

المحاليل

The Solutions

1- مقدمة

من النادر أن توجد المواد في الطبيعة بشكل نقي وإنما معظمها يوجد على شكل مزيج متجانسة أو غير متجانسة. وبذلك يمكن تعريف المحلول على أنه مزيج متجانس يمكن تغيير تركيبه ضمن حدود معينة، كما يمكن تعريفه بأنه جملة متجانسة صلبة أو سائلة أو غازية مؤلفة من مكونين أو أكثر من المواد الكيميائية. يمكن لهذه المواد أن تكون ذات طبيعة شاردية أو جزيئية.

يمكن تقسيم المحاليل إلى عدة أقسام حسب طبيعة المواد الداخلة في تركيبها:

- محلول غاز – غاز: يكون الطور الناتج غازيا، مثال: الهواء مؤلف من الأزوت والأكسجين والأرغون.
- محلول غاز – سائل: يكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول الهواء وغازات أخرى في الماء.
- محلول غاز – صلب: ويكون الطور الناتج صلبا، مثال: ذوبان الغازات مثل الهيدروجين والأكسجين في المعادن.
- محلول سائل – سائل: ويكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول كحول في الماء.
- محلول صلب – سائل: ويكون الطور الناتج سائلا، مثال: محلول السكر في الماء.
- محلول صلب – صلب: ويكون الطور الناتج صلبا، مثال: محاليل المعادن مع بعضها لإعطاء السبائك.

تتميز المحاليل السائلة بأنها الأكثر انتشارا في الطبيعة، كما أنها أكثر أهمية من المحاليل الأخرى. ففي الواقع إن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري في محاليل مائية وكذلك التفاعلات الحيوية، ولذلك سنركز الاهتمام على دراسة بنية وخواص هذه المحاليل.

يتألف المحلول من مذيب ومذاب أو مذابات. يعرف المذيب بأنه المادة التي توجد في المحلول بكمية أكبر والتي تتوزع ضمنها المواد المذابة بانتظام على شكل شوارد أو جزيئات، ويعتبر المذيب عادة المادة التي لها نفس الحالة الفيزيائية للمحلول الناتج. ويعرف المذاب بأنه المادة أو المواد الموجودة بكمية أقل في المحلول.

1-أساليب التعبير عن تركيز المادة المذابة في المحلول

- 1- التركيز الجزيئي الحجمي: (المولارية Molarity): وهو عدد المولات (الجزيئات الغرامية) من المادة المذابة في لتر من المحلول ويرمز لها بالرمز M أو C وواحدتها mol / l، وتحضر هذه المحاليل بإذابة العدد اللازم من مولات المادة المذابة في المذيب بحيث نحصل على حجم نهائي واحد لتر.
- 2- التركيز الجزيئي الوزني: (المولالية Molality): هو عدد المولات (الجزيئات الغرامية) من المادة المذابة في واحد كيلو غرام من المذيب (1000 g)، ويرمز لها بالرمز m وتحضر هذه المحاليل بإضافة العدد اللازم من مولات المادة المذابة إلى واحد كيلو غرام من المذيب.

3- النظامية (Normality): وهي عدد المكافئات الغرامية من المادة المذابة في لتر من المحلول، ويرمز لها بالرمز N ، وتحضر هذه المحاليل بإذابة المكافئات الغرامية اللازمة من المادة المذابة في حجم من المذيب بحيث يكون الحجم النهائي للمحلول ككل واحد لتر، وتحسب النظامية على الشكل التالي:

$$\text{وزن المادة المذابة في لتر من المحلول} \\ \text{وزن المكافئ الغرامي من المادة المذابة} = \text{النظامية}$$

علما أن:

$$\text{الوزن الجزيئي الغرامي} \\ \text{تكافؤ المادة} = \text{وزن المكافئ الغرامي من المادة المذابة}$$

يختلف تكافؤ المادة الذي يرمز له بالرمز e من مادة إلى أخرى، فهو في الحموض يساوي عدد الشوارد الحمضية التي يستبدلها الحمض في التفاعل، وفي الأسس يساوي عدد شوارد الهيدروكسيل التي يستبدلها الأسس في التفاعل. أما في الأملاح فهو يساوي جداء عدد الشوارد الموجبة بشحنتها أو عدد الشوارد السالبة بشحنتها. أما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، فتكافؤ مادة ما يساوي عدد الإلكترونات المتبادل في التفاعل النصفي الذي تدخله هذه المادة. وعلى هذا الأساس تحسب النظامية حسب العلاقة التالية:

$$N = \frac{m}{M_a} \times e$$

حيث m - وزن المادة اللازم لإذابته في لتر من المحلول؛

M_a - الوزن الجزيئي للمادة المذابة؛

e - تكافؤ المادة المذابة.

