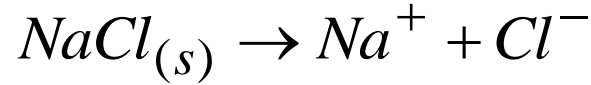


أنواع الكهليليات:

تقسم الكهليليات لنوعين رئيسيين:

الأول كهليليات قوية التشرّد، تتشرّد الكهليليات القوية كلياً في الماء وتصبح محاليلها المائية ناقلة للتيار الكهربائي مثل الأسس و الأحماض قوية التشرّد ولأملاح الشاردية المنحلة مثل كلوريد الصوديوم.



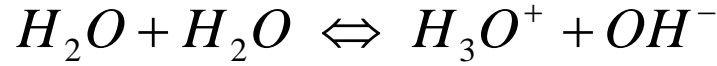
والثانية كهليليات ضعيفة التشرّد، تتشرّد جزئياً بالماء وتكون محاليلها ضعيفة الناقلية للتيار الكهربائي مثل الأحماض العضوية الضعيفة :



عبارة تشرّد الماء وقيمة الـ PH :

يُعرف أن الماء البالغ النقاوة ناقل رديء للكهرباء ومع ذلك فإنه يتمتع بناقليه

ضعيفة ناتجة عن تشرده الذاتي:



بالاعتماد على مبدأ قياسات الناقلية الكهربائية يمكن حساب تركيز كل من شوارد OH^- وشوارد

الهيدروجين أو الهدرونيوم H_3O^+ وقد تبين أن كل لتر ماء ($\frac{1000}{18} = 55.5 \text{ mol}$) يحتوي على

10^{-7} شاردة غرامية من OH^- و H_3O^+ في الدرجة 22 مئوية أي أن كل 555 مليون جزيء

يتشرد منها جزيء واحد فقط، وبتطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل السابق نجد:

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

وبما أن تركيز الماء ثابت إذاً:

$$K_w = K[H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

إن قيمة 10^{-14} تتعلق بدرجة الحرارة ويبين الجدول التالي قيم K_w من أجل درجات حرارة مختلفة:

K_w	t_c°
0.13×10^{-14}	0
1×10^{-14}	22
55.6×10^{-14}	50
74×10^{-14}	100

إذا إن قيمة جداء الشاردي K_w ثابتة عند الدرجة 22 مئوية وتساوي 10^{-14} وتدعى بالجداء الشاردي للماء.

تدعى المحاليل التي يكون فيها تركيز شوارد الهيدروجين مساوية لتركيز شوارد الهيدروكسيل بالمحاليل المعتدلة وبالتالي:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

أما المحاليل الحمضية فإن تركيز شوارد الهيدروجين أكبر من تركيز شوارد الهيدروكسيل:

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$$

أما في المحاليل القلوية يكون تركيز شوارد الهيدروجين أصغر من تركيز شوارد الهيدروكسيل:

$$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$$

ومهما كانت طبيعة المحلول حمضي أو قلوي أو معتدل فيجب أن يكون الجداء الشاردي ذو قيمة

ثابتة 10^{-14} .

إذا أضفنا للماء كمية كافية من حمض لرفع تركيز شوارد الهيدروجين إلى 10^{-3} مثلاً فمن البديهي أن ينخفض تركيز شوارد الهيدروكسيل ليبقى حاصل الجداء الشاردي للماء ذو قيمة ثابتة 10^{-14}

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \quad : [OH^-] \text{ يصبح تركيز}$$

وبالمقابل إذا أضفنا للماء النقي مادة قلوية كافية لرفع تركيز $[OH^-]$ إلى 10^{-5} فإن تركيز $[H^+]$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \quad \text{سيصبح :}$$

مثال:

أحسب تركيز شوارد الهيدروكسيل إذا علمت أن إضافة الحمض للماء النقي ازداد تركيز شوارد الهيدروجين إلى ألف مرة:

$$[H^+] = 10^{-7} \times 10^3 = 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{بعد إضافة الحمض:}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \quad \text{وبالتالي يكون تركيز شوارد الهيدروكسيل :}$$

عبارة الـ PH :

