليل نفسه عديم اللون، وحيث إن تأينه ضعيف، فإن تركيز الأيونات الملونة (In^-) الناتجة من تأينه يكون قليلاً وغير كاف لتلوين المحلول.

وفى حالة وجود الدليل فى وسط حمضى، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين كبيراً نسبياً، حيث يختل الاتزان فى المعادلة السابقة، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الخلفى وهو اتجاه تكوين (HIn) عديم اللون (لون الدليل فى الوسط الحامض عديم اللون).

أما فى حالة وجود الدليل فى وسط قاعدى، حيث يكون تركيز أيون الهيدروكسيل كبيراً نسبياً، فإن أيونات (OH^-) تتحد مع أيونات (H^+) لتكوين الماء، و بالتالى يقل تركيز أيون (H^+) فى المحلول، حيث يختل الاتزان فى المعادلة السابقة، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى، وهو اتجاه تفكك (HIn)، حيث يزداد تركيز أيونات (In^-) الملونة فى المحلول بالدرجة التى تلون المحلول باللون الوردى. وهكذا يصبح لون الدليل فى الوسط القاعدى هو أحمر وردى.

وبنفس الأسلوب يمكن شرح ميكانيكية عمل دليل الميثيل البرتقالى فى الأوساط المختلفة.

العلاقة بين الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسىلى

س: استنتج العلاقة بين pH , pOH ؟

ج: يمكن استنتاج العلاقة على النحو التالى:

من تعريف الحاصل الأيونى للماء، فإن :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

و بأخذ اللوغاريتم للطرفين، فإن:

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14}$$

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = -14$$

ويضرب طرفي المعادلة السابقة في (-) :

$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = 14$$

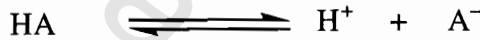
$$pH = -\log [H^+] \quad , \quad pOH = -\log [OH^-] \quad \text{ولكن}$$

وبالتعويض عن هذه القيم في المعادلة السابقة

$$pH + pOH = 14$$

س: استنتج العلاقة بين pK_a , pH , pKa , pH لخلول منظم

ج : نفرض أنه لدينا محلولاً منظم مكوناً من حمض ضعيف (HA) و أحد أملاحه (NaA):



ويتطبيق قانون أوستفالد على تفكك الحمض الضعيف:

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

وبأخذ اللوغاريتم:

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة:

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

ونظراً للتأين الكامل للملح، فإن تركيز الملح يساوي تركيز أيوناته $[A^-]$
 ونظراً للتأين الضعيف للحمض، فإن تركيز الحمض الكلي يساوي تركيز الحمض غير
 المتأين $[HA]$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

ثانياً : مسائل وحلولها

س: إذا علمت أن درجة التأين لمحلول (0.1M) حمض الخليك تساوي 1.323×10^{-3} .
 احسب ثابت التأين (K_a) لحمض الخليك.

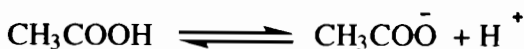
الحل:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad \therefore K_a = \alpha^2 C$$

$$K_a = (1.323 \times 10^{-3})^2 \times 0.1 = 1.75 \times 10^{-5}$$

س : احسب ثابت التأين لمحلول (0.1M) حمض الخليك، علماً بأن الـ pH له تساوي
 (2.88). ثم احسب درجة التأين للحمض.

ج : يتفكك الحمض للمعادلة :



$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.88}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.3 \times 10^{-3}$$

ويمكن حساب ثابت تأين الحمض، K_a ، باستخدام المعادلة:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \times 1.3 \times 10^{-3}}{0.1}$$

$$K_a = 1.69 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.69 \times 10^{-5}}{0.1}}$$

$$\alpha = 0.041$$

س: إذا علمت أن درجة التأين لمخلول (0.01M) نوسادر تساوي (4.2%) أحسب ثابت التأين (K_b) للنوسادر.

ج: تتأين النوسادر في الماء طبقاً للمعادلة:



$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{4.2}{100} \times 0.01 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4.2 \times 10^{-4} \quad \text{ولكن ..}$$

$$[\text{NH}_3] = 1 \times 10^{-2}$$

$$K_b = \frac{(4.2 \times 10^{-4})^2}{10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

س : إذا كانت درجة التوصيل المكافئة لمحلول N/32 حمض ضعيف هي (9.2 mhos) ، وكانت درجة التوصيل عند تخفيف لا نهائي هي (9.83 mhos) . احسب ثابت تأين الحمض .