كما يمكن الإشارة إلى أن العلاقة التي تربط النظامية بالمولارية هي:

$$N = M \times e$$

4- النسبة المئوية الوزنية: وهي عدد غرامات المادة المذابة مقدره بالغرام في 100 g من المحلول، وتستخدم هذه الواحدة في المحاليل التجارية للمواد الكيميائية.

5- النسبة المئوية الحجمية: وهي كمية المادة المذابة مقدره بالغرام في 100 ml من المحلول.

6- التركيز الوزني (غرام / لتر أو g / l): وهي كمية المادة المذابة مقدره بالغرام في لتر من المحلول.

7- الكسر المولي (الكسر الجزيئي): وهو نسبة عدد مولات أحد مكونات المحلول على العدد الكلي لمولات جميع مكونات المحلول ويرمز له بالرمز X ، ويعطى بالعلاقة:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

حيث n_i - عدد مولات المكون i ، $\sum n_i$ - العدد الكلي لمولات مكونات المحلول.

كما يمكن تعريف انحلالية المواد الصلبة بالماء بأنها عدد غرامات المادة المذابة الصلبة الممكن حلها في 100 g من الماء لإعطاء محلول مشبع في درجة حرارة معينة. يدعى المحلول الذي أذبت فيه كفاية من المذاب ولم يعد قادرا على إذابة أية كمية إضافية منه محلولاً مشبعاً. أما المحلول الذي يحوي كمية قليلة من المادة المذابة بالمقارنة مع

الكمية اللازمة للإشباع فهو محلول ممدد، أما المحلول الذي يحوي كمية كبيرة من المادة المذابة نسبياً فهو محلول مركز.

من الجدير ذكره أنه بالنسبة لمحلول مادة معينة لا يمكن معرفة جميع الأعداد المعبرة عن التراكيز والمذكورة آنفاً إلا إذا عرفت كثافة المحلول والتي تعين إما تجريبياً في المختبر وإما بالرجوع إلى بعض المراجع النظرية. كما تجدر الإشارة إلى أن عند مزج حجم معين من مادة سائلة مع حجم معين آخر من مادة سائلة أخرى فإن الحجم الناتج لا يساوي بالضرورة مجموع الحجمين الممزوجين، ومثال على ذلك، إن مزج 1 لتر من الماء مع 1 لتر من الكحول يعطي حجماً قدره 1.931 ليتر، حيث يحصل تقلص في الحجم أثناء عملية الذوبان ومع ذلك فإن التغير في الحجم في عمليات مزج المحاليل المائية مع بعضها ضئيل بالمقارنة مع ما سبق ويمكن إهماله.

3-أنواع المحاليل Types of Solutions

تقسم المحاليل إلى ثلاثة أنواع:

- 1- المحلول غير المشبع: هو المحلول الذي بإمكانه حل كميات إضافية من المادة المذابة فيه.
- 2- المحلول المشبع: هو المحلول المتجانس الذي يحتوي على الحد الأعلى الممكن إذابته من المادة المذابة في الشرطين النظاميين، وإن إضافة أية كمية أخرى من هذه الأخيرة تؤدي إلى ترسيبها في أسفل الوعاء ويكون المحلول عندها في حالة توازن.
- 3- المحلول فوق المشبع: هو المحلول الذي ترسبت فيه كمية من المادة المذابة ضمن الشروط النظامية.

4-العوامل المؤثرة على الانحلالية Factors Affecting Solubility

1-تأثير درجة الحرارة على الانحلالية: Influence Temperature on Solubility

تزداد انحلالية أكثر المواد الصلبة في المذيبات السائلة بزيادة درجة الحرارة، مثل KNO_3 في الماء، ولكن ذلك لا يمنع من وجود بعض المواد التي ينقص انحلالها بزيادة درجة الحرارة، مثل Na_2SO_4 ، أو لا يتغير كثيراً بتغيرات الحرارة مثل انحلال $NaCl$.

وقد وجد أن تغيرات الذوبان بتغير درجة الحرارة ذات علاقة وثيقة بالحرارة المنتشرة أو الممتصة المرافقة لعملية الذوبان، وبناء على ذلك فإن الذوبان يزداد بزيادة درجة الحرارة في العمليات التي يرافقها امتصاص حرارة وينقص بزيادة درجة الحرارة في العمليات التي يرافقها انتشار حرارة.

