

الفصل الخامس

التفكك الإليكتروائى والاتزان الأيونى

Electrolytic Dissociation & Ionic Equilibrium.

الإليكتروائيات وغير الإليكتروائيات : Electrolytes & Non-electrolytes
قد يكون التوصيل الكهربائى معدنياً أو الإليكترونياً metallic or electronic conductance ، وفيه يتم التوصيل عن طريق إنتقال الإليكترونات فى داخل الموصل بدون أى تغيير كيميائى . وقد يكون التوصيل الإليكتروائى electrolytic conductance ، وفيه يحدث تغيير كيميائى . والماء المقطر هو وصل ردىء جداً للكهرباء . وإذا أذيت فيه مادة كالكسكرفان ذلك لا يرفع من قدرة المحلول على التوصيل حيث أن الكسكرفان غير الإليكتروائى non-electrolyte ولكن بإذابة ملح الطعام فى الماء المقطر فإن قدرة المحلول على التوصيل الكهربائى تزيد زيادة كبيرة .

والمواد التى لها القدرة على التوصيل الكهربائى فى محاليلها تسمى الإليكتروائيات وهى عادة محاليل الأملاح والأحماض والقلاويات فى الماء أو الكسكحول أو بعض المذيبات الأخرى .

فلو صرنا تياراً كهربائياً بين قطبين من النحاس فى محلول كبريتات النحاس ، نجد أن النحاس يترسب على القطب السالب أو المهبط cathode ، فى حين يذوب جزء من نحاس القطب الموجب أو المصعد anode . أى أن نتيجة إمرار التيار

هى إنتقال النحاس من القطب الموجب إلى القطب السالب . ولو مررنا التيار بين قطبين من البلاتين فى محلول حامض الايدروكلوريك HCl يتصاعد غاز الايدروجين عند المهبط وغاز الكلور عند المصعد ، أى أن نتيجة مرور التيار الكهربائى هو تحلل حامض الايدروكلوريك إلى مكوناته . هذه هى الخلايا الالكتروليتية electrolytic cells .

• قوانين فاراداي : Faraday's Laws

نتيجة لدراسة التوصيل الكهربائى والتحليل الكيمياءى المصاحب له فى عدد كبير من المحاليل ، أعلن فاراداي قانونين هامين :

١ - كمية المادة المترسبة أثناء التحليل الكهربائى تتناسب مع كمية التيار المار فى المحلول .

فلو مر فى المحلول تيار كهربائى شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة، كانت كمية التيار المار واحد أمبير ثانية أى واحد كولوم . وقد وجد أن واحد كولوم يرسب 0.001118 جم من الفضة . وضعف هذه الكمية من التيار ترسب ضعف هذه الكمية من الفضة . وعلى ذلك فإن الوزن المكافىء من الفضة يترسب بمرور 96500 كولوم أى واحد فاراداي .

٢ - عند مرور نفس الكمية من التيار الكهربائى فى محاليل لالكتروليتات متعددة فإن المواد المختلفة المترسبة (أو المنفصلة) تتناسب مع أوزانها المكافئة .

على ذلك نجد أن 96500 كولوم أو واحد فاراداي ترسب (او تفصل)

الوزن المكافىء لأى عنصر والكمية التى يفصلها كولوم واحد $(\frac{\text{الوزن المكافىء}}{96500})$

تسمى المكافىء الكيمياءى الكهربائى electro - chemical equivalent

مثال :

عند مرور تيار كهربائي شدته ١٥ امبير في محلول كلوريد النحاسيك ($Cu Cl_2$) لمدة ساعة ، ترسب ١٧٧٧٨ جم من النحاس . احسب الوزن المكافئ للنحاس .

من قانون فاراداي الأول نجد ان :

$$w = a I \times t$$

حيث w الوزن المترسب من المادة ، I شدة التيار ، t الزمن .

$$\therefore w = K \times I \times t$$

حيث K مقدار ثابت . فاذا كانت شدة التيار واحد امبير ومر لمدة ثانية واحدة ، نجد ان :

$$w = K$$

وعلى ذلك فان K هو المكافئ الكيميائي الكهربائي حسب التعريف السابق ومن قانون فاراداي الثاني نجد ان :

$$w = a e$$

حيث e هو الوزن المكافئ للمادة المنفصلة وبضم الاستنتاجين نجد ان :

$$w = a I \times t \times e$$

$$\therefore w = \frac{I \times t \times e}{F}$$

حيث $\frac{1}{F}$ هو ثابت التناسب . فإذا كان w هو الجرام مكافىء e فإن :

$$F = I \times t$$

أى أن F هى كمية التيار التى تفصل الوزن المكافىء للمادة وهى ٩٦٥٠٠ كولوم او واحد فاراداي .

$$\therefore w = \frac{1.5 \times t \times e}{96500}$$

ومن المثال نجد :

$$1.778 = \frac{1.5 \times 60 \times 60 \times e}{96500}$$

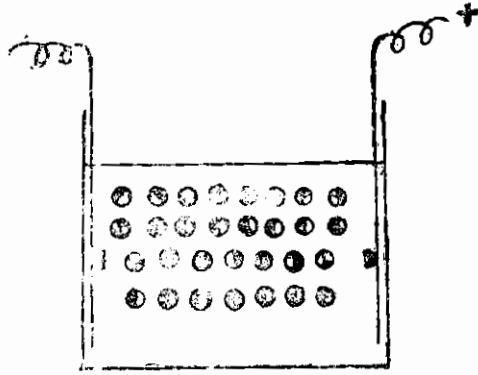
$$\therefore e = 31.77$$

أى أن الوزن المكافىء للنحاس هو ٠٣١٧٧

النظريات الاكتروليتيية : Theories of Electrolytes

يجب ان تفسر اى نظرية الكتروليتية قانونى فاراداي علاوة على وجوب تفسير ان التفاعل الكيمياءى يحدث عند القطبين فقط .