تُستخدم للدلالة على درجة حموضة أو قلوية محلول لسهولة استعماله وهي عبارة عن اللوغاريتم العشري لمقلوب التركيز، أو سالب اللوغارتم العشري لتركيز شوارد الهيدروجين. ويرمز لها بـ pH :

$$PH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log[H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

$$POH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-] = -\log 10^{-7} = 7$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

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

$$PK_w = PH + POH = 14$$

<i>POH</i>	<i>PH</i>	طبيعة المحلول
<i>POH = 7</i>	<i>PH = 7</i>	المحاليل المعتدلة
<i>POH > 7</i>	<i>PH < 7</i>	المحاليل الحمضية
<i>POH < 7</i>	<i>PH > 7</i>	المحاليل القلوية

أمثلة:

1- يبلغ تركيز شوارد الهيدروجين في محلول $6.38 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ أوجد قيمة PH المحلول.

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

$$PH = -\log(6.38 \times 10^{-6}) = -\log 6.38 - \log 10^{-6}$$

$$\Rightarrow PH = -0.805 + 6 = 5.195$$

2- أوجد PH لمحلول يكون تركيز $[OH^-]$ فيه $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-11}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow PH &= -\log[H^+] = -\log(2 \times 10^{-11}) \\ &= -\log 2 - \log 10^{-11} \\ &= -0.3 + 11 = 10.7 \end{aligned}$$

3- أوجد P_H المحلول إذا علمت أن $[OH^-]$ في هذا المحلول يساوي $10^{-5} mol/l$.

$$P_H = 14 - P_{OH} \quad \Rightarrow P_H = 14 - (-\log[OH^-])$$

$$\Rightarrow P_H = 14 - (-\log 10^{-5})$$

$$\Rightarrow P_H = 14 - 5 = 9$$

4- أحسب تركيز شوارد الهيدرجين $[H^+]$ لمحلول ذي P_{OH} يساوي 9.6 .

$$P_H = 14 - P_{OH} = 14 - 9.6 = 4.4$$

$$P_H = -\log[H^+] = 4.4$$

$$\Rightarrow [H^+] = \text{anti log}(-4.4) = 3.98 \times 10^{-5} mol/l$$

تشرّد الكهرليّات القوية وتعيّن قيمة P_H الوسط:

بفرض أن HA حمض قوي يتشرد كلياً في الماء:



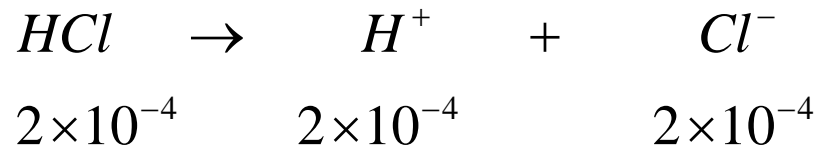
فإن تركيز شوارد الهيدروجين $[H^+]$ يساوي لتركيز الحمض C_a :

$$[H^+] = C_a$$

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

$$\Rightarrow pH = pC_a$$

مثال: أحسب PH محلول 2×10^{-4} مول من حمض كلور الماء.



$$[H^+] = C_a = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow pH = pC_a = -\log C_a = -\log(2 \times 10^{-4}) \approx 4$$

وبالمثل فإن تشرّد أساس قوي فإن تركيز شوارد الهيدروكسيل يساوي تركيز الأساس:

$$[OH^-] = C_b$$

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

$$\Rightarrow pOH = pC_b$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pC_b$$

مسألة 1: أحسب P_H محلول البوتاس الكاوي تركيزه 1.5×10^{-3} نظامي.

الجواب: $P_H = 11.176$

مسألة 2: أحسب P_H محلول الصود الكاوي حُضِر بإذابة نصف غرام منه في ثلاثة أرباع اللتر

من المحلول. **الجواب:** $P_H = 12.22$

مسألة 3: تبلغ مولالية حمض الكبريت $2.66m$ وكثافته $1.18g/cm^3$. أحسب P_H المحلول

المُحَضَّر بتمديد واحد سم³ منه إلى لتر ماء مقطر. **الجواب:** $P_H = 2.6$

مسألة 4: أحسب P_H محلول حمض كلور الماء حُضِر بتمديد محلول مركز من الحمض حجمه

$2.5cm^3$ إلى $500cm^3$ الماء، إذا علمت أن كثافة الحمض المركز $1.15g/cm^3$ وأن تركيزه

الجواب: $P_H = 1.259$

المئوي الوزني 35%

تشرّد الكهرليّات الضعيفة وتعيّن قيمة
pH الأوسط

تتصف هذه المحاليل بتشردّها الجزئي أو الضعيف في محاليلها المائية وتحدث حالة توازن كيميائي بين جزيئات هذه المادة الغير متشردة مع الشوارد الناتجة عن التشرد.

