# البـــابُ التـَاسع

## « ثوابت الاتزان والرقم الهيدروجينى للمحاليل المائية »

**أمثلة محلولة :**

**مثال ( ١ ) :**

احسب الرقم الهيدروجينى فى ( أ ) محلول يحوى على ٠.٠١٢ جزئ جرامى $H^+$ / لتر
(ب) محلول يحتوى على ٠.٠٢٥ جزئ جرامى $OH^-$ / لتر .

**الحل :**

( أ ) $pH = -\log [H^+] = -\log 0.012$

$2 - \log 1.2 = 2 - 0.079 = 1.921$

( ب ) $POH = -\log [OH^-] = -\log 0.025$

$2 - \log 2.5 = 2 - 0.398 = 1.602$

$pH = pKw - POH = 14 - 1.602 = 12.398$

**مثال ( ٢ ) :**

احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول نتج عن إضافة ٥٠ مل من محلول ٠.١٠ جزئ جرامى / لتر حمض يد كل إلى ٥٠ مل من محلول ٠.٢٠ جزئ جرامى / لتر هيدروكسيد صوديوم .

**الحل :**

٥٠ مل من ٠.١٠ جزئ جرامى / لتر حمض يد كل يحتوى على ٠.٠٥٠ × ٠.١٠ = ٠.٠٠٥٠ جزئ جرامى ، ٥٠ مل من ٠.٢٠ جزئ جرامى / لتر ص؟ يد يحتوى على ٠.٠٥٠ × ٠.٢٠ = ٠.٠١٠٠ جزئ جرامى وعند الإضافة يتعادل ٠.٠٠٥٠ جزئ جرامى يد كل مع ٠.٠٠٥٠ جزئ جرامى ص؟ يد ويتبقى ٠.٠٠٥٠ جزئ جرامى ص؟ يد فى حجم قدره ١٠٠ مل ويكون تركيز القاعدة ٠.٠٥٠ جزئ جرامى / لتر أى أن تركيز أيون الهيدروكسيد فى المحلول يساوى ٠.٠٥٠ جزئ جرامى ص؟ يد / لتر بذلك يكون :

$$POH = -\log [OH^-] = -\log 0.050$$
$$= 2 - \log 5.0 = 2 - 0.7 = 1.3$$
$$PH = 14 - 1.3 = 12.7$$

**مثال ( ٣ ) :**

احسب ثابت تأين حمض الخليك فى محلول يحتوى ٠١٠, جزئ جرامى حمض خليك / لتر ورقمه الهيدروجينى ٣,٣٧ :

**الحل :**

يربط ثابت تأين الحمض الضعيف وتركيزه أيون الهيدروجين العلامة :

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}$$

وفى هذه المسألة :

$$[H^+] = \text{anti log } (-3.37) = \text{anti log } \bar{4}.63 = 4.3 \times 10^{-4}$$
$$C = 0.010 \text{ moles/liter}$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+]^2}{C} = \frac{(4.3 \times 10^{-4})^2}{0.010} = 1.8 \times 10^{-5}$$

**مثال ( ٤ ) :**

احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول يحتوى على ٠,٢٥٠ جزئ جرامى حمض خليك / لتر :

**الحل :**

يمكننا الحصول على تركيز أيون الهيدروجين من العلاقة :

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}$$
$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.250} = \sqrt{4.5 \times 10^{-6}}$$
$$= 2.12 \times 10^{-3}$$

$$\therefore pH = -\log [H^+] = -\log 2.12 \times 10^{-3} = 3 - 0.33 = 2.67$$

**مثال ( ٥ ) :**

احسب النسبة المئوية لتأين حمض الفورميك ($HCHO_2$) فى محلول يحتوى ٠,٦٠٠ جزئ جرامى حمض فورميك / لتر ؟

**الحل :**

$$H.CHO_2 \rightleftarrows H^+ + CHO_2^-$$
$$(0.60 - x) \qquad x \qquad x$$

ثابت التأين لحمض الفورميك = ٢ × ١٠$^{-٤}$

$$K_a = 2 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.60 - x} = \frac{x^2}{0.60}$$

$$x = \sqrt{K_a \times 0.60} = \sqrt{1.2 \times 10^{-4}} = 0.011$$

∴ النسبة المئوية لتأين الحمض = $\frac{٠,٠١١}{٠,٦٠} \times ١٠٠ = ١,٨$ ٪

**مثال ( ٦ ) :**

كم جرام من كلوريد الأمونيوم يلزم إضافته إلى ٢٥٠ مل من محلول تركيزه ٠,٢٠ جزئ جرامى هيدروكسيد أمونيوم / لتر ليكون المحلول الناتج رقمه الهيدروجينى مساو ٧,٢ .