وقد اقترح جروتس سنة ١٨٠٥ أن جزيء المادة يتكون من جزئين . وهند إذابة المادة فى المحلول ثم عند مرور التيار ترتب الجزئيات نفسها حسب الشكل (٤٦) . ثم ينفصل « الجزء الموجب » من جزيء مجاور للمهبط كما ينفصل « الجزء السالب » من جزيء مجاور للمصعد وتعيد الجزئيات تنظيم نفسها بعد ذلك بحيث يتحد الباقي من كل من الجزئين السابقين بأقرب جزء مخالف له .



شكل (٤٦١)

ولكن هذا التفسير يتطلب صرف جزء من الطاقة الكهربائية في فصل هذه الأجزاء عن بعضها ، وقد وجد عمليا أن الطاقة اللازمة هي للتغلب على مقاومة المحلول فقط ولا تصرف أى طاقة لفصل الأجزاء .

وقد اقترح كلوزيس Clausius سنة ١٨٥٧ أن جزءا صغيرا من الإلكتروليتات ينفصل في المحلول إلى «ذرات» أو «مجموعات» radicals لها شحنات مخالفة . وهذه المجموعات هي التي سماها فاراداي ايونات .

وعند مرور التيار تفقد هذه الأيونات شحناتها عند القطبين ، وترسب على هيئة ذرات من المادة أو تدخل في تفاعلات أخرى . وفي نفس الوقت ينفصل عدد آخر من الجزيئات إلى أيوناتها .

ويجب ان نلاحظ ان الأيونات تختلف في خواصها تماما عن الذرات، فمثلا، عنصر الصوديوم لا يمكن ان يوجد في الماء والالتفاعل معه ليكون إيدروكسيد الصوديوم وإيدروجين . ولكن ايون الصوديوم لا يتفاعل مع الماء .

وُلد بين أرهينيس *Arrhenius* سنة ١٨٨٧ أن الجزيء الذي يتفصل إلى أيونات من الجزيئات الذائبة يمكن أن يكون كبيراً ، بل أن التفكك إلى أيونات « التأين » *ionization* يكاد يكون تاماً في المحاليل المخففة .

ولعل أهم دليل على صحة نظرية أرهينيس هي النتائج الشاذة التي لوحظت عند حساب الأوزان الجزيئية من قياس الارتفاع في درجة الغليان أو الانخفاض في درجة التجمد لمحاليل الإلكتروليتات .

The Conductivity of Solutions : التوصيل الكهربائي للمحاليل :

المقاومة *R* لأي موصل كسلك من النحاس مثلاً ، تتناسب طردياً مع الطول *l* وعكسياً مع مساحة القطع *A* .

$$\therefore R = r \frac{l}{A} \text{ ohm}$$

حيث *r* هو ثابت التناسب . فإذا كان طول الموصل *l* سم ، ومساحة مقطعة *A* سم^٢ ، نجد أن :

$$R = r$$

وتصبح *r* عندئذ المقاومة النوعية *specific resistance* . وفي محاليل الإلكتروليتات يكون الطول *l* ، ومساحة المقطع *A* ، محددين بالمسافة بين قطبين من البلاتين وبمساحة القطبين في خلية التوصيل *conductivity Cell* (شكل ٤٧) . ويصبح المقدار $\frac{l}{A} = K$ حيث *K* ثابتة لكل خلية ، وتسمى ثابت الخلية *Cell constant* .

وعلى ذلك لمقاومة محلول الإلكتروليت تعتمد
على ثابت الخلية ، مع العلم بان مقاومته النوعية
ثابتة ، إذ أن :

$$R = r K$$

والتوصيل G conductance هو مقلوب المقاومة

$$\therefore G = \frac{1}{r K}$$



شكل (٤٧)

ومقلوب المقاومة النوعية هو التوصيل النوعي K specific conductance

$$\therefore G = \frac{K}{K} \text{ or } K = K R$$

أى أن ثابت الخلية هو حاصل ضرب مقاومة محلول الإلكتروليت في التوصيل
النوعي ، كما أن التوصيل النوعي لمحلول أى الكتروليت هو مقلوب مقاومته في
خلية لها ثابت مساو لواحد صحيح .

والتوصيل النوعي يتغير مع تركيز محلول الإلكتروليت ، عند ثبوت درجة
الحرارة . وتوصيل محلول يحتوى على الجرام المكافئ من الإلكتروليت في اللتر
هو التوصيل المكافئ $equivalent\ conductance$. فإذا كانت المسافة بين
القطبين في خلية التوصيل هي ١ سم ، ووضع بينهما ١ سم^٣ من محلول الكتروليت
١ ر. عيادي ، فإن المساحة المغطاة من كل من القطبين تصبح ١ سم^٢ . وعلى ذلك
تصبح المقاومة R مساوية للمقاومة النوعية r . فلو فرضنا وضع الحجم الذي
يحتوى على جرام مكافئ (أى ١٠ لتر من المحلول) تصبح المساحة المغطاة من
كل قطب ١٠٠٠٠ سم^٢ .

$$\therefore R = r \times \frac{1}{10000}$$

$$C = \frac{10000}{r} = 10 \times 1000 \times k \\ = 1000 K v$$

حيث v هو حجم المحلول الذي يحتوي على جرام مكافىء .

$$\therefore A = \frac{1000 k}{c}$$

حيث Λ هي التوصيل المكافىء لمحلول يحتوي على c جرام مكافىء في اللتر.