لنفرض أن الحمض HA الضعيف يتشرد وفق المعادلة:



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

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

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

وبالمثل نجد ثابت تشرّد أساس ضعيف:

$$K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[AOH]}$$

$$: K_b = K[H_2O]$$

لنجد الآن قيمة PH لكل من الحمض و الأساس الضعيف:

PH لمحلول حمضى ضعيف:



قبل التشرّد	C_a	0	0
-------------	-------	---	---

بعد التشرّد	$C_a - x$	x	x
-------------	-----------	-----	-----

يمكن اعتبار تركيز الحمض عند التوازن مساوياً إلى تركيزه البدائي تقريباً أي $C_a \approx [HA]$ (تُهمل)

قيمة x أمام قيمة C_a لصغرها) بسبب أن عدد الجزيئات الحمضية المتشرّدة قليلة جداً. وأن تركيز

$[H^+] = [A^-] = x$ حسب معادلة التوازن. بالتعويض بقانون فعل الكتلة نجد:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_a}$$

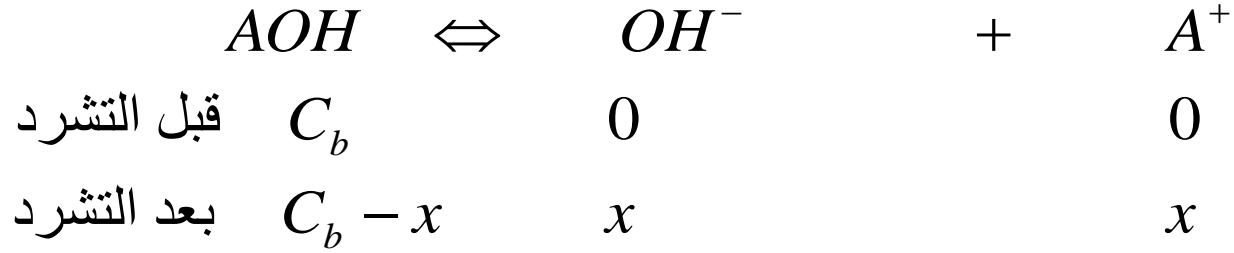
$$\Rightarrow [H^+] = (C_a \cdot K_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$\log[H^+] = \frac{\log C_a + \log K_a}{2}$$

$$-\log[H^+] = \frac{-\log C_a - \log K_a}{2}$$

$$PH = \frac{PC_a + PK_a}{2}$$

pH محلول قلوي ضعيف:



بما أن الأساس ضعيف فإن تركيز التوازني يساوي تركيزه البدائي تقريباً $[C_b] \approx [OH^-]$ بسبب أن عدد الجزيئات الأساسية المتشرّدة قليلة جداً. ومن معادلة التشرّد نجد أن

$$\text{إذاً: } [OH^-] = [A^+] = x$$

$$K_b = \frac{[A^-][OH^-]}{[AOH]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^2 = (C_b \cdot K_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$\log[OH^-] = \frac{\log C_b + \log K_b}{2}$$

$$-\log[OH^-] = \frac{-\log C_b - \log K_b}{2}$$

$$pOH = \frac{pC_b + pK_b}{2}$$

$$\Rightarrow pH = 14 - \frac{pC_p + pK_p}{2}$$

مسائل

1. أوجد pH محلول 0.1 مول لحمض الخل إذا علمت أن ثابت تشرّد حمض الخل يساوي

$$1.8 \times 10^{-5}$$

طريقة أولى: من القانون

$$pH = \frac{pC_a + pK_a}{2}$$

$$pC_a = -\log 10^{-1} = 1$$

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

$$pH = \frac{1 + 4.74}{2} = 2.87$$

طريقة ثانية:



قبل التفكك

0.1

0

0

عند التوازن

0.1-x

x

x

بما أن x أصغر بكثير من 0.1 بالتالي يمكن إهمالها:

$$K_a = \frac{(X)(X)}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5} \Rightarrow X = [H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.3 \times 10^{-3}) = 2.87$$

1. أحسب PH لمحلول 0.2 مول من ماءات الأمونيوم علماً بأن ثابت تشرّد الماءات 1.8×10^{-5} .