**الحل :**

هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة وكلوريد الأمونيوم الكتروليت قوى وهناك فعل أيون الأمونيوم المشترك وتفاعل الاتزان وتركيزات حالة الاتزان هى :

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$
$$(2.20 - x) \qquad (x + y) \qquad x$$

تركيزات الاتزان :

حيث x ترمز لعدد الجزيئات الجرامية المفككة فى اللتر من المحلول ،

y ترمز لعدد الجزيئات الجرامية من كلوريد الأمونيوم فى اللتر من المحلول .

$$x = [OH^-] = \text{antilog} - (14 - 7.2) = \text{antilog} (- 6.8)$$
$$= \text{antilog}\ \bar{7}.2 = 1.6 \times 10^{-7} \text{ moles/liter}$$

بالتعويض فى معادلة ثابت الاتزان $K_b$ نحصل على y .

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{x\,(x + y)}{(0.20 - x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \left(\frac{1.6 \times 10^{-7}}{0.20}\right) \quad (y) \quad = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$y = \frac{0.20 \times 1.8 \times 10^{-5}}{1.6 \times 10^{-7}} = 22.5 \text{ moles/liter}$$

الجزيئى الجرامى من كلوريد الأمونيوم يزن ٥٣,٤٩٢ جرام . وبذلك فإن ٢٥٠ مل من المحلول يجب أن تحتوى على ٢٢,٥ × ٥٣,٤٩٢ × $\frac{١}{٤}$ = ٣٠٠ جرام .

## مثال ( ٧ ) :

احسب ثابت تميؤ سيانيد البوتاسيوم فى محلول يحتوى على ٠,٠١ جزئ جرامى سيانيد بوتاسيوم / لتر رقمه الهيدروجينى ١٠,٧٠ .

## الحل :

يتميأ أيون السيانيد تبعاً للمعادلة :

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$
$$(0.01 - x) \qquad x \qquad x$$

وثابت تميؤ الملح هو :

$$K_h = \frac{[HCN]\ [OH^-]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{(0.01 - x)}$$

ويمكن حساب قيمة x من الرقم الهيدروجينى للمحلول .

$$x = [OH^-] = \text{antilog} - 3.3 = \text{antilog}\ \bar{4}.7 = 5.0 \times 10^{-4}$$

وبالتعويض نحصل على قيمة ثابت التميؤ :

$$K_h = \frac{(5.0 \times 10^{-4})^2}{0.01} = 2.5 \times 10^{-5}$$

## مثال ( ٨ ) :

احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول ناتج من تعادل ٢٥ مل من محلول تركيزه ٠,١٠ جزئ جرامى حمض هيدروكلوريك / لتر مع ٥٠ مل من محلول تركيزه ٠,٠٥٠ جزئ جرامى هيدروكسيد أمونيوم / لتر .

## الحل :

عدد المكافئات الجرامية فى محلول حمض الهيدروكلوريك = ٠,٠٢٥ × ٠,١٠ = ٠,٠٠٢٥ مكافئ جرامى وهى تساوى عدد المكافئات الجرامية من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ( ٠,٠٥٠ × ٠,٥٠ = ٠,٠٠٢٥ ) ويكون المحلول الناتج محتوياً على ٠,٠٠٢٥ جزئ جرامى من كلوريد

الأمونيوم فى حجم قدره ٠,٠٧٥ لتر ولذا يكون تركيز كلوريد الأمونيوم = $\frac{٠,٠٠٢٥}{٠,٠٧٥}$ = ٠,٠٣٣ جزئ جرامى / لتر .