$$\therefore A = v e k$$

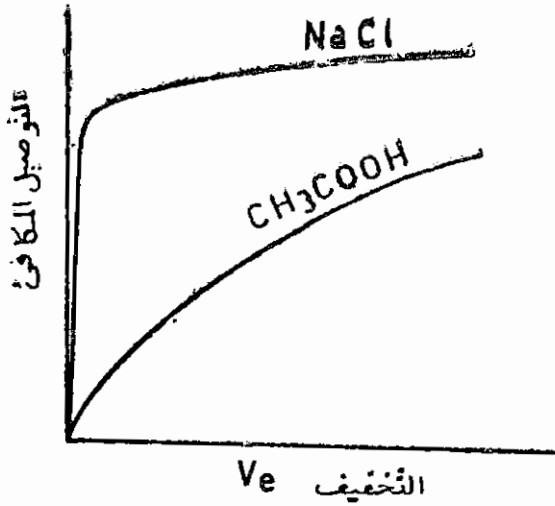
حيث $v_e = \frac{1000}{c}$ أى أنه حجم المحلول بالسنتيمتر المكعب الذى يحتوي

على واحد جرام مكافىء من الالكتروليت .

التوصيل وتغير التركيز :

بدراسة التوصيل مع تغير تركيز المحاليل ، لوحظ أن التوصيل النوعى يزيد بزيادة التركيز . فى حين أن التوصيل المكافىء يقل بزيادة التركيز . أى يزيد مع التخفيف والسبب فى ذلك انه بالرغم من ان التوصيل النوعى يقل مع التخفيف الا ان ذلك يعوض ويزاد عليه بزيادة مقدار v_e فى المعادلة .

$$\Lambda = k v c$$



شكل (٤٨)

نلاحظ أن التوصيل المكافئ يزيد بسرعة مع التخفيف ويصل إلى مقدار ثابت تقريبا في حالة الإلكتروليتات القوية (NaCl) (شكل ٤٨) ويسمى التوصيل عندئذ التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية infinite dilution ويرمز له بالرمز Δ دلالة على أنه عند تركيز يساوى صفر .

في حالة الإلكتروليتات الضعيفة (حامض خليك) لا يصل التوصيل المكافئ إلى مقدار ثابت حتى في المحاليل المخففة جدا (٠.٠٠٠١ ر. جرام مكافئ في اللتر) . وعلى ذلك لا يمكن تعيين Δ للإلكتروليتات الضعيفة عمليا .

قانون كولراوش Kohlrausch's Law

عين كولراوش التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية لعدد كبير من الإلكتروليتات . ويبين بعضها في الجدول التالي :

الفرق	Λ_0	الألكتروليت	Λ_0	الإلكتروليت
٣٤٩	١١٥	LiCl	١٤٩٩	KCl
٣٤٩	١١٠١	LiNO ₃	١٤٥٠	KNO ₃
	٤٩	الفرق	٤٩	الفرق

أى ان الفرق بين املاح البوتاسيوم والليثيوم ، لنفس الشق الحامضى ، هو ٣٤٩ دائما . كما ان الفرق بين الكلوريد والنترات ، لأى شق قاعدى ، هو ٤٩٠ من ذلك استنتج كولراوش انه «عند تخفيف مالا نهاية يكون التوصيل المكافىء لأى الكتروليت هو حاصل جمع كميتين احدهما خاصة بالشق الحامضى والأخرى خاصة بالشق القاعدى» .

$$\therefore \Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

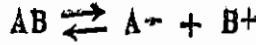
وكل من λ_0^+ ، λ_0^- يسمى التوصيل الأيونى ionic conductance للأيون الموجب والأيون السالب على الترتيب عند تخفيف مالا نهاية .

الاتزان الأيونى : Ionic Equilibrium

بيننا فى الباب السابق ان قانون فعل الكتلة ينطبق على حالات الاتزان الكيماى ، وقد بين أوستفالد Ostwald انه يمكن تطبيقه على حالات الاتزان الأيونى كذلك .

قانون أوستفالد للتخفيف : Ostwald's Dilution Law

إذا فرضنا وجود الكتروليت A B الذى يتأين جزئيا إلى ايوناته B⁺، A⁻ فى المحلول .



$$\frac{1-a}{v} \quad \frac{a}{v} \quad \frac{a}{v}$$

فإذا بدأنا بجرام جزئية من الإلكتروليت وكانت درجة التفكك (التأين) α ، كان الجزء الباقي بدون تأين $(1-\alpha)$ ، وإذا كان حجم المحلول v كان تركيز المادة غير المتأينة والأيونات هي $\left(\frac{1-\alpha}{v}\right)$ ، $\frac{\alpha}{v}$ ، $\frac{\alpha}{v}$ على الترتيب وبتطبيق قانون فعل الكتلة نجد أن :

$$\frac{[A^-] [B^+]}{[AB]} = K$$

$$\therefore \frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}} = K$$

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

$$\frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} = K$$

حيث c هو التركيز ويساوي $\frac{1}{v}$. أى ان درجة التأين يجب أن تتغير بتغير التركيز .

وقد عين استفالد درجة التأين α عمليا لبعض الإلكتروليتات عند درجات تركيز مختلفة وحسب قيمة K ووجه أنها ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة في حالة المحاليل المخففة للإلكتروليتات weak electrolytes فقط .