طريقة أولى:

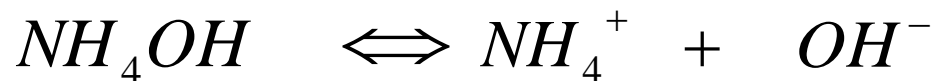
$$pH = 14 - \frac{pC_b + pK_b}{2}$$

$$pC_b = -\log 0.2 \approx 0.7$$

$$pK_b = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$pH = 14 - \frac{0.7 + 4.74}{2} = 11.28$$

طريقة ثانية:



قبل التفكك

0.2

0

0

عند التوازن

0.2-x

x

x

بما أن x أصغر من 0.2 بالتالي يمكن إهمالها:

$$K_b = \frac{(X)(X)}{0.2} = 1.8 \times 10^{-5} \Rightarrow X = [OH] = \sqrt{2 \times 1.8 \times 10^{-6}} = 1.9 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log[OH] = -\log(1.9 \times 10^{-3}) = 2.72$$

$$\Rightarrow pH = 14 - 2.72 = 11.28$$

٣. حضرنا محلولاً حمضياً من حمض الخل تركيزه البدائي 0.1 مول وحددت قيمة P_H لهذا المحلول تجريباً فوجد أنها تساوي 2.88 المطلوب حساب ثابت تشرّد هذا الحمض ودرجة تشرده أو النسبة المئوية للتشرّد.



قبل التفكك	0.1	0	0
عند التوازن	0.1-x	x	x

$$K_a = \frac{X \cdot X}{(0.1 - X)}$$

بما أن x صغيرة إذاً يمكن أن تهمل أمام 0.1 :

$$\Rightarrow K_a = \frac{X^2}{0.1}$$

يمكن إيجاد قيمة $[H^+]$ من قيمة pH :

$$[H^+] = X = \text{anti log}(-2.88) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{1.3 \times 10^{-3} \times 1.3 \times 10^{-3}}{0.1} \approx 1.7 \times 10^{-5}$$

لحساب نسبة التشرّد المئوية: نجد من معادلة التوازن أن $[CH_3COO^-] = [H^+] = 1.3 \times 10^{-3}$

إذاً كل 0.1 مول من الحمض يتشرّد منها 1.3×10^{-3} مول

كل 100 مول من الحمض يتشرّد منها X مول

$$X = \frac{100 \times 1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.3\%$$

طريقة ثانية لإيجاد قيمة K_a :

$$pH = \frac{pC_a + pK_a}{2}$$

$$\Rightarrow pK_a = 2pH - pC_a$$

$$\Rightarrow pK_a = 2 \times 2.88 - (-\log 0.1)$$

$$\Rightarrow pK_a = 5.76 - 1 = 4.76$$

$$\Rightarrow K_a = \text{anti log } (-4.76) = 1.7 \times 10^{-5}$$

تُشرد أو تفكك الحموض المتعددة الوظيفة:

تُعد الحموض التي تحوي على أكثر من مول الواحد من ذرة هيدروجين قابلة للتشرد هي حموض متعددة الوظيفة مثل حمض الكبريت، حمض الكبريتي، كبريت الهيدروجين، حمض الفوسفور.

لنكتب معادلة تشرد حمض الكبريتي:



المرحلة الأولى

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1.7 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow PK_{a_1} = 1.76$$



المرحلة الثانية

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][SO_3^{--}]}{[HSO_3^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$\Rightarrow PK_{a_2} = 7.2$$

يتضح من معادلة التشرّد الثانية أن قيمة K_{a_2} صغيرة جداً إذا ما قارناها بقيمة K_{a_1} بالتالي يكون تشرّد المرحلة الأولى أكبر من تشرّد المرحلة الثانية أو تركيز $[HSO_3^-]$ أكبر بكثير من SO_3^{--} . بشكل عام تكون قيمة ثابت تشرّد المرحلة الأولى للحموض المتعددة الوظيفة أكبر من ثوابت تشرّد المراحل الثانية والثالثة، لأن نزع الهيدروجين في المرحلة الأولى أي من جزيء معتدل يكون أسهل من نزعه من شاردة سالبة. وتُحدد حموضة المحلول من المرحلة الأولى للتشرّد.