2-تأثير الضغط على الانحلالية: Influence Pressure On Solubility

لا تؤدي زيادة الضغط عملياً، إلى زيادة محسوسة في ذوبان الأجسام الصلبة أو السائلة في السوائل. بينما يزداد ذوبان الغازات في السوائل بصورة ملموسة بزيادة الضغط.

5-آليات الانحلال Solution Mechanism

يوجد نوعان من الذوبان،

- (1) **انحلال كيميائي:** وهو الذي يرافقه تغير في طبيعة المواد (تفاعل كيميائي بين المادة المذابة والمذيب)، مثل ذوبان معدن في حمض،
- (2) **انحلال فيزيائي:** وهو الذي لا يترافق بتغير في طبيعة المادة المذابة عند ذوبانها في المذيب ويمكن استردادها بتبخير المذيب، مثل ذوبان ملح الطعام $NaCl$ في الماء.

سنتهم في هذا الفصل بالذوبان الفيزيائي وفي هذه الحالة توجد آليات للذوبان تتعلق بطبيعة المواد المذابة والمذيبة:

1-التبعثر Distribution

عبارة عن دخول جزيئات المادة المذابة في الفراغات الموجودة بين جزيئات المذيب، وترتبط جزيئات المذاب بجزيئات المذيب بقوى فان ديرفالس وتتم هذه الآلية عندما تكون جزيئات المذاب لا قطبية (ذوبان الغازات في الماء، ذوبان سائل لا قطبي في الماء...).

2-الاماهة:

تتم هذه الآلية عند ذوبان مواد قطبية أو شاردية في الماء، فيحصل تجاذب كهربيائي ساكن بين جزيئات المذيب القطبي (الماء) وجزيئات أو شوارد المذاب، مثل ذوبان NaCl في الماء، حيث تحيط ستة جزيئات ماء متوجهة بقطبها السالب بكل شاردة صوديوم تترك سطح البلورة الصلبة NaCl، وكذلك تحيط ست جزيئات ماء متوجهة بقطبها الموجب بكل شاردة كلور تغادر سطح البلورة.

تشكل ضمن المحلول مجموعات من الشوارد المهمة نتيجة ذوبان الأملاح الشاردية في الماء، مثل $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$.

يسمى عدد جزيئات الماء التي تحيط بالشاردة المركزية بالعدد التساندي ويتعلق هذا العدد بحجم وشحنة الشاردة المركزية وكذلك بدرجة حرارة المحلول.

إذا تركت هذه المحاليل فترة من الزمن فإن جزيئات بعض الأملاح تتبلور مع عدد من جزيئات الماء، تسمى هذه الأملاح المتبلورة بالهيدريدات، أما الماء فيدعى بماء التبلور، مثال على ذلك: كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ وكبريتات الحديد المائية $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

الخواص التجميعية للمحاليل Collective Properties of Solution

عندما يحتوي مذيب على مادة مذابة يحدث تغير في خواصه الفيزيائية، ويتعلق هذا التغير فقط بتركيز المذيب بغض النظر عن طبيعة المذاب. تدعى هذه الخواص بالخواص التجميعية للمحاليل.

1-انخفاض ضغط بخار المذيب (قانون راؤول)

إن لكل سائل (مذيب) قدرته على التبخر (انتقال جزيئاته من الحالة السائلة على الغازية) وذلك حسب درجة الحرارة والضغط، وعندما يحوي المذيب كمية من مادة صلبة مذابة فيه فإن قدرة جزيئاته على مغادرة الطور السائل (المذيب) إلى الطور الغازي داخل السائل تصبح أقل، وذلك بسبب حصول ارتباطات إضافية داخل السائل نتيجة ذوبان المادة الصلبة في المذيب النقي، كما أن جزيئات السائل أصبحت عرضة للاصطدام بجزيئات المادة المذابة أثناء التبخر، وبمعنى آخر فإن ضغط بخار المذيب سينقص ويزداد هذا التناقص بازدياد تركيز المادة المذابة في المذيب،