في حالة الألكتروليتات الضعيفة تكون درجة التأين صغيرة ، وعلى ذلك فإن قيمة α يمكن إهمالها بالنسبة للعدد واحد ، وتصبح المعادلة السابقة :

$$\alpha^2 c = K , \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

والإلكتروليتات الضعيفة هي الأحماض والقواعد الضعيفة أما الأحماض والقواعد القوية وجميع الأملاح فهي الكتروليتات قوية تتأين تأينا كاملا في المحلول

تعيين درجة التأين :

١ - في حالة التوصيل البسيط للتيار ، كما في حالة محاليل الإلكتروليتات الضعيفة كحامض الخليك ، تكون درجة التأين صغيرة بالمقارنة بما في حالة الإلكتروليتات القوية . إذ انه ، حسب النظرية الأيونية ، يكون توصيل التيار نتيجة لتحرك الأيونات الموجبة ناحية المهبط ، والأيونات السالبة ناحية المصعد أما الجزيئات المتعادلة كهربائيا (غير المتأينة) فلا دخل لها في توصيل التيار . وعلى ذلك كلما زاد عدد الأيونات ، أى كلما زادت درجة التأين كلما زاد التوصيل الكهربائي .

وقد وجد أن التوصيل المكافئ يزيد بزيادة التخفيف حتى تصل إلى نهاية ثابتة Λ_0 عند تخفيف ما لانهاية وفسر أرهينيس هذه الحقيقة بأن زيادة التخفيف تزيد من تأين المادة حتى تصبح تامة التأين عند تخفيف ما لانهاية ($\alpha=1$) .

وعلى ذلك ، حسب تفسير أرهينيس ، نجد أن $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. ويمكن إذن تعيين α عمليا عند درجة تركيز معينة بقياس التوصيل المكافئ للمحلول عند هذا التركيز وحساب Λ_0 حسب قانون كولراوش .

مثال :

التوصيل المكافئ لمحلول حمض الخليك ٠.٥ ر. عيارى هو ٧٣٦ أوم^{-١} مكافئ - ١ سم^٢ عند درجة ٢٥ م°. والتوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية هو ٢٩.٠٧ أوم^{-١} مكافئ - ١ سم^٢ ، احسب ثابت التأيين للحمض . واحسب كذلك درجة التأيين لمحلول حامض الخليك ٠.٠٦ ر. عيارى ، وكذلك تركيز أيون الإيدروجين فى المحلول .

$$a = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{7.36}{390.7} = 0.0188$$



$$c(1-a) \quad ca \quad ca$$

$$c = 0.05 \text{ mole/litre} , a = 0.0188$$

$$\therefore \frac{a^2c}{1-a} = K_a$$

حيث K_a ثابت التأيين للحمض عند درجة الحرارة الثابتة .

$$\therefore K_a = \frac{(0.0188)^2 \times 0.05}{1-0.0188} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{for } 0.006 \text{ N acid} \quad c = 0.006 \text{ mole/litre}$$

$$\frac{a^2c}{1-a} = K_a$$

$$\therefore \frac{a^2 \times 0.006}{1-a} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

$$\therefore a = 0.064$$

$$[\text{H}^+] = ca = 0.006 \times 0.064 = 3.24 \times 10^{-4} \text{ g ion/litre}$$

٢ - عرفنا في الباب السابق انه يمكن حساب الوزن الجزيئى للمادة من قياس ارتفاع درجة الغليان لمحلولها elevation of boiling point ، او انخفاض درجة التجمد له depression of freezing point . ولكن وجد ان الوزن الجزيئى المحسوب بهذه الطريقة فى حالة الإلكتروليتات اعلى كثيرا من الوزن الجزيئى الحقيقى . والسبب فى ذلك هو تأين الإلكتروليت الذى ينتج عنه زيادة فى عدد الوحدات الموجودة فى المحلول . وحيث ان الارتفاع فى درجة الغليان او الانخفاض فى درجة التجمد يعتمد على عدد الوحدات الموجودة فى المحلول ولا علاقة له بطبيعتها ، فاننا نجد ان قيمة الارتفاع فى درجة الغليان او الانخفاض فى درجة التجمد المقيسة للمحلول تختلف عن القيمة المحسوبة على اساس الوزن الجزيئى الصحيح ، والنسبة بين الاثنين هى معامل فانت هوف . (i) van't Hoff's factor

$$i = \frac{\text{observed } \Delta t_f}{\text{calculated } \Delta t_f} = \frac{\text{observed } \Delta t_b}{\text{calculated } \Delta t_b}$$

فاذا فرضنا ان الجرام جزئى من الكتروليت ، درجة تأينه a ، وينتج عن كل جزئى n ايون نجد ان :

$$\text{عدد الجزيئات غير المأينة} = (1 - a)$$

$$\text{عدد الأيونات} = n a$$

$$\therefore \text{العدد الكلى للوحدات} = 1 - a + n a$$

وحيث ان الخاصتين السابقتين تعتمدان على الوحدات ،

$$\therefore \frac{\text{observed } \Delta t_f}{\text{calculated } \Delta t_f} = \frac{1 - a + n a}{1} = i$$

$$\therefore a = \frac{i - 1}{n - 1}$$

وعلى ذلك يمكن تعيين درجة التأين عن طريق تعيين معامل فانت هوف (i) وذلك بقياس ارتفاع درجة الغليان العملية للمحلول وحسابها من الوزن الجزيئي وثابت الغليان لنفس المحلول .

مثال :

انخفاض درجة التجميد المقيس لمحلول كلوريد الصوديوم تركيزه ١ و ٠.١ جرام جزىء فى الماء ٣٤٢.٣ م° ، والانخفاض المحسوب لنفس المحلول ١٨٦.٠ م° . احسب معامل فانت هوف ثم درجة التأين .

$$i = \frac{\text{observed } \Delta t_f}{\text{calculated } \Delta t_f} = \frac{0.342}{0.186} = 1.84$$

أى أن تأين كلوريد الصوديوم يكاد يكون تاما حيث أن :

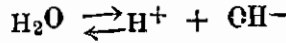
$$a = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$$\therefore a = \frac{1.84 - 1}{2 - 1} = 0.84$$

والنسبة المئوية للتأين ٨٤ % .