ج : حيث إن : $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$

$\Lambda =$ درجة التوصيل المكافئة

$\Lambda_0 =$ درجة التوصيل المكافئة عند تخفيف لا نهائي

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 9.2/9.83 = 0.9764$$

$$\alpha = 0.9764, V = 32$$

بالتعويض فى قانون أوستفالد:

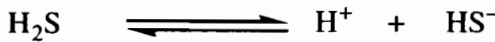
$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{(0.9764)^2}{32(1-0.9764)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

س : احسب تركيزات $[H_2S]$, $[S^{2-}]$, $[HS^-]$, $[H^+]$ في محلول (0.1M) من H_2S .

علماً بأن $(K_{a1(H_2S)} = 1.1 \times 10^{-7}, K_{a2(HS^-)} = 1.0 \times 10^{-14})$

ج : معادلة التآين الأولى لحمض H_2S ، يمكن كتابتها كما يلى:



$$0.1 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$0.1 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][SH^-]}{[H_2S]} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

(يمكن اهمال قيمة (X) فى المقام بالمقارنة بالمقدار 0.1 .)

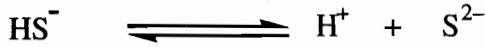
$$K_{a1} = \frac{x^2}{0.1}$$

$$x^2 = 0.1 \times K_{a1} = 0.1 \times 1.1 \times 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$\therefore x = [H^+] = [HS^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

ومن معادلة التأيّن الثانی للحمض :

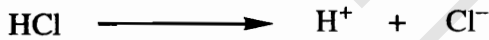


$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$\therefore K_{a2} = [S^{2-}]$$

$$\therefore [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L.}$$

س : احسب الرقم الهيدروجيني لخلول 0.001 ع من حمض الهيدروكلوريك.



$$10^{-3} \qquad 10^{-3} \qquad 10^{-3}$$

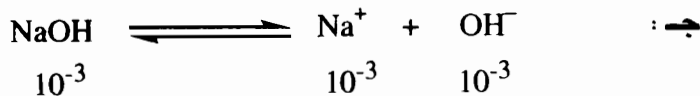
$$[H^+] = 10^{-3}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-3}$$

$$pH = 3$$

س : احسب الرقم الهيدروجيني لخلول 0.001 N من هيدروكسيد الصوديوم .



$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}}$$

$$[\text{H}^+] = [10^{-11}]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 11.0$$

س: احسب الأس الهيدروكسيلي لخلول تركيز أيون الهيدروجين به يساوي 0.05M .

ج :

$$[\text{H}^+] = 0.05$$

$$\text{pH} = -\log 0.05$$

$$\text{pH} = 1.3$$

ولكن :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 1.3$$

$$\text{pOH} = 12.7$$

س : احسب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول الأس الهيدروجيني له يساوي 9 ؟

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{ج :}$$

$$[H^+] = 10^{-9}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \text{ولكن :}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

س : احسب قيمة pH لمحلول منظم مكون من حمض الخليك و خلات الصوديوم، تركيز كل منهما (0.1M) (علماً بأن $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$)

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.75 \times 10^{-5} \quad \text{ج :}$$

$$pK_a = 3.76$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{ولكن :}$$

$$pH = 3.76 + \log \frac{0.1}{0.1} = 3.76$$

س : إذا كان ثابت تأين حمض (HF) هو (3.53×10^{-4}) . احسب الـ pH لمحلول يتكون من خلط (0.125 M HF) مع (0.25M NaF) في محلول حجمه (200 ml).

$$pK_a (HF) = -\log K_a (HF) = -\log 3.53 \times 10^{-4} \quad \text{ج :}$$

$$pK_a = 2.45$$

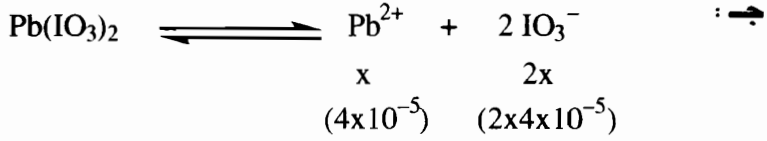
$$[HF] = \frac{0.125}{200} \times 1000 = 0.625 \text{ M}$$

$$[NaF] = \frac{0.25}{200} \times 1000 = 1.25 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} = 2.45 + \log \frac{[1.25]}{[0.625]}$$

$$pH = 2.45 + 0.30 = 2.75$$

س : إذا كانت ذوبانية أيودات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ هي $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ عند 25°C .
فما هو حاصل الذوبانية لهذا الملح؟