2-ارتفاع نقطة الغليان

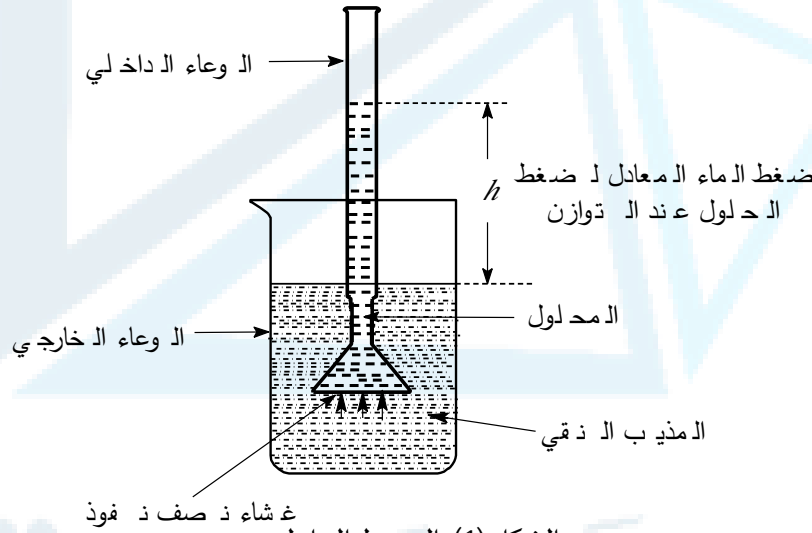
لكل مذيب درجة غليان ثابتة، حتى يتحول بشكل كامل إلى بخار (تحت ضغط ثابت)، إلا أن ذوبان كمية من مادة مذابة فيه يؤدي إلى ارتفاع في درجة غليان هذا المذيب ويتناسب هذا الارتفاع مع تركيز المادة المذابة في المذيب ولا يتعلق بطبيعتها.

3-انخفاض نقطة التجمد

تنخفض نقطة تجمد المذيب النقي عند انحلال مادة،

6 – 4-الضغط الحلوي (الأسموزي)

يمكن ملاحظة عملية الحلول تجريبياً حسب الشكل (1). حيث يفصل حاجز مسامي نصف نفوذ (ثقبه الصغيرة تسمح بمرور جزيئات المذيب ولا تسمح بمرور جزيئات المادة المذابة) بين مذيب نقي موجود في الوعاء الخارجي ومحلول موجود في الوعاء الداخلي (الموجود ضمن الوعاء الحاوي على المذيب).



الشكل (1): الضغط الحلوي.
غشاء نصف نفوذ

يمر المذيب عبر الحاجز المسامي من المذيب النقي إلى وعاء المحلول لجعل التركيزين في طرفي الحاجز متساويين. يعلل ذلك بأن ضغط بخار الماء في الوعاء الخارجي أكبر من ضغط بخار الماء داخل الخلية (قانون راؤول) ولذلك فإن الماء يدخل من الوعاء الخارجي إلى وعاء المحلول بهدف تحقيق التوازن بين الضغطين، يسمى هذا الانتقال التلقائي للمذيب عبر الغشاء نصف نفوذ بالحلول، والضغط الذي يؤثر على واحدة السطح والذي يجبر المذيب على المرور نحو المحلول عبر المسام يدعى بالضغط الحلوي أو الاسموزي. فيرتفع السائل في وعاء المحلول فيتشكل ضمن هذا الوعاء ضغط إضافي ناتج عن ارتفاع السائل، هذا الضغط يعاكس ضغط الحلول ليمنع مرور المذيب إلى المحلول، وعندما يتساوى الضغطان يتوقف الحلول ويحصل التوازن بين المحلول والمذيب. وقد وجد أن الضغط الحلوي يتناسب طردياً مع تركيز المحلول عند درجة حرارة ثابتة، ويتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند تركيز ثابت، لذلك فهو يعطى بالعلاقة:

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

حيث π - الضغط الحلوي وله نفس واحدة الضغط، R -

ثابت الغازات العام 0.082، n - عدد الجزيئات الغرامية من المادة المذابة، V - حجم المحلول.

7-التوازن الشاردي Ionic Equilibrium

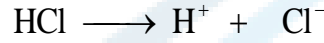
1-1- الحموض والأسس Acids and Bases

اعتمدت المفاهيم الأولى للحموض والأسس على الملاحظات التجريبية لمحاليلها المائية، فعرفت الحموض على أنها مواد ذات طعم حامضي تتفاعل مع المعادن وبعض الخامات الطبيعية المعدنية وتحول لون عباد الشمس إلى اللون الأحمر وتعديل الأسس. أما الأسس فهي مواد لها مذاق صابوني وتكوي الجلد وتلون عباد الشمس باللون الأزرق وتعديل الحموض.

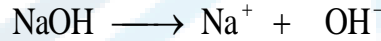
ثم تسلسلت هذه المفاهيم مع تطور العلوم وتطور بنية المادة ثم الذرة.

مفهوم أرينيوس: اعتمد أرينيوس في مفهومه للحموض والأسس على تشرد هذه المواد في محاليلها المائية.