الحاصل الأيونى للماء : Ion Product of water

الماء المقطر موصل رىء للكهرباء ، وهذا التوصيل موجود دائماً مهما حاولنا تنقية الماء . وهذا يدل على وجود نسبة بسيطة من الايونات. وعلى ذلك يعتبر الماء الكتروليت ضعيف .



بتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$\frac{(H^+) (OH^-)}{(H_2O)} = K \quad \text{عند درجة الحرارة الثابتة}$$

وحت أن تركيز الماء يعتبر ثابتاً ، نجد أن :

$$(H^+) (OH^-) = \text{constant} \times K$$

$$= K_w \quad \text{عند درجة الحرارة الثابتة}$$

أى ان حاصل ضرب تركيز ايون الايدروجين في تركيز ايون الايدروكسيد ثابت عند ثبوت درجة الحرارة في أى محلول . وقد وجد أن التوصيل النوعى specific conductivity للماء عند درجة $25^\circ C$ 5.8×10^{-8} ، وحيث ان الحجم الذى يحتوى على الجرام جزىء من الماء هو 18 سم^3

$$\therefore A = 5.8 \times 10^{-8} \times 18 = 1.04 \times 10^{-6}$$

حيث Λ هو التوصيل المكافئ عند الحجم v ، والتوصيل المكافئ عند

تخفيف ما لانهاية $\Lambda_0 = 0.478 \text{ } \Lambda_0$ محسوبة من قانون كولراوش حيث

$$(\Lambda_0 = \lambda_{0H^+} + \lambda_{0OH^-})$$

$$\therefore a = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1.04 \times 10^{-6}}{547.8} = 1.8 \times 10^{-9}$$

حيث a هي درجة التأين ، أى الجزء المتأين من الجرام جزئياً .

$$\therefore (H^+) = (OH^-) = e a = \frac{1000}{18} \times 1.8 \times 10^{-9} = 10^{-7}$$

حيث $c = \frac{1000}{18}$ هي « تركيز الماء » بالجرام جزئيات في اللتر .

ففي الماء يكون تركيز أيون الإيدروجين 10^{-7} وكذلك أيون الإيدروكسيد (هذا إذا كان الماء خالياً تماماً من أى غازات مثل CO_2 أو H_2S) . وفي محاليل الأحماض يزيد تركيز الإيدروجين ، ويقل تبعاً لذلك تركيز أيون الإيدروكسيد بحيث يكون حاصل الضرب 10^{-14} دائماً .

مثال :

احسب تركيز أيون الإيدروكسيد في محلول حامض إيدروكلوريك ٠.١ .

عيارى :



$$0.1 \qquad \qquad \qquad 0.1 \quad 0.1$$

$$\therefore (H^+) = 0.1 = 10^{-1} \text{ g ion/litre}$$

$$\therefore (H^+) (OH^-) = 10^{-14}$$

$$\therefore (OH^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ g ion/litre}$$

Hydrogen Ion Exponent : قوة الايون الايدروجيني :

pH Value : أو الرقم الايدروجيني :

لو حسبنا لوغارتيم تركيز أيون الإيدروجين للأساس ١٠ للماء المقطر
وأعطيناه الإشارة السالبة نجد أن :

$$-\log (H^+) = -\log 10^{-7} = 7$$

والرقم الايدروجيني لمحلول H⁺ ١ الوارد في المثال السابق الذي تركيز أيونه
الإيدروجيني 10⁻¹ يصبح ٠.١ وحيث أن :

$$(H^+) (OH^-) K_w = 10^{-14}$$

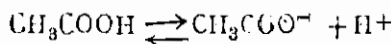
فإذا أخذ مقلوب اللوغارتيمات للأساس ١٠ للمعادلات السابقة وسميت pH ،
pOH ، K_w على الترتيب نجد أن :

$$pH + pOH = -\log K_w = 14$$

٠.١ pOH في محلول حامض الإيدرو كلوريك السابق يصبح ١٣ .

مثال :

إذا كان ثابت التأيّن لحامض الخليك هو ١.٨٢ × ١٠^{-٥}، إحسب الرقم
الإيدروجيني لمحلول حامض الخليك ٠.١ عيارى .



$$c(1 - \alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$$

حيث أن

$$\therefore c = 0.1 \text{ mole per litre}$$

$$\therefore a = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1.82 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.35 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = 0.1 \times 1.35 \times 10^{-2} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ g ion/litre}$$

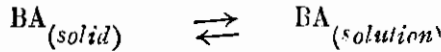
$$pH = -\log 1.35 \times 10^{-3} = -(\log 1.35 + \log 10^{-3})$$

$$= -(0.1303 - 3) = -0.1303 + 3 = 2.87$$

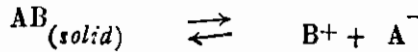
الحاصل الذوباني : Solubility Product :

لو كان الملح BA شحيح الذوبان جدا في الماء sparingly soluble فاذا رج

بعض منه في الماء فاننا نحصل على حالة الاتزان التالية :



ولكن جميع الأملاح الكتروليتات قوية فبمجرد ذوبان جزء من BA في الماء يتأين تأينا كاملا إلى الأيونات A^- ، B^+ . وعلى ذلك تصبح حالة الاتزان هي :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$\frac{(B^+)(A^-)}{(BA)} = K$$

وحيث أن التعبير في BA في الحالة الصلبة طفيف جدا ، إذا يمكن إعتباره مقدارا ثابتا .