ويتميأ أيون الأمونيوم فى المحلول تبعاً للمعادلة :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$
$$(0.033 - x) \qquad x \qquad x$$

ويعبر عن ثابت التميؤ ($K_h$) العلاقة :

$$K_h = \frac{[H^+]\,[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{K_W}{K_b}$$

$$= \frac{x^2}{(0.033 - x)} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$\therefore x^2 = \frac{0.033}{1.8} \times 10^{-9}$$

$$x = [H^+] = \left(\frac{33}{1.8}\right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-6} = 4.28 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log [H^+] = 6 - 0.63 = 5.37$$

**مثال ( ٩ ) :**

احسب الرقم الهيدروجينى فى محلول يحوى على ٠,١٠ جزئ جرامى / لتر لكل من حمض الخليك وخلات الصوديوم، ثم احسب التغير فى الرقم الهيدروجينى لهذا المحلول إذا أضيف إليه (أ ) ١٠٠ مل من محلول ٠,١٠ جزئ جرامى يد كل / لتر . أو ( ب ) ١٠٠ مل من محلول ٠,١٠ جزئ جرامى ص أ يد / لتر .

**الحل :**

حيث أن معظم أيونات الخلات فى المحلول نتج عن التأين الكامل لخلات الصوديوم فيمكننا كتابة معادلة ثابت تأين الحمض فى الصورة :

$$K_a = \frac{[H^+]\ [\text{ملح}]}{[\text{حمض}]}$$

وعليه يكون : $[H^+] = K_a \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} = 1.8 \times 10^{-10}$

$$pH = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 5 - 0.26 = 4.74$$

وعند إضافة ١٠٠ مل من حمض يد كل تركيزه ٠.١٠ جزئ جرامى / لتر من هذا المحلول المنظم يرتفع تركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول فتتفاعل مع أيون الخلات ويتكون جزيئات من حمض الخليك غير المتفككة ويعود الاتزان بين جزيئات الحمض وأيون الخلات . وبذلك ينخفض كمية الملح إلى ٠.٠٩٠ جزئ جرامى ويزيد كمية الحمض إلى ٠.١١٠ جزئ جرامى ويصبح تركيز الملح $\frac{٠.٠٩٠}{١.١٠}$ = ٠.٠٨٢ جزئ جرامى / لتر ويبقى تركيز الحمض كما هو . ونجد فى هذه الحالة :

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.082} = 2.26 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log [H^+] = 5 - 0.35 = 4.65$$

(ب) عند إضافة ١٠٠ مل من ص أيد تركيزها ٠,١٠ جزئ جرامى / لتر إلى لتر من هذا المحلول المنظم يحدث عكس (أ) حيث تتفاعل القاعدة مع الحمض ليتكون زيادة من الملح وتزيد كمية الملح لتصبح ٠,١١جزئ جرامى فى حجم قدره ١,١٠ لتر وينخفض كمية الحمض إلى ٠,٠٩٠ جزئ جرامى فى نفس حجم المحلول وبذلك يبقى تركيز الملح كما هو ٠,١٠ جزئ جرامى / لتر بينما ينخفض تركيز الحمض إلى ٠.٠٨٢ جزئ جرامى / لتر . ونجد فى هذه الحالة :

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.082}{0.10} = 1.5 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log [H^+] = 5 - 0.18 = 4.82$$

ومما سبق يتضح أن تركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول الأصلى لم يتغير كثيراً مما كان عليه وهذا يدل على التأثير المنظم لمحاول حمض الخليك (حمض ضعيف) وخلات الصوديوم (ملح الحمض) على الرقم الهيدروجينى للمحلول .

## أسئلة وتمارين إضافية :

١ — احسب الرقم الهيدروجينى للمحاليل التى تحتوى على التركيزات (جزئ جرامى / لتر) الآتية لأيون الهيدروجين :

(أ) ٨,٩ × ١٠$^{-٢}$ ، (ب) ٦.٥ × ١٠$^{-٨}$ ، (ج) ٠,٥

(الجواب : (أ) ١,٠٥ ، (ب) ٧,١٩ ، (ج) ٠,٣٠)

٢ – احسب الرقم الهيدروجيني للمحاليل التي تحتوى على التركيزات ( جزئ جرامى/ لتر ) الآتية لأيون الهيدروكسيل :

(أ ) ٧,٩١ × ١٠ $^{-٢}$ ، (ب) ٢,٥٦ × ١٠ $^{-٨}$ ، (جـ) ٠,٧٢

(الجواب : (أ ) ١٢,٩٠ ، (ب) ٦,٤١ ، (جـ) ١٣,٨٦ )

٣ – احسب تركيز أيون الهيدروجين فى المحاليل التي لها القيم الآتية من الرقم الهيدروجيني :

(أ ) ٣,٦١ ، (ب) ١٣,٤٣ ، (جـ) ٠,٧٧

(الجواب : (أ ) ٢,٤٥ × ١٠ $^{-٤}$ ج ح ، (ب) ٣,٧٢ × ١٠ $^{-١٤}$ ج ح ، (جـ) ٠,١٧ ج ح ) .

٤ – احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوى على ١٠,٠ جم هيدروكسيد صوديوم فى ٢٥٠ مل من المحلول .

( الجواب : ١٤ )

٥ – احسب ثابت تأين حمض الفورميك ($HCHO_2$) فى محلول يحتوى على ٠,٢٠ جزئ جرامى حمض / لتر علماً بأن تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول ٦,٤ × ١٠ $^{-٣}$ جزئ جرامى / لتر .

( الجواب : ٢,١٢ × ١٠ $^{-٤}$ )

٦ – احسب ثابت تأين حمض الهيدروسيانيك (HCN) فى محلول يحتوى ٠,٠٥٠ جزئ جرامى حمض هيدروسيانك / لتر ورقمه الهيدروجيني ٥,٣٥ .

الجواب : ٤ × ١٠ $^{-١٠}$ )

٧ – احسب ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم ($NH_4OH$) فى محلول يحتوى ٠,٠٤٠ جزئ جرامى هيدروكسيد أمونيوم فى اللتر ورقمه الهيدروجيني ١٠,٩٣ .

( الجواب : ١,٨ × ١٠ $^{-٥}$ )

٨ – احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوى على ٠,٧٥٠ جزئ جرامى / لتر من حمض النتروز ($HNO_2$) علماً بأن ثابت تفكك الحمض ٤,٥ × ١٠ $^{-٤}$ .

( الجواب : ١,٧٤ )

٩ – احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوى على ٠,٠٠٥٠ جزئ جرامى / لتر من هيدروكسيد الأمونيوم ($NH_4OH$) علماً بأن ثابت تفكك القاعدة ١,٨ × ١٠ $^{-٥}$ .

( الجواب : ١٠,٤٨ )

١٠ – احسب نسبة تأين ثنائى ميثيل هيدروكسيد الأمونيوم $NH_2OH\ (CH_3)_2$ فى محلول يحتوى على ١.٢٥٠ جزئ جرامى / لتر علماً بأن ثابت تفكك القاعدة $٧.٥ \times ١٠^{-٤}$ .

( الجواب : ٢.٤٤ ٪ )

١١ – ( أ ) احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول يحتوى على ٥.٠ جم حمض خليك فى ٥٠٠ مل ماء .

(ب) وإذا أضيف إلى هذا المحاول ٥.٠ جم من خلات الصوديوم ، كم يكون الرقم الهيدروجينى فى المحلول الجديد .

( الجواب : ( أ ) ٢.٧٦ ، ( ب ) ٤.٦١ )

١٢ – كم جرام من خلات الصوديوم يلزم إضافته إلى ٢٥٠ مل من محلول يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى / لتر حمض خليك ليكون المحلول الناتج رقمه الهيدروجينى مساو ٦.٥ .

( الجواب : ١١٧ جرام )

١٣ – احسب الرقم الهيدروجينى فى محلول نتج عن إضافة ٥٠ مل من محلول يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى لتر هيدروكسيد أمونيوم إلى ١٥ مل من محلول يحتوى على ٠.٢٠ جزئ جرامى / لتر حمض هيدروكلوريك .