فالحمض هو كل مادة تحرر البروتون H^+ عند ذوبانه في الماء:



والأساس هو كل مادة تحرر الشاردة OH^- عند ذوبانها في الماء:



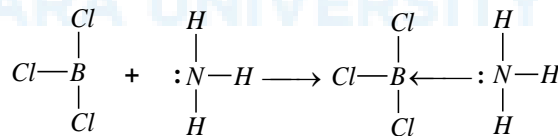
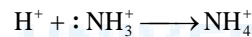
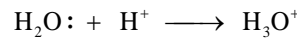
وقد سمح هذا المفهوم بتفسير خواص الحموض والأسس في المحاليل المائية ولكنه لم يكن كافياً للأسباب التالية:

- 1- محدد في مذيب واحد هو الماء.
- 2- لا يأخذ بعين الاعتبار تأثير الماء على الشاردة H^+ التي لها ميول للارتباط بجزيء ماء.
- 3- يوجد العديد من المركبات في المحاليل المائية لها خواص أساسية ولا تحتوي على شاردة الهيدروكسيل OH^- .

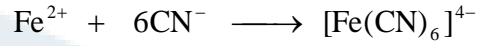
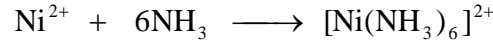
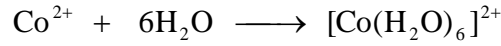
لذلك أُجري تعديل على هذا المفهوم بحيث يأخذ بعين الاعتبار تأثير الماء على الشوارد في المحاليل المائية، وهكذا أصبح الحمض هو كل مادة تعطي عند ذوبانها في الماء شوارد الهيدروجين المميمة H_{eq}^+ ، وأبسط صيغة لها H_3O^+ (شاردة الهيدرونيوم)، والأساس هو كل مادة تعطي عند ذوبانها في الماء الشاردة OH_{eq}^- المميمة.

مفهوم برونستد – لوري 1923: يعرف الحمض وفق هذا المفهوم بأنه المادة المانحة للبروتونات، أما الأساس فهو المادة الأخذة للبروتونات. ويطبق هذا المفهوم بشكل عام على المحاليل المائية وغير المائية، أي أنه لا يتعلق بطبيعة المذيب، أما تفاعل تعديل حمض مع أساس فما هو إلا عملية نقل بروتون من الحمض إلى الأساس.

مفهوم لويس 1938: عرف لويس الحمض على أنه آخذ للإلكترونات، وعلى هذا فكل جزيء أو شاردة تقبل زوج إلكتروني من جزيء أو شاردة أخرى، وتسمى هذه الحموض بحموض لويس، على حين فإن كل جزيء أو شاردة تستطيع منح زوج إلكتروني إلى جزيء أو شاردة أخرى تسمى: أساس لويس. وتفاعل تعديل حمض مع أساس حسب هذا المفهوم هو تقبل الحمض لزوج إلكتروني مقدم من الأساس، وبالتالي تشكل رابطة مشتركة تساندية:



يمكن اعتبار كل الشوارد الموجبة حموض لويس، وتفاعلات تشكل الشوارد المهمة أو المعقدة هي تفاعل حمض مع أساس.



يجب أن يحتوي حمض لويس (مستقبل الإلكترونات) على مدار أو مدارات فارغة لاستقبال الأزواج الإلكترونية الممنوحة من الأساس الحاوي بدوره في طبقاته الأخيرة على زوجا أو أزواجا إلكترونية يقدمها للحمض.

خواص الماء الحمضية – الأساسية

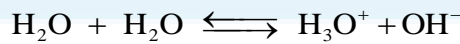
كما نعلم، يعتبر الماء محلا مثاليا، وإحدى صفاته الخاصة تتمثل في قدرته على القيام بدور الحمض أو الأساس..

يقوم الماء بدور الأساس عند تفاعله مع الحموض مثل حمض كلور الماء أو حمض الخل، وبدور الحمض عند تفاعله مع الأسس مثل الأمونيا.

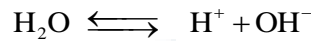
بما أن الماء الكتروليت ضعيف جدا، لذلك فهو موصل رديء للتيار الكهربائي، ومع ذلك يتشرد بمقدار قليل جدا.

8-درجة الحموضة ومفهوم pH

يتشرد الماء وفق المعادلة التالية:



وبشكل مبسط يمكن أن تكتب بالشكل:



ومنه فإن ثابت تشرد الماء (ثابت توازن) يعطى بالعلاقة:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \times 10^{-16}$$

وقيمته هذه قيمة تجريبية عند الدرجة 25°C .

وبما أن تشرد الماء ضعيف كما هو ملاحظ من قيمة الثابت فإن تركيز الماء المتبقي $[\text{H}_2\text{O}]$ كبير جدا لذلك يمكن

اعتباره ثابتا، ومنه فإن:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

فعند أخذ ليتر من الماء وجد أن $55.56 \text{ M} = [\text{H}_2\text{O}]$ ، وبالتعويض نجد أن:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55.56 \times 1.8 \times 10^{-16}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

يدعى K_w بالجداء الشاردي للماء وقيمته ثابتة عند درجة حرارة محددة.