عند الحرارة الثابتة $\therefore [B^+] [A^-] = \text{constant} \times K = S_{BA}$

حيث S_{BA} هو الحاصل الذوباني للملح BA . وهذا يعني أن الملح BA لا يمكن أن يتسبب إلا إذا زاد حاصل ضرب تركيز الأيونين المكونين له عن الحاصل الذوباني له عند درجة حرارة ثابتة . وفي المحلول المركز للملح BA نجد أن :

$$[B^+] = [A^-] = s$$

حيث s هي درجة ذوبان الملح .

$$\therefore [B^+] [A^-] = S_{AB} = [B^+]^2 = s^2$$

$$\therefore s = \sqrt{S_{AB}}$$

مثال :

إذا أضيف حامض إيدروكلوريك مخفف الى محلول به ٠١ جرام أيون في اللتر من كل من Ag^+ ، Hg_2^{++} ، Pb^{++} فالى أى حصد يتسبب كل من هذه الأيونات ، لو كان تركيز الحامض هو ٠١ جرام جزىء ؟

$$(S_{AgCl} = 1.2 \times 10^{-10} , S_{Hg_2Cl_2} = 3.5 \times 10^{-18}$$

$$S_{PbCl_2} = 2.4 \times 10^{-4})$$

حيث أنه تركيز HCl بعد الترسيب هو ٠١ جرام جزىء في اللتر ، فيكون تركيز أيون الكلوريد هو ٠١ جم أيون في اللتر .

$$\therefore [Cl^-] [Ag^+] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [Ag^+] = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ g ion/l}$$

حيث $[Ag^+]$ هو تركيز أيون الفضة في المحلول بعد الترسيب . وعلى ذلك يمكن إعتبار ان أيونات الفضة ترسبت ترسبا كاملا .

$$[Hg_2^{++}] [Cl^-]^2 = 3.5 \times 10^{-18} \quad \text{وبالمثل}$$

$$[Hg_2^{++}] = \frac{3.5 \times 10^{-18}}{[Cl^-]^2} = \frac{3.5 \times 10^{-18}}{0.1 \times 0.1} = 3.5 \times 10^{-16} \text{ g ion/l}$$

أى أن أيونات الزئبقوز ترسبت ترسبا كاملا .

$$[Pb^{++}] [Cl^-]^2 = 2.4 \times 10^{-4} \quad \text{وكذلك}$$

$$[Pb^{++}] = \frac{2.4 \times 10^{-4}}{0.1 \times 0.1} = 2.4 \times 10^{-2} \text{ g ion/l}$$

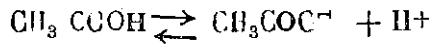
أى أن ٠.٢٤ جرام أيون من الرصاص مازالت في المحلول وهى حوالى ربع الكمية التى كانت في المحلول أصلا . ومن ذلك نستنتج أن الرصاص لا يمكن ترسيده ترسيبا كاملا على هيئة كلوريد .

ملحوظة :

من المعروف في الكيمياء التحليلية الكيفية qualitative chemical analysis أنه إذا ظهر راسب كلوريد الرصاص أثناء الكشف عن المجموعة الأولى للشقى القاعدى ، وجب ترسيب المتبقى منه فى المحلول وذلك على هيئة كبريتات قبل الكشف عن المجموعة الثانية .

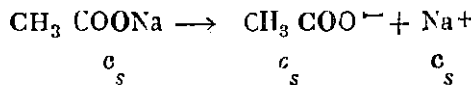
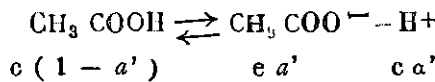
Common Effect : تأثير الايون المشترك

يقل تأين الإلكتروليت الضعيف بوجود الكتروليت قوى يعطى أيونا مشتركا مع الإلكتروليت الضعيف مثال ذلك انخفاض تأين حامض الخليك في وجود خلات الصوديوم . ويمكن استنتاج ذلك كيفيا من قاعدة لوشاتليه .



زيادة تركيز أيون الخلات يدفع التوازن إلى ناحية زيادة تركيز حامض الخليك أى يقلل من التأين . ويزيد تركيز أيون الخلات زيادة كبيرة بإضافة محلول خلات الصوديوم حيث يتأين الملح تأينا كاملا .

والتأثير الكمي quantitative يمكن استنتاجه باستعمال قانون أوستفالد للتخفيف . فإذا كان تركيز خلات الصوديوم c_s جرام جزئى فى اللتر ، فإن تركيز أيون الخلات يكون $c_s a'$ جرام أيون فى اللتر ، ولو كان c هو تركيز حامض الخليك وكانت a هى درجة تأينه فى وجود خلات الصوديوم نجد أن :



$$\therefore \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

$$\therefore [\text{H}^+] = c a' \quad , \quad (\text{CH}_3\text{COO}^-) = ca' + c_s$$

$$(\text{CH}_3 \text{COOH}) = c (1 - a')$$

وحيث أن a' صغيرة جدا ، نجد أن ca' تصبح صغيرة جدا بالمقارنة بمقدار c_s فيمكن إهمالها . كما أن $(1-a')$ يصبح مساويا لواحد صحيح .

$$\therefore \left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right] = c_s \quad , \quad \left[\text{CH}_3\text{COOH} \right] = c$$

$$\therefore K_a = \frac{ca' \times c_s}{c} = \frac{\left[\text{H}^+ \right] \left[\text{salt} \right]}{\left[\text{weak acid} \right]}$$

$$\therefore K_a = a' \times c_s$$

$$a' = \frac{K_a}{c_s}$$

أي أن درجة تأين الحامض في حالة وجود ملح للحامض تصبح مساوية للنسبة بين ثابت التأين للحامض وتركيز الملح .

وبالمثل في حالة القاعدة في وجود احد املاح القاعدة .