( الجواب : ٩.٠٨ )

١٤ – احسب ثابت تميؤ فورمات البوتاسيوم فى محلول يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى فورمات بوتاسيوم فى اللتر ورقمه الهيدروجينى ٨.٣٤

( الجواب : $٤.٧٨ \times ١٠^{-١١}$ )

١٥ – إذا علم أن ثوابت تفكك الخطوات الثلاث لحمض الفوسفوريك تساوى $٧.٥ \times ١٠^{-٣}$ ، $٦.٢ \times ١٠^{-٨}$ ، $١ \times ١٠^{-١٢}$ على التوالى ، وإذا فرض أن لديك محاولا يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى من حمض الفوسفوريك فى اللتر ، احسب تركيز كل من $H^+$ ، $H_2PO_4^-$ ، $HPO_4^{--}$ ، $PO_4^{---}$ ، جزيئات حمض الفوسفوريك غير المفككة فى المحلول .

( الجواب : $[H^+] = [H_2PO_4^-] = ٠.٠٢٤$ ج ح ، $[HPO_4^{--}]$

$= ٦.٢ \times ١٠^{-٨}$ ج ح ، $[PO_4^{---}] = ٢.٦ \times ١٠^{-١٨}$ ج ح ، $[H_2PO_4^-]$

$= ٠.٠٧٦$ ج ح ) .

١٦ – اشرح كيف تحضر محلولا يحتوى على نترات أمونيوم وهيدروكسيد أمونيوم ويكون رقمه الهيدروجينى مساو ٨ .

( الجواب : يحضر المحلول بحيث يكون النسبة بين درجة تركيز الجزئ الجرامى الحجمى لنترات الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم ١٨ : ١ ) .

١٧ - وضع ٥٠ مل من محلول يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى حمض هيدروكلوريك/ لتر فى دورق مخروطى ثم أضيفت الحجوم التالية من محلول يحتوى على ٠.١٠ جزئ جرامى هيدروكسيد صوديوم / لتر :

( أ ) لم يضاف صفر يد . ( ب ) ١٠.٠ مل . ( جـ ) ٢٥.٠ مل . ( د ) ٤٩.٠ مل ( هـ ) ٥٠.٠ مل . ( و ) ٥١.٠ مل . ( ز ) ٥٥.٠ مل .

احسب الرقم الهيدروجينى فى كل محلول نتج فى كل خطوة من الخطوات السابقة ثم ارسم النتائج فى شكل بيانى يوضح تغير الرقم الهيدروجينى على المحور الصادى مع حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف على المحور السينى .

( الجواب : الرقم الهيدروجينى فى كل محلول : ( أ ) ١.٠٠ ، ( ب ) ١.١٨ ، ( جـ ) ٥١.٤٨ ، ( د ) ٣.٠٠ ، ( هـ ) ٧.٠٠ ، ( و ) ١١.٠٠ ، ( ز ) ١١.٦٨ ) .

١٨ – أذيب ٠.١٠ جزئ جرامى هيدروكسيد صوديوم فى لتر من محلول يحتوى على ٠.١٢٥ جزئ جرامى حمض خليك . احسب درجة تركيزاً أيون الهيدروجين فى المحلول الناتج وافترض عدم حدوث تغير فى حجم المحلول .

( الجواب : $[H^+] = ٤.٦ \times ١٠^{-٦}$ جزئ جرامى / لتر )

١٩ - احسب النسبة بين تركيز أيون الخلات $Ac^-$ إلى حمض الخليك HAc فى محلول منظم يحتوى على خلات الصوديوم وحمض الخليك إذا علم أن تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول يساوى $١٠^{-٥}$ جزئ جرامى / لتر .

( الجواب : $\frac{[A_c^-]}{[HA_c]} = ١.٨٥$ )

٢٠ – الأملاح الآتية لها صفة التميؤ :

( أ ) كلوريد الأمونيوم . ( ب ) خلات الصوديوم . ( جـ ) سيانيد البوتاسيوم .

١ – اكتب المعادلات الأيونية لتفاعل التميؤ لكل ملح .

٢ – احسب ثابت تميؤ ودرجة التميؤ لكل ملح .

٣ – احسب تركيز أيونات الهيدروجين والرقم الهيدروجينى فى محلول يحتوى على ٠.٠١ جزئ جرامى / لتر من الملح .

( الجواب : ٣ . الرقم الهيدروجينى : ( أ ) ٥.١٣ ، ( ب ) ٥٨.٨٩ ، ( جـ ) ١١.١٩ ) .