في المحلول المعتدل تتساوى تراكيز H^+ و OH^- عند الدرجة 25°C ، ويكون:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ ion} \cdot \text{g/l}$$

وبما أن قيمة K_w ثابتة وتساوي 1×10^{-14} فإنه عندما يكون تركيز $[H^+]$ أكبر من 1×10^{-7} في محلول فإن التركيز $[OH^-]$ لا بد أن يكون أصغر من 1×10^{-7} والعكس صحيح أيضا، وذلك بحيث يبقى الجداء $[H^+][OH^-]$ ثابتا ومساويا 1×10^{-14} . ولتسهيل التعامل مع هذه القيم الصغيرة (الأس السالب للعشرة) تم اقتراح أخذ اللوغاريتم العشري لهذه القيم مضروبا بإشارة السالب. ورمز لهذه القيمة بالرمز p ، أي $p = -\log$ ، وبأخذ اللوغاريتم السالب لقيمة K_w نجد:

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

أي أن:

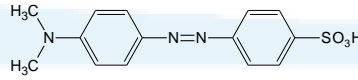
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

حيث

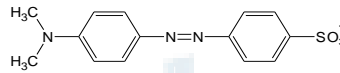
$$pH = -\lg[H^+] ; pOH = -\lg[OH^-]$$

وهكذا يمكن التعبير عن درجة الحموضة بأرقام موجبة محصورة بين الصفر و14.

يمكن قياس pH المحلول بدقة باستخدام مقياس يدعى pH - Meter مزود بمسريين (مسرى الزجاج ومسرى مقارنة)، كما يمكن قياسه اعتمادا على المشعرات الملونة indicators وهي عبارة عن حموض أو أسس عضوية ضعيفة ويختلف لونها باختلاف الوسط، فمثلا مشعر الهليانثين يكون لونه أحمر في الوسط الحمضي ويوجد بشكل غير متشرد وصيغته هي:



ويكون لونه اصفر في الوسط القلوي ويوجد بالشكل المتشرد:



وهذه الطريقة في قياس pH غير دقيقة تماما.

يبين الجدول التالي بعض المشعرات ودرجة pH التي يتغير عندها لون هذه المشعرات. بعض المشعرات ودرجة pH التي يتغير عندها لون هذه المشعرات.

مجال تغير pH مع الألوان		المشعر	
أحمر	2.9 – 4.0	أصفر	أصفر الميتيل
أحمر	3.1 – 4.4	أصفر	الهليانثين
أصفر	3.0 – 4.6	أزرق	أزرق البرومو فينول
أصفر	3.8 – 5.4	أزرق	أخضر البرومو كريزول
أحمر	4.2 – 6.2	أصفر	أحمر الميتيل

أصفر	5.2 – 6.8	أحمر	أحمر البرومو فينول
أصفر	6.0 – 7.6	أزرق	أزرق البرومو تيمول
أصفر	6.4 – 8.0	أحمر	أحمر الفينول
أحمر	5.0 – 8.0	أزرق	عباد الشمس
أصفر	7.2 – 8.8	أحمر	أحمر الكريزول
وردي	7.3 – 8.7	أخضر	α - نفتول فتالين
أصفر	8.0 – 9.6	أزرق	أزرق التيمول
عديم اللون	8.0 – 9.9	وردي	فينول فتالينين
عديم اللون	9.3 – 10.5	أزرق	تيمول فتالينين
أصفر	10.1 – 12.0	أحمر	أزرق الأليزارين

مثال: احسب تركيز كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ في محلول قيمة الـ pH فيه 3.2.
الحل:

$$pH = 3.2 = -\lg[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-3.2} = 6.3 \times 10^{-4} \text{ ion} \cdot \text{g} / 1$$

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

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{6.3 \times 10^{-4}} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ ion} \cdot \text{g} / 1$$

أو بشكل آخر:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3.2 = 10.8$$

$$pOH = 10.8 = -\lg[OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-10.8} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ ion} \cdot \text{g} / 1$$

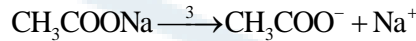
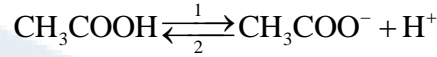
9- المحاليل الموقية **The Buffer**

هي المحاليل التي تحد من تغيرات قيمة الـ pH في مزيج ما لدى إضافة كميات محددة من حمض أو أساس. ولهذه المحاليل أهمية كبيرة في كثير من التفاعلات الكيميائية والأوساط الحيوية التي تتطلب قيمة محددة وثابتة لدرجة حموضة الوسط.