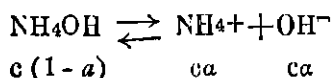
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] [\text{salt}]}{[\text{weak base}]}$$

مثال :

احسب تركيزايون الإيدروكسيد في محلول إيدروكسيد الأمونيوم ٠.٢٠ مolar .
عبارى . كم جرام جزىء من كلوريد الأمونيوم يجب إضافتها إلى لتر من المحلول لينخفض تركيز ايون الإيدروكسيد إلى عشر قيمته الاصلية ؟

$$(K_b = 1.8 \times 10^{-5})$$

الحل :



$$\therefore \frac{ca \quad ea}{c(1-a)} = K_b = ca^2 = 0.2 a^2$$

حيث a صغيرة جدا بالنسبة للواحد الصحيح .

$$\therefore 0.2a^2 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$a = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.2}} = 9.49 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.2 \times 9.49 \times 10^{-3} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mole/}$$

عند إضافة $\text{NH}_4 \text{Cl}$ نجد أن :

$$K_b = a' \times c_s$$

حيث a' هي درجة التأين لإيدروكسيد الأمونيوم في وجود الملح c_s ،
هي درجة تركيز الملح .

$$a' = \frac{K_b}{c_s} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{c_s}$$

وحيث ان المطلوب هو خفض تركيز أيون الإيدروكسيد إلى عشر قيمته :

$$\therefore [\text{OH}^-] = 1.9 \times 10^{-4} = c a'$$

$$a' = \frac{1.9 \times 10^{-4}}{c} = \frac{1.9 \times 10^{-4}}{0.2}$$

بالتعويض عن قيمة a' في المعادلة السابقة نجد أن :

$$c_s = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.2}{1.9 \times 10^{-4}}$$

$$= 0.0474 \text{ mole}$$

تأثير الأيون المشترك في التحليل الكمي :

Common Ion Effect in qualitative Analysis

يستعمل تأثير الأيون المشترك في التحليل الكمي عن طريق الوزن gravimetric analysis لاستكمال ترسيب المادة المراد تحليلها .

فإذا كان BA ملح شحيح الذوبان في الماء sparingly soluble . نجد أن :

$$[B^{+}] [A^{-}] = S_{BA}$$

$$\therefore [B^{+}] = \frac{S_{BA}}{[A^{-}]}$$

وحيث أن S_{BA} ثابت عند درجة الحرارة الثابتة ، فالزيادة في قيمة $[A^{-}]$ يقابله انخفاض في قيمة $[B^{+}]$. ربما أن $s = [B^{+}]$ درجة ذوبان الملح ، فإن زيادة $[A^{-}]$ يقابله انخفاض في درجة ذوبان الملح أى يزيد ترسيبه .

مثال :

إذا كان الحاصل الذرياني لكلووريد الفضة S_{AgCl} عند درصعة حرارة الغرفة هو 1.0×10^{-10} ، فما هي درجة ذوبان الملح في الماء وفي محلول كلوريد الصوديوم تركيزة ٠.١ . جرام جزىء في اللتر ؟ اوجد النسبة المئوية للفاقد عن طريق الذوبان لو كان وزن الراسب ٠.٢ . جم في محلول حجمه ٥٠٠ سم^٣ .

الحل :

$$(Ag^+) (Cl^-) = 1.2 \times 10^{-10}$$

في الماء نجد أن :

$$(Ag^+) = (Cl^-) = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}} = 1.1 \times 10^{-5}$$

حيث أن كل جزء من AgCl يعطى أيون Ag^+ وأيون Cl^- عند التأين.
∴ المقدار الذائب من الملح في الماء هو 1.1×10^{-5} جرام جزىء في اللتر.

$$\begin{aligned} \therefore \text{weight of dissolved AgCl} &= 1.1 \times 10^{-5} \text{ mole/l} \\ &= 1.1 \times 10^{-5} \times 143.3 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ g/l.} \end{aligned}$$

حيث 143.3 هو الوزن الجزيئي للملح AgCl .

$$\% \text{ loss} = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{2 \times 0.2} \times 100 = 0.4 \%$$

في محلول كلوريد الصوديوم يكون تركيز أيون الكلوريد هو 0.1 جرام أيون في اللتر حيث أن NaCl ملح فهو إلكتروليت قوى .

$$\therefore (Ag^+) = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ g ion/l}$$

أهملنا تركيز Cl^- الناتج من تأين AgCl إذ أنه صغيراً بالقياس إلى تركيز Cl^- الناتج من تأين NaCl .

$$\begin{aligned} \therefore \text{weight of AgCl dissolved} &= 1.2 \times 10^{-8} \text{ mole/l} \\ &= 1.2 \times 10^{-8} \times 143.3 = 1.7 \times 10^{-7} \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\% \text{ loss} = \frac{1.7 \times 10^{-7}}{2 \times 0.2} \times 100 = 0.004\%$$

اى انه فى وجود الكتروليت قوى يعطى ايزو نامشتر كما، يقل الفاقد عن طريق الذوبان ، وفى المثال السابق قل الذوبان إلى ج.ب.١ من قيمته فى الماء .

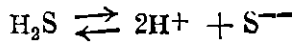
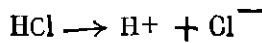
أمثلة لتأثير الايون المشترك فى التحليل الكيفى :

Common Ion Effect in quantitative analysis

١ - المجموعة الثانية للكشف عن الشقوق القاعدية تشتمل على النحاس Cu

والكادميوم Cd والبزموت Bi والزرنيقك Hg^{++} وكذلك الزنيخ As والأنتيمون Sb والقصدير Sn . ومرسب هذه المجموعة هو حامض الإيدروكلوريك المخفف ثم غاز كبريتيد الإيدروجين فتترسب هذه العناصر على هيئة كبريتيدات .