تطبيق: يبلغ تركيز محلول H_2S في الماء 0.1 مول المطلوب حساب تركيز كل من S^{--}, HS^-, H^+ عند التوازن مع العلم أن ثابت تشرّد المرحلة الأولى لهذا الحمض

$$K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ و ثابت التشرّد للمرحلة الثانية } K_{a_2} = 1 \times 10^{-14}$$



قبل التفكك

$$0.1 \qquad 0 \qquad 0$$

عند التوازن

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

بما أن قيمة $K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-7}$ صغيرة بالتالي تهمل قيمة X أمام 0.1 بالتالي يكون تركيز H_2S يساوي 0.1 مول. وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{(X)(X)}{0.1} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow X^2 = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$\Rightarrow [H^+] = [HS^-] \approx 1.0 \times 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow [H_2S] = 0.1 - 1.0 \times 10^{-4} \approx 0.1 M$$

لإيجاد تركيز S^{--} نستخدم معادلة التشرّد الثانية وباستخدام قيمة ثابت التشرّد الثاني للحمض عند التوازن:



قبل التفكك

$$1.0 \times 10^{-4} \qquad 1.0 \times 10^{-4} \qquad 0$$

عند التوازن

$$1.0 \times 10^{-4} - Y \qquad 1.0 \times 10^{-4} + Y \qquad Y$$

بما أن قيمة $K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-14}$ صغيرة بالتالي تهمل قيمة Y أمام تركيز HS^{-} ويكون تركيز H^{+} :

$$[H^{+}] = 1.0 \times 10^{-4} + Y \approx 1.0 \times 10^{-4}$$

$$[S^{--}] = Y$$

$$[HS^{-}] = 1.0 \times 10^{-4} - Y \approx 1.0 \times 10^{-4}$$

وبالتبديل بقانون فعل الكتلة:

$$K_{a_2} = \frac{[H^{+}][S^{--}]}{[HS^{-}]} = \frac{(1.0 \times 10^{-4})(Y)}{(1.0 \times 10^{-4})} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [S^{--}] = 1.0 \times 10^{-14}$$

بشكل عام نجد أنه إذا كان ثابت التشرّد الثاني للحمض أصغر بكثير من ثابت التشرّد الأول

$K_{a_1} \gg K_{a_2}$ فإن تركيز الشاردة السالبة يساوي إلى ثابت التشرّد الثاني للحمض بشرط أن يكون

هذا الحمض هو المادة المضافة الوحيدة المذابة في الماء.

والعلاقة المفيدة والمعبرة عن العلاقة الموجودة بين H^+ و S^{--} في محلول H_2S يمكن

استنتاجها كمايلي:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]}$$

$$\Rightarrow K_a = K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]}$$

تُستخدم هذه العلاقة فقط من أجل معرفة تركيز واحد من ثلاثة تراكيز اثنان منهما معلومان

وفي حالة إضافة حمض آخر سيما حمض قوي لمحلول حمضي ضعيف ثنائي الوظيفة.

تطبيق: حُضِرَ محلولاً حمضياً من كبريت الهيدروجين بتركيز قدره 0.1 مول وقد نُظِمَت قيمة الـ pH لهذا المحلول بإضافة HCl إلى أن أصبحت مساوية إلى $PH=2$ المطلوب حساب تركيز S^{--} مع العلم أن قيمة $K_a = 1.1 \times 10^{-21}$.

$$-\log[H^+] = 2 \Rightarrow [H^+] = \text{anti log}(-2) = 10^{-2} M$$

$$\Rightarrow K_a = K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H^+]^2 [S^{--}]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-21}$$

$$\Rightarrow [S^{--}] = \frac{K_a [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-21} \times 1.0 \times 10^{-1}}{[1 \times 10^{-2}]^2} = 1.1 \times 10^{-18} \text{ mol/l}$$