المحاليل الواقية عبارة عن مزيج لحمض ضعيف مع أحد أملاحه أو مزيج لأساس ضعيف مع أحد أملاحه. نوضح فيما يلي ماهية هذين النوعين من المحاليل الموقية والعلاقات التي تحدد قيمة الـ pH في كل منها.

10 – 1- المحلول الوافي الناتج عن حمض ضعيف مع أحد أملاحه

وهي عبارة عن محاليل ناتجة عن مزج محلول حمض ضعيف مع أحد أملاحه الناتجة من أساس قوي: مثل: حمض الخل CH_3COOH ، وملحه خلات الصوديوم CH_3COONa ، التي تحافظ على ثبات قيم pH الوسط الموجودة فيه. يفسر سلوك المحاليل الموقية الحمضية على النحو التالي:

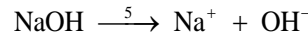


- إذا أضيف إلى هذا المحلول الموقية الحمضي حمض كلور الماء HCl (حمض قوي تام التأين)، والذي يتشرد ويعطي شوارد جديدة هيدروجينية H^+ حمضية في الوسط:



يقاوم المحلول الموقية هذه الشوارد H^+ الجديدة الناتجة من التفاعل (4)، بحيث تتفاعل مع شوارد الخلات الناتجة من التفاعل (3)، وسينزاح التوازن في تشرد الحمض الضعيف بالاتجاه (2)، إلى أن تنتهي شوارد H^+ من التفاعل (4)، وبهذا يكون المحلول قد حافظ تقريباً على تركيز الشوارد الهيدروجينية الأولية من التفاعل (1).

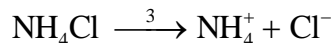
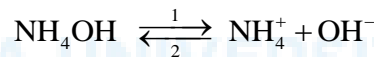
- أما عندما يضاف إلى هذا المحلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH الأساس القوي، الذي يتشرد، ويعطي شوارد هيدروكسيلية OH^- قلوية جديدة في الوسط:



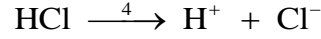
يقاوم المحلول الموقية هذه الشوارد OH^- الناتجة من التفاعل (5)، بحيث تتفاعل مع شوارد الهيدروجين H^+ الناتجة من التفاعل (1)، وينتج جزيئات الماء، إلى أن تنتهي شوارد الهيدروكسيل الجديدة، وسينزاح التوازن في تشرد الحمض الضعيف بالاتجاه (1). وبهذا يكون المحلول حافظ تقريباً على تركيز شوارد الهيدروجينية الأولية.

2-10-المحلول الواقية الناتج عن أساس ضعيف مع أحد أملاحه

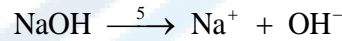
وهي عبارة عن محاليل ناتجة عن مزج محلول أساس ضعيف من أحد أملاحه الناتجة من حمض قوي، مثل: هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ، وملحه كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ، التي تحافظ على ثبات قيم $p\text{OH}$ الوسط الموجودة فيه. يفسر سلوك المحاليل الموقية الأساسية على النحو الآتي:



يضاف إلى هذا المحلول الموقى القلوي حمض كلور الماء (HCl) (الحمض القوي)، الذي يتشرد ويعطي شوارد جديدة هيدروجينية H^+ حمضية في الوسط:



يقاوم المحلول الموقى هذه الشوارد H^+ الجديدة الناتجة من التفاعل (4)، بحيث تتفاعل شوارد OH^- من التفاعل (1) مع هذه الشوارد الجديدة، وتشكل جزيئات الماء، وسيتزاح التوازن بالاتجاه (1)، إلى أن تنتهي شوارد H^+ من التفاعل (4)، وبهذا يكون المحلول قد حافظ على الشوارد الهيدروكسيل OH^- الأولية. يضاف إلى هذا المحلول الموقى القلوي هيدروكسيد الصوديوم NaOH الأساس القوي، الذي يتشرد، ويعطي شوارد هيدروكسيلية OH^- جديدة في الوسط:



يقاوم المحلول الموقى هذه الشوارد OH^- الناتجة من التفاعل (5)، بحيث تتفاعل مع شوارد الأمونيوم NH_4^+ الناتجة من التفاعل (3)، وتؤدي إلى انزياح التوازن في الاتجاه (2)، إلى أن تنتهي هذه الشوارد الجديدة، وبهذا يكون المحلول الموقى قد حافظ على شوارد الهيدروكسيل OH^- الأولية

- يفضل عادة استخدام محاليل الواقية بتركيز عالية من أجل زيادة سعتها الواقية، وذلك لأن مقاومة المحلول الواقية لتغيرات الـ pH تزداد بزيادة تركيز مكوناته.
- كما تجدر الإشارة إلى أن مجال السعة الواقية يكون أعظمية عندما يحتوي المحلول الواقية على تراكيز متساوية من الحمض الضعيف مع أحد أملاحه، أو الأساس الضعيف مع أحد أملاحه.