وحامض الإيدروكلوريك الكتروليت قوى يتأين تأينا كاملا فى المحلول فى حين ان غاز كبريتيد الإيدروجين فى المحلول يصبح حامضا ضعيفا يتأين تأينا جزئيا حسب المعادلات :



وحيث ان ايونات الإيدروجين هى المشتركة وتتركزها فى المحلول كبر نتيجة وجود حامض الإيدروكلوريك فان تأين كبريتيد الإيدروجين يسير فى اتجاه عكسى اى يقل التأين وبذلك يقل تركيز ايونات الكبريتيد إلى الحد الذى يكفى للوصول إلى الحاصل الذوبانى لكبريتيدات هذه للعناصر وهى صغيرة جدا تتراوح بين 10^{-10} إلى 10^{-7} ولا يمكن الوصول إلى الحاصل الذوبانى

لكبريتيدات العناصر التي توجد في المجموعات التالية .

٢ - المجموعة الثالثة للكشف عن الشقوق القاعدية تشتمل على الحديد Fe والألومنيوم Al والكروم Cr . ومرسب هذه المجموعة هو كلوريد الأمونيوم ثم محلول إيدروكسيد الأمونيوم فتترسب هذه العناصر على هيئة إيدروكسيدات . وكلوريد الأمونيوم الكتروليت قوى لأنه ملح يتأين تأينا كاملا في المحلول في حين أن إيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة تتأين تأينا جزئيا حسب المعادلات :



وحيث أن ايونات الأمونيوم هي المشتركة وتزكبرها في المحلول كبير نتيجة التأين الكامل لكلوريد الأمونيوم فإن تأين إيدروكسيد الأمونيوم يقل وبالتالي تركيز أيون الإيدروكسيد إلى الدرجة التي تسمح بالوصول إلى الحاصل الذوباني لإيدروكسيدات فلزات المجموعة الثانية ولكن لا يكفي للوصول إلى الحاصل الذوباني لإيدروكسيدات الفلزات التي توجد في المجموعات التالية .

المحاليل ثابتة الرقم الأيدروجيني: Buffer Solutions

المخاليط من الأحماض الضعيفة وأملحها أو القواعد الضعيفة وأملحها تسمى المحاليل ثابتة الرقم الأيدروجيني ، إذ أنها تقاوم أى تغيير فى تركيز ايون الإيدروجين عند إضافة قليل من الأحماض او القواعد إليها .

فمثلا إذا كان الخليط مكونا من حامض خليك وخلات الصوديوم بحيث ان

فإن تركيز ايون الإيدروجين للخليط هو $c_a = c_b = 0.1$
 ($K_a = 1.8 \times 10^{-6}$ لحمض الخليك) :

$$[H^+] = \frac{c_a}{c_s} K_a = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$\therefore pH = 4.74$$

وبإضافة مليمتر واحد من محلول إيدروكسيد الصوديوم ٠.١ عيارى إلى ١٠٠ مليمتر من الخليط ، نجد أن كمية مكافئة لإيدروكسيد الصوديوم من حامض الخليك تتعادل معه مكونة ذرات الصوديوم . وعلى ذلك نجد أن :

$$0.1 - 0.001 = 0.099 \text{ g equivalent/l} \quad \text{تركيز حامض الخليك}$$

$$0.1 + 0.001 = 0.101 \text{ g equivalent/l} \quad \text{تركيز الخلات}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{0.099}{0.101} K_a = 0.98 \times 1.8 \times 10^{-6} = 1.76 \times 10^{-6}$$

$$pH = 4.75$$

أى أن إضافة الكمية السابقة من إيدروكسيد الصوديوم لم تحدث أى تغيير يذكر فى الرقم الإيدروجينى .

وبإضافة نفس الكمية السابقة من إيدروكسيد الصوديوم إلى ١٠٠ مليمتر من الماء النقي نجد أن :

تركيز إيدروكسيد الصوديوم :

$$0.1 \times \frac{1}{100} = 0.001 \text{ N} = 0.001 \text{ g equivalent/l}$$

وحيث أن إيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية ، فإنها تتأين تأينا كاملا .

$$\therefore (\text{NaOH}) = (\text{OH}^-) = 0.001 = 10^{-3} \text{ g ion/l}$$

$$\therefore K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

$$\therefore (\text{H}^+) = \frac{K_w}{(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

$$\therefore \text{pH} = 11$$

اي ان نفس الكمية من إيدروكسيد الصوديوم تغير الرقم الإيدروجيني للمحلول من ٧ إلى ١١ .

ومن ذلك المثال يتضح تماما تأثير المحاليل ثابتة الرقم الإيدروجيني .

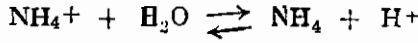
التهيمؤ Hydrolysis

محاليل واملاح الاحماض القوية والقواعد الضعيفة حامضية التأثير، في حين ان املاح الاحماض الضعيفة والقواعد القوية تعطى محاليل قلوية التأثير. ويرجع ذلك إلى حدوث التهمؤ .

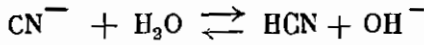
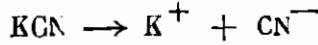
ملح NH_4Cl إلكتروليت قوى يتأين في المحلول تأينا كاملا :



إلى ان ايونات NH_4^+ تتحد مع ايونات الإيدروكسيد الموجودة في الماء مكونة القاعدة الضعيفة قليلة التأين ، وتحدث حالة الإنزان :



وهذا التفاعل هو ما يسمى بالتميو . ونتيجته هو زيادة تركيز ايونات الإيدروجين بالنسبة إلى الإيدروكسيد في المحلول ويصبح المحلول حامضيا . في حالة الملح سيانيد البوتاسيوم نجد أن :



أى أن النتيجة النهائية هي تكوين حامض الإيدروسيانيك HCN وهو حامض ضعيف ، وزيادة تركيز أيون الإيدروكسيد بالنسبة لأيون الإيدروجين ويصبح المحلول قلويا .