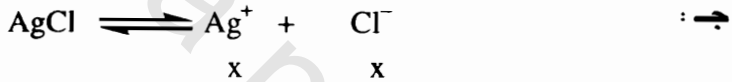


$$[\text{Pb}^{2+}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{IO}_3^-] = 2 \times 4 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = (4 \times 10^{-5}) \times (8 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{sp} = 2.56 \times 10^{-13}$$

س : احسب ذوبانية ملح كلوريد الفضة بالمول/لتر عند درجة 25°C ، إذا علمت أن K_{sp} لكلوريد الفضة يساوي 1.7×10^{-10} ؟



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$1.7 \times 10^{-10} = x \cdot x$$

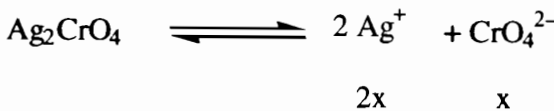
$$x^2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

وبذلك فإن ذوبانية ملح كلوريد الفضة = $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ أي أنها تساوي 1.3×10^{-5} .

س : احسب تركيز كل من أيون (Ag^+) و (CrO_4^{2-}) في محلول مشبع من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 عند 25°C ، علماً بأن K_{sp} للمحلول تساوي 1.92×10^{-12} ؟

جـ :



$$[\text{Ag}^+] = 2x, \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = x$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1.92 \times 10^{-12} = (2x)^2 \cdot (x)$$

$$4x^3 = 1.92 \times 10^{-12}$$

$$x^3 = 0.48 \times 10^{-12}$$

$$x = 7.8 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2x = 2 \times 7.8 \times 10^{-3} = 15.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.56 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = x = 7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

س : وضع هل يترسب كبريتات الرصاص (PbSO_4) عند إضافة 100 ml من محلول 0.003 M نترات رصاص (PbNO_3) إلى 400 ml من محلول 0.004 M كبريتات صوديوم (Na_2SO_4)، علماً بأن K_{sp} لكبريتات الرصاص هو 2×10^{-8} .

$$[\text{Pb}^{2+}] \text{ in } 100 \text{ ml} = \frac{0.003}{1000} \times 100 = 3 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{جـ}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ in } 400 \text{ ml} = \frac{0.004}{1000} \times 400 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{But, } [\text{Pb}^{2+}] \text{ in mixture} = \frac{3 \times 10^{-4}}{0.5} = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ in mixture} = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{0.5} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

ولكن الحاصل الأيوني لكبريتات الرصاص في المحلول هو:

$$K_{(\text{PbSO}_4)} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$= 6 \times 10^{-4} \times 3.2 \times 10^{-2}$$

$$K_{(PbSO_4)} = 1.92 \times 10^{-5}$$

وهكذا ، فإن الحاصل الأيوني للملح يساوى 1.92×10^{-5} ، وهو أكبر من حاصل الإذابة لنفس الملح (حاصل الإذابة للملح يساوى 2×10^{-8}).

الحاصل الأيوني < حاصل الإذابة ← المحلول فوق مشبع ويحدث ترسيب وعلى ذلك، فإن كبريتات الرصاص سوف تترسب فى المحلول.

ثالثاً: أسئلة عامة (غير مجاب عنها)

- ١- ما هو تأثير الأيون المشترك؟ اعط أمثلة مع المعادلات؟
- ٢- ما هو المحلول المنظم؟ أعط مثالاً موضحاً كيف يعمل المحلول المنظم؟
- ٣- استنتج العلاقة بين الأس الهيدروجينى (pH) و الأس الهيدروكسيلي (pOH)؟
- ٤- وضع ميكانيكية عمل دليل الفينول فيثالين فى الوسطين الحمضى والقاعدى؟
- ٥- عرف: الحاصل الأيوني للماء - قانون أوستفالد للتخفيف ؟
- ٦- عرف : الأس الهيدروجينى؟
- ٧- اكتب نبذة مختصرة عن : الأدلة - حاصل الذوبانية للملح شحيح الذوبان؟

رابعاً: مسائل عامة (غير محلولة)

- ١- إذا كانت ذوبانية كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) هى (9.2×10^{-2} gm/L). احسب ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب؟
- ٢- ثابت حاصل الإذابة لكاربونات الباريوم هى (8.1×10^{-9}). فما هى ذوبانية هذا المركب؟
- ٣- احسب ذوبانية ($AgCl$) فى محلول (HCl) تركيزة ($0.01M$)؟