10- حلمية الأملاح Salts hydration

الحلمية هي التفاعلات المتبادلة بين شوارد الملح (شوارد موجبة غير شوارد الهيدروجين وشوارد سالبة غير شوارد الهيدروكسيل) وبين شوارد الماء H^+ و OH^- ، حيث تتغير درجة الحموضة pH نتيجة لذلك، وتلعب عملية الحلمية دورا هاما في الكيمياء أثناء عمليات التحليل كما أن معرفة قيمة الـ pH لكثير من الأملاح تعتمد على حلميتها. إن ذوبان الأملاح يؤدي إلى حدوث توازن في المحلول وذلك حسب طبيعة الملح، وتقسّم الأملاح إلى:

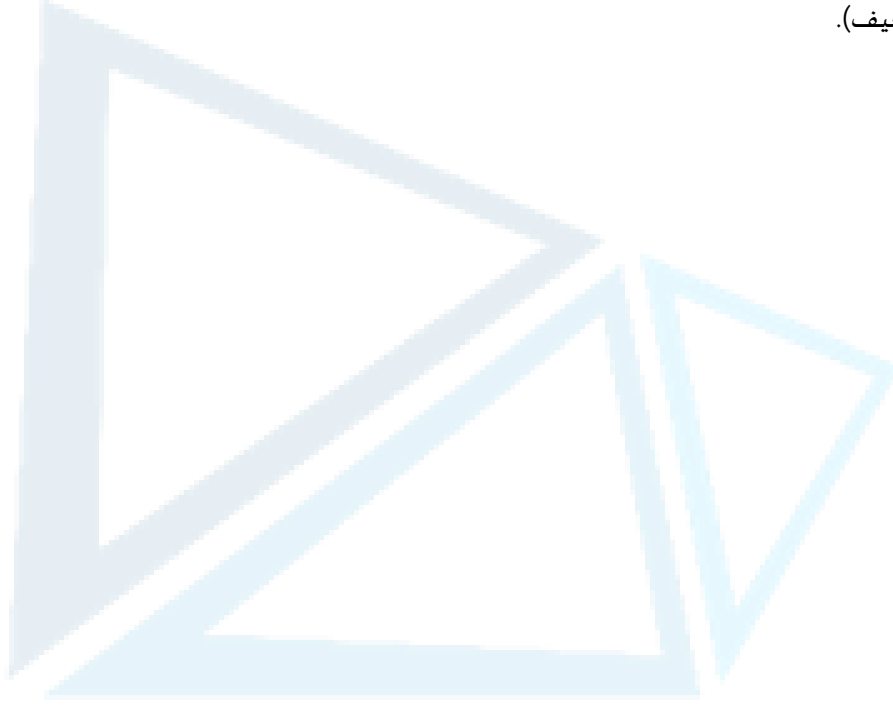
- 1- ملح ناتج عن حمض قوي مع أساس قوي مثل $NaCl$ و KNO_3 .
- 2- ملح ناتج عن حمض قوي مع أساس ضعيف مثل NH_4Cl .
- 3- ملح ناتج عن حمض ضعيف مع أساس قوي مثل CH_3COONa .
- 4- ملح ناتج عن حمض ضعيف مع أساس ضعيف مثل CH_3COONH_4 .

11- معايرة حمض - أساس

تعتبر معايرة حمض - أساس من أهم طرائق التحليل الكيميائي، وبواسطتها نستطيع تعيين كمية حمض ما مثلا بإضافة كمية مكافئة من أساس أو العكس. تقوم هذه المعايرة في مبدئها على معرفة النقطة التي تصبح عندها



كمية الحمض مكافئة لكمية الأساس أو العكس. في نقطة التكافؤ هذه قد لا نحصل على محلول معتدل، وذلك تبعاً لطبيعة الملح المتشكل، ولذا نميز في المعايرة الحالات الأربع التالية: معايرة (حمض قوي – أساس قوي)، معايرة (حمض ضعيف – أساس قوي)، معايرة (حمض قوي – أساس ضعيف) ومعايرة (حمض ضعيف – أساس ضعيف).



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY