المعهد العالي للعلوم التطبيقيّة
والتكنولوجيا

كيمياء المحاليل المائية

الدكتورة
يمن السيّد سليمان الأتاسي

كيمياء

المحاليل المائية

الطبعة الثانية

الدكتورة يمن السيد سليمان الأتاسي

منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

2016

كيمياء المحاليل المائية

الدكتورة يمن الأتاسي

التقويم العملي: د. عبد الحليم منصور، د. موفق شخاشيرو، د. صفوان الأيوبي
التدقيق اللغوي: د. مروان البواب
تصميم الغلاف: د. عمران قوبا

من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا
الجمهورية العربية السورية
الطبعة الأولى 2011، الطبعة الثانية 2016.

هذا الكتاب منشور تحت رخصة المشاع الإبداعي- النسب للمؤلف – حظر الاشتقاق (CC-BY-ND 4.0).
يحق للمستخدم بموجب هذه الرخصة نسخ هذا الكتاب ومشاركته وإعادة نشره أو توزيعه بأية صيغة وبأية وسيلة للنشر ولأية غاية تجارية أو غير تجارية، وذلك شريطة عدم التعديل على الكتاب وعدم الاشتقاق منه وعلى أن ينسب للمؤلف الأصلي على الشكل الآتي حصراً:

يمن الأتاسي، كيمياء المحاليل المائية، من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، الجمهورية العربية السورية، الطبعة الثانية، 2016.

متوفر للتحميل من: www.hiast.edu.sy

Chemistry of Aqueous Solutions

Yomen Atassi

Publications of the
Higher Institute for Applied Sciences and Technology (HIAST)
Syrian Arab Republic
First Printing 2011, Second Printing 2016.
ISBN 978-9933-9228-6-3

Published under the license:

Creative Commons Attrribution-NoDerivatives 4.0 International (CC-BY-ND 4.0)

https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode

Available for download at: www.hiast.edu.sy

منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

- "الجبر، الجزء الأول، مبادئ الجبر المجرد"، للدكتور عمران قوبا، الطبعة الأولى 2009، الطبعة الثانية 2017.
- "التحليل، الجزء الأول"، للدكتور عمران قوبا، الطبعة الأولى 2009، الطبعة الثانية 2017.
- "كيمياء المحاليل المائية"، للدكتورة يمن الأتاسي، الطبعة الأولى 2009، الطبعة الثانية 2016.
- "الأنظمة الرادارية في مواجهة التشويش والخداع"، للدكتور علي طه، 2011.
- "ميكانيك النقطة المادية"، للدكتور مصطفى العليوي والدكتور هاني قوبا، الإصدار الأول 2011، الإصدار الثاني 2016.
- "الجبر، الجزء الثاني، الجبر الخطي"، للدكتور عمران قوبا، 2017.
- "التحليل، الجزء الثاني"، للدكتور عمران قوبا، 2017.
- "المرجع في الرسم الصناعي، الجزء الثالث"، للدكتور محمد بدر قويدر، 2017.
- "مدخل إلى كيمياء المياه: تلوث- معالجة- تحليل"، للدكتور نصر الحايك، 2017.
- "الترموديناميك"، للدكتور عقيل سلوم، 2017.
- "دليل الرسام الصناعي"، للدكتور مصطفى الجرف، 2017.

سيصدر لاحقاً:

- "التحليل، الجزء الثالث"، للدكتور عمران قوبا.
- "التحليل، الجزء الرابع"، للدكتور عمران قوبا.
- "التحليل، الجزء الخامس"، للدكتور عمران قوبا.

لمعلومات أوفى عن المنشورات وطلب نسخة ورقية أو تحميل المتاح منها إلكترونياً، يمكن الاطلاع على موقع المعهد الإلكتروني:

www.hiast.edu.sy

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا مؤسسة حكومية للتعليم العالي أحدثت بموجب المرسوم التشريعي رقم /24/ لعام 1983، وذلك بهدف إعداد أطر علمية متميزة من مهندسين وباحثين للإسهام الفاعل في عملية التطوير العلمي والتنمية في الجمهورية العربية السورية.
يمنح المعهد العالي درجة الإجازة في الهندسة في الاتصالات والمعلوماتية والنظم الإلكترونية والميكاترونيكس وعلوم وهندسة المواد وهندسة الطيران. يقبل المعهد العالي لدراسة هذه الاختصاصات شريحة منتقاة من المتفوقين في الشهادة الثانوية من الفرع العلمي. يتيح المعهد العالي أيضاً برامج ماجستير أكاديمي في نظم الاتصالات وفي التحكم والروبوتيك وفي نظم المعطيات الكبيرة ونظم المعلومات ودعم القرار وفي علوم وهندسة المواد وعلوم وهندسة البصريات. ويمنح المعهد العالي درجة الدكتوراه في الاتصالات والمعلوماتية ونظم التحكم والفيزياء التطبيقية. تُحدث في المعهد العالي اختصاصات جديدة بحسب متطلبات سوق العمل وتوجهات البحث والتطوير المحلية والعالمية.

يمتاز المعهد بأطره الكفوءة ذات التأهيل العالي وبمختبراته المجهزة تجهيزاً عالياً وببنيته التحتية الفريدة في القطر. إلى جانب النشاط التعليمي، يمارس المعهد العالي عبر جهود أطره وفعالياته العلمية المختلفة نشاطاً حثيثاً في البحث والتطوير، إذ ينفذ مشاريع متنوعة لصالح الجهات العامة والخاصة في القطر، كما يتعاون مع جهات خارج القطر في بعض المشاريع البحثية والتطويرية. يسعى المعهد أيضاً، عبر دورات تدريبية نظرية وعملية متاحة للقطاعين العام والخاص وللأفراد، إلى إفادة أوسع فئة من المهتمين من إمكانيات فريقه العلمي ومختبراته.

استكمالاً لدور المعهد العالي الرائد في مجال التعليم ونشر العلم، يحرص المعهد العالي على نشر كتب علمية عالية المستوى من نتاج أطره العلمية، منها ما هو تدريسي يوافق المناهج في المعهد العالي ويفيد شريحة واسعة من الطلاب الجامعيين عموماً، ومنها ما هو علمي ثقافي. يخضع الكتاب قبل نشره إلى عملية تقويم علمي من مجموعة منتقاة بعناية من أصحاب الاختصاص، إضافةً إلى تدقيق لغوي حفاظاً على سوية عالية للمنشورات باللغة العربية.

يتيح المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا بعضاً من منشوراته على موقعه على الشابكة تحت رخصة المشاع الإبداعي لتعميم الفائدة على شريحة واسعة من القراء.

للتواصل مع المعهد العالي والاطلاع على شروط النشر وآخر المنشورات وتحميل المتاح منها:

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، دمشق، ص.ب 31983
هاتف +(963)(11)5123819
فاكس +(963)(11)5140760
بريد إلكتروني contact@hiast.edu.sy
موقع إلكتروني www.hiast.edu.sy

المحتوى

مقدّمة

الفصل الأول

التوازنات الحمضيّة–الأساسيّة في المحاليل المائيّة

I. الماء بصفته مذيباً 6

I.1. تذكرة ببعض التعاريف 6

I.2. الماء: مُذيبٌ ذو خواص تشريد وإماهة وتشتيت 7

II. التوازنات حمض– أساس 10

II.1. تعاريف 10

II.2. pH محلول 12

II.3. التفاعلات حمض–أساس 12

II.4. الزوجان حمض/أساس الخاصّان بالماء 13

II.5. تفاعل حمض أو أساس مع الماء 14

II.6. ثابت الحموضة 16

II.6.1. الزوج HA/A^- 16

II.6.2. زوجا الماء بصفته محلاً 17

III. ترتيب الأزواج حمض/أساس 18

III.1. حالة الحموض والأسس الضعيفة 18

III.2. حالة الحموض القويّة والأسس القويّة 19

IV. مخطّطات الرجحان ومخطّطات التوزيع 20

V. تفاعلات حمض– أساس: دراسة كميّة 24

VI. التفاعل الراجح 28

VII. تطبيقات 29

تمرينات 36

الفصل الثاني

حساب pH بعض المحاليل المائيّة

I. الحموض والأسس في المحاليل المائية 42

1.I. الأنواع الغالبة والمغلوبة والمهملة 42

2.I. المحاليل الحمضية والمحاليل الأساسية 43

3.I. الدقة في قياس pH محلول 44

4.I. تحضير محلول مائي لمركّب شاردي 45

II. بعض حسابات pH لمحاليل مائية 46

1.II. الطريقة الإجمالية 47

2.II. طريقة التفاعل الراجح 48

3.II. حمض قوي، أساس قوي 50

1.3.II. حساب pH لمحلول حمض قوي 50

2.3.II. حساب pH لمحلول أساس قوي 52

4.II. حمض ضعيف أحادي الوظيفة ، أساس ضعيف أحادي الوظيفة 54

1.4.II. حساب pH لمحلول حمض ضعيف أحادي الوظيفة 54

2.4.II. حساب pH لمحلول أساس ضعيف أحادي الوظيفة 57

5.II. مزيج من حموض أو مزيج من أسس 60

1.5.II. مزيج من حمض قوي ومن حمض ضعيف 60

2.5.II. مزيج من حمضين ضعيفين 61

6.II. حمض أو أساس متعدد الوظيفة 63

7.II. متذبذب حمضي أساسي 65

8.II. بعض مزائج الحموض والأسس 67

1.8.II. مزيج من حمض ضعيف ومن أساسه المرافق 67

2.8.II. مزيج من حمض ضعيف ومن أساس ضعيف غير مرافق له 68

3.8.II. مزائج مختلفة 72

تمرينات 76

الفصل الثالث

المعايرات الحمضية الأساسية في المحاليل المائيّة

I. المعايرات الحمضية الأساسية 82

I.1. معايرة حمض أو أساس 82

I.1.1. تعريف 82

I.1.2. التكافؤ الحمضي–الأساسي 83

I.1.3. تحديد نقطة التكافؤ 84

I.2. معايرة حمض قوي بأساس قوي 86

I.3. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي 89

I.3.1. تفاعل المعايرة هو التفاعل الراجح الوحيد 89

I.3.2. تفاعل المعايرة ليس التفاعل الراجح الوحيد 92

I.4. معايرة أساس ضعيف بحمض قوي 93

I.5. معايرة حمض متعدد الوظيفة 94

I.5.1. دراسة نظرية 94

I.5.2. عبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ لمعايرة حمض مضاعف حيث

$\mathrm{p}K_{A_2} - \mathrm{p}K_{A_1} \geq 4$ 97

I.5.3. محاكاة لمعايرة بعض الحموض والأسس 99

II. المحاليل الموقية 102

II.1. أمثلة 102

II.2. تعاريف 102

II.3. القدرة الموقية في جوار نقطة منتصف قيمة التكافؤ 103

II.4. القدرة الموقية لمحلول يضمّ حمضاً وأساسه المرافق 104

II.5. تطبيقات المحاليل الموقية 106

تمرينات 109

الفصل الرابع

توازنات التعقيد في المحاليل المائيّة

I. تمهيد 116

1.I. مشاهدات تجريبيّة 116

2.I. تعاريف 116

3.I. هندسة المعقّدات 120

II. ثوابت مميّزة لتشكُّل المعقّدات في المحاليل المائيّة 121

III. مناطق الرجحان 124

IV. المعقّدات المتنافسة 127

1.IV. التنافس بين الربيطتين: L' و L 127

2.IV. التنافس بين الشاردتين المركزيّتين 128

V. تمرين محلول 131

VI. تشكّل المعقّدات– تركيب محلول 134

1.VI. تشكّل معقد وحيد 135

2.VI. تشكّل عدة معقّدات بالتعاقب 137

3.VI. تشكّل عدة معقّدات بآن واحد 140

VII. معايرات التعقيد 142

1.VII. مبدأ المعايرة 142

2.VII. المنحني $\mathrm{p}\,Y = f(x)$ 143

3.VII. تحديد نقطة التكافؤ 145

4.VII. تطبيق 147

تمرينات 148

الفصل الخامس

توازنات الترسيب في المحاليل المائية

I. انحلال مركّب شاردي في الماء ؛ جداء الانحلال 158

1.I. انحلال كبريتات الكالسيوم 158

2.I. تعميم 159

3.I. جداء الانحلال والانحلاليّة 160

II. شرط الترسيب 161

1.II. إيجاد الشرط 161

2.II. تطبيق 162

3.II. أثر الشاردة المشتركة 164

III. مناطق وجود راسب ما 169

IV. تنافس الرواسب 171

1.IV. تجربة 171

2.IV. التعليل 171

3.IV. تطبيق 172

V. الانحلالية والتعقيد 174

1.V. انحلال راسب عن طريق تشكّل معقّد 174

1.1.V. تجربة 174

1.2.V. تعميم 175

2.V. تغيّر الانحلالية عن طريق تشكّل معقّدات 176

VI. الترسيب و pH الوسط 180

1.VI. انحلال راسب بفعل حمض 180

1.1.VI. تجربة 180

2.1.VI. تعميم 181

2.VI. ترسيب سلفيدات المعادن 183

3.VI. ترسيب هيدروكسيدات المعادن 185
1.3.VI. تحديد pH الترسيب للهيدروكسيدات المعدنية 185
2.3.VI. حالة الهيدروكسيدات المتذبذبة 186
VII. المعايرة بالترسيب 190
1.VII. عرض المعايرة 190
2.VII. المنحني $\mathrm{p\,Ag} = f(x)$ 192
1.2.VII. دراسة نظرية 192
2.2.VII. رسم المنحني ونتائجه 193
تمرينات 197

الفصل السادس

توازنات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية

I. تعاريف 206
II. تفاعلات الأكسدة والإرجاع 207
III. تفاعلات انتقال الجسيمات في المحاليل بين مانح ومتقبّل 211
IV. مفهوم رقم الأكسدة 211
V. خواص أرقام الأكسدة 214
VI. تطبيقات أرقام الأكسدة 215
1.VI. دراسة طبيعة تفاعل كيميائي 215
2.VI. موازنة معادلة أكسدة وإرجاع 215
VII. كمون المسرى 216
1.VII. تعاريف واصطلاحات 216
1.1.VII. نصف الخلية والمسرى 216
2.1.VII. الخلية الغلفانية أو البطارية 217
3.1.VII. الاتجاه الاصطلاحي للتفاعل الكهركيميائي 217

2.VII. القوة المحرّكة الكهربائية لخلية غلفانية 218
3.VII. كمون المسرى أو كمون الأكسدة والإرجاع 219
1.3.VII. مسرى الهيدروجين النظامي 219
2.3.VII. تعريف كمون الأكسدة والإرجاع أو كمون المسرى 219
تمرينات 223

الفصل السابع

علاقة نرنست

I. علاقة نرنست 226
1.I. عرض العلاقة 226
2.I. أمثلة عن استعمال علاقة نرنست 227
3.I. أنواع المساري..... 228
II. التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع 230
1.II. سلوك جملة 230
2.II. دراسة كمية لتطور جملة– ثابت التوازن 233
3.II. التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع– تطبيق 235
4.II. تعيين $E^\circ(\mathrm{Ox/Red})$ 238
III. مناطق الوجود ومناطق الرجحان..... 239
1.III. تعاريف 239
2.III. تطبيقات 242
IV. العوامل المؤثرة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع 246
1.IV. تأثير التركيز 246
2.IV. تأثير الـ pH 250
1.2.IV. مثال : الزوج $\mathrm{O_2/\ H_2O}$ 250
2.2.IV. مثال : الزوج $\mathrm{MnO_4^-/\ Mn^{2+}}$ 250

3.IV. تأثير التعقيد والترسيب 251
1.3.IV. تطبيق (1) 252
2.3.IV. تطبيق (2) 254
تمرينات 257

الفصل الثامن

معايرات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية

I. عموميات وتذكرة 262
II. معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد السيريوم (IV) 263
1.II. عرض المعايرة 263
2.II. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$ 264
3.II. مقارنة مع النتائج التجريبية 268
4.II. مشعر لوني أكسدة–إرجاع 269
III. معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد البرمنغنات $\mathrm{MnO_4^-}$ 269
1.III. عرض المعايرة 269
2.III. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$ 271
3.III. مقارنة مع النتائج التجريبية 274
تمرينات 277

الفصل التاسع

رسم مخططات كمون–pH في المحاليل المائية

I. مخطط كمون–pH للماء 280
1.I. رسم المخطط 280
2.I. استثمار المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ في حالة الماء 282

II. مخطط كمون– pH للحديد 283
1.II. رسم المخطط 283
1.1.II. الحد الفاصل Fe^{3+}/Fe^{2+} عندما $pH < 2$ 284
2.1.II. الحد الفاصل Fe^{2+}/Fe عندما $pH < 7.45$ 285
3.1.II. الحد الفاصل $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$ عندما $2 < pH < 7.45$ 286
4.1.II. الحد الفاصل $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$ عندما $pH > 7.45$ 288
5.1.II. الحد الفاصل $Fe(OH)_2 / Fe$ عندما $pH > 7.45$ 289
2.II. استثمار المخطط $E = f(pH)$ في حالة الحديد..... 290
1.2.II. استقرار مختلف الشوارد والجزيئات..... 291
2.2.II. الاستقرار في المحاليل المائية 291
تمرينات 293

ملحق

الثوابت الترموديناميكيّة للتوازنات الحاصلة في المحاليل المائيّة

I. ثوابت الحموضة للأزواج حمض/أساس عند 25^0C 296
II. كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية عند 25^0C 298
III. ثوابت تشكّل المعقدات عند 25^0C 300
IV. جداء الانحلال عند 25^0C 302

المراجع 305
مسرد المصطلحات العلميّة 307

الكيمياء من حولنا

ازدياد حموضة المحيطات 15
كيف نحضّر المصابيح الزجاجية الشافّة للضوء؟..... 27
القرحة المعديّة 57
لماذا نذرف الدمع عند تقطيع البصل؟..... 63
لماذا ينبغي عدم مزج المبيّضات مع المنظّفات الحاوية على النشادر ؟..... 72
اللبان الخالي من السكّر 86
التخفيف من التأثير السلبي للحموض باستعمال أملاح غير مؤذية 96
الوسط الموقي في الدم 102
لماذا نضيف أملاح مركّب EDTA إلى المواد الغذائية المعلّبة؟ 118
ما هي المادة المضادة (الترياق) لمعالجة التسمم بالسيانيد؟ 131
تشكّل الصواعد والنوازل 163
الأشعّة السينيّة للمعدة والأمعاء..... 166
كيف تخفّف شوارد الفلور من نخر الأسنان؟ 168
كيف تساهم تفاعلات الأكسدة والإرجاع في إطلاق المركبات الفضائية؟..... 210
خلايا الوقود 221
حماية السفن من الصدأ 232
أخطاء مردّها جهل بتفاعلات الأكسدة والإرجاع..... 245
تطبيق علاقة نرنست في الخلايا الحية. 256

مقدّمة

نقدّم إلى طلابنا الأعزّاء كتاب كيمياء المحاليل المائية، الذي نأمل أن يكون مفيداً لطلاب المعهد العالي للعلوم التطبيقيّة والتكنولوجيا، وطلاب كليات العلوم بمختلف اختصاصاتها الكيميائية والفيزيائية والجيولوجية والبيولوجية وكذلك طلاب كليات الطب البشري وطبّ الأسنان والصيدلة والزراعة.

تُدرَّس الكيمياء في السنة الأولى في المعهد العالي، حيث يتعلّم الطلاب فيها مبادئ الكيمياء البنيوية وكيمياء المحاليل المائية.

إنّ علم الكيمياء علم تطبيقي بامتياز، نلمس تطبيقاته في مختلف جوانب الحياة التي تحيط بنا. ولعلّ من أكثر التفاعلات أهمية بالنسبة إلينا هي تلك التي تحصل في المحاليل المائية، إذ إنّ معظم التفاعلات التي تبقينا على قيد الحياة تجري في أوساط مائية ضمن جسمنا أو في تماس مع وسط مائي. حرصنا في هذا الكتاب الذي يهتمّ بكيمياء المحاليل المائية على إظهار التطبيقات المتعددة للتفاعلات التي تجري في الأوساط المائية وخصوصاً منها تلك التي تجري في الجسم البشري المكوّن أساساً من أوساط مائية (الدم، العصارات الهاضمة، السائل الدماغي،...). فهو منظومة متكاملة من التفاعلات الكيميائية التي تعمل فيما بينها بتناغم وتنسيق. فنجد المحاليل الموقية في الدم التي تحافظ على قيمة pH ثابتة تسمح بحصول التفاعلات الكيميائية في ظروف مثلى، ونجد تفاعلات الأكسدة والإرجاع في عمليات التنفّس والاستقلاب، وانتقال السيالات العصبية، ونجد دور الحموض في هضم الطعام في المعدة وتأثيرها في نخر الأسنان. فمثلاً عندما نتنفّس الأكسجين ينحل في الدم عبر ارتباطه بالهيموغلوبين الموجود في الكريات الحمر، ثمّ ينتقل عبر الدم إلى الخلايا حيث يتفاعل هناك مع الوقود الذي زوّدت به عن طريق الطعام الذي نتناوله. والتفاعل بين الأكسجين والوقود ليس مباشراً، لأنّ الخلايا ليست أفراناً صغيرة، بل يحصل تبادل إلكتروني حيث تنتقل الإلكترونات من الوقود إلى سلسلة من الجزيئات تُعرف باسم السلسلة التنفسية respiratory chain حتى تصل إلى الأكسجين.

وعلينا ألا نغفل أيضاً الدور المهم لكيمياء المحاليل المائية في المجالين الصناعي والبيئي بدءاً من تحضير خلايا الوقود وانتهاء بمعالجة المياه وتخليصها من شوارد المعادن الثقيلة.

يهدف هذا الكتاب إلى تقديم المفاهيم الأساسية اللازمة لدراسة التفاعلات في المحاليل المائية. وتستثمر علاقة غولدبرغ وفاغ Guldberg & Waage في تعريف مناطق الرجحان أو مناطق الوجود للجزيئات والشوارد الداخلة في التفاعلات الحمضية–الأساسية وتفاعلات الترسيب وتفاعلات التعقيد. ويهدف هذا الكتاب كذلك إلى إدخال مفهوم التفاعل الراجح Predominant Reaction P.R. وكيفية كتابته وتمييزه وإظهار دوره في تسهيل إيجاد مكوّنات محلول مائيٍّ ناتج عن مزج عدّة محاليل مائية. وأخيراً وليس آخراً يهدف هذا الكتاب إلى تعليم الطالب كيفية استثمار مخططات التوزيع لما لها من أهمية في حلّ العديد من مشاكل الكيمياء التحليلية.

يضمّ هذا الكتاب تسعة فصول مختلفة، عالجنا في الفصول الثلاثة الأولى منها التوازنات الحمضية–الأساسية، ثمّ تناولنا في الفصل الرابع توازنات التعقيد، وفي الفصل الخامس توازنات الترسيب، وأفردنا الفصول الأربعة الأخيرة لدراسة تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

يعرض الفصل الأول في بدايته دور الماء بصفته المذيب الأكثر استعمالاً في الكيمياء، ويتعرّض إلى بعض خواص هذا المذيب من حيث مقدرته على التشريد والفصل نظراً لما يتمتع به من قيم مرتفعة نسبياً من عزمٍ ثنائي القطب وثابت عزل كهربائي. ثمّ يعرض بعض التعاريف الخاصة بالأسس والحموض، ومفهوم الأزواج حمض/أساس، ثمّ يعرّف pH محلول، والتفاعلات الحمضية–الأساسية. يتناول الفصل بعد ذلك تصنيف الحموض والأسس تبعاً لقوتها في الماء، وذلك بعد تعريف الزوجين حمض/أساس الخاصين بالماء، ثمّ يتطرّق الفصل إلى مخططات الرجحان ومخططات التوزيع ليصل أخيراً إلى دراسة التفاعلات الحمضية–الأساسية بصورة كمية عن طريق كتابة التفاعل الراجح.

ويتناول الفصل الثاني طرائق حساب pH محلول مائي بتفصيل كبير مستوفياً في ذلك جميع الحالات التي يمكن أن يكون عليها المحلول ابتداء من محلول مائي لحمض قوي، وانتهاء بمزيج يضمّ أملاحاً وحموضاً وأسساً. أما الفصل الثالث فقد تناول المعايرات الحمضية الأساسية بمختلف أنواعها، ومفهوم نقطة التكافؤ وكيفية تحديدها.

يتناول الفصل الرابع توازنات التعقيد في المحاليل المائية، فيقدّم أولاً تعريف المعقّد والربيطة، ثمّ يحدّد هندسة بعض المعقدات باستعمال طريقة VSEPR، لنصل بعد ذلك إلى كتابة المعادلة الإجمالية لتشكّل معقّد ما والمعادلة الإجمالية لتفكّكه، وكتابة معادلات التشكّل والتفكّك المتعاقبة لمعقّد ما مع التعريف في كلّ مرة بالثوابت الترموديناميكية المميزة لكل توازن.

يعالج الفصل بعد ذلك مناطق الرجحان، ثمّ تنافس المعقدّات في حالتين: الأولى عند اشتراك معقدين بالذرة المركزية، والثانية عند اشتراكهما بالربيطة. ويظهر التفاعل الراجح في كلّ مرة على أنه التفاعل الحاصل بين المانح الأقوى والمتقبّل الأقوى للذرة المركزية في الحالة الأولى وللربيطة في الحالة الثانية. هذا ويعرض هذا الفصل تطبيقاً على استثمار مخططات التوزيع في تحديد ثوابت التشكّل المتعاقبة لأحد معقّدات الكادميوم II.

أمّا الفصل الخامس، فيعرض توازنات الترسيب في المحاليل المائية، إذ يتناول انحلال مركّب شاردي في الماء ومفهوم المحلول المائي المشبَع من هذا المركّب، ثمّ يعرف جداء الانحلال ثمّ الانحلالية لمركّب أيوني ويُوجد العلاقة القائمة بينهما. يتطرق الفصل بعد ذلك إلى شرط الترسيب ومناطق وجود راسب ما، ثمّ يتناول دراسة التنافس بين توازنات الترسيب، ويعرض تطبيقاً على استثمار مخطط التوزيع في تحديد سلوك مزيج من محلولين مائيين لشاردتين تتنافسان فيما بينهما على ترسيب المِلحَين الخاصّين بهما. ويدرس العلاقة بين تفاعلات الترسيب و pH الوسط، والتنافس بين توازنات الترسيب والتعقيد لينتهي بعرض آلية المعايرة بالترسيب.

يتناول الفصل السادس مفهوم رقم الأكسدة وخواصه ليصل إلى كيفية موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع، ثمّ يعرض مفهوم كمون المسرى وبعد ذلك الخلية الغلفانية والقوة المحركة الكهربائية للبطارية.

يتناول بعد ذلك الفصل السابع علاقة نرنست التي تفيد في إجراء دراسة كمية لتأثير التفاعلات الحمضية الأساسية، وكذلك تفاعلات التعقيد والترسيب على جملة خاضعة بدورها لتفاعلات أكسدة وإرجاع.

يعالج الفصل الثامن معايرات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية حيث يقدّم معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد السيريوم (IV) ومن ثمّ معايرتها بشوارد البرمنغنات، وفي كلّ مرة تجري مقارنة المنحني النظري للمعايرة مع النتائج التجريبية وتُبَرَّر الاختلافات الحاصلة إن وجدت.

يتطرّق الفصل التاسع لرسم مخططات كمون−pH لكلّ من الماء والحديد، ويعرض كيفية استثمار هذه المخططات في التنبّؤ بالتفاعلات الكيميائية.

هذا وقد احتوت جميع هذه الفصول على مسائل تطبيقية ليتمرّن الطالب على كيفية حلّ هذا النوع الجديد من المسائل من كتابةٍ للتفاعل الراجح أو قراءةٍ لمخططات التوزيع إلخ...، وأتبعنا جميع هذه الفصول بعدد وافر من التمرينات والمسائل ليتسنّى للطالب تعزيز استيعابه للمفاهيم النظرية. وتختلف هذه التمرينات والمسائل في صعوبتها حيث نجد أنّ بعضها تطبيق

مباشر للدراسة النظرية، في حين يتطلّب بعضها الآخر توظيف المفاهيم التي درسها الطالب نظرياً في إيجاد حلّ لها. وهي على تنوّعها هذا تلائم جميع الطلاب على اختلاف مستوياتهم.

في النهاية لا بدّ من شكر كلّ من ساهم في إنجاز هذا العمل، وخصوصاً الدكتور عمران قوبا الذي ساعدني في استعمال برمجيات متخصّصة في الحل العددي لجمل المعادلات غير الخطية التي نحصل عليها عند كتابة جميع المعادلات التي تربط بين تراكيز الأنواع المتوفرة في محلول مائي دون أي تقريب، ومن ثمّ إظهار النتائج باستعمال المنحنيات ابتداء من منحنيات التوزيع، ومروراً بمخططات Flood وانتهاء بمنحنيات المعايرة، وأشكره أيضاً على الكثير من الإغناءات والملاحظات البناءة التي أفادني بها في إخراج هذا الكتاب.

وأشكر ابنتيّ لمياء ومرح اللتين ساعدتاني على تنضيد بعض أجزاء "الكيمياء من حولنا" واقترحتا غلافاً للكتاب.

وكلي أمل أن يكون هذا الكتاب خير دليل لطلابنا في دراسة كيمياء المحاليل المائية. وأتقدّم سلفاً بالشكر إلى كلّ قارئ يُبدي انتقاداً بنّاء على فحوى هذا الكتاب.

تشرين الثاني 2010 يُمن الأتاسي

الفصل الأول

التوازنات الحمضية - الأساسية في المحاليل المائية

I. الماء بصفته مذيباً

1.I. تذكرة ببعض التعاريف

2.I. الماء: مذيب ذو خواص تشريد وإماهة وتشتيت

II. التوازنات حمض- أساس

1.II. تعاريف

2.II. pH محلول

3.II. التفاعلات حمض- أساس

4.II. الزوجان حمض/أساس الخاصّان بالماء

5.II. تفاعل حمض أو أساس مع الماء

6.II. ثابت الحموضة

1.6.II. الزوج HA/A^-

2.6.II. زوجا الماء بصفته محلاً

III. ترتيب الأزواج حمض/أساس

1.III. حالة الحموض والأسس الضعيفة

2.III. حالة الحموض القوية والأسس القوية

IV. مخططات الرجحان ومخططات التوزيع

V. تفاعلات حمض- أساس : دراسة كمية

VI. التفاعل الراجح

VII. تطبيقات

I. الماء بصفته مذيباً

يُعدّ الماءُ المذيبَ الأكثر استعمالاً في الكيمياء، وتعتبر دراسة المحاليل المائية على قدر كبير من الأهمية لفهم العالم المحيط بنا. فثلاثة أرباع القشرة الأرضية تقريباً مغطاة بالمياه، حيث يحصل في المحيطات عدد هائل من التفاعلات الكيمائية، إضافة إلى أنّ السوائل الحيوية في النباتات والحيوانات أساسها الماء، من ثَمّ فإنّ الآليات الحيوية في هذه الكائنات الحية ما هي إلا تفاعلات كيميائية ضمن محاليل مائية أو بتماس مع الماء. حتى قبل أن نولد كان كلّ منا جنيناً يعيش ضمن محلول مائي هدفه حمايته وتغذيته حتى يصبح قادراً على الحياة تحت الغلاف الجوي.

ولذلك سندرس بداية بعض مميّزات هذا السائل، وسنذكّر ببعض التعاريف المرتبطة بالمحاليل المائية.

1.I. تذكرة ببعض التعاريف

نحصل على محلول مائي عن طريق حلّ أو إذابة مركّب أو أكثر قابل للانحلال أو للإذابة في الماء، ويؤدّي الماء دور المذيب أو المُحِل. وتكون عادة كمية المادة المنحلة صغيرة مقارنة مع كمية المذيب أو المحل الذي تكون جزيئاته هي الغالبة، ونعبرّ عن ذلك بالقول إن المذيب يكوّن **النوع الكيميائي**[1] الغالب في المحلول.

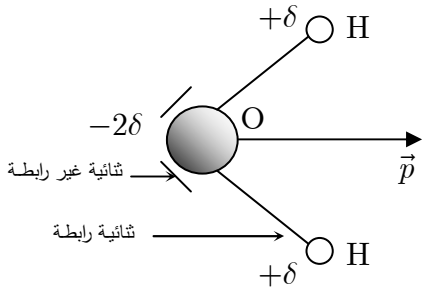
وتعتبر **ظاهرة الانحلال** ظاهرة محدودة: لأنّه بدءاً من كمية معينة من المركّب المذاب أو المُنحلّ، لا يمكن حلّ أيّ كمية إضافية منه عند درجة حرارة معينة، ونعبّر عن ذلك بالقول **إنّ المحلول أصبح مُشبعاً.**

كذلك تعزى **الناقلية الكهربائية** للمحاليل المائيّة إلى وجود الشوارد فيها. إذْ لا يتمتع الماء النقي إلاّ بناقليّة كهربائية ضعيفة جداً. ونسمي **كهرليتاً** كلّ مركّب يؤدي حلّه في مذيب –وهو في حالتنا هذه الماء– إلى ازديادٍ في الناقلية الكهربائية. وهكذا فإنّ كلوريد الصوديوم وكلوريد الهيدروجين هما كهرليتان نظراً لكون محاليلهما تضمّ شوارد وتكوّن ما يسمى بالمحاليل الكهرليتية.

[1] النوع الكيميائي حسب تعريف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية هو مجموعة من الكينونات الكيميائية المتطابقة (ذرات أو جزيئات أو شوارد، أو جذور أو شوارد جزيئية،....) تشغل المجموعة ذاتها من مستويات الطاقة في مدة محددة من الزمن.

2.I. الماء: مذيبٌ ذو خواص تشريد وإماهة وتشتيت

لا يتمتع جزيء الماء بهندسة خطية، وإنما هو جزيء منحنٍ على شكل حرف V. ولمّا كانت ذرة الأكسجين أكثر كهرسلبية من ذرة الهيدروجين، فإنّ هذا الجزيء المتشكّل منهما قطبيّ وله عزم ثنائي قطب كبيرٍ قيمته $\mu(H_2O) = 1.85\,D$ عند درجة الحرارة $20°C$. انظر الشكل (1).



الشكل (1): جزيء الماء القطبي.

وكذلك يتمتع الماء بثابت عزل كهربائي كبيرٍ أيضاً تصل قيمته عند $20°C$ إلى $\varepsilon_r \approx 80$. وهذا يعني أنّ القوة الكهربائية الساكنة بين شاردة موجبة وأخرى سالبة تكون أضعف بثمانين مرة في الماء منها في الخلاء، ذلك لأنّ القوة الكهربائية الساكنة في الخلاء بين شحنتين نقطيتين q و q' تفصل بينهما مسافة r تعطى بالعلاقة :

$$\left|\vec{f}_v\right| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

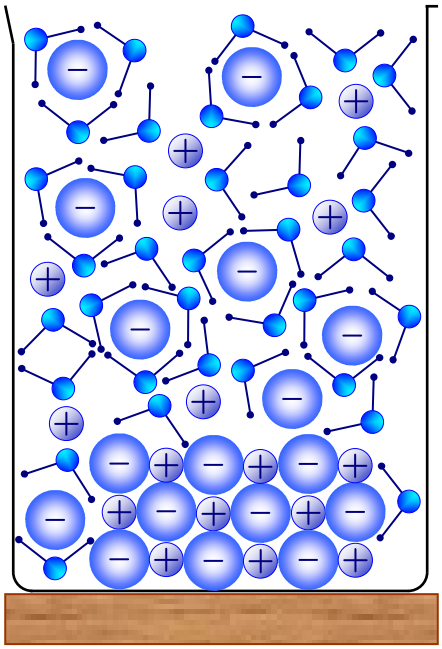
حيث ε_0 هو ثابت العزل الكهربائي للخلاء. في حين تُحسب القوة الكهربائية الساكنة في مذيب يتمتّع بثابت عزل كهربائي قيمته ε_r بالعلاقة :

$$\left|\vec{f}_s\right| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}$$

وتكون الشوارد في الماء محاطة بجزيئاتِ ماءٍ، وهذا يزيد من استقرارها في المحلول، ونعبّر عن ذلك بقولنا إنّ هذه الشوارد **مُنحلَّة** أو بتحديد أكثر **مُميّهة**. وعندما نريد التعبيرعن أنّ شواردَ النحاس Cu^{2+} مثلاً منحلة في الماء فإننا نكتب عادة $Cu^{2+}(aq)$ (aq من الإنكليزية aqueous أي مائي). ويزداد عدد جزيئات الماء التي تحيط بالشاردة مع ازدياد صغرها وكبر شحنتها.

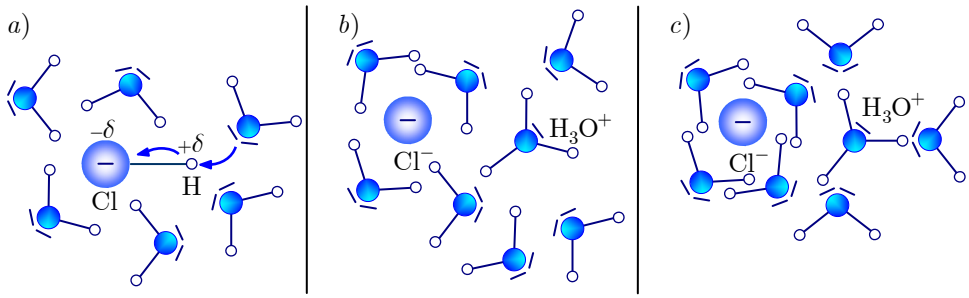
نستطيع تعليل انحلال الأجسام الصلبة الشاردية في الماء، الشكل (2)، أو تشرّد جزيء قطبي في الماء، الشكل (3)، إذا نظرنا إلى جزيئات الماء على أنها ثنائيات قطب كهربائية ساكنة.

ففي حالة المركبات الصلبة الشاردية وتحت تأثير ثنائيات القطب الكهربائية تخضع الشبكة البلورية لانخلاعات فتتحرّر الشوارد من الشبكة البلورية وتتوجه جزيئات الماء بحيث تحيط ذرات الأكسجين بالشوارد الموجبة وتحيط ذرات الهيدروجين بالشوارد السالبة، وهذا يسبب استقرار الشوارد في الماء، وتُعرف هذه العملية بالإماهة، وأخيراً وبفضل ارتفاع قيمة ثابت العزل الكهربائي تتشتّت هذه الشوارد المميهة في الماء، وبذلك يتمّ الانحلال.



الشكل (2): مراحل انحلال مركّب صلب شاردي في الماء : الانخلاع، الإماهة، التشتّت.

أما في حالة المركبات الجزيئية القطبية مثل HCl في الماء، فبفضل ثنائيات قطب المذيب يزداد استقطاب الجزيء HCl وشيئاً فشيئاً تتحرر الشاردة Cl^- والشاردة H^+ لتتحوّلا إلى شاردتين مميهتين $Cl^-(aq)$ و H_3O^+. وبسبب تمتّع الماء بثابت عزل كهربائي كبير تنفصل هذه الشوارد المميّهة تحت تأثير الاهتزاز الحراري ثُمّ تتشتّت بعد ذلك، وبذلك يحصل الانحلال.



الشكل (3): انحلال مركّب جزيئي مثل HCl في الماء :

a) : يزداد استقطاب الجزيء HCl بسبب كون الماء مذيباً متمتعاً بقدرة استقطابية،

b) : تتشكّل شاردتان مُميهتان $Cl^-(aq)$ و H_3O^+،

c) : بسبب تمتّع الماء بثابت عزل كهربائي $\varepsilon_r \approx 80$ تنفصل هذه الشوارد المميّهة تحت تأثير الاهتزاز الحراري ثُمّ تتشتّت بعد ذلك.

يُظهر الجدول التالي قيم العزوم الثنائية القطب وثوابت العزل الكهربائي لبعض المذيبات ونلاحظ من هذا الجدول أن الماء يصنَّف مع المذيبات التي تتمتع بارتفاع قيمة العزم الثنائي القطب وثابت العزل الكهربائي. ومن المفيد الإشارة إلى أنّ قدرة مذيب ما على التشريد تزداد بازدياد عزمه الثنائي القطب، في حين تزداد قدرته على التفريق والفصل بازدياد ثابت العزل الكهربائي.

المذيب	$p(\mathrm{D})$	ε_r
البنزن	0.00	2.3
كبريت الكربون	0.00	2.6
الإيثر	1.15	4.4
الإيثانول	1.70	24.3
الميثانول	1.70	32.6
الماء	1.85	80.0
الغليكول	2.30	37.7
الأسيتون	2.90	20.7

وهكذا نخلص إلى القول أنّ الماء وبفضل ارتفاع قيمتي: عزمه الثنائي القطب وثابت عزله الكهربائي يكتسب خواص إماهة وتشريد وفصل وتشتيت.

ولما كانت آلية الإماهة ناشرةً للحرارة في حين أنّ آليات التشريد والتفريق والتشتيت ماصة للحرارة، فإنّ انحلال مركبّ شاردي أو جزيئي في الماء قد يكون ناشراً للحرارة أو ماصاً للحرارة أو لاحرارياً وذلك تبعاً لقيم الأنتالبية النظامية للشبكة البلورية للمركب الشاردي والأنتالبية النظامية لإماهة الشوارد المكونة له.

II. التوازنات حمض – أساس

ما الخاصّة المشتركة بين نخر الأسنان، وتشكّل الصواعد والنوازل، واصفرار ورق الكتب القديمة، وهضم الطعام في المعدة ؟ إنها التفاعلات من النمط حمض – أساس.

كثيرة هي الجمل التي تخضع لتفاعلات حمضية – أساسية. فهذه التفاعلات تؤدي دوراً في حياة ونمو الكثير من الكائنات الحية، وكذلك تدخل في العديد من مراحل العمليات الصناعية وتؤدي دوراً مهماً في التوازن البيئي.

كذلك تُستعمل هذه التفاعلات كثيراً في الكيمياء التحليلية في فصل المزائج وتعرّف مكوّناتها ومعايرتها. لذلك فإنّ دراسة هذا النوع من التفاعلات مهم وضوحاً.

1.II. تعاريف

استناداً إلى نظرية العالم الدانمركي الأصل برونشتد Bronsted (1879 – 1947)، نسمّي **حمضاً** كلّ نوع جزيئي أو شاردي قادر على تحرير بروتون H^+ أو قادر على جعل المحلّ يحرّر بروتوناً. ونسمّي **أساساً** كلّ نوع جزيئي أو شاردي قادرعلى تثبيت بروتون H^+.

ولماّ كان هذان المتعريفان متكاملين، فإننا نقرن بكلّ **حمض** A **أساساً** B نسميه **الأساس المرافق** ونكتب :

$$A \rightleftarrows B + H^+$$

تبيّن الكتابة السابقة إمكان الانتقال في الاتجاهين : من A إلى B عن طريق تحرير بروتون، ومن B إلى A عن طريق تثبيت بروتون. ونقول بأنّ الحمض A والأساس B المقرون به وفق المعادلة السابقة مترافقان ويشكّلان **زوجَ (حمض/أساس)** ونرمز إلى هذا الزوج بالرمز : A/B.

ولا بدّ من التذكير هنا بأنّ البروتون H^+ لا يكون حراً في المحلول، وإنما يتثبّت على جزيء ماء ليكوّن شاردة **الهيدرونيوم** H_3O^+ أو ما يُعرَف أيضاً باسم شاردة **الأُكسونيوم** كما يوصي بذلك الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC.

نعرض فيما يلي أمثلة عن أزواج حمض/أساس:

- حمض النتريت /شاردة النتريت :

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$

- شاردة الأمونيوم /النشادر :

$$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$$

- غاز ثنائي أكسيد الكربون /شاردة الكربونات الحامضية (البيكربونات) :

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

حيث يُحرّر، في هذا المثال، المُحِلّ بروتوناً.

- غاز ثاني أكسيد الكبريت /شاردة الكبريتيت الحامضية (البيسلفيت) :

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

وفي هذا المثال أيضاً، يحرّر المُحلّ بروتوناً.

- تؤدّي أيضاً بعض الشوارد المعدنية مثل شاردة الحديد (II) Fe^{2+} (أو بتحديد أدق $([Fe(H_2O)_6]^{2+})$ دور حموضٍ :

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(OH)(H_2O)_5]^+$$

وهو ما يُكتب على نحو أبسط كما يلي :

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Fe(OH)^+$$

- نسمّي **حمضاً متعدّد الوظيفة** كلّ حمض قادر على تحرير أكثر من بروتون، كما في حالة : $Cr_2O_7^{2-}, H_3PO_4, H_2SO_4$.

فنكتب مثلاً في حالة الزوج شاردة البيكرومات/شاردة الكرومات :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

- ونسمّي **أساساً متعدّد الوظيفة** كلّ أساس قادر على تثبيت أكثر من بروتون، كما في حالة : CO_3^{2-} والإيثلين ثنائي الأمين $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$.

- ونسمّي **متذبذباً حمضياً– أساسياً** ampholyte كلَّ جزيء أو شاردة تؤدّي دور حمضٍ في زوج حمض/أساس ودور أساسٍ في زوجٍ آخر كما في المثال التالي :

$$HSO_4^- / SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4 / HSO_4^-$$

حيث تؤدي شاردة الكبريتات الحامضية دور حمض في الزوج الأول ودور أساس في الزوج الثاني.

2.II. pH محلول

نعرّف pH محلول بالصيغة :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C_0}\right)$$

حيث $[H_3O^+]$ هو تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول مقدراً بالواحدة mol/L و C_0 هو تركيز مرجعي يساوي $C_0 = 1.00$ mol/L. وكثيراً ما نكتب تجاوزاً التعريف السابق بالصيغة $pH = -\log[H_3O^+]$ على أن يكون تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحلول مقدراً بالواحدة mol/L.

3.II. التفاعلات حمض– أساس

لا تكون البروتونات حرّة في المحاليل المائية، لذا فإنّ حمضاً ما لا يُقدِّم بروتونه إلاّ إذا وجد الأساس القادر على تثبيته. ومن هنا نُعرّف التفاعلات الحمضية–الأساسية بأنها **تفاعلات تبادل البروتونات**. فنكتب مثلاً تفاعل الحمض A_1 من الزوج A_1 / B_1 مع الأساس B_2 من الزوج A_2 / B_2 بالصيغة :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

نسمّي التفاعل السابق **المعادلة المحصّلة** ونلاحظ عدم ظهور البروتونات فيه. وما هذا التفاعل في الحقيقة إلاّ حصيلة التفاعلين :

$$A_1 \rightleftharpoons H^+ + B_1$$

$$B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2$$

وعندما تكون تراكيز الأنواع الكيميائية الداخلة في المعادلة المحصلة ممددة كثيراً وتحقّق العلاقة التالية :

$$K^\circ = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]}$$

فهذا يعني وجود توازنٍ كيميائي بين هذه الأنواع الأربعة.

لتحديد ثابت التوازن K° والتنبّؤ بمنحى تحوّل الجملة الترموديناميكية السابقة، لا بدّ من تصنيف الأزواج حمض/أساس وفقاً لقوتها، ونقصد بقوتها قدرتها على تبادل البروتونات. ولمّا كانت التفاعلات السابقة تجري في المحاليل المائية، فإنه ينبغي إجراء هذا التصنيف بالنسبة إلى **أزواج الماء**.

4.II. الزوجان حمض/أساس الخاصان بالماء

يُعتبر الماء متذبذباً حمضياً–أساسياً، حيث يؤدي دور أساس مرافق لشاردة الهيدرونيوم في المزوج H_3O^+/H_2O، ويؤدي دور حمض مرافق لشاردة الهيدروكسيد في المزوج H_2O/OH^- وذلك وفق المعادلتين :

$$\begin{aligned} H_3O^+ &\rightleftharpoons H_2O + H^+ \\ H_2O &\rightleftharpoons OH^- + H^+ \end{aligned}$$

وعليه نرى أنّه في المحاليل المائية، تكون شوارد الهيدرونيوم والهيدروكسيد في توازن مع الماء ونكتب :

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

نسمي هذا التوازن بالتحلّل البروتوني الذاتي للماء لأنه يعبّر عن انتقال البروتون بين جزيء ماء وجزيء ماء آخر وهو طبعاً تفاعلٌ من النمط حمض – أساس بين جزيئي ماء يؤدي فيه أحدهما دور الحمض ويؤدي الآخر دور الأساس. ونلاحظ أنّ هذا التوازن ناجم عن تفاعل الزوجين H_3O^+/H_2O و H_2O/OH^- ويتميّز بثابت التوازن التالي:

$$K_w = \frac{[H_3O^+]}{C_0} \times \frac{[OH^-]}{C_0}$$

أو على نحوٍ أبسط إذا عبّرنا عن التراكيز بالواحدة $mol \cdot L^{-1}$:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

نسمي هذا الثابت بالجداء الشاردي للماء وهو ثابتٌ لا يتعلّق إلاّ بدرجة الحرارة، وتكون قيمته عند درجة الحرارة $25^\circ C$ مساوية $K_w = 10^{-14}$.

نُعرّف أيضاً $\mathrm{p}K_{\mathrm{w}}$ بالعلاقة : $\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} = -\log K_{\mathrm{w}}$، وهكذا عند درجة الحرارة $25°\,\mathrm{C}$ يكون لدينا:

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} = 14.0$$

يُظهر الجدول التالي تغيرات ثابت الجداء الشاردي للماء مع درجة الحرارة :

درجة الحرارة $(°\,\mathrm{C})$	K_{w}	$\mathrm{p}K_{\mathrm{w}}$
0	0.11×10^{-14}	14.96
25	1.00×10^{-14}	14.00
100	55.00×10^{-14}	12.26

نلاحظ أنّ قيمة الجداء الشاردي K_{w} تزداد مع ارتفاع درجات الحرارة. من جهة ثانية، إذا كتبنا $\mathrm{p}X = -\log[X]$ فإنّ عبارة الجداء الشاردي للماء تسمح بكتابة :

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$$

II.5. تفاعل حمض أو أساس مع الماء

عندما نضع حمضاً $\mathrm{H}A$ أو أساسه المرافق A^- في الماء، فإننا نواجه إحدى الحالات الثلاث الآتية :

تفاعل الحمض أو الأساس مع الماء	قوة الحمض أو الأساس	مثال
▪ لا يتفاعل $\mathrm{H}A$ مع الماء. ▪ يتفاعل A^- بشدة مع الماء.	▪ حمض شاهد، غير قابل للتمييز في الماء. ▪ أساس قوي.	C_2H_5OH $C_2H_5O^-$
▪ يتفاعل $\mathrm{H}A$ بشدة مع الماء. ▪ لا يتفاعل A^- مع الماء.	▪ حمض قوي. ▪ أساس شاهد، غير قابل للتمييز في الماء	HCl Cl^-
▪ يتفاعل $\mathrm{H}A$ و A^- مع الماء بصورة محدودة.	▪ $\mathrm{H}A$ و A^- هما حمض وأساس ضعيفان في الماء.	CH_3COOH/CH_3COO^-

نستعين في الحالة الأخيرة لتوصيف تفاعل $\mathrm{H}A$ أو A^- مع الماء بثابت التوازن الذي يسمى هنا **ثابت الحموضة**.

الكيمياء من حولنا

ازدياد حموضة المحيطات (Chem Matters, oct. 2009, p5)

تتسبب الزيادة الكبيرة في كمية غاز ثنائي أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي في جعل مياه المحيطات أكثر فأكثر حامضية . فمنذ بداية الثورة الصناعية ازداد استعمال الوقود الأحفوري والغاز الطبيعي والفحم وهذا ما أدى إلى مضاعفة مستويات غاز ثنائي أوكسيد الكربون في الغلاف الجوي.

تمتص المحيطات كميات كبيرة من غاز ثنائي أوكسيد الكربون تصل إلى قرابة 22 مليون طن يومياً، وهذا يتسبب في رفع حموضة ماء المحيطات.

$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

يقيس العلماء حموضة المحيطات بالاستعانة بسلّم الـ pH الذي يأخذ قيمه بين 0 و 14 .

تصل الآن قيمة pH سطح المحيطات إلى 8.1 وقد كانت 8.2 في القرن الثامن عشر. ويعتقد العلماء أنّ قيمة pH المحيطات ستهبط إلى 7.8 خلال الخمسين إلى المئة عام القادمة.

ويعتقد الباحثون في العالم أجمع أن قيماً منخفضة كهذه لـ pH سطح المحيطات من شأنها أن تؤثر في تطور وتكاثر الكائنات الحية البحرية التي تعيش على سطح الماء أو التي تعيش في المياه الضحلة. ونذكر من هذه الكائنات قناديل البحر، البلانكتون، المرجان ...

فعلى سبيل المثال يفرز المرجان كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وهي مادة كيميائية تشكّل هيكلاً كلسياً قاسياً حول المرجان وبارتفاع منسوب غاز ثنائي أوكسيد الكربون فإن هذه الهياكل من شأنها أن تذوب وفق الآلية التالية:

$$H^+ + CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$$

من جهة ثانية، يؤثّر انخفاض قيم pH مياه المحيطات على سرعة انتشار الصوت فيها، ولا يخفى على أحد أثر انتشار الصوت في المحيطات على تواصل بعض الثدييات البحرية فيما بينها.

فقد وجد العالم Peter Brewer وهو مختصّ في مجال كيمياء المحيطات في معهد بحوث Monterey Bay Aquarium في كاليفورنيا أنه كلما ارتفعت حموضة مياه المحيطات انتشر الصوت بسرعة أكبر.

ينتشر الصوت حالياً في المحيطات بسرعة تزيد عما كانت عليه قبل نحو مئة عام بحدود 10% ، ومن المفترض أن تصل الزيادة في السرعة إلى 70% ، وهذا ما سيسهل على الأحياء البحرية عملية البحث عن الطعام وإيجاد الشريك، إضافة إلى أنها ستسمع بصورة أفضل صوت القوارب والسفن القادمة من بعيد.

II.6. ثابت الحموضة

II.1.6. الزوج HA/A^-

- لو وضعنا الحمض HA في الماء، لتفاعل معه وفقاً للمعادلة المحصلة التالية:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

جرى هذا التفاعل الحمضي–الأساسي بين الحمض HA من الزوج HA/A^- والأساس H_2O من الزوج H_3O^+/H_2O وفقاً للمعادلتين الشكليّتين :

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

وعندما يكون المحلول ممدداً تمديداً كافياً، فإنّ تراكيز الأنواع الكيميائية الواردة في المعادلة المحصلة للتوازن السابق باستثناء الماء، تحقّق شرط التوازن الذي ثابته هو :

$$K_A = \frac{([H_3O^+]/C_0)([A^-]/C_0)}{([HA]/C_0)}$$

حيث يمثّل C_0 التركيز المرجعي $1.00\ mol/L$.

نعبّر عن هذا الثابت بصيغة أبسط فنكتب :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

ولمّا كان K_w و K_A مقدارين لا واحدة لهما، فإنه يجري استعمالهما بصيغتيهما المبسطتين شرط التعبير عن التراكيز بالواحدة mol/L. ونكتب بالتعريف:

$$pK_A = -\log K_A$$

يسمّى K_A **ثابت الحموضة**، وهو ثابت لا يتعلّق إلا بدرجة الحرارة.

لو وضعنا الآن الأساس A^- في الماء، لتفاعل معه وفقاً للمعادلة المحصلة التالية :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

يجري هذا التفاعل الحمضي–الأساسي بين الأساس A^- من الزوج HA/A^- والحمض H_2O من الزوج H_2O/OH^- وفقاً للمعادلتين الشكليّتين:

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$$

ويتميّز التوازن في المعادلة المحصّلة السابقة بثابت توازن لا يتعلّق إلاّ بدرجة الحرارة يسمّى **ثابت الأساسية**:

$$K_B = \frac{[\mathrm{OH}^-][\mathrm{H}A]}{[A^-]}$$

ونعرّف كما في السابق $\mathrm{p}K_B = -\log K_B$.

إنّ الثابتين K_A و K_B غير مستقلّين إذ يرتبطان بالعلاقة التالية :

$$\begin{aligned} K_A \cdot K_B &= \frac{[\mathrm{H_3O}^+][A^-]}{[\mathrm{H}A]} \cdot \frac{[\mathrm{OH}^-][\mathrm{H}A]}{[A^-]} \\ &= [\mathrm{H_3O}^+] \cdot [\mathrm{OH}^-] \\ &= K_{\mathrm{w}} \end{aligned}$$

وهكذا نكتب

$$\mathrm{p}K_A + \mathrm{p}K_B = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}}$$

وهذه العلاقة تربط بين ثابت الحموضة وثابت الأساسية لزوجِ حمض/أساس في الماء.

وهكذا نخلص إلى القول إلى أنه يمكن توصيف زوج حمض/أساس ضعيف في الماء بالاستعانة بثابت الحموضة K_A أو $\mathrm{p}K_A$. يعطي الملحق في آخر الكتاب قيم $\mathrm{p}K_A$ لبعض الحموض الضعيفة في الماء.

2.6.II. زوجا الماء بصفته مُحِلاًّ

□ **حالة الزوج** $\mathrm{H_3O}^+/\mathrm{H_2O}$:

$$\mathrm{H_3O}^+ + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_3O}^+$$

هنا يكون $K_A = 1$ أي $\mathrm{p}K_A = 0$.

- **حالة الزوج** H_2O/OH^- :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

هنا يكون $K_A = K_w$ أي $pK_A = 14$، وذلك عند درجة الحرارة $25°\,C$.

وبهذا نخلص إلى النتيجة التالية : عند درجة الحرارة $25°\,C$ يكون لدينا :

$$pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$

و $$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

III. ترتيب الأزواج حمض/أساس

1.III. حالة الحموض والأسس الضعيفة

تزداد قوة حمض ضعيف في الماء كلما كان أقدر على تقديم بروتونه H^+ ونكتب :

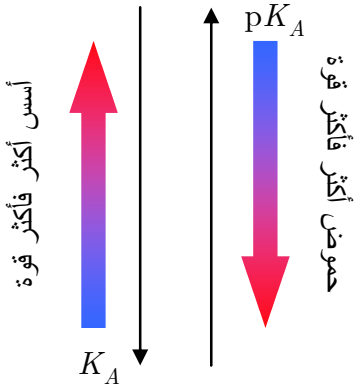
$$HA + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

أي إذا كان التوازن السابق منزاحاً في الاتجاه 1، أو بعبارة أخرى إذا كان ثابت الحموضة كبيراً، أو كان المقدار pK_A صغيراً. وهكذا يمكننا اعتماداً على قيم K_A أو pK_A ترتيب الأزواج (حمض ضعيف/أساس ضعيف) في الماء.

وبطريقة مماثلة نقول إنّ قوة الأساس الضعيف في الماء تزداد بازدياد قدرته على اكتساب بروتون بسهولة. وهكذا كلما كان الأساس الضعيف قوياً في الماء كان التوازن

$$A^- + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} HA + OH^-$$

منزاحاً في الاتجاه 1، أو بعبارة أخرى إذا كانت K_B كبيرة، أو كان المقدار pK_B صغيراً. ولمّا كان $pK_A + pK_B = pK_w$ قلنا أيضاً تزداد قوة الأساس الضعيف في الماء إذا كان K_A صغيراً، أو كان المقدار pK_A كبيراً. الشكل (4).



الشكل (4) : كلما ازدادت قيمة المقدار pK_A، كان الأساس أقوى، وكان الحمض المرافق له أضعف.

2.III. حالة الحموض القوية والأسس القوية

تعتبر شاردة الهيدرونيوم أقوى حمض يمكن أن يوجد في الماء، وعليه فإنّ كلّ الحموض التي نسمّيها قوية تكون حموضاً أقوى من شاردة الهيدرونيوم، ويكون تفاعل الحمض القوي مع الماء تاماً، ولا نستطيع ترتيب الحموض القوية في الماء، ونعبّر عن ذلك بقولنا إنّ الماء يساوي بين هذه الحموض من حيث القوة.

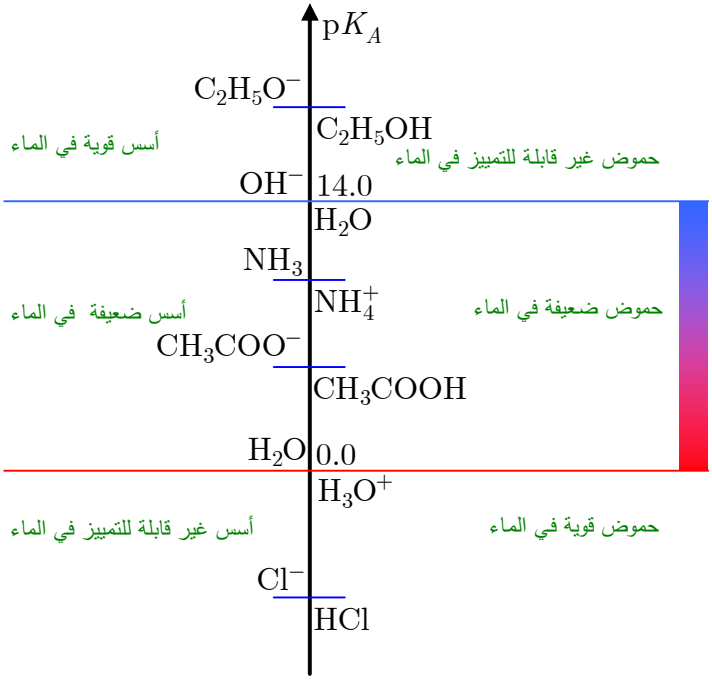
وكذلك تعتبر شاردة الهيدروكسيد أقوى أساس يمكن أن يوجد في الماء، وعليه فإنّ كلّ الأسس التي نسمّيها أسساً قوية تكون أقوى من شاردة الهيدروكسيد، ويكون تفاعل الأساس القوي مع الماء تاماً، ولا نستطيع ترتيب الأسس القوية في الماء. ونعبّر عن ذلك بقولنا إنّ الماء يساوي بين هذه الأسس من حيث القوة.

وهكذا نخلص إلى عدم إمكان ترتيب الحموض والأسس القوية في الماء، ولكن يمكن ترتيبها في مُحِلات أخرى غير الماء.

لما كان الحمض H_3O^+ هو الحمض الأقوى في الماء كانت كل الحموض الضعيفة أضعف من H_3O^+ الذي يؤدّي دور حمض في الزوج H_3O^+/H_2O، وعليه فإنّ قيم pK_A الخاصة بهذه الحموض تكون أكبر من الصفر. ولماّ كان OH^- هو الأساس الأقوى في الماء كانت الأسس الضعيفة في الماء (المرافقة لحموض ضعيفة) أضعف من OH^-، وعليه فإنّ قيمة pK_A الخاصّة بها تكون أصغر من 14. ولهذا تتراوح قيم pK_A لزوج حمض/أساس ضعيف في الماء بين الصفر و 14 عند درجة حرارة $25°C$.

وتكون قيم pK_A السالبة مميزة لزوج حمض/أساس، حمضه قويٌّ في الماء. وكذلك تكون قيم pK_A الأكبر من 14 مميزة لزوج حمض/أساس، أساسه قويٌّ في الماء.

يلخص الشكل (5) مختلف هذه الحالات.



الشكل (5): ترتيب لمختلف الأزواج حمض/أساس في الماء عند درجة الحرارة $25°\,C$.

IV. مخططات الرجحان ومخططات التوزيع:

كنا قد رأينا أنّ كلّ زوج حمض/أساس : HA / A^- يتميّز بثابت حموضة

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

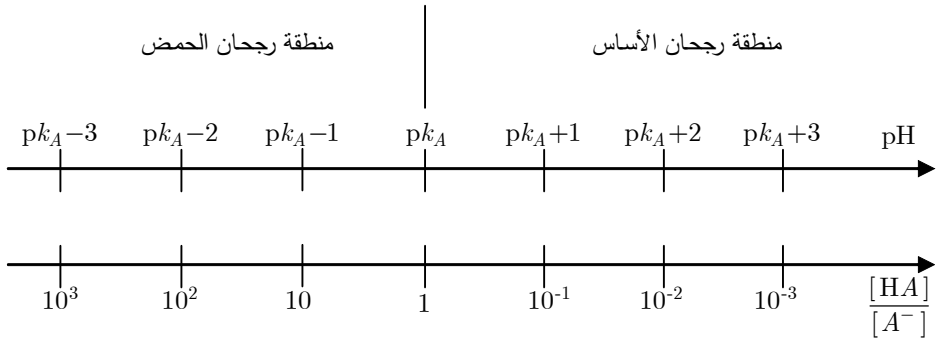
أو بعبارة أخرى:

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

- نلاحظ أنه في حالة $pH = pK_A$، يكون $[HA]=[A^-]$.

- وفي حالة $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$ فإنّ $[\mathrm{H}A]<[A^-]$، أي يكون الأساس هو النوع الراجح.
- أمّا في حالة $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ فإنّ $[\mathrm{H}A]>[A^-]$، أي يكون الحمض هو النوع الراجح.

وبهذا نحصل، في الشكل (6)، على مخطط الرجحان التالي.



الشكل (6) : مخطط الرجحان بدلالة pH و $\frac{[\mathrm{H}A]}{[A^-]}$.

يمكننا الاستعانة ببرمجيات متخصصة تفيد في تحديد النسب المئوية لكلّ من النوع الحمضي والنوع الأساسي في المحلول عند كل قيمة pH يأخذها الوسط، وبهذا نحصل على ما يُعرف باسم **مخطط توزيع الأنواع**.

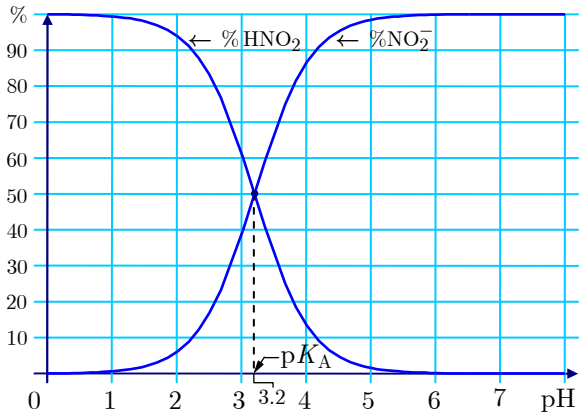
تسمح هذه البرمجيات بدراسة التركيب النظري لمزيج ومتابعة تغيرات التركيب نتيجة لخضوع هذا المزيج لتفاعلات كيميائية. إذ تحدّد هذه البرمجيات تركيز كلّ نوع موجود بحل جملة من المعادلات تضمّ معادلات انحفاظ المادة وثوابت التوازن. يجري إظهار نتائج الحسابات على شكل منحنيات تسمح بما يلي:

- مقارنة النتائج التجريبية مع المعطيات النظرية.
- الوصول إلى منحنيات لا يمكن الوصول إليها تجريبيّاً (النسب المئوية للأنواع الموجودة في الوسط، ...).

ومن الممكن محاكاة التفاعلات الكيميائية وتحديد الأنواع الغالبة ضمن جملة، وكذلك تحديد كون معايرةٍ ما كميةً أم لا،...

سوف نعرض في دراستنا للمحاليل المائية هذه المنحنيات ونتعلّم كيفية قراءتها واستثمارها، دون أن ننسى أنّ هذ المنحنيات ليست إلاّ محاكاة ولم تأخذ في الحسبان إلاّ الخصائص التي اختارها مستثمر البرمجية.

من المفيد الإشارة إلى أنّ جميع المنحنيات التي ستُعرض في الكتاب قد بُرمجت باستعمال البرمجية ے.



الشكل (7): مخطط التوزيع الخاص بحمض الآزوتي وشاردة النتريت

نوضّح فيما يلي كيفية الوصول إلى مخططات توزيع الأنواع في حالة حمض وحيد الوظيفة ثمّ حمض ثنائي الوظيفة:

نحضّر محلولاً مائياً يضمّ، من جملة ما يضمّ، الحمض الوحيد الوظيفة $\mathrm{H}A$ بتركيز قدره c ويمتلك ثابت حموضة K_A. يتعلّق pH الوسط بمجموعة الأنواع المتوفرة في المحلول.

يتوزّع الحمض $\mathrm{H}A$ الذي وُضع في المحلول المائي بين النوعين الحمضي والأساسي، وذلك مهما تكن قيمة pH الوسط. وهكذا يعطي شرطُ انحفاظ المادة المعادلةَ التالية:

$$c = [\mathrm{H}A] + [A^-]$$

حيث c هو تركيز الحمض في المحلول عند البدء، أي إنّ :

$$\begin{aligned} c &= [\mathrm{H}A]\cdot\left(1+\frac{[A^-]}{[\mathrm{H}A]}\right) \\ &= [HA]\cdot\left(1+\frac{K_A}{h}\right) \end{aligned}$$

حيث $h = [\mathrm{H_3O^+}]$. ومنه نكتب :

$$\frac{[\mathrm{H}A]}{c} = \frac{h}{h + K_A}$$

و

$$\frac{[A^-]}{c} = \frac{K_A}{h + K_A}$$

ترسم البرمجية بعد ذلك المقدارين التاليين بدلالة قيمة pH المحلول :

$$\frac{[\mathrm{H}A]}{c} \times 100 = \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{10^{-\mathrm{pH}} + K_A} \quad \text{و} \quad \frac{[A^-]}{c} \times 100 = \frac{K_A}{10^{-\mathrm{pH}} + K_A}$$

لنأخذ على سبيل المثال حمض الآزوتي $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HNO_2} \,/\, \mathrm{NO_2^-}) = 3.20$. يُظهر الشكل (7) مخطط التوزيع الخاص بحمض الآزوتي وشاردة النتريت[2].

أماّ في حالة حمض ثنائي الوظيفة $\mathrm{H_2}A$ مثل حمض الأكساليك $\mathrm{H_2\,C_2O_4}$ بتركيز c، الذي يتمتع بثابتَي حموضة $\mathrm{p}K_{A_1} = 1.2$ و $\mathrm{p}K_{A_2} = 4.3$. فإننا نكتب معادلة انحفاظ المادة كما يلي:

$$c = [\mathrm{H_2}A] + [\mathrm{H}A^-] + [A^{2-}] = [\mathrm{H_2}A]\left(1 + \frac{K_{A_1}}{h} + \frac{K_{A_1}K_{A_2}}{h^2}\right)$$

أي إنّ

$$c = [\mathrm{H_2}A]\frac{h^2 + K_{A_1}h + K_{A_1}K_{A_2}}{h^2}$$

[2] جرى استعمال حمض الآزوتي بصفته مثالاً على حمض ضعيف وحيد الوظيفة لتوضيح مخططات التوزيع والتوازنات من النمط حمض–أساس مع الإشارة إلى ضعف استقرار هذا الحمض في الماء حيث يتفكك بسهولة وفق أحد التفاعلين التاليين:

$$2\,\mathrm{HNO_2} \rightarrow \mathrm{NO_2} + \mathrm{NO} + \mathrm{H_2O}$$

$$4\,\mathrm{HNO_2} \rightarrow 2\,\mathrm{HNO_3} + \mathrm{N_2O} + \mathrm{H_2O}$$

ومنه:

$$\frac{[\mathrm{H}_2A]}{c} = \frac{h^2}{h^2 + K_{A_1}h + K_{A_1}K_{A_2}}$$

وبالطريقة نفسها نجد :

$$c = [\mathrm{H}_2A] + [\mathrm{H}A^-] + [A^{2-}] = [\mathrm{H}A^-]\left(1 + \frac{h}{K_{A_1}} + \frac{K_{A_2}}{h}\right)$$

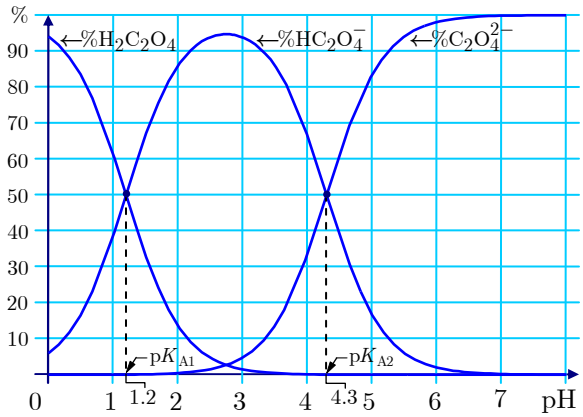
أي

$$\frac{[\mathrm{H}A^-]}{c} = \frac{K_{A_1}h}{h^2 + K_{A_1}h + K_{A_1}K_{A_2}}$$

ونجد بالمثل أنّ :

$$\frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{K_{A_1}K_{A_2}}{h^2 + K_{A_1}h + K_{A_1}K_{A_2}}$$

وهكذا يظهر منحني التوزيع الخاص بالحمض الثنائي الوظيفة كما في الشكل (8):



الشكل (8): مخطط التوزيع الخاص بـ $H_2C_2O_4$ و $HC_2O_4^-$ و $C_2O_4^{2-}$

V. تفاعلات حمض-أساس، دراسة كمية

لنتأمّل التفاعل التالي :

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$$

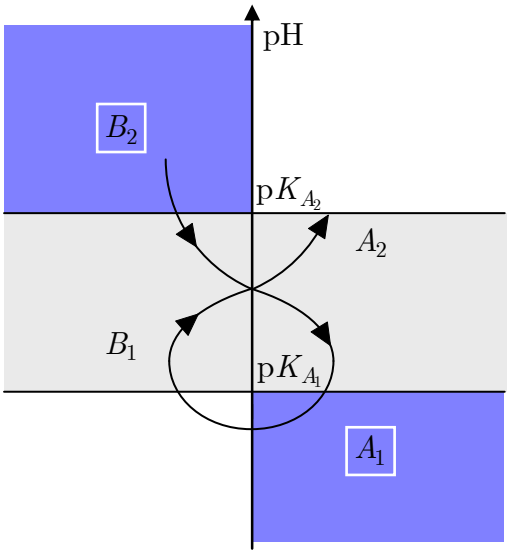
يمكن كتابة ثابت التوازن السابق K° بدلالة ثابتَي الحموضة للزوجين A_1 / B_1 و A_2 / B_2 كما يلي :

$$K^\circ = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} = K_{A_1} / K_{A_2}$$

وهنا نميّز الحالتين التاليتين.

□ الحالة الأولى : $K_{A_1} > K_{A_2}$ أو $\mathrm{p}K_{A_1} < \mathrm{p}K_{A_2}$.

في هذه الحالة يكون $K^\circ > 1$ وتكون منطقتا رجحان كلٍّ من A_1 و B_2 منفصلتين، ويمكن للتفاعل أن يتمّ وفق قاعدة γ كما يظهر في الشكل (9)[3]. ونعتبر التفاعل كمياً (أو شبه تام) في حالة $K^\circ > 10^3$.



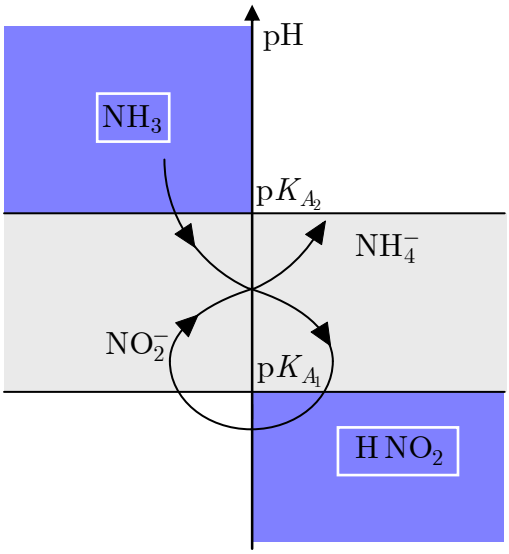
الشكل (9): للحمض والأساس المتفاعلين منطقتا رجحان متمايزتان

[3] تقوم قاعدة γ على رسم مخطط رجحان شاقولي للزوجين المتفاعلين، ثم نرسم الحرف γ بدءاً من الأساس المتفاعل باتجاه الحمض المتفاعل. فإذا تحقق ذلك كان ثابت التوازن أكبر من الواحد، وإلاّ كان الحرف γ مقلوباً وكان ثابت التوازن أصغر من الواحد. تفيد هذه القاعدة البسيطة بالتنبؤ بمقارنة ثابت التوازن مع الواحد دون حسابه.

مثال : تفاعل حمض الآزوتي مع النشادر، علماً أنّ

$$\mathrm{p}K_{A_1}(\mathrm{HNO_2}\ /\ \mathrm{NO_2^-}) = 3.2 \quad \text{و} \quad \mathrm{p}K_{A_2}(\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}) = 9.2$$

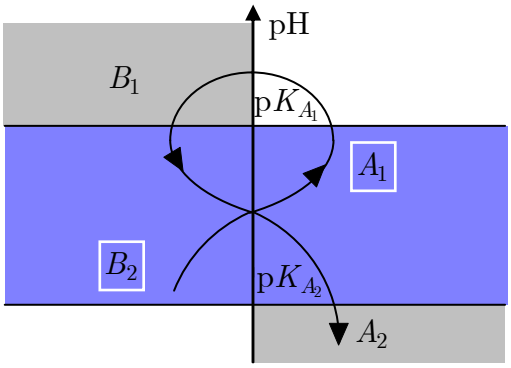
حيث نجد $K^0 = 10^6$. انظر الشكل (10).



الشكل (10): تفاعل النشادر مع حمض الآزوتي.

□ الحالة الثانية : $K_{A_1} < K_{A_2}$ أو $\mathrm{p}K_{A_1} > \mathrm{p}K_{A_2}$.

هنا لدينا $K^0 < 1$ ويكون لمنطقتي رجحان A_1 و B_2 جزء مشترك، ويمكن للتفاعل أن يتمّ وفق قاعدة γ معكوسة كما في الشكل (11). ونقول إنّ التفاعل في هذه الحالة محدود، كما يمكن إهماله في حالة $K^0 < 10^{-3}$.

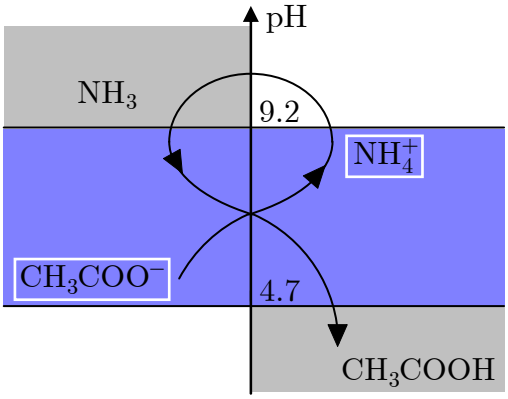


الشكل (11): للحمض والأساس المتفاعلين منطقة رجحان مشتركة.

مثال : تفاعل شاردة الخلات مع شاردة الأمونيوم، علماً أنّ

$$pK_{A_2}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.7 \quad \text{و} \quad pK_{A_1}(NH_4^+/NH_3) = 9.2$$

حيث نجد أنّ $K^0 = 10^{-4.5} = 3.2 \times 10^{-5}$. انظر الشكل (12).



الشكل (12): تفاعل شاردة الأمونيوم مع شاردة الخلات.

الكيمياء من حولنا

كيف نحضّر المصابيح الزجاجية الشافّة للضوء؟

من المعلوم أنّ الزجاج مادة شفافة يسمح بمرور الضوء خلاله. في عام 1925 طوّرت Toshiba أول مصابيح زجاجية شافّة للضَّوء، أي تُبعثر الضوء في جميع الاتّجاهات، فنحصل بذلك على إضاءة أخف وطأة على العين من الضوء الصادر عن سلك متوهّج. يجري ذلك بفضل تفاعل كيميائي يخضع له السطح الداخلي للمصباح، حيث عولِج الزجاج الذي هو أساساً أكسيد السيليسيوم SiO_2 بحمض الفلور HF فأدى إلى تكوّن طبقة بيضاء تغطي السطح الداخلي :

$$SiO_{2(s)} + 6HF_{(aq)} \rightarrow H_2SiF_{6(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

يُستعمل التفاعل ذاته في تزيين الزجاج عبر حفر زخارف وأشكال عليه بواسطة حمض الفلور. إذ يجري وضع قناع من البارافين أو الشمع على الزجاج يخفي الأماكن التي لا نريد زخرفتها ويخضع الجزء المكشوف من الزجاج إلى تأثير حمض الفلور، كما يظهر في الشكل المرافق.

VI. التفاعل الراجح:

نصنّف الأنواع الكيميائية الموجودة في محلول مائي في ثلاث زمر غالبة ومغلوبة ونادرة وذلك وفقاً للقيم النسبيّة لتراكيزها :

[نوع غالب] $\leq$ 100 [نوع مغلوب] ، [نوع غالب] $\leq$ 10 000 [نوع نادر]

ونلجأ كثيراً عند كتابة معادلة انحفاظ المادة إلى إهمال تركيز نوع مغلوب بوجود تركيز نوع غالب، وإهمال تركيز نوع نادر بوجود تركيز نوع مغلوب. وقد نلجأ أحياناً، ولاعتبارات عملية، إلى إهمال تركيز النوع X بوجود النوع Y عندما $10 \leq [Y]$ $[X]$. تجدر الإشارة إلى أنّ جزيئات الماء تعتبر نوعاً فائق الغلبة ولا يدخل أبداً في أية معادلة لانحفاظ المادة.

نَصِفُ تفاعلاً ما **بالتفاعل الراجح** P.R. عندما لا تتوقّف تراكيز الأنواع الغالبة الموجودة في المحلول إلاّ على تقدم هذا التفاعل. وبمقاربة أولية، نقبل أنّ تفاعلاً من النمط حمض–أساس هو تفاعل راجح إذا تحققت فيه الشروط التالية :

- أن تساهم فيه الأنواع التي جرى إدخالها بداية إلى المحلول المائي أو الماء.
- إذا كان ثابت توازنه أكبر بألف مرة على الأقل من جميع ثوابت التفاعلات الأخرى التي يمكن حدوثها بين الأنواع الموجودة في المحلول والتي يمكن أن يكون من بينها التفاعلات الممكنة لهذه الأنواع مع الماء.
- عدم دخول شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ والهيدروكسيد OH^- في المعادلة المحصّلة للتفاعل الراجح إلاّ إذا كانت موجودة في المحلول، أو قد أُدخِلت إليه منذ البداية وليس مصدرها فقط التحلل البروتوني الذاتي للماء.

إنّ المكوّنات النهائية لمحلول مائي نتج عن مزج عدة أنواع حمضية و/أو أساسية ما هي إلا حصيلة عدة تفاعلات. ولحساب تراكيز المكوّنات النهائية نقبل بأنّ الحالة النهائية هي محصلة عدة تفاعلات متعاقبة، بحيث تدخل في هذه التفاعلات الأنواع التي أُدخِلت أصلاً في المحلول أو تلك التي ظهرت نتيجة لتلك التفاعلات.

يجري اعتماد التفاعلات المتعاقبة وفق الترتيب المتناقص لقيم ثوابت التفاعل K^0 الخاصة بها: حيث يكون التفاعل الأول هو ذلك الذي يحصل بين الحمض الأقوى والأساس الأقوى في المحلول.

VII. تطبيقات

من الآن فصاعداً سنشير إلى K° بالرمز K، مع مراعاة أنّ K هو ثابت التوازن الترموديناميكي في الشروط النظامية.

تمرين أول : لدينا المقادير $\mathrm{p}K_A$ للأزواج حمض/أساس الآتية :

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{HNO_2}\ /\ \mathrm{NO_2^-}) = 3.20$.

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_6H_5NH_3^+}/\mathrm{C_6H_5NH_2}) = 4.50$.

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}) = 9.20$.

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH}\ /\ \mathrm{CH_3COO^-}) = 4.75$.

1. حدّد على محور شاقولي مناطق الرجحان لكل من الأنواع الثمانية الواردة آنفاً.
2. اكتب التفاعل المحصّل، واحسب ثابت توازنه في كلّ من الحالات الآتية :
   a) حمض الخل مع الأنيلين.
   b) شاردة النتريت مع شاردة الأمونيوم.
   c) الأنيلين مع شاردة الأمونيوم.

الحلّ

1. يبين الشكل (13) مناطق الرجحان لكل من الأنواع الثمانية الواردة آنفاً:

2.a) المعادلة المحصّلة لتفاعل حمض الخل مع الأنيلين هي

$$\mathrm{C_6H_5NH_2} + \mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_5NH_3^+} + \mathrm{CH_3COO^-}$$

أمّا ثابت توازنه فيُحسب كما يلي :

$$K = \frac{[\mathrm{C_6H_5NH_3^+}]\,[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{C_6H_5NH_2}]\,[\mathrm{CH_3COOH}]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-4.75}}{10^{-4.5}} = 10^{-0.25}.$$

b.2) المعادلة المحصّلة لتفاعل شاردة النتريت مع شاردة الأمونيوم هي

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + HNO_2$$

أمّا ثابت توازنه فيُحسب كما يلي :

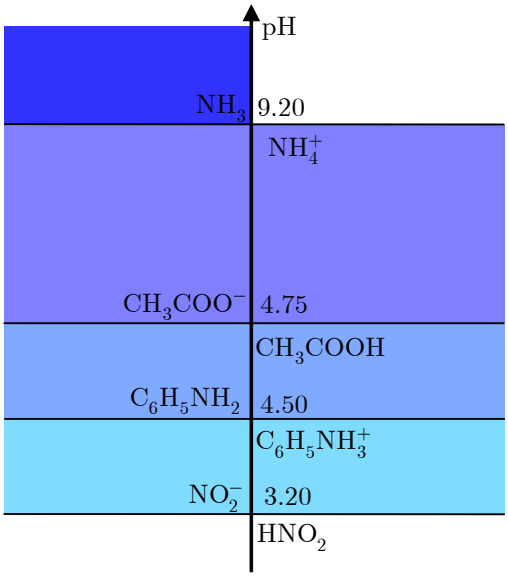
$$K = \frac{[NH_3][HNO_2]}{[NH_4^+][NO_2^-]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-3.2}} = 10^{-6.0} < 1 .$$

c.2) المعادلة المحصّلة لتفاعل الأنيلين مع شاردة الأمونيوم هي

$$C_6H_5NH_2 + NH_4^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + NH_3$$

أمّا ثابت توازنه فيُحسب كما يلي :

$$K = \frac{[C_6H_5NH_3^+][NH_3]}{[C_6H_5NH_2][NH_4^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4.5}} = 10^{-4.7} < 1 .$$



الشكل (13) : مناطق الرجحان للأزواج المعتبرة

تمرين ثانٍ : نحضّر محلولاً مائياً بحجم $250.0\,mL$، وذلك بحلّ 1.0×10^{-2} مولاً من النشادر مع 3.0×10^{-2} مولاً من حمض النمل. فإذا علمت أنّ :

$$pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9.20$$

$$pK_A(HCOOH\ /\ HCOO^-) = 3.80$$

1. ارسم مخطط الرجحان للزوجين السابقين.
2. اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح، واحسب ثابت توازنه.
3. اكتب المعادلات المحصلة لجميع التفاعلات الأخرى، وحدّد ثوابت توازنها. ماذا تستنتج؟
4. أوجد التركيب النهائي للمحلول، ثمّ أعطِ قيمة pH التقريبية له.

الحل

نضع الزوجين (NH_4^+/NH_3) و $(HCOOH/HCOO^-)$ على محور pH شاقولي وذلك اعتماداً على قيم pK_A لكل منهما. ونضع إطاراً حول الجزيئات والشوارد التي أضيفت إلى المحلول أي NH_3 و $HCOO^-$.

يُظهر الشكل (14) مخطط الرجحان للزوجين السابقين. ونلاحظ فيه أنّ لكل من NH_3 و $HCOOH$ **مناطق رجحان متباينة**، وعلى ذلك يمكن **أن نتنبأ** أنّ ثابت تفاعلهما معاً أكبر من الواحد.

إنّ المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح هي :

$$NH_3 + HCOOH \rightleftharpoons NH_4^+ + HCOO^-$$

ويكون ثابت التوازن للتفاعل السابق :

$$K = \frac{[NH_4^+][HCOO^-]}{[NH_3][HCOOH]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-3.8}}{10^{-9.2}} = 10^{5.4} = 2.5 \times 10^5$$

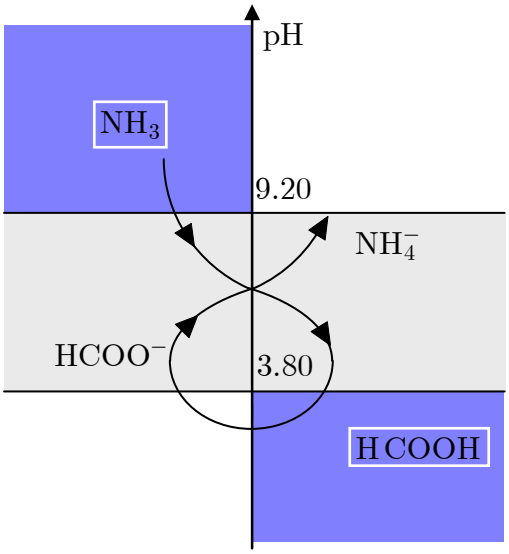
وهو تفاعل شبه تام.

وعليه يمكننا أن نكتب التفاعل باتجاه واحد:

NH_3	$+$	$HCOOH$	$\rightarrow$	NH_4^+	$+$	$HCOO^-$
0.04		0.12		0		0
≈ 0		0.08		0.04		0.04

أمّا المحلول فيضمّ إضافة إلى الماء كلاًّ من الشوارد والجزيئات:

$HCOOH, HCOO^-, NH_4^+, H_3O^+, OH^-$.



الشكل (14): مناطق الرجحان للزوجين (NH_4^+/NH_3) و $(HCOOH\,/\,HCOO^-)$

لكتابة المعادلات الأخرى (غير المعادلة الراجحة) نكتب :

$$HCOOH + HCOO^- \rightleftharpoons HCOOH + HCOO^- \quad ☞\ K = 1$$
$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \quad ☞\ K = K_{A_1} = 10^{-3.8}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \quad ☞\ K = K_{A_2} = 10^{-9.2}$$
$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \quad ☞\ K = 10^{-10.2}$$

نلاحظ أنّ التفاعل الأول لا تأثير له على مكوّنات المحلول، في حين أنّ التفاعلات الثلاثة التي تليه تتمتع بثوابت توازن صغيرة جداً، ولن يؤثّر أيٌّ منها بصورة ملحوظة على تراكيز الجزيئات والشوارد التي أوجدناها اعتماداً على التفاعل:

$$NH_3 + HCOOH \rightleftharpoons NH_4^+ + HCOO^-$$

وهكذا فإنّ التفاعل السابق هو التفاعل الراجح الوحيد. ويكون التركيب النهائي للمحلول هو:

$$[HCOOH] = 8\times10^{-2}\,mol/L$$

$$[NH_4^+] = [HCOO^-] = 4\times10^{-2}\,mol/L$$

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+][HCOO^-]}{[HCOOH]\,K} = 8\times10^{-8}\,mol/L$$

أما حساب pH المحلول فيجري باستعمال أحد الزوجين السابقين فنكتب :

$$\mathrm{pH} = 3.8 + \log\frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]} = 3.5$$

أو

$$\mathrm{pH} = 9.2 + \log\frac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4^+}]} = 3.5$$

تمرين ثالث: نحضّر محلولاً مائياً بحجم $250.0\,\mathrm{mL}$، وذلك بحلّ 5.00×10^{-2} مولاً من حمض الآزوتي مع 8.00×10^{-2} مولاً من نملات الصوديوم. فإذا علمت أنّ :

$$\mathrm{p}K_A(\mathrm{HNO_2}\ /\ \mathrm{NO_2^-}) = 3.30$$
$$\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH}\ /\ \mathrm{HCOO^-}) = 3.80$$

1. ارسم مخطط الرجحان للزوجين السابقين.
2. اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح، واحسب ثابت توازنه.
3. اكتب المعادلات المحصلة لجميع التفاعلات الأخرى، وحدّد ثوابت توازنها. ماذا تستنتج؟
4. أوجد التركيب النهائي للمحلول، ثمّ أعطِ قيمة pH التقريبية له.

الحلّ

نضع الزوجين $(\mathrm{HNO_2}/\mathrm{NO_2^-})$ و $(\mathrm{HCOOH}/\mathrm{HCOO^-})$ على محور pH شاقولي، وذلك اعتماداً على قيم $\mathrm{p}K_A$ لكل منهما. ونضع إطاراً حول الجزيئات والشوارد التي أضيفت إلى المحلول أي $\mathrm{NH_3}$ و $\mathrm{HCOO^-}$.

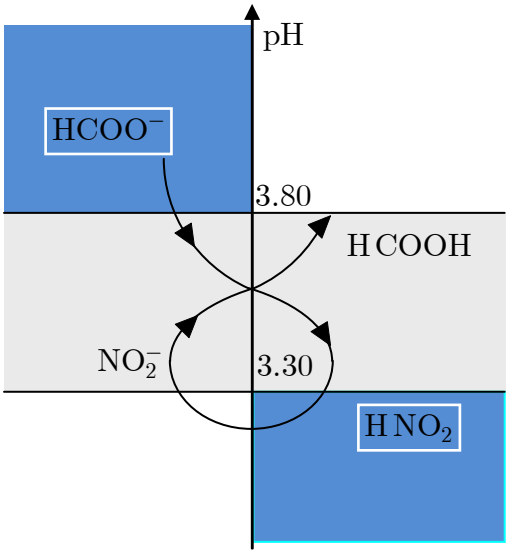
يُظهر الشكل (15) مخطط الرجحان للزوجين السابقين. ونلاحظ فيه أنّ لكل من $\mathrm{HNO_2}$ و $\mathrm{HCOO^-}$ **مناطق رجحان متباينة**، وعلى ذلك يمكن **أن** نتنبأ أنّ ثابت تفاعلهما معاً أكبر من الواحد.

إنّ المعادلة المحصلة للتفاعل الحاصل هي :

$$\mathrm{HNO_2} + \mathrm{HCOO^-} \rightleftharpoons \mathrm{NO_2^-} + \mathrm{HCOOH}$$

ويكون ثابت التوازن السابق :

$$K = \frac{[\mathrm{NO_2^-}][\mathrm{HCOOH}]}{[\mathrm{HNO_2}][\mathrm{HCOO^-}]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-3.3}}{10^{-3.8}} = 10^{0.5} \simeq 3.2$$



الشكل (15): مناطق الرجحان للزوجين (HNO_2 / NO_2^-) و $(HCOOH / HCOO^-)$

نلاحظ أنّ ثابت التفاعل أكبر من الواحد ولكنه أصغر بكثير من 10^3، وعليه نكتب :

HNO_2	$+$	$HCOO^-$	$\rightleftharpoons$	NO_2^-	$+$	$HCOOH$
0.200		0.320		0		0
$(0.200-\xi)$		$(0.320-\xi)$		ξ		ξ

واستناداً إلى تعريف ثابت التوازن نجد :

$$K = \frac{\xi^2}{(0.200-\xi)(0.320-\xi)}$$

بحلّ المعادلة من الدرجة الثانية نجد $\xi = 0.115\,mol/L$.

أمّا المحلول فيضمّ إضافة إلى الماء كلاً من الشوارد والجزيئات:

$HCOOH,\ HCOO^-, HNO_2, NO_2^-, H_3O^+, OH^-, Na^+$.

نكتب معادلات التفاعلات الأخرى التي يمكن أن تحدث في المحلول مرتبة تبعاً لقيم ثوابت توازنها كما يلي :

$$\begin{array}{lllllll}
HCOOH & + & HCOO^- & \rightleftharpoons & HCOOH & + & HCOO^- \quad ☞ K = 1 \\
HNO_2 & + & NO_2^- & \rightleftharpoons & NO_2^- & + & HNO_2 \quad ☞ K = 1 \\
HCOOH & + & H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & HCOO^- \quad ☞ K = K_{A_2} = 10^{-3.8} \\
HNO_2 & + & H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & NO_2^- \quad ☞ K = K_{A_1} = 10^{-3.2} \\
HCOO^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & HCOOH & + & OH^- \quad ☞ K = 10^{-10.2} \\
H_2O & + & NO_2^- & \rightleftharpoons & OH^- & + & HNO_2 \quad ☞ K = 10^{-10.8}
\end{array}$$

ونلاحظ أنّ التفاعلين الأول والثاني لا يغيران من تركيب المحلول، أما بقية التفاعلات فهي مهملة بالنظر إلى التفاعل:

$$HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$$

وبناء عليه نستطيع اعتبار التفاعل السابق تفاعلاً راجحاً.

ويكون التركيب النهائي للمحلول:

$$\begin{aligned}
[NO_2^-] &= \left[HCOOH\right] = 0.115 \text{ mol/L} \\
[HCOO^-] &= 0.205 \text{ mol/L} \\
[HNO_2] &= 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\
[Na^+] &= 0.32 \text{ mol/L}
\end{aligned}$$

أما حساب pH المحلول فيجري باستعمال أحد الزوجين السابقين ويكون:

$$pH = 3.8 + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 4.05$$

تمرينات

1 علّل الطبيعة الحمضية لكلّ من الأنواع الآتية:

$HCOOH$ ، NH_4^+ ، C_6H_5OH ، HCO_3^- ،

H_2O_2 ، SO_3 ، Cu^{2+} ، $Cr_2O_7^{2-}$.

اكتب صيغ الأزواج حمض/أساس الموافقة لكلّ منها، ثمّ بيّن المخطط الشكلي للتبادل البروتوني.

2 علّل الطبيعة الأساسية لكلّ من الأنواع الآتية:

CH_3NH_2 ، CH_3COO^- ، CH_3O^- ، $C_2O_4^{2-}$ ، NH_2OH .

اكتب صيغ الأزواج حمض/أساس الموافقة لكلّ منها، ثمّ بيّن المخطط الشكلي للتبادل البروتوني.

3 يعطي احتراق الكبريت في جوّ من الأكسجين ثنائي أكسيد الكبريت، ويسبّب المحلول الناتج عن انحلال هذا الغاز في الماء تغيّر لون أزرق البروموتيمول إلى الأصفر. علّل هذه الظاهرة عن طريق كتابة المعادلة المحصلة للانحلال في الماء مع تعيين ما تتدخّل فيها من أزواج حمض/أساس.

من جهة أخرى يعطي احتراق الصوديوم في جوّ من الأكسجين أكسيد الصوديوم، ويسبّب المحلول الناتج عن انحلال هذا الغاز في الماء تغيّر لون أزرق البروموتيمول إلى الأزرق.

- علّل هذه الظاهرة عن طريق كتابة المعادلة المحصلة للانحلال في الماء مع تعيين ما تتدخّل فيها من أزواج حمض/أساس.
- ما هو دور شاردة الهيدروكسيد في هذا التفاعل؟

4 يُعتبر حمض المالونيك $HOOCCH_2COOH$ حمضاً ثنائي الوظيفة، ويتميّز بالثابتين $pK_{A_1} = 2.85$ و $pK_{A_2} = 5.80$. سوف نرمز إليه فيما يلي بالرمز H_2A.

1. اكتب المعادلتين المحصّلتين لتفاعل كلّ من H_2A و HA^- مع الماء، ثمّ استنتج منهما عبارتي K_{A_1} و K_{A_2}. ارسم مخطط الرجحان للجزيئات والشوارد الداخلة في التفاعلين أو الناجمة عنهما.

2. احسب النسبة $x = \dfrac{[HA^-]}{[H_2A]}$ وذلك عندما:

$$pH = 1.50;\ 2.00;\ 2.85;\ 3.50;\ 5.00$$

ماذا تستنتج ؟

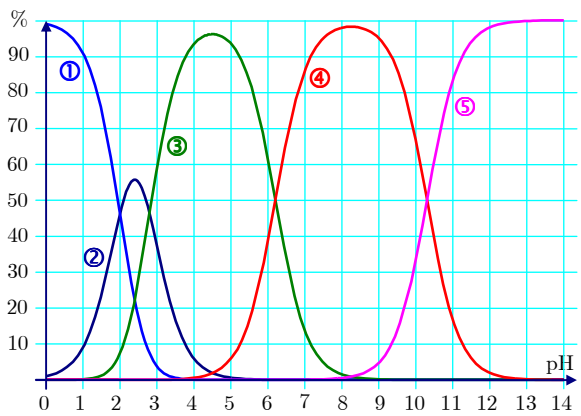
3. احسب النسبة $y = \dfrac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$ وذلك عندما:

$$pH = 3.50;\ 5.00;\ 5.80;\ 6.50;\ 8.00$$

ماذا تستنتج ؟

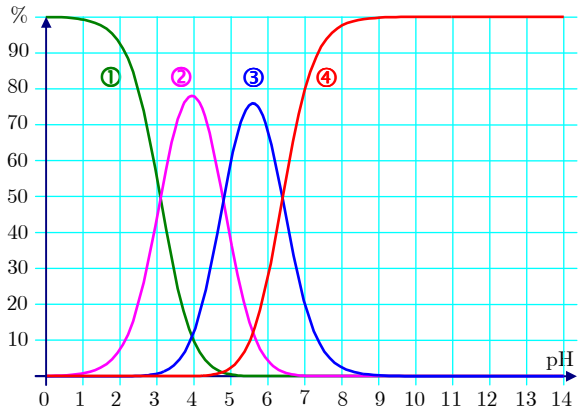
4. استنتج من الطلبين السابقين تركيب المحلول عندما يكون $pH = 3.50$.

5 يوضّح المخطّط التالي توزيع الحمض رباعي خلات ثنائي أمين الإيثلين بدلالة قيمة pH. سنرمز إلى هذا الحمض في هذه المسألة بالرمز H_4Y.



1. ماذا تمثّل كلّ من المنحنيات الخمسة على مخطط التوزيع؟
2. استنتج قيم pK_{A_i} المتعلقة بالأزواج حمض/أساس الموافقة للحمض H_4Y.
3. عيّن باستعمال مخطط التوزيع قيمة pH التي تصبح بدءاً منها النسبة المئوية المتعلقة بالشاردة Y^{4-} أكبر من 90%.

6 إنّ حمضَ الليمون $C_6H_8O_7$ حمضٌ ثلاثي الوظيفة وسنسميه فيما يلي H_3A. يعطي المخطط التالي النسب المئوية لتوزيع جميع الجزيئات والشوارد الحاوية على A بدلالة الـ pH.



1. ماذا يمثّل كلّ من المنحنيات الأربعة على مخطط التوزيع؟
2. استنتج قيم الـ pK_{A_i} المتعلقة بالأزواج حمض /أساس الموافقة للحمض H_3A.
3. حضّرنا محلولاً حجمه $250.0\,mL$ عن طريق حلّ $1.05\,g$ من حمض الليمون أحادي الماء $C_6H_8O_7.H_2O$ في الماء المقطّر.
   - حدّد تركيز المحلول C.
   - حدّد باستعمال C ومخطط التوزيع تراكيز الشوارد والجزيئات الحاوية على A عندما يكون $pH = 4.50$.

المعطيات :

$m(C) = 12\,g/mol$ ، $m(O) = 16\,g/mol$ ، $m(H) = 1\,g/mol$.

7 يتمتّع كلّ من المنشادر NH_3 والإيثانول C_2H_5OH كالماء تماماً بتفاعل تحليل بروتوني ذاتي.

1. اكتب المعادلة المحصلة التي تعبّر عن التحلل البروتوني الذاتي للماء، ثمّ اكتب عبارة الجداء الشاردي وعبارة الـ pH.
2. على المنوال ذاته، اكتب المعادلة المحصّلة التي تعبّر عن التحلل البروتوني الذاتي للنشادر، ثمّ اكتب عبارة الجداء الشاردي وعبارة الـ pH في النشادر.
3. أعد السؤال السابق ذاته ولكن في حالة الإيثانول.

8 تتفاعل شوارد الهيدريد H^- مع الماء لتعطي ثنائي الهيدروجين وشوارد الهيدروكسيد.

1. اكتب صيغة لويس الموافقة لشاردة الهيدريد.
2. اكتب المعادلة المحصّلة لتفاعل شاردة الهيدريد مع الماء.
3. بيّن أنه يمكن اعتبار التفاعل السابق تفاعل حمض–أساس، ثمّ حدّد الأزواج **حمض/أساس** الداخلة فيه.
4. بيّن أنه يمكن أيضاً اعتبار التفاعل السابق تفاعل أكسدة–إرجاع، ثمّ حدّد الأزواج **مؤكسد/مرجع** الداخلة فيه.

9 نحضّر محلولاً بحجم $250.0\,mL$، وذلك بحلّ 5.00×10^{-2} مولاً من حمض الآزوتي مع 8.00×10^{-2} مولاً من نملات الصوديوم. فإذا علمت أنّ :

$$pK_A(HNO_2\ /\ NO_2^-) = 3.20$$
$$pK_A(HCOOH\ /\ HCOO^-) = 3.80$$

1. ارسم مخطط الرجحان للزوجين السابقين.
2. اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح.
3. احسب ثابت توازن التفاعل الراجح.
4. اكتب جميع المعادلات المحصّلة للتفاعلات التي يمكن أن تحدث في المحلول واحسب ثابت التوازن لكل منها. ماذا تستنتج؟
5. أوجد التركيز النهائي لشاردة النملات $HCOO^-$.
6. أعطِ قيمة pH التقريبية للمحلول.

10 نحلّ مقداراً قدره 2.00×10^{-2} مولاً من كلور الأنيلينيوم $C_6H_5NH_3^+Cl^-$، $pK_A = 4.50$ ومقدار 3.00×10^{-2} مولاً من بورات الصوديوم $Na^+ BO_2^-$، $pK_A = 9.20$ في $200.0\,cm^3$ من الماء المقطّر.

1. حدّد على محور شاقولي مناطق الرجحان لمركّبات الأزواج حمض/أساس الواردة في المسألة.
2. اكتب المعادلة المحصّلة للتفاعل الراجح، وحدّد ثابت توازنه. ماذا تستنتج؟
3. اكتب المعادلات المحصّلة للتفاعلات الأخرى التي يمكن أن تحدث في المحلول، وحدّد ثوابت توازنها. ماذا تستنتج؟
4. حدّد التراكيز النهائية للجزيئات والشوارد الموجودة في المحلول ثمّ أوجد القيمة التقريبيّة لـ pH المحلول.

11 نحضّر ثلاثة محاليل مائية كلّ منها بحجم ليتر واحدٍ وذلك بحلّ 0.100 مولاً من:

- ثنائي هيدروجين فوسفات الأمونيوم $NH_4H_2PO_4$.
- أحادي هيدروجين فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_2HPO_4$.
- فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_3PO_4$.

فإذا علمت أنّ قيم pK_{A_i} لحمض الفوسفور هي 2.15، 7.20، 12.10، وأنّ pK_A شاردة الأمونيوم تساوي 9.20.

1. ارسم مخططات الرجحان للشوارد والجزيئات الواردة في المسألة.
2. اكتب لكلّ محلول من المحاليل الثلاثة المعادلةَ المحصّلة للتفاعل الكيميائي الذي جرى بين المواد الداخلة في تركيب المحلول، واحسب ثابت توازنه.
3. في حالة المحلول الثاني:
   (a) اكتب المعادلات المحصلة لكلّ التفاعلات الأخرى التي يمكن أن تحدث.
   (b) حدّد في كلّ مرة ثوابت هذه المعادلات، ماذا تستنتج؟
   (c) استنتج قيمة pH التقريبية للمحلول.

الفصل الثاني

حساب pH بعض المحاليل المائية

I. الحموض والأسس في المحاليل المائية

1.I. الأنواع الغالبة والمغلوبة والمهملة

2.I. المحاليل الحمضية والمحاليل الأساسية

3.I. الدقة في قياس pH محلول

4.I. تحضير محلول مائي لمركّب شاردي

II. بعض حسابات pH لمحاليل مائية

1.II. الطريقة الإجمالية

2.II. طريقة التفاعل الراجح

3.II. حمض قوي، أساس قوي

4.II. حمض ضعيف، أساس ضعيف

5.II. مزيج من حموض أو مزيج من أسس

6.II. حمض أو أساس متعدد الوظيفة

7.II. متذبذب حمضي أساسي

8.II. بعض مزائج الحموض والأسس

I. الحموض والأسس في المحاليل المائية

قبل الدخول في حسابات pH بعض المحاليل المائية من المفيد أن نعيد التذكير ببعض الفرضيات وشروط الدراسة.

I.1. الأنواع الغالبة والمغلوبة والمهملة

عندما نكتب معادلة انحفاظ المادة في محلول مائي فمن المعقول أن نهمل تركيز النوع X بوجود النوع Y، وذلك عندما يكون تركيز X صغيراً بالمقارنة مع Y. ويكون هذا محققاً **عملياً** عندما:

$$[X] \leq [Y] / 10 \qquad (1)$$

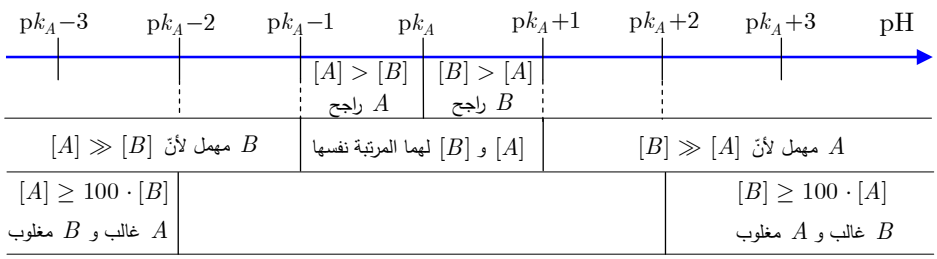
لنتأمّل حالة زوج حمض/أساس A / B، ولنكتب العلاقة التي تربط بين تركيزي الحمض والأساس باستعمال ثابت الحموضة:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

لنطبّق الشرط السابق (1):

- عندما $\mathrm{pH} \leq \mathrm{p}K_A - 1$، فإنّ تركيز النوع الأساسي B يكون **مهملاً** بالنسبة إلى النوع الحمضي: $[B] \ll [A]$.
- عندما $\mathrm{pH} \geq \mathrm{p}K_A + 1$، فإنّ تركيز النوع الحمضي A يكون **مهملاً** بالنسبة إلى النوع الأساسي: $[A] \ll [B]$.

يلخّص المخطط التالي الأنواع الحمضية والأساسية المهملة، وذلك بدلالة pH الوسط.



2.I. المحاليل الحمضية والمحاليل الأساسية

إن تطبيق الشرط (1) على شوارد الهيدرونيوم والهيدروكسيد يسمح بتحديد ما نسمّيه عادة محلولاً **حمضياً بوضوح** أو **أساسياً بوضوح**:

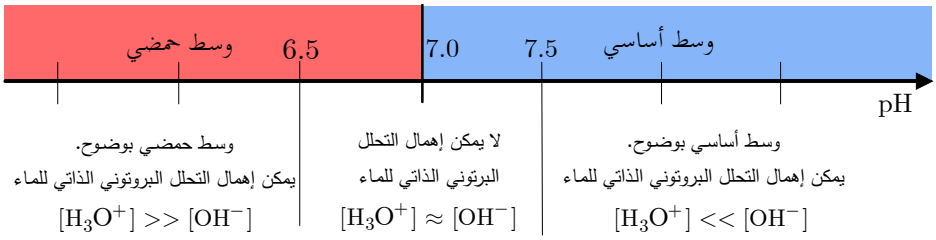
- يكون المحلول **حمضياً بوضوح** عندما $[H_3O^+] \geq 10 \cdot [OH^-]$، وبالاستعانة بالجداء الشاردي للماء: $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ تصبح المتراجحة السابقة كما يلي :
$$[H_3O^+] \geq 10 \cdot \frac{K_w}{[H_3O^+]}.$$
أي $[H_3O^+]^2 \geq 10 \times K_w$، أو $pH \leq \frac{1}{2} \cdot (pK_w - 1)$.
وعند درجة الحرارة $25°C$ يكون $pH \leq 6.5$.
- يكون المحلول **أساسياً بوضوح** عندما $[OH^-] \geq 10 \cdot [H_3O^+]$، وبالاستعانة بالجداء الشاردي للماء، تصبح العلاقة السابقة كما يلي:
$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} \geq 10 \cdot [H_3O^+]$$
أي $[H_3O^+]^2 \leq 0.10 \times K_w$، أو $pH \geq \frac{1}{2} \cdot (pK_w + 1)$.
وعند درجة الحرارة $25°C$ يكون $pH \geq 7.5$.

في محلول مائي عند درجة الحرارة $25°C$:

- إذا كانت $pH \leq 6.5$، يكون لدينا $[OH^-]$ مهملاً أمام $[H_3O^+]$؛
- إذا كانت $pH \geq 7.5$، يكون لدينا $[H_3O^+]$ مهملاً أمام $[OH^-]$.

هذا يعود من وجهة نظر كيميائية إلى إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء مقابل التفاعلات الأخرى الممكنة وذلك عندما $pH \leq 6.5$ أو $pH \geq 7.5$.

يُجمل المخطط التالي النتائج التي توصّلنا إليها.



3.I. الدقة في قياس pH محلول

لنحسب الخطأ المرتكب في تحديد تركيز شوارد الهيدرونيوم وذلك عندما يُحدَّد بقياس pH المحلول:

لدينا $pH = -\log[H_3O^+]$ تعريفاً. أي $2.3\,pH = -\ln[H_3O^+]$، ومنه نكتب أنّ:

$$2.3 \times d(pH) = -d(\ln[H_3O^+]) = -\frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

ويكون لدينا:

$$\frac{d[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = -2.3 \times d(pH)$$

بافتراض أن التفاضلين $d[H_3O^+]$ و $d(pH)$ يمثلان الخطأ، وبافتراض أنّ القيمة العظمى للقيمة المطلقة لكلّ منهما ما هي إلاّ ارتياب القياس $\Delta[H_3O^+]$ و $\Delta(pH)$ يكون لدينا:

$$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2.3 \times \Delta(pH)$$

لنتأمّل الآن الجدول التالي الذي يُظهر الدقة في تركيز شوارد الهيدرونيوم بدلالة الارتياب في قيمة pH المحلول:

$\Delta(pH)$	$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$
0.01	2.3%
0.05	11.5%
0.1	23%

من دراسة الجدول السابق نستنتج ما يلي :

- إذا كانت قيمة pH المحلول معلومة بارتياب قدره ± 0.05 وحدة، فإنّ الدقة في تركيز شوارد الهيدرونيوم ليست إلاّ 11.5%.
- وبالعكس حتى تكون قيمة pH المحلول معلومة بارتياب ± 0.05 وحدة، يكفي معرفة تركيز شوارد الهيدرونيوم بدقّة 11.5%.

وهكذا نصل إلى النتيجتين المهمتين التاليتين:

- عندما نحسب pH محلول ينبغي إعطاء النتيجة بما لا يتجاوز رقمين عشريين.
- ينبغي عدم الاعتماد على قياس pH المحلول لتحديد تركيز شوارد الهيدرونيوم أو تركيز أي نوع آخر، وإنما يلزم لتحقيق ذلك اللجوء إلى المعايرة.

4.I. تحضير محلول مائي لمركّب شاردي

لنفترض أنّ لدينا مركباً شاردياً C_xA_y نسميه أحياناً ملحاً (نذكّر بأن الملح هو مركّب كيميائي ينتج عن ارتباط شوارد موجبة مع شوارد سالبة باستثناء شوارد الهيدرونيوم والهيدروكسيد). عندما نضعه في الماء فإننا نقبل، مادام المحلول غير مشبع، أنّه – في مرحلة أولى– يحصل تفاعل تفكّك الملح ويكون تاماً، ثمّ في المرحلة الثانية يمكن لشوارد C^{p+} و A^{q-} الناتجة أن تتفاعل مع الماء أو فيما بينها وذلك تبعاً لطبيعتها.

أمثلة

- $$NaCl(s) \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

  لا تتفاعل شوارد Na^+ و Cl^- مع الماء.

- $$K_2O(s) \rightarrow 2K^+ + O^{2-}$$

  لا تتفاعل شوارد K^+ مع الماء، في حين تعتبر شاردة الأوكسيد O^{2-} (التي هي الأساس المرافق للشاردة OH^-) أساساً قوياً وتفاعلها مع الماء تاماً:

  $$O^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + OH^-$$

- لننظر إلى التفاعلات التالية:

$$CH_3COONa(s) \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$NH_4NO_2(s) \rightarrow NO_2^- + NH_4^+$$
$$KH_2PO_4(s) \rightarrow H_2PO_4^- + K^+$$

لا تتفاعل شوارد Na^+ و K^+ مع الماء. في حين أنّ CH_3COO^- و NO_2^- أساسان ضعيفان و NH_4^+ حمض ضعيف و $H_2PO_4^-$ متذبذب حمضي أساسي وهي تتفاعل مع الماء، وذلك وفق توازنات محدودة. فمثلاً نكتب:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

كذلك يتفاعل الحمض NH_4^+ مع الأساس NO_2^- وذلك وفق المعادلة المحصلة:

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + HNO_2$$

وكذلك يخضع المتذبذب الحمضي الأساسي $H_2PO_4^-$ إلى تحلل بروتوني ذاتي:

$$2\,H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$$

II. بعض حسابات pH لمحاليل مائية

تهدف هذه الفقرة إلى عرض بعض الطرائق البسيطة التي تسمح بالوصول إلى نتائج مقبولة، أي بارتياب في قيم pH قدره $\Delta(\text{pH}) = 0.05$.

سنعرض فيما يلي طريقتين لحساب قيمة pH المحلول: الأولى عامة لا تضمّ أية تقريبات، والثانية تعتمد على البحث عن التفاعل الراجح في تحديد تركيب المحلول وحساب قيمة pH الوسط. ومهما تكن الطريقة التي سنعتمدها في الحساب، علينا انطلاقاً من طبيعة الأنواع الكيميائية التي أضيفت إلى المحلول وكمياتها أن نصل إلى تحديد pH المحلول وكذلك إلى تراكيز الأنواع المختلفة الموجودة فيه عند وضع التوازن.

بصورة عامة، نلجأ إلى فرضية إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء مُقابل التفاعلات الأخرى. فإذا قادنا الحساب باستعمال هذه الفرضية إلى قيمة pH بين 6.5 و 7.5، يجب إعادة الحساب من جديد آخذين في الحسبان التحلل البروتوني الذاتي للماء.

1.II. الطريقة الإجمالية

تعتمد هذه الطريقة على القيام أولاً بتحديد كلّ الأنواع الموجودة في المحلول عند وضع التوازن بحيث تُكوّن تراكيزها مجموعة من n مجهولاً. يلزمنا بعد ذلك لتحديد هذه المجاهيل إيجاد جملة من n معادلة مستقلة فيما بينها.

تنتج هذه المعادلات عادة بكتابة:

- معادلات انحفاظ كمية المادة؛
- معادلة الاعتدال الكهربائي للمحلول؛
- معادلات ثوابت التوازنات الحمضية–الأساسية الحاصلة في المحلول. (K_A، K_w،...).

يكون الحلّ الرياضي لهذه الجملة من المعادلات طويلاً عادة، ويقودنا إلى معادلة من الدرجة الثالثة أو أكثر بالمتحول h كما سنرى في مثالنا التوضيحي بعد قليل.

يمكننا تبسيط حل جملة المعادلات السابقة :

- بإجراء تقريبات نتحقّق من صحتها عقب الانتهاء من الحساب؛
- باللجوء إلى برمجيات متخصصة تسمح بحلّ معادلة كثير الحدود من الدرجة m في h.

من المفيد الإشارة إلى أنّ هذه الطريقة العامة ليست الطريقة التي يتبعها الكيميائيون عادة، وإنما يلجؤون إلى طريقة التفاعل الراجح لأنها أبسط وذات مقاربة كيميائية أكثر من سابقتها في حلّ المسألة. ولكن قبل عرض هذه الطريقة لنأخذ مثالاً نوضّح فيه كيف نستعمل الطريقة الإجمالية.

مثال عن الطريقة الإجمالية:

أوجد جملة المعادلات التي تفيد في إيجاد تركيب محلول مائي من كلوريد الأمونيوم تركيزه c عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$.

عندما نضع $\mathrm{NH_4Cl}$ في الماء يتحلّل تماماً معطياً شوارد الكلور $\mathrm{Cl^-}$ وشوارد الأمونيوم $\mathrm{NH_4^+}$ التي هي بدورها حمض ضعيف يتفاعل مع الماء وفق تفاعل محدود.

يخضع المحلول إذن للتوازنين التاليين:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

يضمّ المحلول المائي **النشادر** وشوارد **الأمونيوم** و**الكلور** و**الهيدرونيوم** و**الهيدروكسيد**.

تؤلف تراكيز هذه الأنواع المجاهيل الخمسة التي يجب تحديدها. لنكتب المعادلات التي تتحقّق في المحلول عند وضع التوازن.

- انحفاظ المادة:

$$c = [Cl^-] \tag{1}$$

$$c = [NH_4^+] + [NH_3] \tag{2}$$

- الاعتدال الكهربائي للمحلول:

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] \tag{3}$$

- ثوابت التوازنات الحمضية–الأساسية الحاصلة في المحلول:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] \tag{4}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]} \tag{5}$$

تقودنا معالجة هذه الجملة من المعادلات إلى معادلة من الدرجة الثالثة بالمجهول h.

$$h^3 + K_A \cdot h^2 - (K_A \cdot c + K_w) \cdot h - K_A.K_w = 0$$

ويعطي حلّ هذه المعادلة النتائج ذاتها التي تعطيها طريقة التفاعل الراجح.

2.II. طريقة التفاعل الراجح

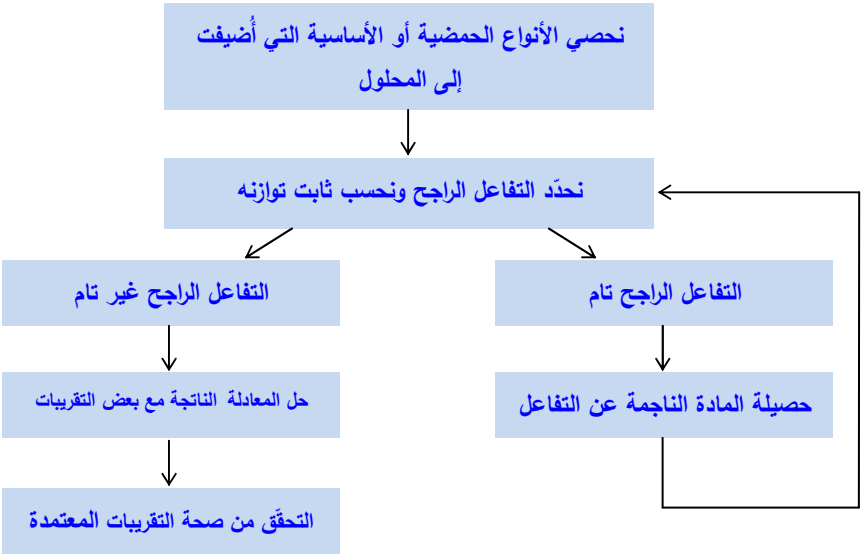
كناّ قد عرضنا مبدأ هذه الطريقة في الفصل السابق (الفقرة VI)، وسنذكّر بملامحها الرئيسة:

- ينتج التركيب النهائي للجملة الناجمة عن مزج عدة أنواع حمضية وأساسية من تركيب عدة تفاعلات.

- لكي نحدّد حسابياً الحالة النهائية للجملة نقبل بأنها ناجمة عن تتالي عدة تفاعلات تدخل فيها الأنواع التي أُضيفت بداية أو التي ظهرت أثناء هذه التفاعلات.
- يجري ترتيب الأنواع الداخلة في المحلول كأزواج حمض/أساس، وذلك بوضعها على محور بدلالة قيم pK_A الموافقة. نحدّد الأنواع التي جرى إدخالها في المحلول مع تمييز الحمض الأقوى والأساس الأقوى.
- يجري ترتيب التفاعلات تبعاً لتناقص قيم ثوابتها K^0 ، بحيث نضع أولاً تفاعل الأساس الأقوى مع الحمض الأقوى اللذين أضيفا إلى الوسط بتراكيز غير مهملة وهنا نميّز حالتين:
  - التفاعل الأول كمّي: نحدّد تركيب الجملة بعد حدوث التفاعل الأول، ويجري اعتبار الجملة التي نصل إليها وكأنها محلول ابتدائي نبحث انطلاقاً منها عن التفاعل الراجح.
  - التفاعل الأول غير كمّي: نستعين بعبارة ثابت التوازن لتحديد تركيب الجملة، وقد نلجأ إلى تقريبات يجري التحقق لاحقاً من صحتها. وقد نضطر أحياناً إلى اعتماد تفاعل راجح ثانوي آخر وذلك عندما يكون ثابت توازنه من مرتبة ثابت توازن التفاعل الراجح المعتبر.

سوف نطبّق هذه الطريقة عند دراستنا لبعض المحاليل.

نُجمل في المخطط التالي طريقة التفاعل الراجح:



3.II. حمض قوي، أساس قوي

1.3.II. حساب pH لمحلول حمض قوي

لنأخذ محلولاً مائياً لحمض قوي أحادي الوظيفة الحامضية HA (حمض كلور الماء على سبيل المثال) بتركيز قدره c عند لحظة الإضافة. يخضع المحلول إلى التفاعلين التاليين:

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^- \quad (1)$$

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

- بإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء، يكون التفاعل (1) هو التفاعل الراجح ومنه نكتب أنّ: $[H_3O^+] = h = c$. ومنه نكتب أنّ:

$$pH = -\log c = pc$$

إنّ هذه العلاقة مستقلة عن طبيعة الحمض القوي الأحادي الوظيفة، وهي صحيحة مادام $pH < 6.5$ أي أنّ $c > 10^{-6.5}\,mol/L$.

- إذا كان $pH \geq 6.5$ أي أنّ $c \leq 10^{-6.5}\,mol/L$، عند ذلك ينبغي أخذ تفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء في الحسبان ولا يمكن إهماله بحيث يؤدي هذا الأخير دور التفاعل الراجح الثانوي.

لنتذكّر تعريف درجة التقدّم الحجمية x في تفاعل ما :

$$x = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{V \cdot \nu_i}$$

حيث ν_i هي المثل الستوكيومتري للنوع i الداخل في التفاعل الكيميائي و $n_i(0)$ و $n_i(t)$ عدد مولات النوع i في اللحظة الابتدائية واللحظة t، و V هو حجم المحلول.

فيكون في حالتنا:

(1)	HA	$+$	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+$	A^-
$t = 0$	c		$-$		0		0
t_{eq}	$c - x_1$		$-$		$x_1 + x_2$		x_1

حيث x_1 و x_2 هما درجتا التقدّم الحجميتان للتفاعلين (1) و (2).

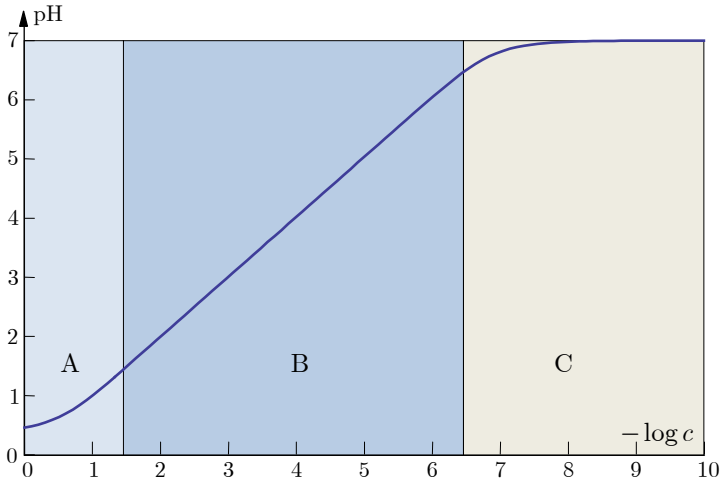
(2)	$2\,H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+$	OH^-
$t=0$	$-$				0
t_{eq}	$-$		x_1+x_2		x_2

ومهما تكن درجتا التقدّم الحجميتان للتفاعلين (1) و (2) فإنّ مجموعهما يعني أنّ ما يتولّد في الوسط من شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ يساوي ما يتكوّن من شوارد الهيدروكسيد OH^- و A^-، وهذا ما يُعرف أيضاً بمعادلة الاعتدال الكهربائي للمحلول حيث نكتب: $[H_3O^+]=[A^-]+[OH^-]$

ومنه نكتب أنّ: $h=c+\dfrac{K_w}{h}$ وتكون لدينا المعادلة الآتية من الدرجة الثانية:

$$h^2-c\cdot h-K_w=0$$

حيث $[H_3O^+]$ هو الجذر الموجب للمعادلة السابقة.



الشكل (1): $pH=f(-\log c)$ في حالة محلول حمض قوي. المنطقة A: لا يمكن تطبيق العلاقة $pH=-\log[H_3O^+]$. المنطقة B: $pH=-\log c$. المنطقة C: لا يمكن إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء $h^2-c\cdot h-K_w=0$.

ملاحظة

في حالة محاليل عالية التركيز: $c>5\cdot10^{-2}\,mol/L$ فإنّ التعريف التقريبي $pH=-\log[H_3O^+]$ لا يعود قابلاً للتطبيق، والقيم التي نحصل عليها من تطبيق العلاقة $pH=-\log c=pc$ تعطي قيماً للـ pH أعلى من القيم المقاسة فعلياً.

يمثّل الشكل (1) ما يُعرَف باسم مخطط Flood ونلاحظ أنه يضمّ ثلاث مناطق: المنطقة A: في هذه المنطقة لا يمكن تطبيق العلاقة $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$. المنطقة B: في هذه المنطقة نستعمل العلاقة $\mathrm{pH} = -\log c$ في حساب قيمة pH المحلول. المنطقة C: في هذه المنطقة لا يمكن إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء، ويلزم حل المعادلة من الدرجة الثانية : $h^2 - c \cdot h - K_{\mathrm{w}} = 0$ لتحديد قيمة pH المحلول.

2.3.II. حساب pH لمحلول أساس قوي

لنأخذ محلولاً مائياً لأساس قوي أحادي الوظيفة الأساسية A^- (شاردة المحلولات RO^- على سبيل المثال) بتركيزعند لحظة الإضافة c. يخضع المحلول إلى التفاعلين التاليين:

$$A^- + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{H}A + \mathrm{OH^-} \qquad (1)$$

$$2\,\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{OH^-} \qquad (2)$$

- بإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء، يكون التفاعل (1) هو التفاعل الراجح ومنه نكتب أنّ: $[\mathrm{OH^-}] = \omega = c$. ومنه نكتب أنّ:

$$\mathrm{pOH} = -\log c = \mathrm{p}c$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} + \log c = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} - \mathrm{p}c$$

إنّ هذه العلاقة مستقلة عن طبيعة الأساس القوي الأحادي الوظيفة وهي صحيحة مادام $\mathrm{pH} > 7.5$ أي أنّ $c > 10^{-6.5}\mathrm{mol/L}$.

- إذا كان $\mathrm{pH} \leq 7.5$ أي أنّ $c \leq 10^{-6.5}\mathrm{mol/L}$، عند ذلك ينبغي أخذ تفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء في الحسبان ولا يمكن إهماله بحيث يؤدي هذا الأخير دور التفاعل الراجح الثانوي.

فإذا اعتبرنا مجموع درجتي التقدّم الحجميتين للتفاعلين (1) و (2) –وهذا ما يكافئ طبعاً كتابة معادلة الاعتدال الكهربائي للمحلول– نجد أنّ:

$$[\mathrm{OH^-}] = [\mathrm{Na^+}] + [\mathrm{H_3O^+}]$$

ومنه نكتب أنّ :

$$\omega = c + K_{\mathrm{w}}/\omega$$

ويكون لدينا:

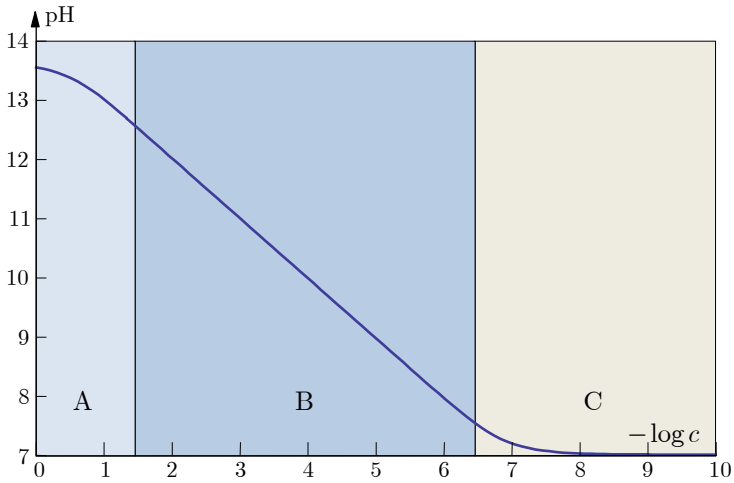
$$\omega^2 - c \cdot \omega - K_{\mathrm{w}} = 0$$

حيث $[\mathrm{OH}^-]$ هو الجذر الموجب.

ملاحظة

في حالة محاليل قلوية أو أساسية عالية التركيز: $c > 5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ لا تعود العلاقة التقريبيّة $K_{\mathrm{w}} = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}]$ قابلة للتطبيق، والقيم التي نحصل عليها من تطبيق العلاقة $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} - \mathrm{p}c$ تعطي قيمَ pH أعلى من تلك المقاسة فعلياً.

يمثّل الشكل (2) مخطط Flood الموافق ونلاحظ أنه يضمّ ثلاث مناطق: المنطقة A: في هذه المنطقة لا يمكن تطبيق العلاقة $[\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}] = K_{\mathrm{w}}$. المنطقة B: في هذه المنطقة نستعمل العلاقة $\mathrm{pH} = 14 + \log c$ في حساب قيمة pH المحلول. المنطقة C: في هذه المنطقة لا يمكن إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء، بل يلزم حل المعادلة من الدرجة الثانية $\omega^2 - c \cdot \omega - K_{\mathrm{w}} = 0$ لتحديد قيمة pH المحلول.



الشكل (2): $\mathrm{pH} = f(-\log c)$ في حالة محلول أساس قوي. المنطقة A: لا يمكن تطبيق العلاقة $[\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}] = K_{\mathrm{w}}$. المنطقة B: $\mathrm{pH} = 14 + \log c$. المنطقة C: لا يمكن إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء $\omega^2 - c \cdot \omega - K_{\mathrm{w}} = 0$.

4.II. حمض ضعيف أحادي الوظيفة، أساس ضعيف أحادي الوظيفة

1.4.II. حساب pH لمحلول حمض ضعيف أحادي الوظيفة

لنأخذ محلولاً مائياً لحمض ضعيف أحادي الوظيفة المحامضية (HA حمض الخل CH_3COOH على سبيل المثال) تركيزه c عند لحظة الإضافة. يخضع المحلول إلى التفاعلين التاليين:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad (1)$$

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (2)$$

عندما يكون $h \geq 10^{-6.5}\,\mathrm{mol/L}$ يمكن إهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء، ويكون التفاعل (1) هو التفاعل الراجح، ونكتب

$$[A^-] = [H_3O^+] = h \qquad \text{و} \qquad [HA] = c - [H_3O^+] = c - h$$

وهنا نواجه حالتين تبعاً لدرجة قوة الحمض و/أو ومدى تمديده :

- **الحمض HA ضعيف نسبياً و/أو ممدّد قليلاً، فتحلّله محدود:**

في هذه الشروط يكون تقدّم تفاعل الحمض HA مع الماء ضعيفاً ويكون: $h \ll c$ ونكتب أنّ $[HA] = c - h \approx c$. وتصبح عبارة K_A:

$$K_A = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} \approx \frac{h^2}{c}$$

$$pH = \frac{pK_A + pc}{2}$$

وتكون قيمة pH المحلول المحسوبة صحيحة إذا كان : $[A^-] \leq 0.1 \times [HA]$، ولمّا كان $[A^-] = [H_3O^+]$ فإن هذا يكافئ $[H_3O^+] \leq 0.1 \times [HA]$ أي إنّ $pH \leq pK_A - 1$.

وبالعودة إلى العلاقة $pH = (pK_A + pc)\,/\,2$ فإنّ الشرط السابق يكافئ:

$$pK_A - pc \geq 2$$

- **الحمض الضعيف HA قوي نسبياً و/أو ممدّد، وبالتالي فتحلّله كبير:**

في هذه الحالة تصبح عبارة K_A:

$$K_A = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{c-h}$$

وهذا يقودنا إلى المعادلة من الدرجة الثانية:

$$h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot c = 0$$

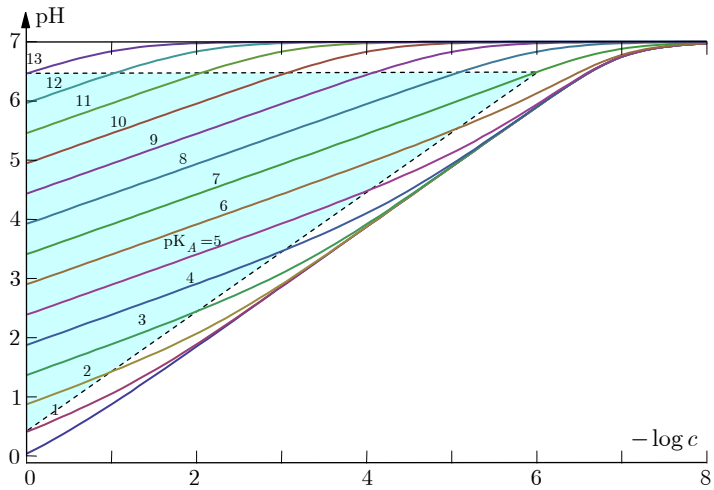
يكفي حلّ هذه المعادلة لإيجاد قيمة pH المحلول.

من وجهة نظرعملية، لحساب قيمة pH محلول مائي لحمض ضعيف يُنصَح بمقارنة قيم $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$ و $\mathrm{p}c$ مع تبرير الخيار المتخذ من وجهة نظر كيميائية لاستعمال إحدى العلاقتين:

- $\mathrm{pH} = (\mathrm{p}K_\mathrm{A} + \mathrm{p}c)/2$ عندما $\mathrm{p}K_\mathrm{A} - \mathrm{p}c \geq 2$.
- $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot c = 0$ عندما $\mathrm{p}K_\mathrm{A} - \mathrm{p}c < 2$.

وبعد حساب قيمة pH المحلول ينبغي التحقّق دوماً من صحة الفرضيات الموضوعة.

يمثّل الشكل (3) المنحنيات $\mathrm{pH} = f(-\log c)$، وذلك عندما تأخذ $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$ قيماً مختلفة. ويمكن استعمال هذه المنحنيات لتحديد قيم pH محلول حمض ضعيف عُلم ثابت حموضته K_A وتركيزه c.



الشكل (3): $\mathrm{pH} = f(-\log c)$ أو مخطط Flood الموافق للحموض الضعيفة بدلالة قيم مختلفة لـ $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$

تطبيق

حدّد قيمة pH محلول من حمض الآزوتي إذا علمت أنّ: $\mathrm{p}K_\mathrm{A} = 3.2$ وذلك في الحالتين التاليتين:

1. تركيز المحلول $0.10\,\mathrm{mol/L}$.
2. تركيز المحلول $1.0\times10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$.

الحل

إنّ المعادلة المحصّلة للتفاعل الراجح هي:

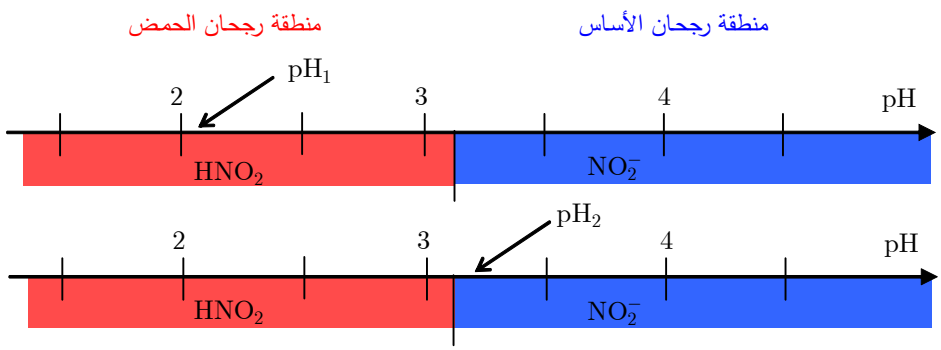
$$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^-$$

1. تركيز المحلول $0.10\,\mathrm{mol/L}$: لما كان $\mathrm{p}K_\mathrm{A} - \mathrm{p}c \geq 2$ أمكننا أن نطبّق العلاقة : $\mathrm{pH} = (\mathrm{p}K_\mathrm{A} + \mathrm{p}c)\,/\,2$ وبالتطبيق العددي نجد أنّ $\mathrm{pH} = 2.1$ ونلاحظ أنّ قيمة pH المحلول تحقّق العلاقة $\mathrm{pH} \leq \mathrm{p}K_\mathrm{A} - 1$ أي $[NO_2^-] < 0.1\times[HNO_2]$، فالتقريب المطبق صحيح.
2. تركيز المحلول $1.0\times10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$: لما كان $\mathrm{p}K_\mathrm{A} - \mathrm{p}c < 2$ وجب تطبيق العلاقة $h^2 + K_A\cdot h - K_A\cdot c = 0$. وعددياً تأخذ العلاقة السابقة الشكل التالي: $h^2 + 10^{-3.2}\cdot h - 10^{-6.2} = 0$، ومنه نجد أنّ $h = 5.4\times10^{-4}\,\mathrm{mol/L}$. أي إنّ قيمة pH المحلول تساوي $\mathrm{pH} = 3.3$.

ملاحظة

لو طبقنا العلاقة $\mathrm{pH} = 1/2\,(\mathrm{p}K_\mathrm{A} + \mathrm{p}c)$ في حالة المحلول الثاني لحصلنا على قيمة لـ pH المحلول تساوي $\mathrm{pH} = 3.1$ ونلاحظ أنّ هذه القيمة ليست أصغر من $\mathrm{p}K_\mathrm{A} - 1$ أي إنّ $[NO_2^-] > 0.1\times[HNO_2]$ ومن ثمّ فإنّ قيمة pH المحلول المحسوبة بهذه الطريقة غير صحيحة.

يُظهر المخطط التالي مخطط الرجحان وموقعي pH المحلولين السابقين.



الكيمياء من حولنا

القرحة المعدية

أصبح من المقبول حالياً أنّ بعض أنواع القرحة المعدية يعود إلى التهاب في غشاء المعدة تسبّبه جراثيم معروفة باسم Helicobacter Pylori. ويعود الفضل في اكتشافها إلى العالم الأسترالي Barry Marshall في الثمانينيات من القرن الماضي. وقد استحقّ على اكتشافه هذا جائزة نوبل في الطب فيما بعد.

فكيف تنجح هذه الجراثيم في العيش ضمن وسط المعدة العالي الحموضة؛ حيث تصل قيمة pH الوسط إلى حوالي 2.5 بعد أن كان العلماء يظنون أن هذا الوسطَ وسطٌ عقيم؟!

في الواقع يعود الفضل في تعايش هذه الجراثيم مع الوسط الحامضي للمعدة إلى تمتعها بأنزيم urease، حيث يقوم هذا الأنزيم بتفكيك اليوريا $CO(NH_2)_2$ المتوفرة في السوائل المَعدية إلى كلّ من ثنائي أكسيد الكربون CO_2 الذي يُطرح مع هواء الزفير والنشادر NH_3 ذي التفاعل القلوي الذي يعدّل من حموضة المعدة في الجوار المحيط بالجرثومة وبذلك تنجح في البقاء.

ومن بين الفحوص السريرية التي يقوم بها الأطباء للكشف عن وجود جرثومة كهذه في المعدة نذكر "اختبار النَفَس" breath test الذي يستغلّ وجود هذا الأنزيم عند هذه الجراثيم للكشف عنها. يقوم هذا الاختبار على إعطاء المريض كمية من اليوريا الموسومة جزئياً بالنظير ^{13}C أو النظير ^{14}C، ثمّ يجري التحرّي عن هذه النظائر بعد نحو نصف ساعة من تناول المريض اليوريا في هواء الزفير، وذلك إما باستعمال مطياف الكتلة (للكشف عن النظير ^{13}C) وإما بالتألق scintillation (للكشف عن النظير المشع ^{14}C). إنّ ظهور هذه النظائر في هواء الزفير يعني وجود جراثيم Helicobacter Pylori في المعدة التي قامت بتفكيك اليوريا الموسومة إلى نشادر وثنائي أكسيد الكربون الموسوم.

2.4.II. حساب pH لمحلول أساس ضعيف أحادي الوظيفة

لنأخذ محلولاً مائياً لأساس ضعيف أحادي الوظيفة B (النشادر NH_3 على سبيل المثال) بتركيزعند لحظة الإضافة c. يخضع المحلول إلى التفاعلين التاليين:

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^- \quad (1)$$

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

تشبه معالجة محاليل كهذه ما قمنا به في حالة الحموض الضعيفة مع التشابه في الأدوار بين المقادير التالية:

$$[\mathrm{OH}^-] = \omega \quad \longleftrightarrow \quad [\mathrm{H_3O}^+] = h$$
$$\mathrm{pOH} = -\log\omega \quad \longleftrightarrow \quad \mathrm{pH} = -\log h$$
$$K_B \quad \longleftrightarrow \quad K_A$$
$$\mathrm{p}K_B = \mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{p}K_A \quad \longleftrightarrow \quad \mathrm{p}K_A$$

- **الأساس B ضعيف نسبياً و/أو ممدّد قليلاً، فبرتنته[1] محدودة :**

في هذه الشروط يكون تقدّم تفاعل الأساس B مع الماء ضعيفاً ويكون : $\omega \ll c$ ونكتب أنّ $[B] = c - \omega \approx c$. وتصبح عبارة K_B :

$$K_B = \frac{[B\mathrm{H}^+]\cdot[\mathrm{OH}^-]}{[B]} \approx \frac{\omega^2}{c}$$

و

$$\mathrm{pOH} = (\mathrm{p}K_\mathrm{B} + \mathrm{p}c)\,/\,2$$
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{w} - (\mathrm{p}K_\mathrm{B} + \mathrm{p}c)\,/\,2$$
$$\mathrm{pH} = (\mathrm{p}K_\mathrm{w} + \mathrm{p}K_\mathrm{A} - \mathrm{p}c)\,/\,2$$

وبمقاربة مماثلة لما رأيناه في حالة حمض ضعيف نجد أنّ قيمة pH المحلول المحسوبة تكون صحيحة إذا كان $\mathrm{pOH} \le \mathrm{p}K_\mathrm{B} - 1$، وهذا مكافئ للمتراجحة $\mathrm{pH} \ge \mathrm{p}K_\mathrm{A} + 1$ أو $\mathrm{p}K_\mathrm{B} - \mathrm{p}c \ge 2$.

- **الأساس الضعيف B قوي نسبياً و/أو ممدّد، فبرتنته كبيرة :**

في هذه الحالة تصبح عبارة K_B :

$$K_\mathrm{B} = \frac{[B\mathrm{H}^+]\cdot[\mathrm{OH}^-]}{[B]} = \frac{\omega^2}{c-\omega}$$

وهذا يقودنا إلى المعادلة من الدرجة الثانية:

$$\omega^2 + K_\mathrm{B}\cdot\omega - K_\mathrm{B}\cdot c = 0$$

[1] البَرْتَنة: هي إضافة البروتون إلى الأساس.

يكفي حلّ هذه المعادلة لإيجاد قيمة ω وتكون قيمة pH المحلول هي

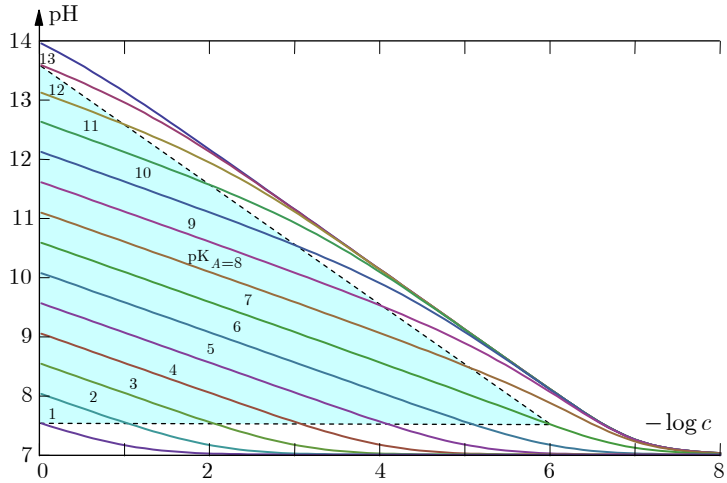
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} + \log\omega .$$

من وجهة نظرعملية، لحساب قيمة pH محلول مائي لأساس ضعيف يُنصَح بمقارنة قيم $\mathrm{p}K_{\mathrm{B}}$ و $\mathrm{p}c$ مع تبرير الخيار المتخذ من وجهة نظر كيميائية واستعمال كل من العلاقتين:

- $\mathrm{pH} = (\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} + \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} - \mathrm{p}c)/2$ عندما $\mathrm{p}K_{\mathrm{B}} - \mathrm{p}c \geq 2$.
- $\omega^2 + K_{\mathrm{B}} \cdot \omega - K_{\mathrm{B}} \cdot c = 0$ عندما $\mathrm{p}K_{\mathrm{B}} - \mathrm{p}c < 2$.

وبعد حساب قيمة pH المحلول ينبغي التحقّق دوماً من صحة الفرضيات الموضوعة.

يمثّل الشكل (4) المنحنيات $\mathrm{pH} = f(-\log c)$، وذلك عندما تأخذ $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$ قيماً مختلفة. ويمكن استعمال هذه المنحنيات لتحديد قيم pH لمحلول أساس ضعيف.



الشكل (4): $\mathrm{pH} = f(-\log c)$ أو مخطط Flood الموافق للأسس الضعيفة بدلالة قيم مختلفة لـ $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$

تطبيق

حدّد عند درجة الحرارة 25°C قيمة pH محلول من النشادر بتركيز قدره $1.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol/L}$ إذا علمت أنّ: $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}(\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}) = 9.2$.

الحل

المعادلة المحصّلة للتفاعل الراجح هي:

$$\mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{OH^-}$$

لو افترضنا أنّ برتنة النشادر ضعيفة، واستعملنا $\mathrm{pOH} = (\mathrm{p}K_\mathrm{B} + \mathrm{p}c)/2$، وجدنا $\mathrm{pOH} = 4.4$، ومن ثَمّ $\mathrm{pH} = 9.6$. نلاحظ أنّ هذه القيمة ليست أكبر من $\mathrm{p}K_\mathrm{A} + 1$ فقيمة pH المحلول التي أوجدناها ليست صحيحة (وقد كان بالإمكان توقّع هذا منذ البداية لأنّ $\mathrm{p}K_\mathrm{B} - \mathrm{p}c < 2$)، وعليه فإنّ برتنة النشادر ليست ضعيفة، وعلينا استعمال المعادلة $\omega^2 + K_\mathrm{B} \cdot \omega - K_\mathrm{B} \cdot c = 0$:

$$\omega^2 + 10^{-4.8} \cdot \omega - 10^{8.8} = 0$$

بحلّ المعادلة السابقة نجد $\mathrm{pOH} = 4.5$، أي إنّ $\mathrm{pH} = 9.5$.

II.5. مزيج من حموض أو مزيج من أسس

II.5.1. مزيج من حمض قوي ومن حمض ضعيف

لنأخذ محلولاً مائياً يضمّ مزيجاً من حمض قوي $\mathrm{H}A_1$ بتركيز قدره c_1 عند لحظة الإضافة، وحمض ضعيف $\mathrm{H}A_2$ تركيزه c_2 عند لحظة الإضافة، وبثابت حموضة K_A. يتفاعل هذان الحمضان مع الماء وفق المعادلتين المحصلتين:

$$\mathrm{H}A_1 + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{H_3O^+} + A_1^- \qquad (1)$$

$$\mathrm{H}A_2 + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{H_3O^+} + A_2^- \qquad (2)$$

لنسمّ x_1 و x_2 درجتي التقدم الحجميتين للتفاعلين (1) و (2)؛ عندئذ يكون: $x_1 = [A_1^-] = c_1$ لأنّ $\mathrm{H}A_1$ هو حمض قوي، فهو متفكك تماماً، و $x_2 = [A_2^-]$، وأخيراً $[\mathrm{H_3O^+}] = x_1 + x_2 = [A_1^-] + [A_2^-] = c_1 + x_2$. نعالج هنا حالتين:

- بفرض أن x_2 كان مهملاً أمام c_1 وهذا يعني أنّ التفاعل (1) هو التفاعل الراجح وهو الذي يفرض pH المحلول. وهكذا نكتب $\mathrm{pH} = -\log c_1$.
  إذا كانت قيمة pH المحلول المحسوبة وفق العلاقة السابقة تحقّق العلاقة $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_\mathrm{A} - 1$ فهذا يعني أنّ القيمة المحسوبة صحيحة.
- في الحالة المعاكسة تعطينا معادلة حصيلة درجتي تقدّم التفاعلين (1) و (2):

$$h = [\mathrm{H_3O^+}] = [A_1^-] + [A_2^-] = c_1 + x_2$$

ولما كان

$$c_2 = [A_2^-] + [\mathrm{H}A_2] = [A_2^-]\big(1 + h/K_\mathrm{A}\big)$$

كان

$$h = c_1 + \frac{K_A \cdot c_2}{K_A + h}$$

وهذا يؤدي إلى معادلة من الدرجة الثانية يلزم حلّها.

تطبيق

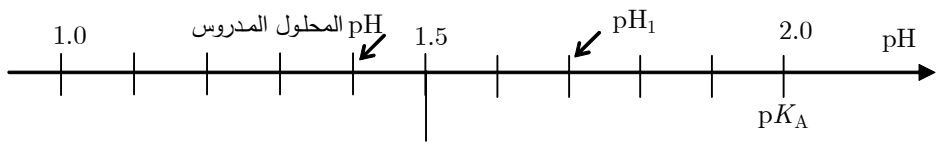
ليكن لدينا محلولاً يضمّ حمضاً قوياً HA_1 بتركيز $c_1 = 0.020\ \text{mol/L}$ وحمضاً ضعيفاً HA_2 حيث $pK_A = 2.0$ وبتركيز $c_2 = 0.10\ \text{mol/L}$ حدّد قيمة pH هذا المحلول.

الحل

إذا اعتبرنا تفاعل الحمض الضعيف مع الماء مهملاً ولم نأخذ إلاّ بتفاعل الحمض القوي مع الماء نجد: $pH_1 = -\log c_1 = 1.7$.

ونلاحظ أنّ هذه القيمة قريبة من قيمة pK_A ومن ثَمّ فهي غير صحيحة ويجب عدم إهمال تفاعل الحمض الضعيف مع الماء. وعليه يلزمنا حلّ المعادلة $h = c_1 + \frac{K_A \cdot c_2}{K_A + h}$ التي تصبح بعد التعويض الرقمي: $h^2 - 1.0 \times 10^{-2} \cdot h - 1.2 \times 10^{-3} = 0$، وهذا يكافئ $h = 0.040\ \text{mol/L}$ أي إنّ قيمة pH هذا المحلول $pH = 1.4$.

يُظهر الشكل التالي مخطط الرجحان وموقع قيمة pH هذا المحلول.



2.5.II. مزيج من حمضين ضعيفين

لنأخذ محلولاً مائياً يضمّ مزيجاً من حمض ضعيف HA_1 بثابت حموضة K_{A1} بتركيز c_1 وحمض ضعيف HA_2 بثابت حموضة K_{A2} بتركيز c_2. يتفاعل هذان الحمضان مع الماء وفق المعادلتين المحصلتين:

$$HA_1 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A_1^- \quad (1)$$

$$HA_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A_2^- \quad (2)$$

- في الحالة العامة، عند تحديد قيمة pH المحلول ينبغي أن نأخذ في الحسبان التفاعلين (1) و (2). ويعطينا شرط انحفاظ المادة:

$$h = [\mathrm{H_3O^+}] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

أي إنّ

$$h = \frac{K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1}{K_{\mathrm{A1}} + h} + \frac{K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2}{K_{\mathrm{A2}} + h}$$

وهذا ما يقود إلى حلّ معادلة من الدرجة الثالثة لتعيين قيمة pH المحلول.

- عندما يكون المحمضان ضعيفين نسبياً وتمديدهما ضعيف، يكون $[A_1^-] \ll [\mathrm{H}A_1]$ و $[A_2^-] \ll [\mathrm{H}A_2]$، وعندها يمكننا أن نكتب:

$$[A_1^-] = \frac{K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1}{h} \quad \text{و} \quad [A_2^-] = \frac{K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2}{h}$$

ويكون لدينا العبارة:

$$h = \frac{K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1}{h} + \frac{K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2}{h}$$

وتُكتَب العلاقة السابقة على الشكل:

$$h^2 = K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1 + K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2$$

ومنه نجد أنّ:

$$\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\log(K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1 + K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2)$$

مثال : إنّ قيمة pH المحلول في حالة مزيج مكوّن من:

حمض كلور الخل $(\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} = 2.9, c_1 = 0.080\ \mathrm{mol/L})$

وحمض الآزوتي $(\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} = 3.2, c_2 = 0.090\ \mathrm{mol/L})$.

تُعطى بالصيغة :

$$\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\log(10^{-2.9} \times 0.080 + 10^{-3.2} \times 0.090) = 1.9$$

- عندما يكون الجداءان $K_{\mathrm{A1}} \cdot c_1$ و $K_{\mathrm{A2}} \cdot c_2$ مختلفين تماماً بالمراتب، فإنّ قيمة pH المحلول يفرضها الجداء الأكبر.

مثال : إنّ قيمة pH المحلول في حالة مزيج من:

$\mathrm{H}A_1\ (\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} = 3.0, c_1 = 0.10\ \mathrm{mol/L})$

و $\mathrm{H}A_2\ (\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} = 7.0, c_2 = 0.10\ \mathrm{mol/L})$.

تُعطى بالصيغة :

$$\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\log(10^{-3.0} \times 0.10) = 2.0$$

- عند حساب قيمة pH المحلول في حالة مزيج من عدة حموض فإنّ التفاعل الراجح هو الذي يوافق الحمض المتمتع بالجداء $K_{\mathrm{A}} \cdot c$ الأعلى، وليس بالضرورة الحمض الذي يتمتع بثابت الحموضة الأعلى.
- إنّ النتائج التي توصّلنا إليها في حالة مزيج من عدة حموض تشابه ما نتوصّل إليه في حالة مزيج من عدة أسس، مع استعمال التشابهات التي أشرنا إليها في الفقرة 2.4.II.

الكيمياء من حولنا

لماذا نذرف الدمع عند تقطيع البصل؟

تضم البصلة كييسات صغيرة جداً حاوية غاز $\mathrm{SO_3(g)}$ الذي يتحرر منها عند تقطيعها. ولما كانت العين مغطاة بطبقة رقيقة من الدمع غرضها تخفيف الاحتكاك بين العين والجفن، انحلّ غاز $\mathrm{SO_3(g)}$ في هذا الدمع ويتكون حمض الكبريت $\mathrm{H_2SO_4}$:

$$\mathrm{SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq)}$$

فيتسبَّب حمض الكبريت بوخز العين، وتبدأ الغدد الدمعية بإفراز المزيد من الدمع، ونجهش بالبكاء!

6.II. حمض أو أساس متعدد الوظيفة

لنأخذ محلولاً مائياً لحمض ثنائي الوظيفة $\mathrm{H_2}A$. يتفاعل هذا الحمض مع الماء وفق التوازنين المتعاقبين التاليين:

$$(1) \qquad \mathrm{H_2}A + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{H}A^- + \mathrm{H_3O^+} \qquad : K_{\mathrm{A1}}$$

$$(2) \qquad \mathrm{H}A^- + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows A^{2-} + \mathrm{H_3O^+} \qquad : K_{\mathrm{A2}}$$

- عندما يكون الحمض $\mathrm{H_2}A$ ضعيفاً وقليل التمديد مع فرق في $\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A1}}$ أكبر من 2 يكفي أن نقتصر على التوازن الأول، وبذلك يعود حساب قيمة pH المحلول إلى حالة حمض وحيد الوظيفة.

- عندما يكون الفرق $\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A1}}$ أصغر من 2، يجب أخذ التوازنين السابقين. وتسمح معادلات انحفاظ المادة والاعتدال الكهربائي للمحلول بالوصول إلى معادلة من الدرجة الثالثة. يُظهر الشكل (5) مخططات التوزيع في حالة حمض ثنائي الفوسفور $\mathrm{H_4P_2O_7}$ حيث لدينا ($\mathrm{p}K_{A_1} = 1.5$، $\mathrm{p}K_{A_2} = 1.8$، $\mathrm{p}K_{A_3} = 6.0$، $\mathrm{p}K_{A_4} = 8.2$). نلاحظ أن الحمض $\mathrm{H_4P_2O_7}$ متشرّد تماماً، أي إنّ قيمة pH المحلول لا تنتج فقط من تفاعل الحمض مع الماء، ولكن من تفاعل $\mathrm{H_3P_2O_7^-}$ مع الماء أيضاً. وبحلّ المعادلة نجد أنّ $\mathrm{pH} = 1.4$.
- من وجهة نظر عملية، يُنصح بحساب قيمة pH المحلول آخذين في الحسبان التوازن الأول فقط، ثمّ نقارن القيمة التي حصلنا عليها مع قيمة $\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}}$ ونقرر بعد ذلك : هل كان تقريبنا صحيحاً أم لا ؟
- في حالة أساس متعدد الوظيفة نعالج المسألة بطريقة مشابهة لحالة الحمض متعدّد الوظيفة مع استعمال التشابهات التي أشرنا إليها في الفقرة II.2.4.

تطبيق

حدّد قيمة pH محلول مائي من ثنائي أكسيد الكربون بتركيز $1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$، حيث $\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} = 6.4$ و $\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} = 10.3$.

الحل

إنّ التفاعلين اللذين سنعتبرهما هما:

$$\mathrm{CO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-} \qquad (3)$$

$$\mathrm{HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}} \qquad (4)$$

يعتبر $\mathrm{CO_2}$ حمضاً ضعيفاً وتفاعله مع الماء محدوداً ويمكننا أن نكتب:

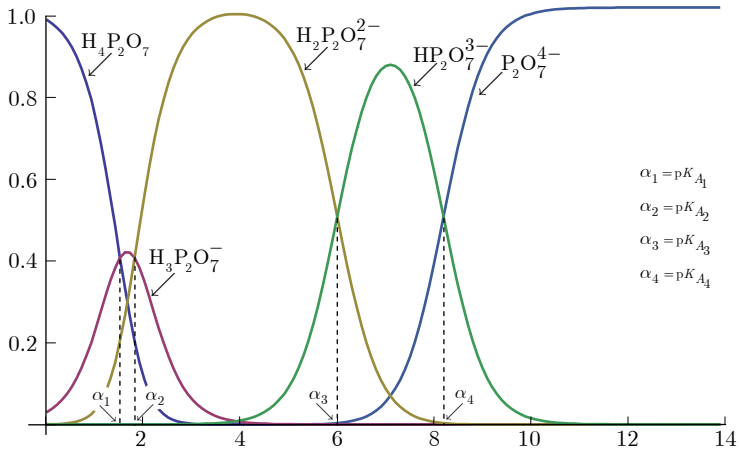
$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{HCO_3^-}] = h \qquad \text{و} \qquad [\mathrm{CO_2}] = c - h \approx c.$$

ومن ثَمّ يكون لدينا: $\mathrm{pH} = \dfrac{1}{2}\,(\mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \mathrm{p}c) = 4.2$.

في هذه الشروط يكون:

$$\frac{[\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = \frac{K_{\mathrm{A2}}}{h} = 10^{-6.1}$$

أي إنّ التفاعل (4) مهمل تماماً.



الشكل (5) : مخططات التوزيع في حالة حمض ثنائي الفوسفور $H_4P_2O_7$.

II.7. متذبذب حمضي أساسي

لنأخذ محلولاً مائياً لملح $NaHA$ بتركيز قدره c عند الإضافة. إنّ التفكك الكلي للملح يخضع للمعادلة:

$$NaHA(s) \rightarrow Na^+ + HA^-$$

يُعتبَر HA^- متذبذباً حمضياً–أساسياً وذلك لأنه يؤدي دور حمض في الزوج HA^- / A^{2-} ويؤدي دور أساس في الزوج H_2A / HA^-. وهكذا يدخل HA^- في ثلاثة توازنات ذات ثوابت : K_1^0 ، K_2^0 و K_3^0.

$$2\,HA^- \rightleftarrows H_2A + A^{2-} \quad : K_1^0 = K_{A2}/K_{A1} \tag{1}$$

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows A^{2-} + H_3O^+ \quad : K_2^0 = K_{A2} \tag{2}$$

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_2A + OH^- \quad : K_3^0 = K_{B1} = K_w/K_{A1} \tag{3}$$

في كثير من الأحيان يكون K_1^0 أكبر بكثير من K_2^0 و K_3^0 ويكون من ثَمّ التفاعل (1) هو التفاعل الراجح وهو الذي يفرض pH المحلول.

وبناء عليه نكتب $[H_2A] = [A^{2-}]$. ونكتب الجداء $K_{A2} \cdot K_{A1}$ كما يلي :

$$K_{A2} \cdot K_{A1} = \frac{h \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{h \cdot [HA^-]}{[H_2A]} = \frac{h^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

وهذا يعني أنّ : $K_{A2} \cdot K_{A1} = h^2$.

أي إنّ

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\ (\mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}}).$$

ملاحظة

- نلاحظ في هذه الحالة أنّ pH المحلول لا يتعلّق بتركيز المحلول.
- نجد العلاقة السابقة أيضاً عند التكافؤ الأول أثناء معايرة حمض ثنائي الوظيفة، وكذلك نجد هذه العلاقة عندما نحسب قيمة pH لمزيج متساوي المولية من حمض من زوج بثابت حموضة K_{A1} مع أساس من زوج بثابت حموضة K_{A2}.
- في الحالة التي لا يكون فيها التفاعل (1) هو التفاعل الراجح فإنّ الحلّ يأخذ في الحسبان أيضاً التفاعلين الثاني والثالث. وبكتابة شرط انحفاظ المادة والاعتدال الكهربائي نحصل على معادلة من الدرجة الثانية في h. وفي هذه الحالة يتعلّق pH المحلول بالتركيز.

تطبيق

حدّد قيمة pH محلول من كربونات الصوديوم وحيدة الهيدروجين أو (كربونات الصوديوم الحامضية) بتركيز $c = 0.10\,\mathrm{mol/L}$. علماً أنّ:

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}}(\mathrm{CO_2}\,/\,\mathrm{HCO_3^-}) = 6.4 \quad \text{و} \quad \mathrm{p}K_{\mathrm{A2}}(\mathrm{HCO_3^-}\,/\,\mathrm{CO_3^{2-}}) = 10.3.$$

الحل

ضمن محلول من كربونات الصوديوم الحامضية تجري التفاعلات الحمضية–الأساسية التالية:

$$(1) \qquad 2\,\mathrm{HCO_3^-} \rightleftarrows \mathrm{CO_2} + \mathrm{CO_3^{2-}} + \mathrm{H_2O} \qquad K_1^0 = K_{\mathrm{A2}}\,/\,K_{\mathrm{A1}} = 10^{-3.9}$$

$$(2)\ \mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{CO_3^{2-}} + \mathrm{H_3O^+} \qquad K_2^0 = 10^{-10.3}$$

$$(3)\ \mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{CO_2} + \mathrm{OH^-} + \mathrm{H_2O} \qquad K_3^0 = 10^{-7.6}$$

وبالنظر إلى قيم ثوابت التوازنات فإنّ التفاعل (1) هو التفاعل الراجح وهو الذي سيفرض pH المحلول. أي إنّ:

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\ (\mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}}) = 8.35$$

ويجري تحديد $[\mathrm{CO_2}]$ و $[\mathrm{CO_3^{2-}}]$ بالاستعانة بالثابت K_1^0:

$$[CO_2] = [CO_3^{2-}] = (K_1^0 \cdot [HCO_3^-]^2)^{1/2}$$

ولما كان التفاعل (1) متقدّماً على نحو بسيط نظراً لقيمة ثابت توازنه، نستطيع أن نكتب: $[HCO_3^-] \approx c$. وهكذا نجد أنّ:

$$[CO_2] = [CO_3^{2-}] = 1.1 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$$

نتحقّق من أنّ $h \ll [CO_3^{2-}]$ و $\omega \ll [CO_2]$. أي أنّ تقدّم كلّ من التفاعلين (2) و (3) مهمل والحساب صحيح.

II.8. بعض المزائج الحمضية والأساسية

II.8.1. مزيج من حمض ضعيف ومن أساسه المرافق

لنأخذ محلولاً مائياً من حمض ضعيف HA بتركيز عند الإضافة c_a ومن أساسه المرافق A^- بتركيز c_b عند الإضافة. وليكن K_A ثابت الحموضة للزوج HA/A^-. يساهم الزوج HA/A^- بالتفاعلات الثلاثة التالية:

$$(1) \qquad HA + A^- \rightleftarrows A^- + HA \qquad K_1^0 = 1$$

$$(2) \qquad HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad K_2^0 = K_A$$

$$(3) \qquad A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \qquad K_3^0 = K_B = K_w / K_A$$

- عندما يكون الثابتان K_A و K_B صغيرين بالنسبة إلى الواحد، فإنّ التفاعل (1) هو التفاعل الراجح الوحيد الذي يجب أخذه في الحسبان وهو لا يغيّر من التراكيز الابتدائية. وعليه نكتب: $pH = pK_A + \log\frac{c_b}{c_a}$.
- إذا كان أحد الثابتين ولنفترض K_A ليس صغيراً بالمقارنة مع الواحد فعندها ينبغي أن نأخذ في الحسبان التفاعلين (1) و (2) في حساب pH المحلول.

تطبيق

إنّ حمض ثنائي كلور الخل $CHCl_2COOH$ يتمتع بثابت حموضة $pK_A = 1.3$ حدّد قيمة pH محلول نحصل عليه من مزج 10 mL من حمض ثنائي كلور الخل

بتركيز $2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ مع $30\ \mathrm{mL}$ من محلول ثنائي كلور خلات الصوديوم بتركيز $1.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$.

الحل

ليكن c_a و c_b التركيزين عند الإضافة لكلّ من الحمض والأساس:

$$c_\mathrm{a} = \frac{10\times2.0\times10^{-2}}{40} = 5.0\times10^{-3}\mathrm{mol/L}$$

$$c_\mathrm{b} = \frac{30\times1.0\times10^{-2}}{40} = 7.5\times10^{-3}\mathrm{mol/L}$$

إذا لم نعتبر إلاّ التفاعل الأول (1) كتفاعل راجح، نجد أنّ:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{A} + \log\frac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}} = 1.5$$

ولكنّ حمض ثنائي كلور الخل هو حمض قوي وتفاعله مع الماء يتمتع بثابت $\mathrm{p}K_\mathrm{A} = 1.3$، ويجب أخذه في الحسبان:

	$CHCl_2COOH$	$+$	H_2O	$\rightleftharpoons$	$CHCl_2COO^-$	$+$	H_3O^+
$t=0$	5.0×10^{-3}		$-$		7.5×10^{-3}		$-$
t_{eq}	$5.0\times10^{-3}-h$		$-$		$7.5\times10^{-3}+h$		h

وباستعمال ثابت هذا التوازن نجد أنّ:

$$K_\mathrm{A} = \frac{(7.5\times10^{-3}+h)\cdot h}{(5.0\times10^{-3}-h)} = 10^{-1.3}$$

وحلّ هذه المعادلة يعطي $h = 4.1\times10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$ ومن ثَمّ $\mathrm{pH} = 2.4$.

II.2.8. مزيج من حمض ضعيف ومن أساس ضعيف غير مرافق له

لنحدّد قيمة pH محلول نحصل عليه من مزج $100\,\mathrm{mL}$ من محلول النشادر بتركيز c_b مع $100\,\mathrm{mL}$ من حمض الآزوتي بتركيز c_a في الحالتين التاليتين:

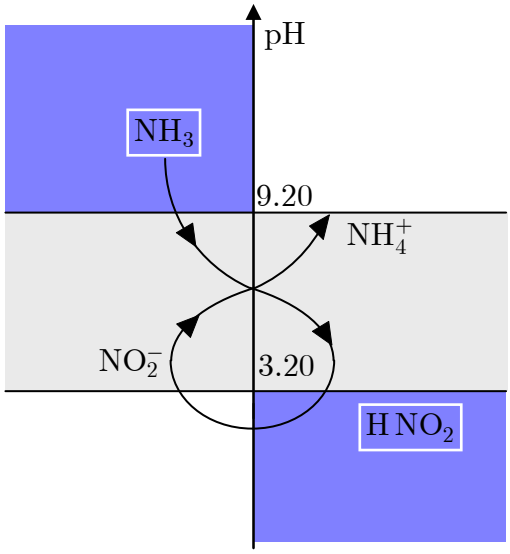
a. $c_\mathrm{a} = 2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$، $c_\mathrm{b} = 6.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$.

b. $c_\mathrm{a} = c_\mathrm{b} = 2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$

علماً أنّ :

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}(\mathrm{NH_4^+} \,/\, \mathrm{NH_3}) = 9.2$$
$$\mathrm{p}K_{\mathrm{A2}} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}(\mathrm{HNO_2} \,/\, \mathrm{NO_2^-}) = 3.2$$

نضع الزوجين $(\mathrm{HNO_2}\,/\,\mathrm{NO_2^-})$ و $(\mathrm{NH_4^+}\,/\,\mathrm{NH_3})$ على محور pH شاقولي، وذلك اعتماداً على قيم $\mathrm{p}K_A$ لكل منهما. كما نضع إطاراً حول الجزيئات والشوارد التي أضيفت إلى المحلول أي $\mathrm{NH_3}$ و $\mathrm{HNO_2}$.



إن التفاعل الراجح هو:

$$\mathrm{NH_3} + \mathrm{HNO_2} \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{NO_2^-} \qquad K^0 = 10^{(\mathrm{p}K_{A1} - \mathrm{p}K_{A2})} = 1.0 \times 10^6$$

هذا التفاعل تام. لندرس حصيلة التفاعل في الحالتين المطلوبتين آخذين في الحسبان تأثير التمديد.

.a

	$\mathrm{NH_3}$	$+$	$\mathrm{HNO_2}$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{NH_4^+}$	$+$	$\mathrm{NO_2^-}$
$t = 0$	3.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}		$-$		$-$
t_{eq}	2.0×10^{-2}		ε		1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}

إنّ تفاعلات كلّ من $\mathrm{NH_3}$ و $\mathrm{NH_4^+}$ و $\mathrm{NO_2^-}$ مع الماء محدودة جداً. وهي لا تغيّر كثيراً الحالة النهائية للجملة ويمكن إهمالها.

ويمكن وبسهولة حساب قيمة pH المحلول بالاستعانة بالزوج NH_4^+ / NH_3 مثلاً:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} + \log\frac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4^+}]} = 9.5$$

.b

	NH_3	$+$	HNO_2	$\rightleftarrows$	NH_4^+	$+$	NO_2^-
$t = 0$	1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}		$-$		$-$
t_{eq}	ε		ε		1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}

عند وضع التوازن يكون لدينا: $[\mathrm{NH_3}] = [\mathrm{HNO_2}]$ و $[\mathrm{NH_4^+}] = [\mathrm{NO_2^-}]$

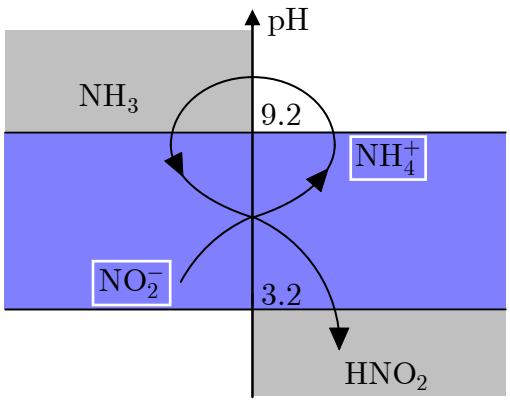
ويكتب الجداء $K_{\mathrm{A1}} \cdot K_{\mathrm{A2}} = h^2$ بالشكل:

$$K_{\mathrm{A1}} \cdot K_{\mathrm{A2}} = \frac{[\mathrm{NH_3}] \cdot [\mathrm{NO_2^-}] \cdot h^2}{[\mathrm{NH_4^+}] \cdot [\mathrm{HNO_2}]} = h^2$$

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{A1}} + \mathrm{p}K_{\mathrm{A2}}) = 6.2$$

لنحدّد الآن قيمة pH محلول نحصل عليه من مزج $100\,\mathrm{mL}$ من محلول كلوريد الأمونيوم بتركيز c'_{a} مع $100\,\mathrm{mL}$ من محلول نتريت الصوديوم بتركيز c'_{b} وذلك عندما $c'_{\mathrm{a}} = 2.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ و $c'_{\mathrm{b}} = 6.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$.

نضع الزوجين $(\mathrm{HNO_2} / \mathrm{NO_2^-})$ و $(\mathrm{NH_4^+} / \mathrm{NH_3})$ على محور pH شاقولي، وذلك اعتماداً على قيم $\mathrm{p}K_A$ لكل منهما. ونضع إطاراً حول الشوارد التي أضيفت إلى المحلول أي NH_4^+ و NO_2^-.



إن التفاعل الراجح هو التفاعل الحاصل بين شاردة الأمونيوم وشاردة النتريت:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightleftharpoons NH_3 + HNO_2 \quad K^0 = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 1.0 \times 10^{-6}$$

ونلاحظ أنّ هذا التفاعل محدود جداً. لندرس حصيلة التفاعل آخذين في الحسبان تأثير التمديد.

	NH_4^+	$+$	NO_2^-	$\rightleftharpoons$	NH_3	$+$	HNO_2
$t = 0$	1.0×10^{-2}		3.0×10^{-2}		$-$		$-$
t_{eq}	$1.0 \times 10^{-2} - x$		$3.0 \times 10^{-2} - x$		x		x

ونكتب ثابت هذا التوازن

$$K^0 = \frac{x^2}{(0.010 - x)(0.030 - x)} = 10^{-6}$$

بإهمال x مُقارنة بالمقدارين 0.010 و 0.030 نظراً لقيمة K^0، نجد أنّ:

$x = 1.7 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$.

أمّا قيمة pH المحلول فهي تعطى بالعلاقة:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}} + \log\frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

وبالتعويض الرقمي نجد أن: $\mathrm{pH} = 6.45$.

ملاحظة:

يمكن تحديد قيمة pH المحلول باستعمال أحد الزوجين، ودون حساب x. إذ لمّا كانت x مهملة أمام $c'_{\mathrm{a}}/2$ و $c'_{\mathrm{b}}/2$ فإنّ:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \log\frac{x}{c'_{\mathrm{a}}/2}$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}} + \log\frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}} + \log\frac{c'_{\mathrm{b}}/2}{x}$$

وبحذف x بين العبارتين السابقتين نجد أنّ:

$$\mathrm{pH} = 1/2(\mathrm{p}\,K_{\mathrm{A1}} + \mathrm{p}\,K_{\mathrm{A2}} + \log\frac{c'_{\mathrm{b}}}{c'_{\mathrm{a}}}) = 6.45$$

تفيد هذه الطريقة في إيجاد قيمة pH المحلول دون حساب x.

الكيمياء من حولنا

لماذا ينبغي عدم مزج المبيّضات مع المنظفات الحاوية على النشادر؟

نستعمل في منازلنا المنظفات والمبيضات لتنظيف السطوح وتطهيرها وتعقيمها، ونقرأ دائماً على عبوات التبييض تحذيرات بعدم مزج المبيضات مع منظفات أخرى تحوي النشادر، فما السرّ وراء ذلك؟

تضمّ المبيضات محلولاً مائياً من تحت كلوريت الصوديوم بتركيز لا يقلّ عن 5%، في حين أنّ المنظفات الحاوية على النشادر (كتلك التي نستعملها في تنظيف الزجاج والنوافذ ومنظفات الأفران و...) هي محاليل مائية بتركيز $5-10\%$ من النشادر. ولو تأملنا جيداً هذه المحاليل للاحظنا أنها ذات تفاعل قلوي، وليس كما يُظن خطأ أننا بمزجها قد قمنا بتعديل حمض بأساس. في واقع الأمر عند مزج المبيض مع المنظف الحاوي على النشادر تتكوّن عائلة من المركبات الغازية السامة التي تحمل اسم الكلور أمين:

$$OCl^- + NH_3 \rightarrow OH^- + NH_2Cl$$ أحادي كلور الأمين

$$OCl^- + NH_2Cl \rightarrow OH^- + NHCl_2$$ ثنائي كلور الأمين

$$OCl^- + NHCl_2 \rightarrow OH^- + NCl_3$$ ثلاثي كلور الأمين

وهذه الغازات ذات رائحة وخّازة تشبه رائحة غاز الكلور وتحرق الأغشية المخاطية. فإذا زاد النشادر تكوّن الهيدرازين، وهي مادة سامة أيضاً وقابلة للانفجار:

$$NH_2Cl + NH_3 + OH^- \rightarrow Cl^- + N_2H_4 + H_2O$$

II.3.8. مزائج مختلفة

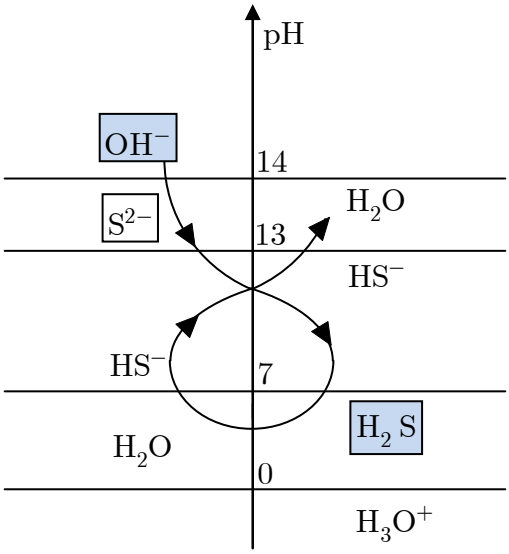
لنحدّد قيمة pH محلول نحصل عليه من مزج $20\,mL$ من محلول الصود بتركيز $0.10\,mol/L$ و $30\,mL$ من محلول سلفيد (كبريتيد) الصوديوم بتركيز $0.40\,mol/L$ و $50\,mL$ من محلول سلفيد (كبريتيد) الهيدروجين بتركيز $0.20\,mol/L$. علماً أنّ:

$$pK_{A_1}(H_2S/HS^-) = 7.0 \text{ ، } pK_{A_2}(HS^-/S^{2-}) = 13.0$$

الحلّ:

نضع على محور pH شاقولي الزوجين (H_2S/HS^-) و (HS^-/S^{2-}) اعتماداً على قيم pK_A لكل منهما وكذلك نضع زوجي الماء. ونضع إطاراً حول الجزيئات والشوارد التي

أضيفت إلى المحلول، فنلاحظ أنّ التفاعل الراجح الأول PR1 هو الذي يجري بين الحمض الأقوى في المحلول أي H_2S والأساس الأقوى أي OH^-:



التفاعل الراجح الأول

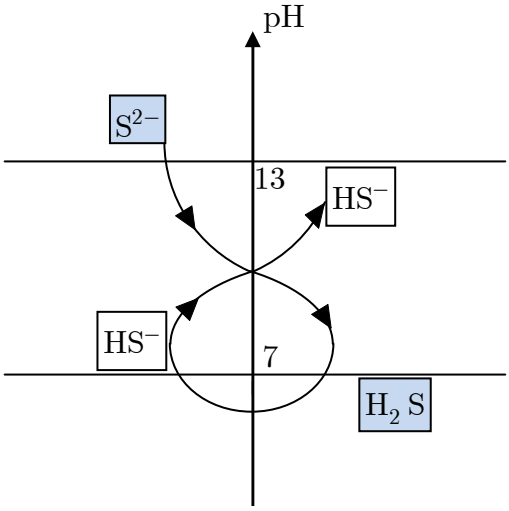
$$H_2S + OH^- \rightleftharpoons HS^- + H_2O \quad K_1^0 = 10^{(pK_w - pK_{A_1})} = 1.0 \times 10^7$$

وهذا التفاعل تام. لندرس حصيلة التفاعل آخذين في الحسبان تأثير التمديد:

	H_2S	$+$	OH^-	$\rightleftarrows$	HS^-	$+$	H_2O
$t = 0$	10.0×10^{-2}		2.0×10^{-2}		$-$		$-$
$t_{eq}(PR1)$	8.0×10^{-2}		ε		2.0×10^{-2}		

بعد ذلك، يجري التفاعل الراجح الثاني PR2 بين H_2S و S^{2-}:

$$H_2S + S^{2-} \rightleftharpoons 2\,HS^- \quad K_2^0 = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})} = 1.0 \times 10^6$$



التفاعل الراجح الثاني

ونلاحظ أن هذا التفاعل تام. لندرس حصيلة التفاعل آخذين في الحسبان تأثير التمديد:

	H_2S	$+$	S^{2-}	$\rightleftarrows$	$2\,HS^-$
$t = 0$	8.0×10^{-2}		12.0×10^{-2}		2.0×10^{-2}
$t_{eq}(\mathrm{PR2})$	ε		4.0×10^{-2}		18.0×10^{-2}

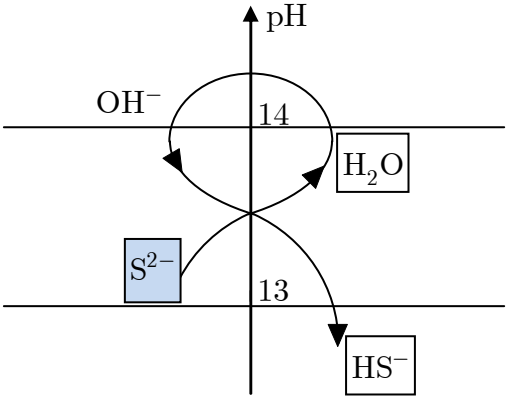
تعتبر شاردة السلفيد أساساً قوياً نسبياً $(\mathrm{p}K_{\mathrm{B}_2} = \mathrm{p}K_{\mathrm{w}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} = 1.0)$. ومن ثَمّ فإنّ تفاعلها مع الماء ليس مهملاً، وهو يشكّل التفاعل الراجح الثالث PR3:

	S^{2-}	$+$	H_2O	$\rightleftarrows$	HS^-	$+$	OH^-
$t = 0$	4.0×10^{-2}				18.0×10^{-2}		$-$
$t_{eq}(\mathrm{PR3})$	$4.0 \times 10^{-2} - \omega$				$18.0 \times 10^{-2} + \omega$		ω

باستعمال ثابت التفاعل نجد أنّ :

$$K_{\mathrm{B}_2} = \frac{(18.0 \times 10^{-2} + \omega) \cdot \omega}{(4.0 \times 10^{-2} - \omega)} = 1.0 \times 10^{-1}$$

ومنه نجد أنّ : $\omega = 1.4 \times 10^{-2}\mathrm{mol/L}$. أي إنّ $\mathrm{pH} = 12.1$.



التفاعل الراجح الثالث

وفي الختام من المفيد الإشارة إلى أنّه يمكن تعميم الطريقة التي اتبعناها في دراسة المزيج السابق على أي نوع آخر من المزائج.

تمرينات

1 pH محاليل حمض قوي وأساس قوي

1. احسب pH محلول حمض كلور الماء بتركيز C في الحالات الثلاث التالية:
$C_1 = 1.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$، $C_2 = 1.0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol/L}$،
$C_3 = 1.0 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol/L}$.

2. نعيد السؤال السابق نفسه في حالة محلول من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$ له التراكيز السابقة ذاتها.

2 pH ومعامل التحلّل لحمض ضعيف

1. احسب pH محلول حمض الآزوتي HNO_2 بتركيز C في الحالات التالية:
(a $C_1 = 0.10\,\mathrm{mol/L}$،
(b $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$،
(c $C_3 = 1.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$.

2. احسب معامل التحلّل لحمض الآزوتي HNO_2 في الحالات الثلاث السابقة. ماذا تستنتج؟ $\mathrm{p}K_A(HNO_2\ /\ NO_2^-) = 3.2$.

3 pH ومعامل البرتنة لأساس ضعيف

1. احسب pH محلول ثنائي ميثيل الأمين $(CH_3)_2NH$ بتركيز C في الحالات الثلاث التالية:
(a $C_1 = 0.10\,\mathrm{mol/L}$،
(b $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$،
(c $C_3 = 1.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$.

2. احسب معامل البرتنة لثنائي ميثيل الأمين في الحالات الثلاث السابقة. ماذا تستنتج؟
$\mathrm{p}K_A((CH_3)_2NH_2^+\ /\ (CH_3)_2NH) = 11.0$.

4 مزيج حمض قوي – حمض ضعيف

نمزج $V_1 = 40.0\,\text{mL}$ من محلول حمض كلور الماء بتركيز قدره $C_1 = 0.10\,\text{mol/L}$ و $V_2 = 60.0\,\text{mL}$ من محلول حمض ثنائي كلور الخل CHCl_2COOH بتركيز $C_2 = 0.10\,\text{mol/L}$، وليكن S هذا المزيج.

1. احسب قيمة pH المحلول S في الحالتين:
   a. بإهمال البروتونات التي يقدمها حمض ثنائي كلور الخل CHCl_2COOH.
   b. بإهمال البروتونات التي يقدمها حمض كلور الماء.
2. احسب قيمة pH الفعلية للمحلول S.
3. احسب معامل تحلّل حمض ثنائي كلور الخل في الحالة 1.b. وفي الحالة 2.، ماذا تستنتج ؟

المعطيات: $\text{p}K_\text{A}(\text{CHCl}_2\text{COOH} / \text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 1.3$.

5 مزائج حموض ضعيفة

نحضّر محلولاً حجمه $250\,\text{mL}$ بحلّ كمية قدرها n_1 من حمض النمل HCOOH وكمية قدرها n_2 من حمض الأسكوربيك $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. احسب قيمة pH المحلول في الحالات التالية :

a. $n_1 = 4.0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ و $n_2 = 2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

b. $n_1 = 2.0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ و $n_2 = 4.0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

c. $n_1 = 2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ و $n_2 = 4.0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

المعطيات: $\text{p}K_{\text{A}_1}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3.75$

$\text{p}K_{\text{A}_2}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = 4.05$

6 مزائج أسس ضعيفة

نمزج $V_1 = 20.0\,\text{mL}$ من محلول الهيدرازين N_2H_4 بتركيز قدره $C_1 = 8.0 \times 10^{-2}\,\text{mol/L}$، و $V_2 = 30.0\,\text{mL}$ من محلول النشادر NH_3 بتركيز $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\text{mol/L}$.

1. احسب قيمة pH هذا المحلول.
2. احسب تراكيز NH_3 و N_2H_4 و NH_4^+ و $N_2H_5^+$.

المعطيات: $\text{p}K_\text{A}(NH_4^+ / NH_3) = 9.2$، $\text{p}K_\text{A}(N_2H_5^+ / N_2H_4) = 8.5$.

7 الحموض المتعددة الوظيفة pH

احسب قيمة pH محلول حمض السيلينيوم H_2SeO_3 بتركيز C في الحالات الثلاث التالية:

a) $C_1 = 0.10\,\text{mol/L}$،

b) $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\text{mol/L}$،

c) $C_3 = 1.0 \times 10^{-5}\,\text{mol/L}$.

المعطيات: $\text{p}K_{A_1} = 2.6$، $\text{p}K_{A_2} = 8.3$.

8 محاليل حمض الأوكساليك

1. أوجد قيمة pH محلول تركيزه $C_1 = 0.10\,\text{mol/L}$ من حمض الأوكساليك ذي الصيغة $H_2C_2O_4$.
2. نضيف إلى حجم قدره $V_1 = 20.0\,\text{mL}$ من محلول حمض الأوكساليك الذي تركيزه C_1، حجماً قدره $V_2 = 5.0\,\text{mL}$ من محلول المصود الذي تركيز $C_2 = 0.20\,\text{mol/L}$.
   a. احسب قيمة pH المحلول الناتج.
   b. فسّر النتيجة التي توصّلت إليها.

المعطيات: حمض الأوكساليك $\text{p}K_{A_1} = 1.2$، $\text{p}K_{A_2} = 4.3$.

9 pH محاليل الشوارد المعدنية

أوجد قيمة pH المحاليل التالية ذات التراكيز $1.0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$:

1. نترات النحاس (II)، $\mathrm{p}K_A(Cu^{2+}/Cu(OH)^{+}) = 7.00$.
2. كلور الألمنيوم، $\mathrm{p}K_A(Al^{3+}/Al(OH)^{2+}) = 4.95$.
3. نترات التوتياء، $\mathrm{p}K_A(Zn^{2+}/Zn(OH)^{+}) = 9.60$.
4. كلور الحديد (II)، $\mathrm{p}K_A(Fe^{2+}/Fe(OH)^{+}) = 8.45$.
5. كلور الحديد (III)، $\mathrm{p}K_A(Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}) = 2.15$.
6. كلور الصوديوم.

10 pH محاليل شوارد الفوسفات والأمونيوم

1. احسب pH محلول تركيزه $0.100\,\mathrm{mol/L}$ من هيدروجين فوسفات الأمونيوم والصوديوم $Na(NH_4)HPO_4$.
2. أعد السؤال السابق نفسه في حالة محلول من فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_3PO_4$ بالتركيز نفسه.
3. نضيف إلى المحلول الأخير دون تمديد كمية قدرها n مولاً من الصود الصلب بحيث تصبح قيمة pH المحلول مساوية 9.5. احسب n في حالة محلول حجمه 1L.

المعطيات: الزوج NH_4^+/NH_3: $\mathrm{p}K_A = 9.2$. حمض الفوسفور H_3PO_4:
$\mathrm{p}K_{A_1} = 2.15$، $\mathrm{p}K_{A_2} = 7.2$، $\mathrm{p}K_{A_3} = 12.1$.

11 pH المزائج (1)

احسب قيمة pH محلول مائي حجمه 1L يضمّ 0.30 مولاً من حمض الخل، و 0.20 مولاً من الصود، و 0.05 مولاً من سيانيد البوتاسيوم، و 0.20 مولاً من خلات الصوديوم.

المعطيات:

$\mathrm{p}K_A(CH_3COOH\ /\ CH_3COO^-) = 4.75$.

$\mathrm{p}K_A(HCN\ /\ CN^-) = 9.30$.

12 pH المزائج (2)

نحضّر محلولاً حجمه $1.00\,\mathrm{L}$ بإذابة كمية قدرها n_1 مولاً من حمض الفلور HF و n_2 مولاً من خلات الصوديوم CH_3COONa.

1. اكتب المعادلة المحصلة الناتجة وحدّد ثابت توازنها.
2. حدّد pH المحلول في الحالات الثلاث التالية :
   a. $n_1 = 0.20\,\mathrm{mol}$ و $n_2 = 0.40\,\mathrm{mol}$.
   b. $n_1 = 0.30\,\mathrm{mol}$ و $n_2 = 0.30\,\mathrm{mol}$.
   c. $n_1 = 0.40\,\mathrm{mol}$ و $n_2 = 0.20\,\mathrm{mol}$.

المعطيات:

$\mathrm{p}K_A(CH_3COOH\ /\ CH_3COO^-) = 4.75$.

$\mathrm{p}K_A(HF\ /\ F^-) = 3.20$.

13 pH السلفيدات

لدينا محلولان كلّ منهما بتركيز $1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ الأول (A) يضمّ سلفيد الهيدروجين، والثاني (B) يضمّ سلفيد الصوديوم Na_2S. انطلاقاً من هذين المحلولين نحضّر ثلاثة محاليل (C)، (D)، (E):

المحلول (C): $100\,\mathrm{mL}$ من (A) و $50\,\mathrm{mL}$ من (B).

المحلول (D): $100\,\mathrm{mL}$ من (A) و $100\,\mathrm{mL}$ من (B).

المحلول (E): $50\,\mathrm{mL}$ من (A) و $100\,\mathrm{mL}$ من (B).

احسب قيمة pH المحاليل الخمسة.

المعطيات:

$\mathrm{p}K_{A_1}(H_2S\ /\ HS^-) = 7.0$ و $\mathrm{p}K_{A_2}(HS^-\ /\ S^{2-}) = 13.0$.

الفصل الثالث

المعايرات الحمضية الأساسية في المحاليل المائية

I. المعايرات الحمضية الأساسية

I.1. معايرة حمض أو أساس

I.2. معايرة حمض قوي بأساس قوي

I.3. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

I.4. معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

I.5. معايرة حمض متعدّد الوظيفة

II. المحاليل الموقية

II.1. أمثلة

II.2. تعاريف

II.3. القدرة الموقية في جوار نقطة منتصف قيمة التكافؤ

II.4. القدرة الموقية لمحلول يضمّ حمضاً وأساسه المرافق

II.5. تطبيقات المحاليل الموقية

I. المعايرات الحمضية الأساسية

تُدرس المعايرات الحمضية الأساسية بصورة رئيسة في المختبرات، ولكن سنقتصر هنا على إيجاد بعض العلاقات التي تربط بين pH الوسط وحجم السائل المعايِر V: $\mathrm{pH} = f(V)$.

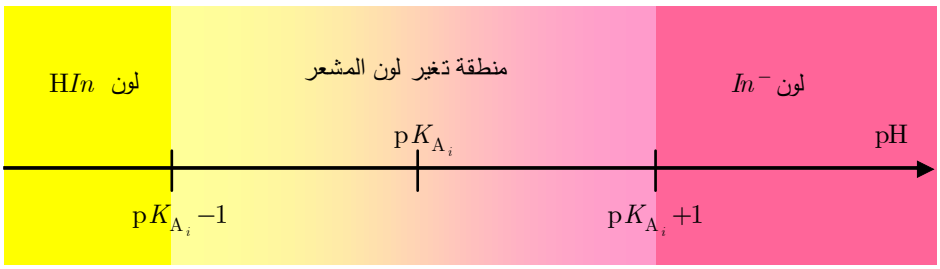
1.I. معايرة حمض أو أساس

1.1.I. تعريف

معايرة محلول حمضي (أو أساسي) هي تعيين التركيز الابتدائي لمحلول هذا الحمض (أو الأساس).

توجد عدة طرائق لتحديد التركيز، ولكننا سنعرض منها تلك التي تعتمد على دراسة تغيرات pH الوسط، وذلك بالاستعانة إما بمقياس pH أو باستعمال تغيّر لون مُشْعِر لوني حمضي أساسي.

إنّ المشعر اللوني $\mathrm{H}In$ هو حمض ضعيف من زوج حمض/أساس بثابت حموضة K_{A_i} بحيث يكون للنوعين المترافقين لونان متختلفان. وبتغير نسب $\mathrm{H}In$ و In^- تبعاً لقيمة pH المحلول يتغير لون المحلول. ويمكننا أن نعتبر أن المشعر يأخذ لونه الحمضي عندما يكون $\mathrm{pH} \leq \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_i} - 1$، في حين يأخذ المشعر لونه الأساسي عندما يزيد pH عن $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}_i} + 1$، الشكل (1).



الشكل (1): المشعرات اللونية الحمضية الأساسية.

وفيما يلي جدول ببعض المشعرات الحمضية الأساسية ومجالات تغيرات اللون لكل منها:

المشعر	اللون الحمضي	مجال تحوّل اللون	اللون الأساسي
أخضر المالاشيت (التحول الأول)	أصفر	$0.1 - 2.0$	أخضر
أصفر الأليزارين R (التحول الأول)	أحمر	$1.9 - 3.3$	أصفر
الهليانتين	أحمر	$3.1 - 4.4$	أصفر
أزرق البروموفينول	أصفر	$3.0 - 4.6$	أزرق
أحمر الأليزارين S (التحول الأول)	أصفر	$3.7 - 5.2$	بنفسجي
أخضر البروموكريزول	أصفر	$3.8 - 5.4$	أزرق
أحمر الميثيل	أحمر	$4.2 - 6.2$	أصفر
أزرق البروموثيمول	أصفر	$6.0 - 7.6$	أزرق
أحمر الكريزول	أصفر	$7.2 - 8.8$	أحمر
الفينول فتالئين	عديم اللون	$8.2 - 10.0$	زهري
أحمر الأليزارين S (التحول الثاني)	بنفسجي	$10.0 - 12.0$	أصفر
أصفر الأليزارين R (التحول الثاني)	أصفر	$10.1 - 12.1$	بنفسجي
أخضر المالاشيت (التحول الثاني)	أخضر	$11.5 - 13.2$	عديم اللون
نيلة قرمزية	**أزرق**	$11.6 - 14.0$	**أصفر**

2.1.I. التكافؤ الحمضي–الأساسي

- لنتأمّل معايرة محلول من حمض وحيد الوظيفة HA بالصود الكاوي. إنّ المعادلة المحصلة لتفاعل المعايرة هي:

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$$

عند نقطة التكافؤ يكون الحمض والأساس ممزوجين وفق النسب الستوكيومترية، أي تكون كمية شوارد الهيدروكسيد المضافة مساوية كمية البروتونات المحررة أو القابلة للتحرر من الحمض HA كاملة، ونكتب:

$$n_0(HA) = n_{eqv}(OH^-)$$

نقصد بالدليل eqv نقطة التكافؤ.

- لنتأمّل معايرة محلول من حمض متعدد الوظيفة H_pA بالصود الكاوي. إنّ المعادلة المحصلة الإجمالية لتفاعل المعايرة هي:

$$\mathrm{H}_p\,A + p\,\mathrm{OH}^- \rightleftharpoons A^{p-} + p\,\mathrm{H_2O}$$

ونعرّف في هذه الحالة تكافؤاً إجمالياً وتكافؤات متعاقبة (التكافؤ الأول، التكافؤ الثاني،...):

عند نقطة التكافؤ الإجمالي، يكون الحمض والأساس ممزوجين وفق النسب الستوكيومترية للمعادلة المحصلة الإجمالية، أي تكون كمية شوارد الهيدروكسيد المضافة مساوية كمية البروتونات المحررة أو القابلة للتحرر من الحمض المتعدد الوظيفة H_pA، ونكتب:

$$p \cdot n_0(\mathrm{H}_pA) = n_{\mathrm{eqv}}(\mathrm{OH}^-)$$

عند نقطة التكافؤ الأولى يكون كل من الحمض والأساس ممزوجين بكميات متساوية المولية: $n_0(\mathrm{H}_pA) = n_{\mathrm{eqv}(1)}(\mathrm{OH}^-)$.

ملاحظة

في بعض الحالات، لا توافق التكافؤات المتعاقبة قفزات في قيم pH المحلول يمكن ملاحظتها، وكذلك في بعض التكافؤات الإجمالية الموافقة لتفاعلات غير تامة يصعب تمييز قفزات في قيم pH المحلول.

3.1.I. تحديد نقطة التكافؤ

لتحديد نقطة التكافؤ، يمكن الاستعانة بالمنحني $\mathrm{pH} = f(V)$، حيث V هو حجم المادة المعايِرة المضافة. إذ يجري تحديد نقطة التكافؤ باستعمال طريقة المماسات، الشكل (2) أو عبر اشتقاق منحني المعايرة $\mathrm{d\,pH}/\mathrm{d}\,V$، الشكل (3).

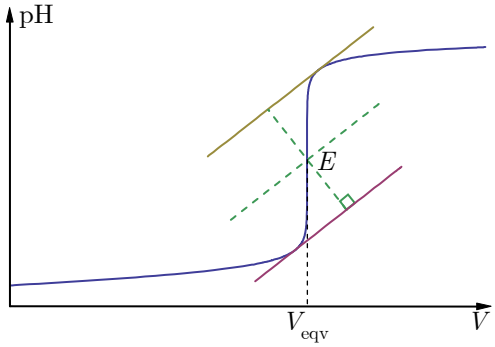
من جهة ثانية، يمكننا الاستعانة بالمشعرات اللونية لتحديد نقطة التكافؤ عن طريق اختيار مشعر لوني مناسب يكون مجال تحوّل اللون فيه حاوياً نقطة التكافؤ هذه، الشكل (4).

تزداد الدقة في التحديد التجريبي لنقطة التكافؤ إذا كان تفاعل المعايرة كمياً وإذا كانت المحاليل غير ممددة كثيراً.

من المتعارف عند إجراء الدراسة النظرية للمعايرة الحمضية–الأساسية استعمال المتحول x المعرّف بالصيغة التالية:

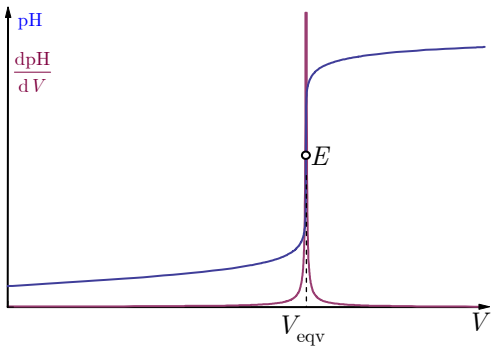
$$x = \frac{V}{V_{\text{eqv}}}$$

حيث V هو حجم المادة المعايِرة، و V_{eqv} حجم المادة المعايِرة عند نقطة التكافؤ.

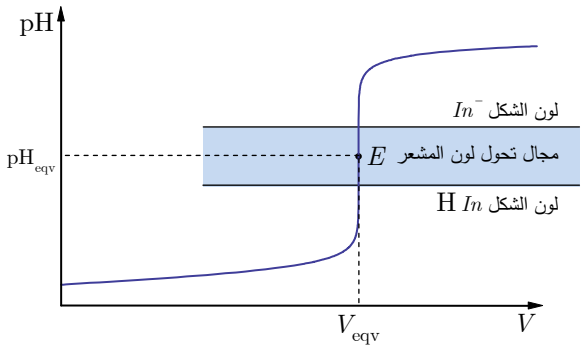


الشكل (2): تحديد نقطة التكافؤ باستعمال المنحني $\text{pH} = f(V)$ بطريقة المماسات.

فعند نقطة التكافؤ في معايرة حمض وحيد الوظيفة أو عند التكافؤ الأول في معايرة حمض متعدد الوظيفة يكون $x = 1$.



الشكل (3): تحديد نقطة التكافؤ باستعمال منحني المشتق $\text{d pH}/\text{d}V$.



الشكل (4) : يمكن استعمال مشعر لوني ما في تحديد نقطة التكافؤ إذا وقعت تلك النقطة ضمن منطقة تحوّل لون المشعر.

الكيمياء من حولنا

اللُّبان الخالي من السكّر

عند تناولنا المواد السكرية يتحوّل السكر إلى حمض (مثل حمض اللبن) بفعل الجراثيم الموجودة في الفم. يؤثّر هذا الحمض على ميناء الأسنان ويؤدي إلى النخر. ولكن باستعمالنا للبان الخالي من السكر نحرّض الغدد اللعابية على فرز كميات أكبر من اللعاب الذي هو بطبيعته قلوي التفاعل بعض الشيء $\mathrm{pH} = 7.4$، فيعدّل من حموضة الوسط المحيط بالأسنان ويمنع النخر. هذا السبب يفسّر لنا أيضاً ضرورة تنظيف الأسنان قبل النوم، لأنّ إفراز اللعاب يقل أثناء النوم فيزداد أثر الحمض على الأسنان.

2.I. معايرة حمض قوي بأساس قوي

ليكن لدينا محلولٌ من حمض قوي ($H_3O^+ + Cl^-$ مثلاً) بحجم V_a وبتركيز C_a غير معلوم. نضيف إلى المحلول السابق تدريجياً حجماً V_b من محلول أساس قوي ($Na^+ + OH^-$ مثلاً) بتركيز معلوم C_b. تكون المعادلة المحصلة لتفاعل المعايرة هي:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

وثابت هذا التفاعل $K^0 = 1.0 \times 10^{14}$ عند درجة الحرارة $25°C$. هذا يعني أنّ التفاعل تام. وعند نقطة التكافؤ نكتب أنّ:

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{b(eqv)}$$

لنوجد العبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ الخاصة بهذه المعايرة، حيث:

$$x = \frac{V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{b(eqv)}}} = \frac{C_{\mathrm{b}} \cdot V_{\mathrm{b}}}{C_{\mathrm{b}} \cdot V_{\mathrm{b(eqv)}}} = \frac{C_{\mathrm{b}} \cdot V_{\mathrm{b}}}{C_{\mathrm{a}} \cdot V_{\mathrm{a}}}$$

ونميّز بين عدة حالات وفقاً لقيمة x :

- $x = 0$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = 0$.

  $[\mathrm{H_3O^+}] = C_{\mathrm{a}}$ ومن ثَمّ $\mathrm{pH} = -\log C_{\mathrm{a}}$.

- $0 < x < 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} < V_{\mathrm{b(eqv)}}$

لنستعمل كمية المادة لتحديد تركيب المحلول:

	$\mathrm{H_3O^+}$	$+$	$\mathrm{OH^-}$	$\rightleftarrows$	$2\,\mathrm{H_2O}$
$t = 0$	$C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}$		$C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}$		$-$
t_{eq}	$C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}$		ε		$-$

وعليه يكون تركيز شوارد الهيدرونيوم:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(1 - \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}})$$

أي $[\mathrm{H_3O^+}] = \dfrac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(1 - x)$.

ومن ثَمّ $\mathrm{pH} = -\log \dfrac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} - \log(1 - x)$.

- $x = 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = V_{\mathrm{b(eqv)}}$ (التكافؤ)

تكون شوارد الهيدرونيوم والهيدروكسيد في هذه الحالة ممزوجة وفق النسب الستوكيومترية.

ومنه نكتب أنّ:

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{\mathrm{eqv}} = [\mathrm{OH^-}]_{\mathrm{eqv}}$$

و $\mathrm{pH_{eqv}} = 7.0$ عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$.

- $x > 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} > V_{\mathrm{b(eqv)}}$

يكون لدينا فائض من شوارد الهيدروكسيد قدره كمية شوارد الهيدروكسيد المضافة $n(\mathrm{OH^-})_{\mathrm{added}}$ مطروحاً منه كمية شوارد الهيدروكسيد اللازمة للوصول إلى نقطة التكافؤ $n(\mathrm{OH^-})_{\mathrm{eqv}}$:

$$n(\mathrm{OH}^-) = n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{added}} - n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{eqv}}$$

ومنه نكتب أنّ:

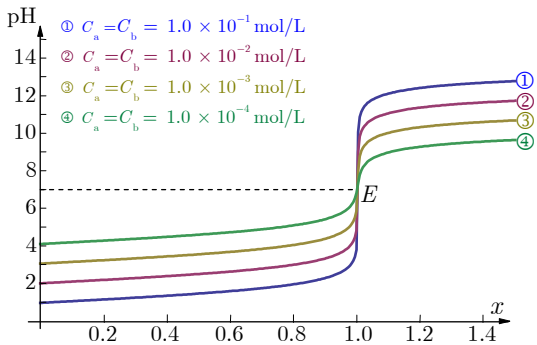
$$[\mathrm{OH}^-] = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}$$
$$= \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(x-1) = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(x-1)$$

ولما كان $\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$، وجدنا أنّه عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$ لدينا :

$$\mathrm{pH} = 14 + \log\frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} + \log(x-1)$$

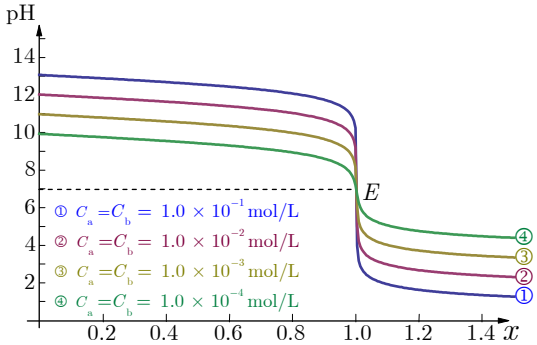
وهكذا نلاحظ أنّ المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ تتعلّق بالتراكيز، الشكل (5).

يمكننا أيضاً وعلى نحو مشابه لما سبق أن ندرس تغيرات pH محلول مائي لأساس قوي، وذلك عند إضافة محلول من حمض قوي إليه. أي بعبارة أخرى دراسة منحني معايرة أساس قوي بحمض قوي، الشكل (6).



الشكل (5) : المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$، $x = V_{\mathrm{b}}/V_{\mathrm{b(eqv)}}$ بدلالة تراكيز مختلفة للحمض والأساس وذلك عند إضافة محلول أساس قوي إلى محلول حمض قوي لهما التركيز نفسه.

تسمح منحنيات الشكل (5) باختيار المشعر اللوني المناسب عند معايرة حمض قوي بأساس قوي، وذلك بالاستعانة بالجدول المعطى في الفقرة I.1.1.. وكذلك تُظهر هذه المنحنيات أنّ دقة المعايرة تكون أفضل كلما كانت المحاليل أكثر تركيزاً. لأن قفزة pH الوسط تكون أكبر، ومن ثَمّ نحدّد بدقة أكبر نقطة التكافؤ.



الشكل (6) : المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ ، $x = V_a / V_{a(eqv)}$ بدلالة تراكيز مختلفة للحمض والأساس وذلك عند إضافة محلول حمض قوي إلى محلول أساس قوي لهما التركيز نفسه.

3.I. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

ليكن لدينا محلول من حمض ضعيف HA (CH_3COOH مثلاً) بحجم V_a وبتركيز C_a غير معلوم وبثابت حموضة K_A. نضيف إلى المحلول السابق تدريجياً حجماً V_b من محلول أساس قوي ($Na^+ + OH^-$ مثلاً) بتركيز معلوم C_b. يجري داخل بيشر المعايرة التفاعلان التاليان:

- تفاعل المعايرة ذو المعادلة المحصلة:

$$HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O \qquad (1) \qquad K_1^0 = 10^{(pK_w - pK_A)}$$

- تفاعل الحمض HA مع الماء:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (2) \qquad K_2^0 = 10^{-pK_A}$$

وعندما يكون الثابت K_A صغيراً إلى حدّ كافٍ، أي إنّ pK_A كبير بما يكفي والمحلول ليس ممدداً كثيراً، فإنّ التفاعل (1) هو التفاعل الوحيد الذي ينبغي أخذه في الحسبان. وعملياً هذه هي الحال عندما يكون معامل تفكك الحمض في البداية أصغر من 10%.

1.3.I. تفاعل المعايرة هو التفاعل الراجح الوحيد

إنّ المعادلة المحصلة لتفاعل المعايرة هي:

$$HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O \qquad K_1^0 = 10^{(pK_w - pK_A)}$$

وكلما كان pK_A صغيراً كان التفاعل أكثر كمية وازدادت دقة المعايرة.

وعند نقطة التكافؤ: $n_0(\mathrm{H}A) = n_{\mathrm{eqv}}(\mathrm{OH}^-)$ أي إنّ:

$$C_{\mathrm{a}} \cdot V_{\mathrm{a}} = C_{\mathrm{b}} \cdot V_{\mathrm{b(eqv)}}$$

لنوجد العبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ الخاصة بهذه المعايرة، حيث x معرّف في الفقرة I.1.3..

- $x = 0$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = 0$

يضم المحلول فقط حمضاً ضعيفاً. ويجري تحديد pH الموسط باستعمال العلاقة $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{A}} + \mathrm{p}C_{\mathrm{a}})$، وذلك بافتراض أنّ الحمض ضعيف التفكك، وبإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء.

- $0 < x < 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} < V_{\mathrm{b(eqv)}}$

لنستعمل كمية المادة لتحديد تركيب المحلول:

	$\mathrm{H}A$	$+\ \mathrm{OH}^-$	$\rightleftarrows\ A^-$	$+\ \mathrm{H_2O}$
$t = 0$	$C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}$	$C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}$	$-$	
t_{eq}	$C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}$	ε	$C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}$	

وعليه يكون تركيزا الحمض $\mathrm{H}A$ وأساسه المرافق A^- هما:

$$\left[A^-\right] = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} \text{ و } \left[\mathrm{H}A\right] = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}$$

ومن ثَمّ

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} + \log\frac{[A^-]}{[\mathrm{H}A]} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} + \log\frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}$$

أي

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} + \log\frac{x}{1-x}$$

عندما $x = 0.5$ نكون عند نصف التكافؤ، ونكتب: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$.

- $x = 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = V_{\mathrm{b(eqv)}}$ (التكافؤ)

يكون المحلول مكافئاً هنا لمحلول أساس ضعيف A^- بتركيز:

$$c' = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b(eqv)}}} = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b(eqv)}}}.$$

ويجري تحديد pH الوسط باستعمال العلاقة:

$$\mathrm{pOH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{B}} + \mathrm{p}c')$$

أي

$$\mathrm{pH}_{\mathrm{eqv}} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} + \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} - \mathrm{p}c')$$

وذلك بافتراض أنّ برتنة الأساس ضعيفة وبإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء.

- $x > 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} > V_{\mathrm{b(eqv)}}$

يكون لدينا تماماً كما وجدنا في الفقرة 2.I. فائض من شوارد الهيدروكسيد قدره كمية شوارد الهيدروكسيد المضافة $n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{added}}$ مطروحاً منه كمية شوارد الهيدروكسيد اللازمة للوصول إلى نقطة التكافؤ $n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{eqv}}$:

$$n(\mathrm{OH}^-) = n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{added}} - n(\mathrm{OH}^-)_{\mathrm{eqv}}$$

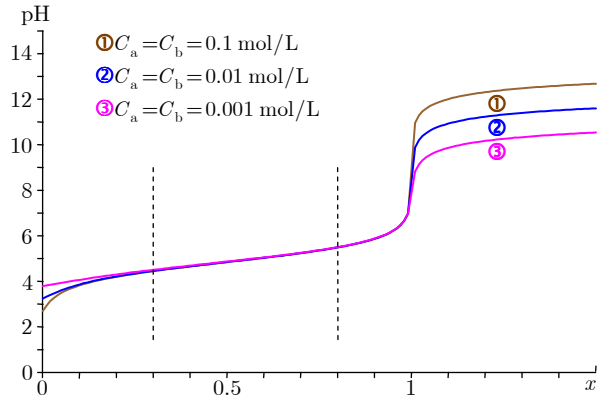
ومنه نكتب أنّ:

$$\begin{aligned}[\mathrm{OH}^-] &= \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}} - C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(x-1) \\ &= \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}(x-1)\end{aligned}$$

ولما كان $\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$، فإننا نجد أنّه عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$ يكون:

$$\mathrm{pH} = 14 + \log\frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} + \log(x-1)$$

يُظهر الشكل (7) المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ في حالة تراكيز مختلفة من حمض الخل. ونلاحظ أنه في جوار $x = 0.5$ تنطبق جميع المنحنيات وتكون شبه مستقيمة. نسمي هذه المنطقة منطقة هندرسون Henderson، ونسمي الجزء شبه الخطي مستقيم هندرسون.



الشكل (7) : المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ ، $x = V_b / V_{b(eqv)}$ وذلك عند إضافة محلول أساس قوي إلى محلول حمض ضعيف لهما التركيز نفسه. تصبح المنحنيات مستقيمة ومنطبقة عندما $0.3 < x < 0.8$.

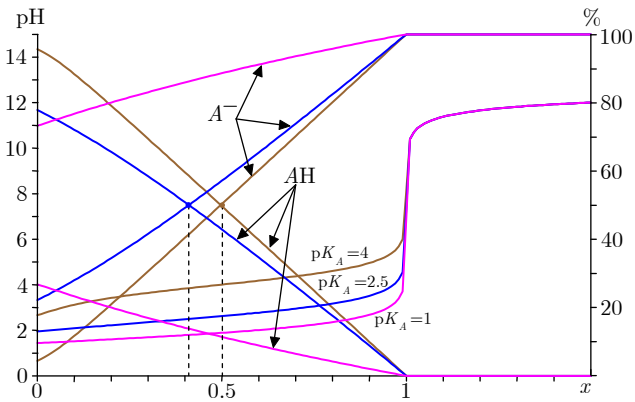
I.2.3. تفاعل المعايرة ليس التفاعل الراجح الوحيد

نقع في هذه الحالة عندما يكون الحمض الضعيف المعايَر قوياً نسبياً أو ممدداً على نحو كاف. في هذه الحالة يجب أن نأخذ في الحسبان التفاعلين التاليين:

$$(1) \qquad HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O \qquad : K_1^0 = 10^{(pK_w - pK_A)}$$

$$(2) \qquad HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad : K_2^0 = 10^{-pK_A}$$

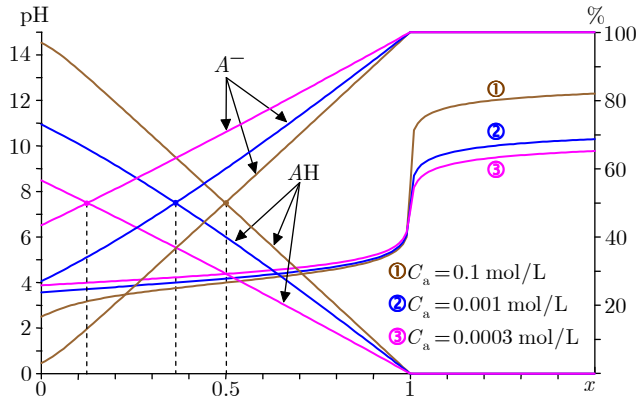
ليس من السهل في هذه الحالة التعبير عن pH الوسط بدلالة x . ويجري هنا تحديد pH المحلول بدلالة العلاقات التي درسناها في الفصل السابق.



الشكل (8) : تأثير pK_A الحمض المعايَر على أشكال المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ و $\%(HA) = f(x)$ و $\%(A^-) = f(x)$ ($C_a = 5.0 \times 10^{-2}$ mol/L).

تتيح الاستعانة بمنحنيات المحاكاة إظهار تأثير قيمة $\mathrm{p}K_A$ الوسط والتركيز الابتدائي للحمض على أشكال المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ وعلى النسب المئوية للحمض وأساسه المرافق أثناء المعايرة، الشكل (8) والشكل (9).

عندما يكون الحمض متفككاً بشدة في المحلول نتيجة لانخفاض قيمة $\mathrm{p}K_A$ أو نتيجة لتمديده الشديد، فإنّ العلاقة $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{A}$ لا تعود محققة عند الوصول إلى منتصف قيمة التكافؤ.



الشكل (9): تأثير تركيز الحمض المعايَر $\mathrm{p}K_A = 4.0$ على أشكال المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ و $\%(\mathrm{H}A) = f(x)$ و $\%(A^-) = f(x)$ حيث $C_\mathrm{a} = C_\mathrm{b}$.

4.I. معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

يمكننا معالجة منحنيات معايرة أساس ضعيف بحمض قوي على نحو مشابه لما فعلناه في الفقرة السابقة عند معايرة حمض ضعيف بأساس قوي، وذلك باستعمال المقاربات التالية آخذين في الحسبان التشابه في الأدوار بين المقادير التالية:

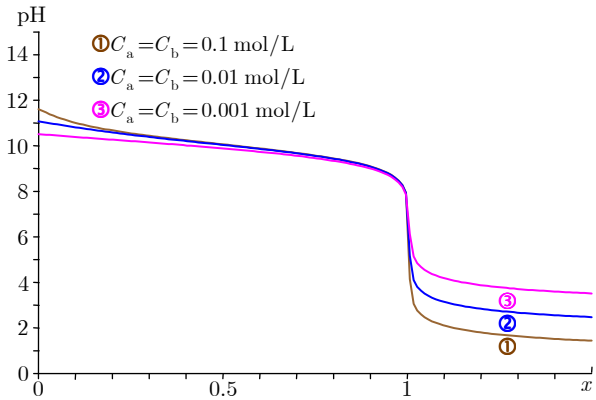
معايرة حمض ضعيف بأساس قوي	$\leftrightarrow$	معايرة أساس ضعيف بحمض قوي
$[\mathrm{H_3O^+}] = h$	$\leftrightarrow$	$[\mathrm{OH^-}] = \omega$
$\mathrm{pH} = -\log h$	$\leftrightarrow$	$\mathrm{pOH} = -\log \omega$
K_A	$\leftrightarrow$	K_B
$\mathrm{p}K_\mathrm{A}$	$\leftrightarrow$	$\mathrm{p}K_\mathrm{B} = \mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{p}K_\mathrm{A}$

ولدينا $\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_\mathrm{w}$.

وتكون المعادلة المحصلة لتفاعل المعايرة:

$$B + \mathrm{H_3O^+} \rightleftarrows B\mathrm{H^+} + \mathrm{H_2O}$$

ويكون ثابت هذا التفاعل $K^\circ = \dfrac{1}{K_\mathrm{A}} = 10^{\mathrm{p}K_\mathrm{A}}$. وكلما كانت قيمة $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$ كبيرة، أي كان الأساس قوياً أكثر، كان التفاعل كمياً أكثر. يُظهر الشكل (10) المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ الموافقة.



الشكل (10) : معايرة أساس ضعيف باستعمال حمض قوي: تأثير التمديد.

5.I. معايرة حمض متعدد الوظيفة

1.5.I. دراسة نظرية

ليكن لدينا حمض ثنائي الوظيفة $\mathrm{H_2}A$ بحجم V_a وبتركيز C_a غير معلوم. نضيف إلى المحلول السابق تدريجياً حجماً V_b من محلول أساس قوي ($\mathrm{Na^+ + OH^-}$ مثلاً) بتركيز معلوم C_b. وليكن K_{A_1} و K_{A_2} ثابتي الحموضة للحمض $\mathrm{H_2}A$. عند إضافة الصود، يحدث داخل بيكر المعايرة التفاعلان التاليان:

$$(1) \qquad \mathrm{H_2}A + \mathrm{OH^-} \rightleftarrows \mathrm{H}A^- + \mathrm{H_2O} \qquad : K_1^0 = 10^{(\mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1})}$$

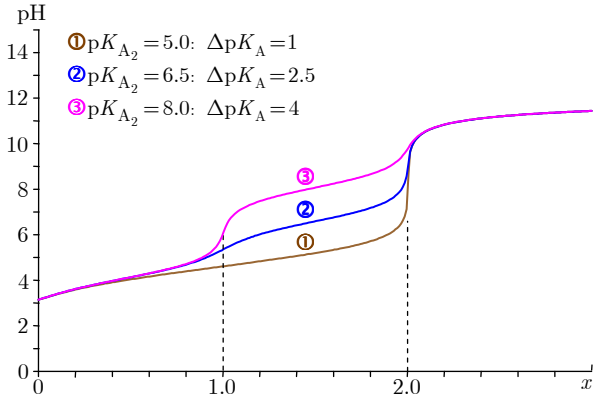
$$(2) \qquad \mathrm{H}A^- + \mathrm{OH^-} \rightleftarrows A^{2-} + \mathrm{H_2O} \qquad : K_2^0 = 10^{(\mathrm{p}K_\mathrm{w} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2})}$$

ونلاحظ أنه يمكننا تعريف تكافؤين:

- عند التكافؤ الأول: $n(\mathrm{OH^-})_\mathrm{added} = n_0(\mathrm{H_2}A)$،
- عند التكافؤ الثاني: $n(\mathrm{OH^-})_\mathrm{added} = 2n_0(\mathrm{H_2}A)$.

يمكننا على المنحني $\mathrm{pH} = f(V)$، حيث V هو حجم الصود المضاف، تمييز قفزة وحيدة في قيمة pH الوسط أو قفزتين وذلك تبعاً للقيم العددية لكل من K_{A_1} و K_{A_2}.

عندما يمكننا التمييز على منحني المعايرة قفزتين في قيم pH الوسط، فهذا يعني حصول التفاعلين (1) و (2) على نحو منفصل وبصورة متعاقبة. ويكون ذلك عندما $K_{\mathrm{A}_1} \gg K_{\mathrm{A}_2}$، الشكل (11).



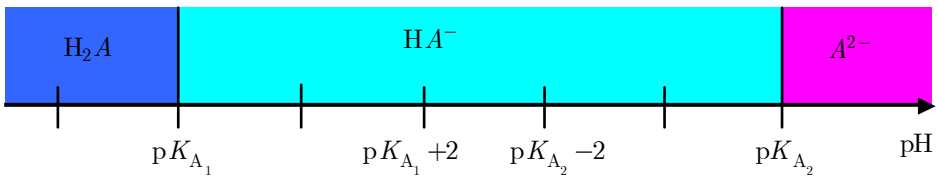
الشكل (11): تأثير الفرق بين قيمتي $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$ حمض ثنائي الوظيفة على أشكال المنحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ (رُسمت المنحنيات في حالة $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} = 4.0$ و $C_{\mathrm{a}} = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$)

إذا أردنا عند التكافؤ الأول أن يتفاعل أكثر من 99% من H_2A وأقل من 1% من $\mathrm{H}A^-$، فهذا يعني أنّه عند نقطة التكافؤ E لدينا:

$$\mathrm{pH}_E \leq \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} - 2 \text{ و } \mathrm{pH}_E \geq \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} + 2$$

(الشكل (12))، وهذا يتحقّق عندما:

$$\Delta\mathrm{p}K_{\mathrm{A}} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} - \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} \geq 4$$



الشكل (12): مناطق الرجحان للأنواع المتوفرة في المحلول وشرط المعايرة المنفصلة.

الكيمياء من حولنا

التخفيف من التأثير السلبي للحموض باستعمال أملاح غير مؤذية

نلمس الأثر السلبي للحموض في كثير من مناحي الحياة ابتداء من اصفرار أوراق الكتب القديمة مروراً بالشعور بحرقة في المعدة وانتهاء بتلوث البيئة الناجم عن المطر الحامضي أومخلّفات بطاريات السيارات، والقائمة تطول.... قد نظن للوهلة الأولى أنّ الحلّ الأمثل لتعديل فائض الحموضة يكون باستعمال الصود الكاوي، ولكن في الواقع لو فكّرنا قليلاً لوجدنا أن هناك العديد من المركّبات الكيميائية التي لا تقل فعالية عن الصود الكاوي في تعديل الحمض وليس لها المخاطر التي يخلفها استعمال الصود الكاوي. وهذه المركبات هي في الواقع الأملاح الناتجة عن تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي. تستطيع هذه الأملاح تعديل الحمض، لأن تفاعل حلمهتها بالماء يعطي محاليل أساسية أو قلوية.

فإذا استعملنا مثلاً كربونات الصوديوم وحيدة الهيدروجين $NaHCO_3$ (Baking soda) لتعديل حمض الكبريت الناتج عن مخلفات بطاريات السيارات عوضاً عن الصود الكاوي، فإننا لن نقلق على البيئة إذا بقي القليل من $NaHCO_3$ بعد التعديل على الأرض. في حين أن بقاء الفائض من الصود الكاوي بعد التعديل يعتبر ملوثاً لا يقلّ خطورة عن حمض الكبريت.

وينطبق الأمر نفسه عند معالجة عسر الهضم الناتج عن فرط حموضة المعدة. إذ ليس من المعقول تناول الصود الكاوي أو غيره من الأسس القوية لتعديل فرط حموضة المعدة. وإنما يلجأ الناس إلى مضادات الحموضة antacids وهي عادة مركبات تضمّ أملاحاً من كربونات الكالسيوم أو بيكربونات الصوديوم وكربونات المغنزيوم، وهذه جميعها أملاح لحموض ضعيفة حيث تتحلمه لتولّد شوارد الهيدروكسيد التي تقوم بتخفيف درجة حموضة المعدة.

استعملت أيضاً هذه الأملاح لمقاومة تقادم أوراق الكتب والمخطوطات في المكتبات الكبرى التي تخسر سنوياً آلاف الكتب القديمة نتيجة لتفكك الورق القديم. إذ يتراوح عمر الورق بين 25 و40 عاماً. ويتقادم الورق بسبب حلمهة كبريتات الألمنيوم الذي جرت إضافته إلى الورق عند تصنيعه وذلك وفق تقنية أُدخلت إلى صناعة الورق منذ عام 1850 بهدف تثبيت حبر الطباعة على الورق ومنعه من الانتشار. وكبريتات الألمنيوم هي في واقع الأمر ملح ناتج عن تفاعل أساس ضعيف غير منحل بالماء مع حمض قوي، ومن ثَمّ فإنّ حلمهته بالماء الموجود في الورق (4-7%) تعطي وسطاً حمضياً. يقوم هذا الوسط الحامضي بأكل ألياف السيللوز وشيئاً فشيئاً يصفر الورق ويتحلّل. لهذا لجأت بعض المكتبات الكبرى إلى معالجة تقادم كتبها باستعمال محاليل الأملاح ذات التفاعل القلوي والناتجة عن تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي. من جهة ثانية تتصدى صناعة الورق الحالية لمسألة التقادم عن طريق محاولة تصنيع ورق أساسي التفاعل alkaline paper وذلك بإضافة كربونات الكالسيوم وهو المركّب ذاته الذي نجده في بعض مقاومات حموضة المعدة. تسمح كربونات الكالسيوم برفع pH الورق إلى حدود $7.5 - 8.5$.

ومن المفترض أن يصل عمر هذا الورق القلوي إلى زهاء 300 عاماً.

I.2.5. عبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ لمعايرة حمض مضاعف حيث $\mathrm{p}K_{A_2} - \mathrm{p}K_{A_1} \geq 4$

إذا كان تفاعلا المعايرة هما فقط التفاعلان الراجحان في هذا الوسط التفاعلي، وإذا كان هذان التفاعلان يجريان بصورة متعاقبة أي إنّ $\Delta \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} \geq 4$، فإنّ من الممكن التعبير ببساطة عن العبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ حيث $x = V/V_{\mathrm{eqv}}$.

- $x = 0$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = 0$

يضم المحلول فقط حمضاً ضعيفاً. ويجري تحديد pH الوسط باستعمال العلاقة:

$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} + \mathrm{p}C_{\mathrm{a}})$ وذلك بافتراض أنّ الحمض ضعيف المتفكك، وبإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء.

- $0 < x < 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} < V_{\mathrm{b(eqv)}}$

التفاعل الراجح الوحيد هنا هو تفاعل المعايرة ذو المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{H}_2A + \mathrm{OH}^- \rightleftarrows \mathrm{H}A^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

وبصورة مشابهة لما رأيناه في الفقرة 1.3.I. نجد أنّ:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} + \log\frac{x}{1-x}$$

عندما $x = 0.5$ نكون قد وصلنا إلى نصف التكافؤ ونكتب: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1}$.

- $x = 1$ أي إنّ $V_{\mathrm{b}} = V_{\mathrm{b(eqv1)}}$ (التكافؤ الأول)

يكون المحلول هنا متذبذباً حمضياً–أساسياً ويجري تحديد pH الوسط باستعمال العلاقة:

$$\mathrm{pH}_{\mathrm{eqv1}} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{A}_1} + \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2})$$

- $1 < x < 2$

إنّ المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح هنا هي:

$$\mathrm{H}A^- + \mathrm{OH}^- \rightleftarrows A^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

نعرّف

$$x' = \frac{V_{\mathrm{b}} - V_{\mathrm{b(eqv1)}}}{V_{\mathrm{b(eqv1)}}}$$

أي $x' = x - 1$.

وتماماً كما في حالة معايرة حمض ضعيف وحيد الوظيفة، وبافتراض أنّ تفاعل المعايرة هو التفاعل الراجح الوحيد، يكون لدينا:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} + \log\frac{x'}{1-x'}$$

أي

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} + \log\frac{x-1}{2-x}$$

عندما $x' = 0.5$ أي $x = 1.5$، يكون لدينا $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2}$.

- $x = 2$ أي إنّ $x' = 1$ (التكافؤ الثاني)

إنّ المحلول الذي نحصل عليه يكون مكافئاً لأساس ضعيف ثنائي الوظيفة A^{2-} بتركيز:

$$C'_{\mathrm{b}} = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv1)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b(eqv2)}}} = \frac{C_{\mathrm{a}}.V_{\mathrm{a}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b(eqv2)}}}$$

ويجري تحديد pH الوسط باستعمال العلاقة:

$$\mathrm{pOH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{B}_2} + \mathrm{p}c')$$

أي

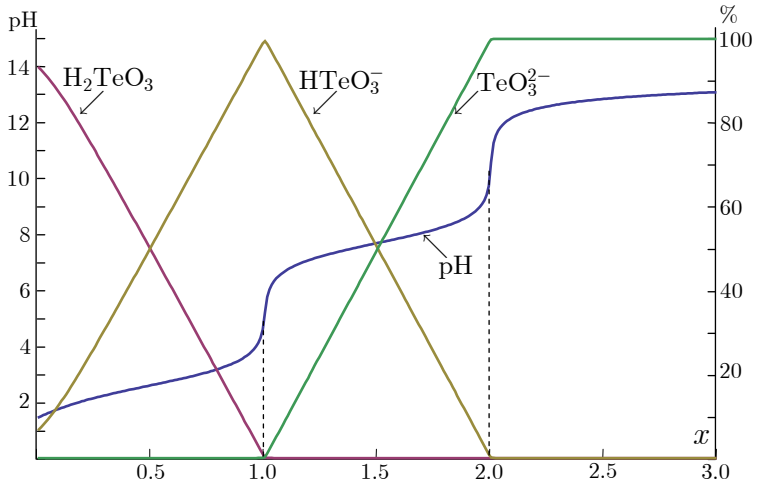
$$\mathrm{pH}_{\mathrm{eqv2}} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{\mathrm{w}} + \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_2} - \mathrm{p}c')$$

وذلك بافتراض أنّ برتنة الأساس ضعيفة وبإهمال التحلل البروتوني الذاتي للماء.

- $x > 2$

يكون لدينا فائض من شوارد الهيدروكسيد، ونكتب عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$:

$$\mathrm{pH} = 14 + \log\frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv1)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} + \log(x-2)$$



الشكل (13) : محاكاة معايرة الحمض H_2TeO_3 .

يُظهر الشكل (13) المنحني الذي نحصل عليه عند معايرة محلول حمض التيليريوم H_2TeO_3 الثنائي الوظيفة ($pK_{A_1} = 2.6$ و $pK_{A_2} = 7.7$) بتركيز $0.5\,mol/L$.

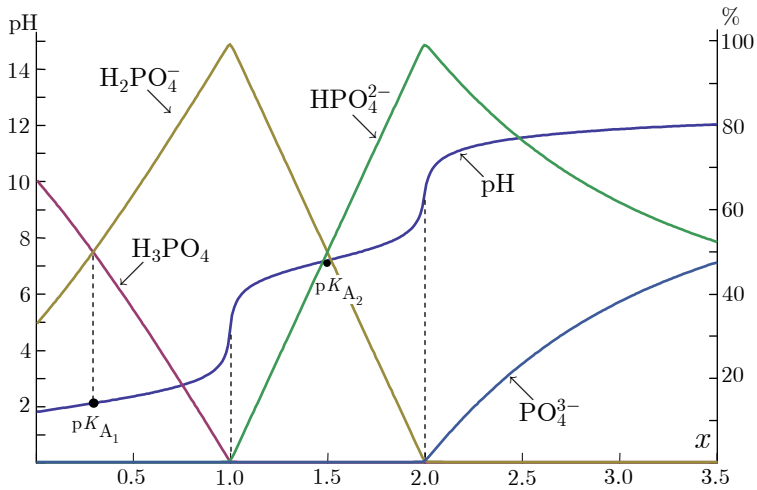
I.3.5. محاكاة لمعايرة بعض الحموض والأسس

نعرض فيما يلي محاكاة لمعايرة حمضين كل منهما ثلاثي الوظيفة هما : حمض الفوسفور H_3PO_4 الذي نجده في العديد من المشروبات الغازية، وحمض الليمون $C_6H_8O_7$ الذي نجده في عصير الحمضيات.

نلاحظ أن منحني معايرة حمض الفوسفور يظهر قفزتين في قيمة pH الوسط، الشكل (14)، في حين يُظهر منحني معايرة حمض الليمون قفزة واحدة في قيمة pH الوسط، الشكل (15).

- في حالة حمض الليمون ($pK_{A_1} = 3.1$ ، $pK_{A_2} = 4.8$ ، $pK_{A_3} = 6.4$) : لمّا كانت الوظيفة الحمضية الأولى ليست قوية كثيراً، أي إنّ الحمض ضعيف التفكّك بداية، يكون $pH \approx pK_{A_1}$ عند نقطة منتصف قيمة التكافؤ الأول. من جهة ثانية لما كانت الوظيفة الحمضية الثالثة ليست ضعيفة كثيراً، وقيم pK_{A_i} متقاربة، فإنّ قفزة pH الوسط تعود إلى معايرة الوظائف الحمضية الثلاث وهذا ما تؤكّده أيضاً تحولات

النسب المئوية لتراكيز الأنواع H_3A ، H_2A^- ، HA^{2-} . وهكذا نكتب عند نقطة التكافؤ الإجمالي $n(OH^-) = 3 \cdot n_0(H_3A)$.



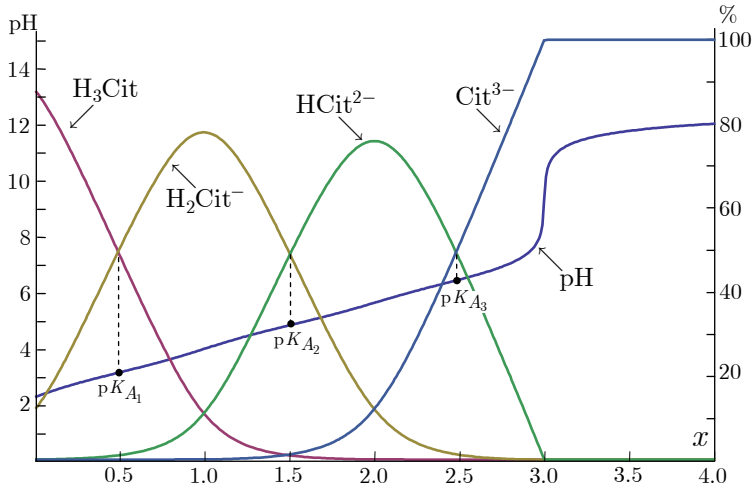
الشكل (14) : محاكاة معايرة حمض الفوسفور، $c = 0.05\,\mathrm{mol/L}$.

- في حالة حمض الفوسفور ($pK_{A_1} = 2.1$ ، $pK_{A_2} = 7.2$ ، $pK_{A_3} = 12.1$) :

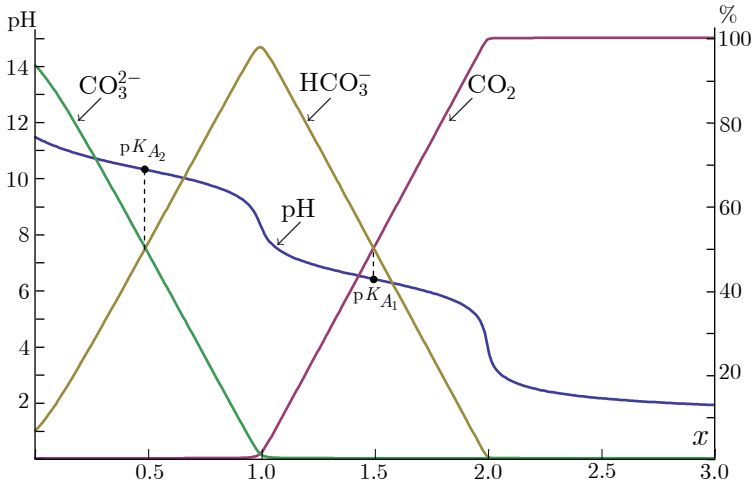
لمّا كانت الوظيفة الحمضية الثالثة ضعيفة، أي إن ثابت توازن تفاعل معايرتها صغير نسبياً، وهذا ما تؤكّده أيضاً تحولات النسب المئوية لتراكيز النوعين HPO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، فإننا نلحظ قفزتين فقط في قيمة pH الوسط.

من جهة ثانية لما كانت الوظيفة الحمضية الأولى قوية نسبياً فإنّ حمض الفوسفور متفكّك بداية بصورة كبيرة، وعند نقطة منتصف قيمة التكافؤ الأول لا تتحقّق العلاقة $pH \approx pK_{A_1}$.

يمكننا أن ندرس أيضاً منحني محاكاة أساس متعدّد الوظيفة. يُظهر الشكل (16) منحني معايرة شاردة الكربونات CO_3^{2-} ($pK_{A_1} = 6.4$ ، $pK_{A_2} = 10.3$) حيث نلاحظ قفزتين واضحتين في قيمة pH الوسط، وهذا ما يتماشى مع قيمتي pK_{A_i} متباعدتين نسبياً.



الشكل (15) : محاكاة معايرة حمض الليمون، $c = 0.05\,\mathrm{mol/L}$.



الشكل (16) : محاكاة معايرة شاردة الكربونات، $c = 0.05\,\mathrm{mol/L}$.

II. المحاليل الموقية

1.II. أمثلة

إن ملاحظة منحنيات $\mathrm{pH} = f(x)$ في حالة معايرة حمض ضعيف بدلالة أساس قوي أو معايرة أساس ضعيف بدلالة حمض قوي تظهر ما يلي:

- يتغير pH الوسط قليلاً في جوار القيمة $x = 0.5$؛
- في جوار القيمة $x = 0.5$ لا تتعلّق قيمة pH الوسط بتراكيز المحاليل المعتبرة. أي إنّ pH هذه المحاليل لا يتأثّر كثيراً بالتمديد.

يمكن اعتبار هذه المحاليل أمثلة عن المحاليل الموقية.

كثيراً ما نجد أمثلة عن المحاليل الموقية في الأوساط الحيوية، فالدم مثلاً هو محلول موقٍ عند $\mathrm{pH} = 7.4$ عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$ وذلك بفضل الزوجين $\mathrm{H_2PO_4^-} / \mathrm{HPO_4^{2-}}$ و $\mathrm{CO_2} / \mathrm{HCO_3^-}$.

الكيمياء من حولنا

الوسط الموقي في الدم

أحد أهم الفروق بين محلول موق محضّر في المخبر وبين المحلول الموقي في الدم هو تلك الآلية التي يساعد فيها الجسم الدم على مقاومة تغيرات pH الوسط. إذ تقوم الرئتان بتنظيم كمية غاز ثنائي أكسيد الكربون التي تدخل أو تخرج منها. وتسهم الكليتان في تنظيم pH الدم عن طريق رفع أو خفض كمية شوارد الهيدرونيوم التي تطرحها في البول.

2.II. تعاريف

يكون لمحلول ما أثر موقٍ إذا لم يتغير pH هذا المحلول إلاّ تغيراً ضئيلاً جداً عند:

- إضافة كميات قليلة من شوارد الهيدرونيوم أو شوارد الهيدوكسيد عن طريق حموض أو أسس قد تكون قوية.
- تمديد المحلول على نحو مقبول.

ولكل محلول موقٍ قدرة موقية β تُعرّف بالصيغة :

$$\beta = \left|\frac{\mathrm{d}\,C_{\mathrm{b}}}{\mathrm{dpH}}\right| = \left|\frac{\mathrm{d}\,C_{\mathrm{a}}}{\mathrm{dpH}}\right|$$

حيث $\mathrm{d}\,C_{\mathrm{a}}$ و $\mathrm{d}\,C_{\mathrm{b}}$ هما على الترتيب تغير تركيز الحمض القوي أو الأساس القوي الذي يولّد بدوره تغيراً قدره dpH في قيمة pH الوسط.

وكلما كانت قيمة β كبيرة كان المحلول الموقي أكثر فعالية. ونلاحظ أنّ β تتعلّق بالأنواع الحمضية أو الأساسية المعتبرة وتراكيزها. لنحدّد β في حالتين بسيطتين:

II.3. القدرة الموقية في جوار نقطة منتصف قيمة التكافؤ

عند معايرة حمض ضعيف بأساس قوي لاحظنا أنّ pH هذا الوسط لا تتغير كثيراً في جوار $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$.

فإذا كان تفاعل المعايرة هو التفاعل الوحيد الراجح، فإنّ العلاقة التي تعطي تغيرات pH هذا الوسط مع حجم الأساس القوي المضاف هي :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}} + \log\frac{x}{1-x}$$

إنّ تركيز شوارد الصوديوم الموجودة في المحلول نتيجة لإضافة الأساس القوي (الصود الكاوي) يُعطى بالعلاقة:

$$C'_{\mathrm{b}} = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} = \frac{x.C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}}$$

عندما تتغير x بمقدار $\mathrm{d}x$، فإنّ C'_{b} تتغير بمقدار $\mathrm{d}\,C'_{\mathrm{b}}$، ويتغير pH الوسط بمقدار dpH أي :

$$\mathrm{d}\,C'_{\mathrm{b}} = \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} \cdot \mathrm{d}x$$

$$\mathrm{d}\,\mathrm{pH} = \frac{\mathrm{d}x}{2.3 \times x(1-x)}$$

ويكون

$$\beta = \frac{\mathrm{d}\,C'_{\mathrm{b}}}{\mathrm{dpH}} = 2.3 \times \frac{C_{\mathrm{b}}.V_{\mathrm{b(eqv)}}}{V_{\mathrm{a}} + V_{\mathrm{b}}} \times x(1-x)$$

ونلاحظ أنّ القدرة الموقية تأخذ قيمة عظمى عندما $x = 0.5$ أي في حالة $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$، وهذا ما يتوافق مع الملاحظات التجريبية.

4.II. القدرة الموقية لمحلول يضمّ حمضاً وأساسه المرافق

ليكن لدينا محلول S يضمّ:

- حمضاً $\mathrm{H}A$ وأساسه المرافق A^- وذلك بإضافة الملح الموافق للأساس، أي مثلاً $\mathrm{K}^+ + A^-$ بحيث نكتب $c = [\mathrm{H}A] + [A^-]$.
- حمضاً قوياً، مثلاً $\mathrm{H}X$ بحيث يكون $[X^-] = C_\mathrm{a}$؛
- أساساً قوياً، مثلاً $M\mathrm{OH}$ بحيث يكون $[M^+] = C_\mathrm{b}$.

ما هي القدرة الموقية لهذا المحلول؟

للإجابة عن هذا السؤال نكتب معادلة الاعتدال الكهربائي لهذا المحلول:

$$[\mathrm{K}^+] + [M^+] + [\mathrm{H_3O}^+] = [A^-] + [X^-] + [\mathrm{OH}^-]$$

أي

$$[\mathrm{K}^+] + C_\mathrm{b} + h = \frac{K_\mathrm{A} \cdot c}{K_\mathrm{A} + h} + C_\mathrm{a} + \omega$$

لنفترض إضافة القليل من أساس قوي إلى المحلول، عندها تتغير C_b بمقدار $\mathrm{d}C_\mathrm{b}$.

وبإهمال التمديد الناجم عن هذه الإضافة نكتب:

$$\mathrm{d}C_\mathrm{b} = -\frac{K_\mathrm{A} \cdot c \cdot \mathrm{d}h}{(K_\mathrm{A} + h)^2} - \mathrm{d}h - \frac{K_\mathrm{w}}{h^2}\mathrm{d}h$$

وبالعودة إلى تعريف القدرة الموقية لمحلول نكتب:

$$\beta = \frac{\mathrm{d}C_\mathrm{b}}{\mathrm{dpH}} = \frac{\mathrm{d}C_\mathrm{b}}{\mathrm{d}h} \cdot \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{dpH}}$$

حيث

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{dpH}} = -2.3 \times h \quad \text{و} \quad \mathrm{pH} = -\frac{1}{2.3}\ln h$$

وتكون القدرة الموقية لهذا المحلول معطاة بالعلاقة:

$$\beta = 2.3 \times \left(\frac{K_\mathrm{A} \cdot c \cdot h}{(K_\mathrm{A} + h)^2} + h + \frac{K_\mathrm{w}}{h} \right)$$

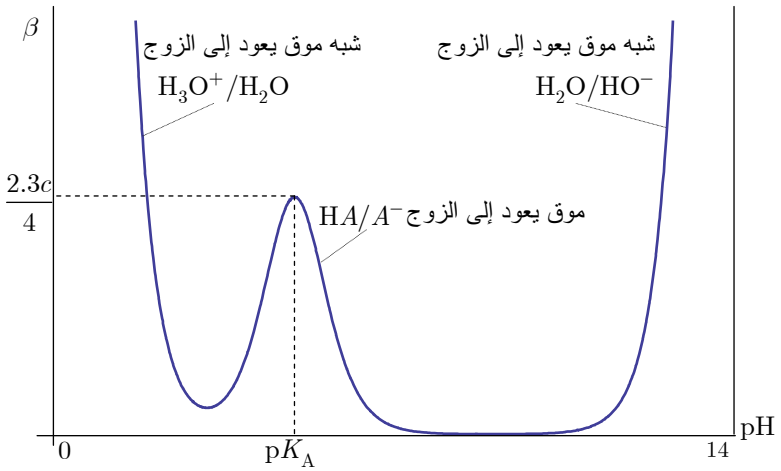
- إنّ إضافة حمض قوي إلى المحلول تؤدي إلى تغيير C_a بمقدار $\mathrm{d}C_\mathrm{a}$ وبمقاربة مماثلة لما فعلناه آنفاً، نصل إلى النتيجة ذاتها.

- نلاحظ أنّ β تزداد بازدياد التركيز c.
- تأخذ β قيمة عظمى عندما $\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}h}$ معدومة. أي إنّ $h = K_{\mathrm{A}}$ ومن ثَمّ $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$، الشكل (17).
- لما كانت محاليل الحموض القوية أو الأسس القوية تتمتع بقيمة pH لا تتغير كثيراً عند إضافة القليل من شوارد الهيدرونيوم أو الهيدروكسيد– في حين يتعلق pH هذه المحاليل بشدة بالتمديد– فإنّ محلولاً من حمض قوي أو من أساس قوي، يحقق أحد شرطي المحلول الموقي. وعليه فهي تكوّن ما يُسمّى عادة أشباه المحاليل الموقية.

ملاحظة

عندما لا يكون المحلول ممدداً كثيراً يمكننا إهمال h و ω في معادلة الاعتدال الكهربائي وتصبح عبارة القدرة الموقية للمحلول المدروس:

$$\beta = 2.3 \times \frac{K_{\mathrm{A}} \cdot c \cdot h}{(K_{\mathrm{A}} + h)^2}$$



الشكل (17): تغيرات القدرة الموقية للمزيج HA/A^- بدلالة pH المحلول.

5.II. تطبيقات المحاليل الموقية

نستعمل في الكيمياء المحاليل الموقية في كلّ مرة نرغب فيها القيام بتفاعل كيميائي عند pH ثابتة، ولو كان هذا التفاعل يستهلك شوارد الهيدرونيوم أو يولّدها.

كذلك نستعمل المحاليل الموقية بصفتها محاليل معيارية لمعايرة أجهزة قياس pH المحاليل.

ولنذكر الآن مثالاً تطبيقياً يظهر أهمية المحاليل الموقية في الجسم البشري:

إن حمض الأستيل ساليسيليك $C_9H_8O_4$ (أي الأسبيرين) معروف منذ أكثر من مئة عام على أنه مخفّف للألم. وإنّ الجرعة الموصى بها منه هي مضغوطتان تضمّ كلّ منها 325 mg وذلك كلّ أربع ساعات.

لنحسب pH الدم بعد تناول جرعة من الأسبيرين وامتصاصها كلياً من قبل الدم إذا افترضنا أنّ حجم الدم 5 L، وأنه بداية لا يسلك سلوك محلول موق، كما أنّه لا يضمّ شوارد الهيدرونيوم H_3O^+، وأنّ pK_A حمض الساليسيليك 3.5.

- لنحسب أولاً التركيز الابتدائي c لحمض الساليسيليك HA في الدم آخذين بالاعتبار الكتلة المولية للأسبيرين وحجم الدم:

$$c = \frac{2 \times 325 \times 10^{-3}}{180 \times 5} = 7.22 \times 10^{-4} \text{mol / L}$$

نستعمل عبارة K_A الواردة في الفقرة 1.4.II من الفصل الثاني:

$$K_A = \frac{h^2}{c - h}$$

وبالتعويض نجد المعادلة من الدرجة الثانية التالية:

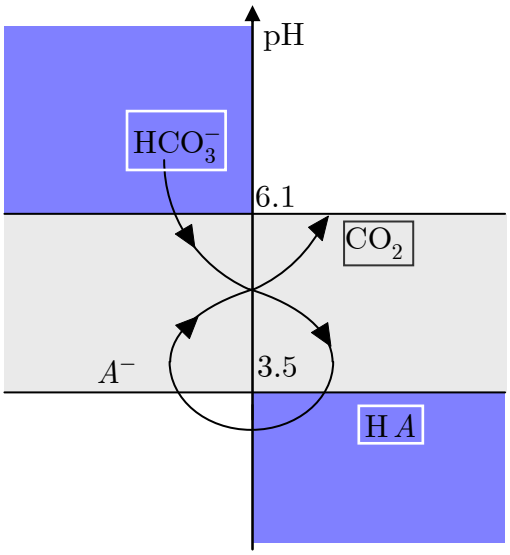
$$10^{-3.5} = \frac{h^2}{7.22 \times 10^{-4} - h}$$

يقود حلّ هذه المعادلة إلى قيمة pH قدرها 3.46.

إنّ القيمة التي حصلنا عليها أخفض بكثير من قيمة pH الدم التي هي 7.4. لهذا بغياب سلوك محلول موق للدم يؤدي تناول جرعة الأسبيرين إلى تغيير كبير في pH الدم وقد يقود ذلك إلى الموت.

لنحسب الآن pH الدم بعد تناول جرعة من الأسبيرين وامتصاصها كلياً من قبل الدم إذا افترضنا وجود المفعول الموقي في الدم بفضل الزوج CO_2 / HCO_3^-. علماً أنّ $pK_A(CO_2 / HCO_3^-) = 6.1$ عند درجة حرارة الجسم وأنّ تركيز شوارد البيكربونات في الدم هو $2.66 \times 10^{-2} mol / L$ وتركيز ثنائي أوكسيد الكربون المنحل بالماء $1.40 \times 10^{-3} mol / L$.

نضع الزوجين (CO_2 / HCO_3^-) و (HA / A^-) على محور pH شاقولي، وذلك اعتماداً على قيم pK_A لكل منهما. كما نضع إطاراً حول الجزيئات والشوارد الموجودة في الدم أي HA و HCO_3^- و CO_2.



إن التفاعل الراجح هو:

$$HCO_3^- + HA \rightleftharpoons A^- + H_2CO_3 \qquad K^0 = 10^{(6.1-3.5)} = 10^{2.6}$$

هذا التفاعل مباشر وشبه تام.

لندرس حصيلة هذا التفاعل:

	HCO_3^-	$+$	HA	$\rightleftarrows$	A^-	$+$	H_2CO_3
$t=0$	2.66×10^{-2}		7.22×10^{-4}		$-$		1.4×10^{-3}
t_{eq}	$2.66\times10^{-2}-x$		$7.22\times10^{-4}-x$		x		$1.4\times10^{-3}+x$

أي إنّ ثابت التوازن يُكتب على الشكل:

$$10^{2.6}=\frac{x(1.4\times10^{-3}+x)}{(2.66\times10^{-2}-x)(7.22\times10^{-4}-x)}$$

ويسمح حلّ هذه المعادلة من الدرجة الثانية بإيجاد $x=7.2185\times10^{-4}\text{mol / L}$

ويمكن حساب قيمة pH الدم بالاستعانة بأحد الزوجين السابقين، كأن نأخذ الزوج $(CO_2\ /\ HCO_3^-)$ مثلاً:

$$\text{pH}=\text{p}K_A(CO_2\ /\ HCO_3^-)+\log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}=7.19$$

نلاحظ هنا أنّ تركيز شوارد الهيدرونيوم في الدم قد انخفض كثيراً بوجود الزوج الموقي بحوالي عشرة آلاف مرة عما كان عليه الحال في غيابه.

مازالت طبعاً قيمة pH الدم أقل بقليل من القيمة الطبيعية لها. ولكننا نذكّر بوجود زوج موق آخر هو $H_2PO_4^-\ /\ HPO_4^{2-}$ وكذلك الشوارد الأخرى المكوّنة للدم بوصفه وسطاً حيوياً مما يسهّل تعديل قيمة pH الدم وإعادتها إلى قيمتها الطبيعية 7.4.

تمرينات

1 معايرة أساس ضعيف أحادي الوظيفة

نعاير $V_1 = 20.0\,\mathrm{mL}$ من محلول الميثيل أمين بتركيز $C_1 = 0.100\,\mathrm{mol/L}$ باستعمال محلول من حمض كلور الماء بتركيز $C_2 = 0.200\,\mathrm{mol/L}$.

1. حدّد الحجم V_{2E} من الحمض اللازم إضافته للوصول إلى نقطة التكافؤ.
2. احسب pH المحلول عندما $V_2 = 0$ و $V_2 = V_{2E}$.
3. بفرض أنّ $x = V_2 / V_{2E}$. اكتب عبارات $\mathrm{pH} = f(x)$ عندما: $0 < x < 1$ و $1 < x < 1.5$.
4. ارسم المنحني $\mathrm{pH} = f(x)$ عندما $0 < x < 1.5$.
5. احسب القدرة الموقية لمحلول موقٍ عندما $x = 0.40$ و $x = 0.50$ و $x = 0.60$. **ماذا** تستنتج؟

المعطيات:

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3NH_3^+/CH_3NH_2}) = 10.70$.

2 المحاليل الموقية

1. حدّد الحجم V اللازم إضافته من الصود بتركيز $0.50\,\mathrm{mol/L}$ إلى الحجم $V_0 = 30\,\mathrm{mL}$ من حمض الفوسفور بتركيز $0.10\,\mathrm{mol/L}$ وذلك للوصول إلى محلول موقٍ له $\mathrm{pH} = 7.5$ و $\mathrm{pH} = 6.9$.
2. احسب القدرة الموقية لهذين المحلولين.

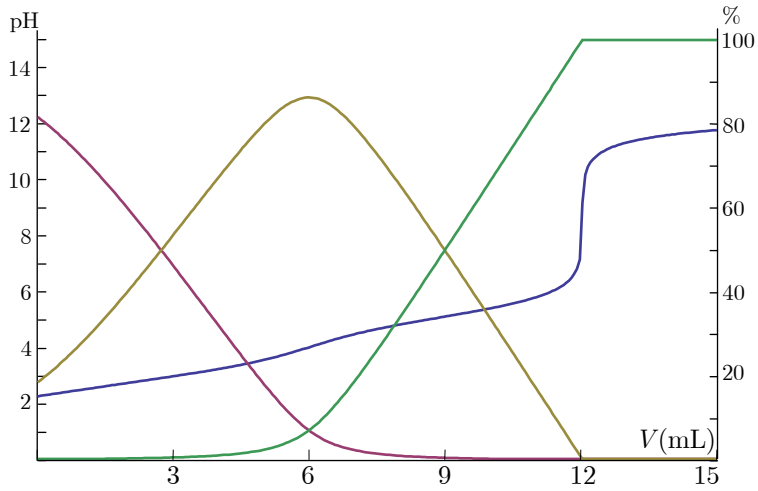
المعطيات:

حمض الفوسفور: $\mathrm{p}K_{A_1} = 2.15$، $\mathrm{p}K_{A_2} = 7.2$ ، $\mathrm{p}K_{A_3} = 12.1$.

3 نمذجة معايرة الحمض الأورتو–فتاليك

يعتبر الحمض الأورتو–فتاليك $\mathrm{C_8H_6O_4}$ حمضاً مضاعفاً ثنائي الوظيفة، سنسميه $\mathrm{H_2}A$ فيما يلي. نعاير باستعمال محلول الصود بتركيز $0.050\,\mathrm{mol/L}$ حجماً قدره $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول لهذا الحمض. يمثّل المنحني التالي نمذجة لهذه المعايرة:

1. حدّد الحجوم اللازمة للوصول إلى نقطتي التكافؤ، واستنتج منها التركيز الابتدائي للمحلول المعايَر.
2. احسب قيمتي pK_A لحمض الأورتو–فتاليك.
3. أوجد بالحساب قيم pH المحلول الابتدائية وتلك التي يصل إليها بعد إضافة $3\,mL$ و $12\,mL$ من محلول الصود.
4. علّل قيمة pH المقروءة على المنحني عندما $v = 6\,mL$.



4 معايرة مزيج من حمضين

1. نمزج $20.0\,mL$ من حمض الخل بتركيز $0.010\,mol/L$ و $20.0\,mL$ من حمض البور HBO_2 بالتركيز نفسه. احسب pH المزيج.
2. نضيف إلى هذا المزيج تدريجياً الصود بتركيز $0.040\,mol/L$. أوجد المنحني $pH = f(V)$ حيث V هو حجم الصود المضاف ويقع بين 0 و $15\,mL$.
3. احسب القدرة الموقية للمزائج التي نحصل عليها في الحالتين: $V = 2.5\,mL$ و $V = 7.5\,mL$. علماً أنّ:

$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.7$ $pK_A(HBO_2/BO_2^-) = 9.2$.

5 معايرة محلول من ثنائي أكسيد الكبريت

نعاير محلولاً مائياً لثنائي أكسيد الكبريت نرمز له بالرمز H_2SO_3. تجري معايرة $10.0\,mL$ من المحلول بوجود الفينول فتالئين باستعمال محلول الصود بتركيز $1.0 \times 10^{-2}\ mol/L$. يساوي حجم الصود اللازم حتى يتغير لون المشعر اللوني $20.0\,mL$.

1. حدّد تركيز المحلول المعايَر وكذلك قيمة pH المحلول الابتدائي؟
2. احسب قيمة pH المحلول عندما يكون حجم الصود المضاف 5، 10، 15، 20، $25\,mL$. ارسم المنحني $pH = f(V)$.

المعطيات H_2SO_3: $pK_{A_1} = 2.2$، $pK_{A_2} = 7.6$.

6 محلول موق من البوراكس

عندما ينحلّ البوراكس في الماء $Na_2B_4O_7$ فإنه يتشرّد معطياً شوارد الصوديوم Na^+ و BO_2^- و HBO_2. إنّ pK_A الزوج HBO_2/BO_2^- هي 9.2.

1. اكتب المعادلة المحصلة لتفاعل الماء مع البوراكس؟
2. احسب قيمة pH المحلول الناتج عن انحلال $0.010\,mol$ من البوراكس في $1.00\,L$ من الماء.
3. احسب قيمة pH المحاليل التي نحصل عليها عندما نضيف إلى $100\,mL$ من المحلول السابق:
   - $0.20\,mL$ من محلول الصود بتركيز $1.00\,mol/L$؛
   - $0.10\,mL$ من محلول حمض كلور الماء بتركيز $1.00\,mol/L$.

7 معايرة حمض السكسينيك

يعتبر حمض السكسينيك $HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ حمضاً ثنائي الوظيفة نرمز له بالرمز H_2A. وله ثابتا حموضة $pK_{A_1} = 4.2$، $pK_{A_2} = 5.6$.

1. نقبل أنه يمكننا أن نعاير على نحو منفصل (أي على التتالي وبصورة مستقلة) كلاً من الوظيفتين الحمضيتين للحمض H_2A، وذلك عندما نعاير 99% من H_2A وأقلّ من 1% من HA^- وذلك عند التكافؤ الأول.

a) حدّد الشرط الذي يجب أن يحقّقه ΔpK_A ليتمّ ذلك.

b) حدّد عدد قفزات pH المحلول التي ستظهر في المنحني $pH = f(V)$ عند معايرة حمض السكسينيك بأساس قوي مع التعليل.

2. نعايرحجماً مقداره $V_0 = 10.0\,mL$ من محلول حمض السكسينيك، تركيزه $C_0 = 0.10\,mol/L$، وذلك باستعمال محلول مركّز من الصود (بتركيز C وحجم مضاف V). نكتب $x = C.V\ /\ C_0.V_0$ ونهمل التمديد.

a) عندما $x = 0$ و $x = 2$ احسب pH المحلول.

b) عندما $0 < x < 2$ وبإهمال شوارد الماء، أثبت صحة العلاقة:

$$x = f(pH) = \frac{2K_{A_1} \cdot K_{A_2} + K_{A_1} \cdot h}{K_{A_1} \cdot K_{A_2} + K_{A_1} \cdot h + h^2}$$

حيث $h = [H_3O^+]$.

احسب x عندما $pH = 3$، 3.5، 4، ...، 7.5.

c) عندما $x > 2$ علّل أنّ فائض الصود سيفرض pH المحلول. واحسب pH المحلول عندما $x = 2.01$، 2.1، 2.3، 2.5 و 3.

d) ارسم المنحني $pH = f(x)$، ماذا تلاحظ؟

8 دراسة الحمض الأميني: الغليسين

في المحاليل المائية، عند $pH = 6$، يأخذ الغليسين الصيغة:

$$H_3N^+ - CH_2 - COO^-$$

1. اكتب التوازنات الحمضية–الأساسية للغليسين في الماء وحدّد إلى أيّ منها تعود قيم pK_A: $pK_{A_1} = 2.34$ و $pK_{A_2} = 9.60$.

2. نحلّ $1.50\,g$ من الغليسين في $100.0\,mL$ الماء، فنحصل على المحلول A. اكتب الشكل أو الأشكال الراجحة من الغليسين في هذا المحلول، واحسب pH المحلول A.

3. نحلّ $2.23\,g$ من كلورهيدرات الغليسين $HCOO - CH_2 - NH_3^+Cl^-$ في $100.0\,mL$ الماء، فنحصل على المحلول B. احسب pH المحلول B.

4. نمزج المحلولين السابقين A و B فنحصل على المحلول C. احسب pH المحلول C.
5. ندخل إلى المحلول C ودون تغيير في الحجم $5 \cdot 10^{-3}$ مولاً من شوارد الهيدرونيوم H_3O^+. احسب pH المحلول بعد تلك الإضافة. علّق على هذه النتيجة، واحسب القدرة الموقية للمحلول C.
6. نضيف إلى المحلول C من السؤال 4. حجماً قدره $4.0\,\mathrm{mL}$ من الصود بتركيز $10.0\,\mathrm{mol/L}$ للوصول إلى المحلول D.
   a) اكتب الشكل أو الأشكال الراجحة من الغليسين في المحلول D. احسب pH المحلول D.
   b) أَلهذا المحلول خصائص المحلول الموقي؟ وإذا كان الجواب نعم، فاحسب قدرته الموقية.
7. احسب حجم الصود بتركيز $10.0\,\mathrm{mol/L}$ الذي ينبغي إضافته إلى المحلول A حتى نصل إلى نقطة التكافؤ. احسب pH المحلول النهائي.

9 انحلالية الأوكسين

يساهم هيدروكسي-8-كينولين أو الأوكسين HOx في التوازنات الحمضية-الأساسية التالية:

$$H_2Ox^+ + H_2O \rightleftarrows HOx + H_3O^+ \qquad pK_{A_1} = 5.0$$
$$HOx + H_2O \rightleftarrows Ox^- + H_3O^+ \qquad pK_{A_2} = 9.8$$

إن الشكل المعتدل HOx قليل الانحلال في الماء حيث إنّ قيمة الانحلالية $s_0 = 1.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$. عند حسابنا لقيم pH محلول، نعتبر نوعاً كيميائياً مهملاً أمام نوع آخر إذا كان تركيزه أقل بعشر مرات من تركيز النوع الآخر. ونسمي الانحلالية الظاهرية كمية الأوكسين الكلية التي يكون فيها الأوكسين تحت أي شكل من أشكاله منحلاً في $1.00\,\mathrm{L}$ من المحلول.

1. اكتب عبارة الانحلالية الظاهرية للأوكسين s بدلالة h (تركيز شوارد H_3O^+).
2. ارسم المنحني $\log s = f(\mathrm{pH})$ مع إظهار مختلف المقاربات.

3. نحلّ في $1.00\,\mathrm{L}$ من الماء وتحت التحريك المستمر 8.0×10^{-4} مولاً من الأوكسين، فنحصل على المحلول A.

a) احسب pH المحلول A؟

b) نضيف ومن دون أي تغيير في الحجم 8.0×10^{-4} مولاً من الصود، احسب pH المحلول B الناتج.

6. نعود ثانية إلى المحلول A ونضيف إليه من دون أي تغيير في الحجم 8.0×10^{-4} مولاً من حمض كلور الماء فنحصل على المحلول C الذي نقوم بمعايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المركز.

لتكن $x =$ (كمية الصود المضافة)/(الكمية الابتدائية من الأوكسين). ارسم المنحني $\mathrm{pH} = f(x)$ وحدّد عليها قيم pH المحلول وذلك عندما $x = 0$، 0.5، 1، 1.5، 2.

10 طريقة غران

نعاير محلولاً مائياً من حمض ضعيف HA بتركيز C_a باستعمال الصود الكاوي بتركيز C_b. لتحقيق ذلك نضيف الحجم V من محلول الصود إلى الحجم V_0 من المحلول الحمضي. فيما يلي لن نهمل التمديد وسنهتم بدراسة جزء المعايرة قبل نقطة التكافؤ التي نصل إليها عند حجم V_e من الصود.

1. استخرج العلاقة $h\cdot V = K_A\cdot(V - V_e)$ مع تحديد التقريبات التي قمت بها.

2. اقترح تمثيلاً هندسياً يسمح بتحديد V_e و K_A؟

3. نعاير $50\,\mathrm{mL}$ من حمض الخل بمحلول تركيزه $C_b = 1.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ من الصود. فنحصل على النتائج التالية:

$V(\mathrm{mL})$	3	9	11	15	19	23	27
pH	3.95	4.49	4.63	4.92	5.26	5.87	10.22

a) حدّد باستعمال الرسم حجم التكافؤ V_e، ثمّ استنتج تركيز حمض الخلّ C_a.

b) احسب ثابت الحموضة K_A لحمض الخلّ.

الفصل الرابع

توازنات التعقيد في المحاليل المائية

I. تمهيد

1.I. مشاهدات تجريبية

2.I. تعاريف

3.I. هندسة المعقّدات

II. ثوابت مميّزة لتشكّل المعقّدات في المحاليل المائية

III. مناطق الرجحان

IV. المعقّدات المتنافسة

1.IV. التنافس بين الربيطتين: L' و L

2.IV. التنافس بين الشاردتين المركزيتين

V. تمرين محلول

VI. تشكّل المعقّدات–تركيب محلول

1.VI. تشكّل معقّد وحيد

2.VI. تشكّل عدة معقّدات بالتعاقب

3.VI. تشكّل عدة معقّدات بآن واحد

VII. معايرات التعقيد

1.VII. مبدأ المعايرة

2.VII. المنحني $\mathrm{p}Y = f(x)$

3.VII. تحديد نقطة التكافؤ

4.VII. تطبيق

I. تمهيد

من تفاعلات التعقيد في المحاليل المائية نذكر: انتقال الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون عند الكائنات الحية، والتركيب الضوئي عند النبات، وكذلك تخليص الماء من شوارد الكالسيوم الموجودة فيه باستعمال بعض المنظّفات.

1.I. مشاهدات تجريبية

نضيف عدة نقاط من محلول تيوسيانات البوتاسيوم $0.1\,mol/L$ العديمة اللون إلى أنبوب اختبار حاوٍ على القليل من محلول برتقالي اللون من كلوريد الحديد $FeCl_3$ بتركيز $0.1\,mol/L$. نلاحظ أنّ لون المحلول يصبح أحمر قانئاً ويبقى المحلول شفافاً. يعود هذا اللون الأحمر القانئ إلى تشكّل شاردة تيوسيانات الحديد III $[Fe(SCN)]^{2+}$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$$

نضيف بعد ذلك وبالتدريج محلولاً مركّزاً وعديم اللون من أوكسالات البوتاسيوم، فنلاحظ اختفاء اللون الأحمر القانئ ليظهر مكانه لون أخضر باهت يعود إلى تشكّل شاردة أوكسالات الحديد III $[Fe(C_2O_4)]^+$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$[Fe(SCN)]^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)]^+ + SCN^-.$$

نَصِف الشوارد $[Fe(SCN)]^{2+}$ و $[Fe(C_2O_4)]^+$ بالشوارد **المعقّدة** أو بمركّبات التساند.

2.I. تعاريف

نسمي **معقّداً** كلّ نوع كيميائي متعدد الذرات مكوّن من ذرة أو شاردة موجبة مركزية ترتبط بها بجزيئات أو شوارد نسميها الربيطات أو المسانِدات.

- **أمثلة عن المعقدات**

$[Ag(NH_3)_2]^+$، $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$، $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$، $[Fe(CO)_5]$، ...

- **أمثلة عن الذرات أو الشوارد المركزية**

Ni^{2+}، Ni، Co^{2+}، Co، Fe^{3+}، Fe^{2+}، Fe، Cu^{2+}

نلاحظ أنّ جميع الذرات والشوارد المركزية السابقة تضمّ حجيرات إلكترونية فارغة، وبذلك فهي **تستطيع أن تستقبل أزواجاً إلكترونية من جزيئات وشوارد أخرى**.

غالباً ما تكون هذه الشوارد أو الذرات المركزية من العناصر الانتقالية، إلاّ أنه من الممكن أن نجد شوارد من غير العناصر الانتقالية مثل Ca^{2+}، Mg^{2+}، Ag^{+} قادرة أيضاً على تشكيل معقّدات.

من جهة أخرى نسمي **ربيطة** Ligand كلّ جزيء أو شاردة كيميائية تتمتّع بزوج إلكتروني حرّ على الأقل، وبذلك فهي تستطيع أن تمنحه لجزيء أو شاردة أخرى حاوية على حجيرة فارغة في طبقتها السطحية لتشكيل رابطة كيميائية فيما بينهما.

ونقول إنّ الربيطة **وحيدة السن** إذا ارتبطت مع الذرة أو الشاردة المركزية برابطة وحيدة كما هو حال:

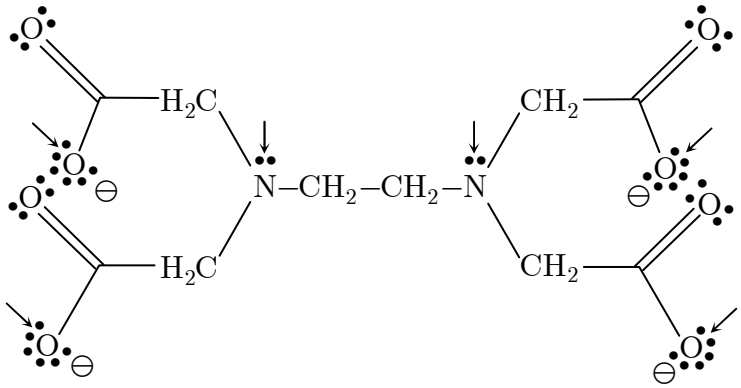
$$\rightarrow :NH_3, \quad \rightarrow :\ddot{O}_2H, \quad \rightarrow {}^{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H, \quad \rightarrow {}^{-}:CN, \cdots\cdots$$

يشير السهم إلى الثنائية الإلكترونية المستعملة بصفتها سناً للارتباط.

ونقول إنّ الربيطة **ثنائية السن** إذا ارتبطت مع الذرة أو الشاردة المركزية برابطتين كما هو حال الجزيء ثنائي أمين الإيثلين التي نرمز إليها بالرمز en ونبيّنها فيما يلي :

$$\rightarrow :NH_2-CH_2-CH_2-H_2N: \leftarrow$$

ونقول إنّ الربيطة **سداسية السن** إذا ارتبطت مع الذرة أو الشاردة المركزية بست روابط كما هو حال شاردة رابع خلات ثنائي أمين الإيثلين EDTA التي نرمز إليها بالرمز Y^{4-}، انظر الشكل (1).



الشكل (1): صيغة EDTA

نسمّي **دليل الربيطة** أو **دليل التساند** عدد الروابط البسيطة التي تتشكّل بين الذرة أو الشاردة المركزية والربيطات وهو يساوي عادة عدد الربيطات، وذلك عندما تكون هذه الربيطات وحيدة السن، كما هو موضّح في الجدول التالي :

صيغة المعقد	دليل الربيطة
$[Ag(NH_3)_2]^+$	2
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	4
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	4
$[Fe(CO)_5]$	5
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	6
$[Ni(en)_3]^{2+}$	6

ونذكر هنا أمثلة عن بعض المعقدات الطبيعية مثل الهيموغلوبين، انظر الشكل (2)، وللكلوروفيل، انظر الشكل (3)، التي تشترك فيما بينها بالربيطة ذاتها وهي البورفيرين Porphyrine التي تضمّ أربع حلقات بيرول مرتبطة فيما بينها بجسور كربونية. وفي حين تؤدي شاردة المغنزيوم II دور المتقبّل للربيطة في حالة الكلوروفيل، نجد أنّ شاردة الحديد II تؤدي هذا الدور في الهيموغلوبين.

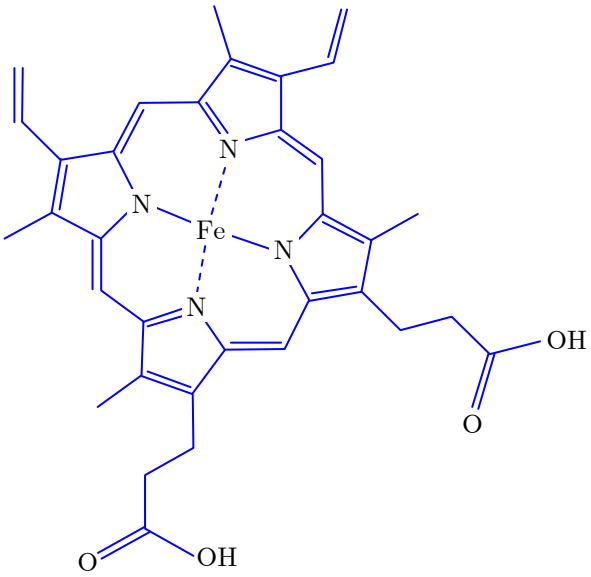
الكيمياء من حولنا

لماذا نضيف أملاح مركّب $E.D.T.A.$ إلى المواد الغذائية المعلبة: المايونيز، الفواكه والخضار المعلبة، الزيوت، المارغرين؟

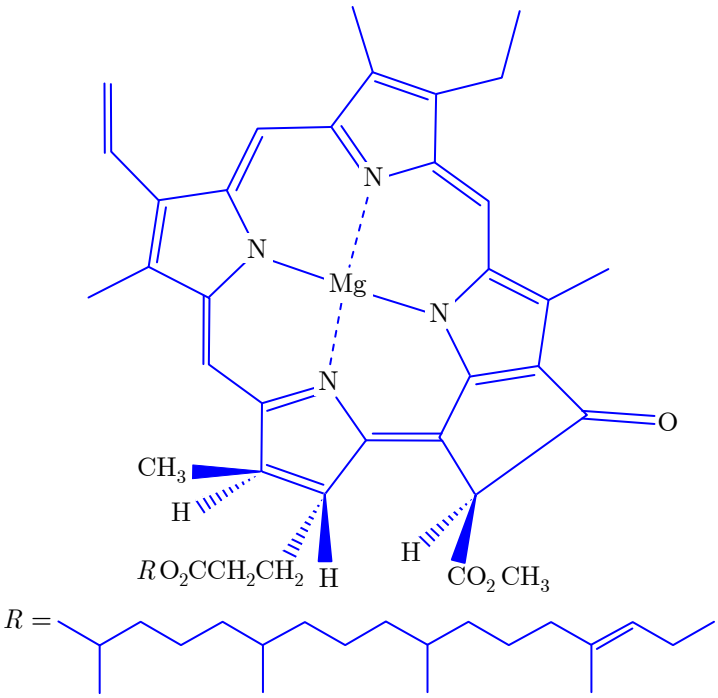
لو تمعّنت جيداً بالمكونات التي تجدها على عبوة المايونيز في مطبخ بيتك لوجدت من بين مكوّناتها مادة الـ EDTA بصيغة (Na_2CaY مثلاً) وقد أضيفت هذه المادة بسبب ميلها الشديد لتشكيل معقدات مع بعض الشوارد المعدنية مثل Cu ، Fe ،.. التي وصلت، ولو بكميات صغيرة جداً، إلى المادة الغذائية من التربة أو من خلال عمليات التحضير والتصنيع.

إذ تُحفّز هذه الشوارد المعدنية تفاعل الأكسجين مع الدسم غير المشبعة الموجودة في هذه المواد الغذائية، وهذا يؤدي إلى تغير في لون الطعام وظهور طعم حامض غير مستساغ فيه.

وهكذا فإنّ إضافة الـ $E.D.T.A.$ تبطئ الدور المحفز لهذه الشوارد المعدنية في إفساد الطعام.



الشكل (2): جزيء الهيموغلوبين

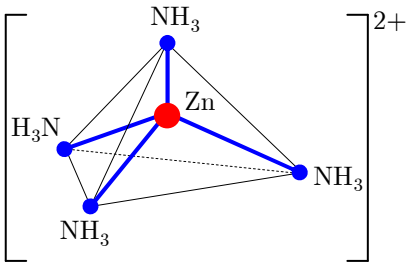


الشكل (3) : جزيء الكلوروفيل

3.I. هندسة المعقّدات:

لنأخذ الآن المعقّد $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ولنحاول أن نفسّر تشكّله: تتمتع ذرة التوتياء Zn بعدد ذريّ $Z = 30$، وهذا يعني أنّ لشاردة التوتياء Zn^{2+} عدداً من الإلكترونات يساوي 28. أمّا الكريبتون وهو الغاز النبيل الذي يقع في سطر التوتياء فله 36 إلكتروناً، وهذا يعني أنّ شاردة Zn^{2+} تستطيع ضمّ 4 ثنائيات إلكترونية لتأخذ بنية غاز الكريبتون. وهكذا تُشكّل أربع جزيئات نشادر NH_3:، تؤدي كلّ منها دور ربيطة وحيدة السن، مع شاردة التوتياء Zn^{2+} شاردة المعقّد $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

أمّا هندسة المعقّد السابق الذي هو من النمط AX_4 فهي بحسب القاعدة VSEPR رباعية الوجوه بحيث تتوضع شاردة التوتياء في مركز رباعي الوجوه وتقع جزيئات النشادر على رؤوسه، انظر الشكل (4).

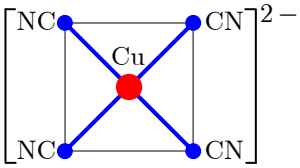


الشكل (4) : هندسة المعقّد $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

في حين يتمتع المعقّد $[Ag(NH_3)_2]^{+}$ بهندسة خطية لأنه من الشكل AX_2:

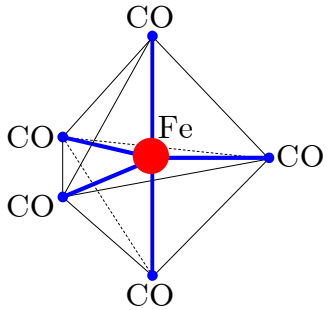
$$[H_3N\text{-}Ag\text{-}NH_3]^{+}$$

ويتمتّع المعقّد $[Cu(CN)_4]^{2-}$ بهندسة مستوية حيث تقع شاردة النحاس في مركز مربّع وتقع شوارد السيانيد على رؤوسه، الشكل (5):



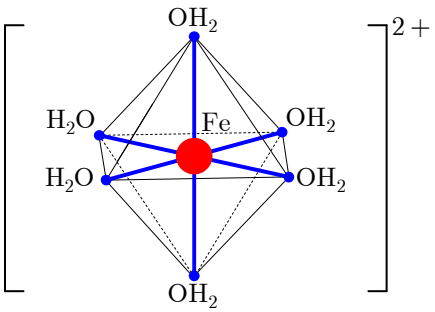
الشكل (5) : هندسة المعقّد $[Cu(CN)_4]^{2-}$

في حين يتمتّع المعقّد $[Fe(CO)_5]$ بهندسة هرمين بقاعدة ثلاثية مشتركة بحيث تقع ذرة الحديد في مركز المثلّث، الشكل (6):



الشكل (6) : هندسة المعقّد $[Fe(CO)_5]$

ويمتلك المعقّد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ بهندسة ثماني وجوه، أي هرمين بقاعدة مربّعة مشتركة بحيث تقع شاردة الحديد في مركز المربّع، الشكل (7):



الشكل (7) : هندسة المعقّد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

II. ثوابت مميّزة لتشكّل المعقدات في المحاليل المائية

لتكن لدينا الشاردة المركزية M والتي تضمّ عدداً من الحجيرات الإلكترونية الفارغة، ولتكن لدينا الربيطة وحيدة السن L. ولنفترض أنّ الشاردة M تستطيع تثبيت n ربيطة وحيدة السن L لتشكّل المعقّد ML_n، وذلك وفقاً للمعادلة المحصّلة الإجمالية:

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

ونلاحظ في التوازن السابق أنّ الشاردة M تؤدي دور متقبّل للربيطات في حين يؤدي المعقّد ML_n دور مانح للربيطات. ويُذكّرنا دور المعقّد بالدور الذي يؤديه حمض متعدّد الوظيفة AH_n بصفته مانحاً للبروتونات H^+ ولهذا نعرّف في حالة المعقّدات وبصورة مشابهة لما رأيناه في حالة الحموض والأسس الأزوتية : متقبّل للربيطة/مانح للربيطة فنكتب: $M\ /\ ML_n$.

ونلاحظ أنّ المعادلة المحصلة السابقة تتمتع بثابت توازن نسميه **ثابت استقرار المعقّد** أو **ثابت التشكّل الإجمالي للمعقّد**، وغالباً ما نرمز إليه بالرمز β_n فنكتب :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]/C^0}{([M]/C^0)\cdot([L]/C^0)^n}$$

حيث $C^0 = 1.00\,\mathrm{mol/L}$. وبذلك تصبح عبارة β_n:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\,[L]^n}$$

وهكذا نلاحظ أنّ الثابت الترموديناميكي β_n لا واحدة له، شرط التعبير عن التراكيز بالواحدة $\mathrm{mol/L}$، وهو لا يتعلّق إلاّ بدرجات الحرارة.

ونسمّي مقلوب الثابت السابق **ثابتَ التفكك الإجمالي للمعقّد** ونرمز إليه بالرمز K_d، ونكتب :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n}$$

ونلاحظ أنّ

$$\mathrm{p}K_d = \log \beta_n$$

♣ عندما نضيف تدريجياً إلى محلول مائي حاوٍ على الشاردة المركزية M الربيطة L يتشكّل لدينا على التعاقب المعقّدات التالية :

ML ، ML_2 ، ML_3 ،...، ML_i ،...، ML_n.

وذلك وفقاً للمعادلات المحصّلة التالية :

$$\begin{cases} M + L \rightleftharpoons ML \\ ML + L \rightleftharpoons ML_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i \\ \vdots \\ \vdots \\ ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \end{cases}$$

ونعرّف لكلّ من التوازنات السابقة ثابت توازن خاصاً به نسميه **ثابت التشكّل التعاقبي** K_{f_i} :

$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

وكلّما كان K_{f_i} كبيراً، كان تفاعل تشكّل المعقّد ML_i تاماً، وكان المعقّد أكثر استقراراً.

ونسمي مقلوب الثابت السابق **ثابتَ التفكّك التعاقبي** K_{d_i}:

$$K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}}$$

أو بعبارة أخرى:

$$\mathrm{p}K_{d_i} = \log K_{f_i}$$

♣ وبهذا يكون لدينا

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{n} K_{f_i}$$

أي إنّ

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^{n} \log\left(K_{f_i}\right)$$

من ناحية ثانية يمكننا أن نكتب أنّ:

$$K_d = \prod_{i=1}^{n} K_{d_i}$$

أي إنّ

$$\mathrm{p}K_d = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{p}K_{d_i}$$

♣ ويمكن تحديد K_{f_k} و K_{d_k} انطلاقاً من β_k و β_{k-1}، إذ إنّ:

$$\beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{f_i} \quad \text{و} \quad \beta_k = \prod_{i=1}^{k} K_{f_i}$$

وبهذا يكون لدينا:

$$K_{f_k} = \frac{1}{K_{d_k}} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$$

أي إنّ

$$\log K_{f_k} = \mathrm{p}K_{d_k} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}$$

III. مناطق الرجحان

لنفترض أننا نضيف تدريجياً الربيطة L إلى محلول حاوٍ على الشاردة المركزية M، ولنفترض أنه تتشكّل تدريجياً المعقّدات : ML، ML_2، ML_3،...، ML_i،...، ML_n.

لنكتب المعادلة المحصّلة لتشكّل المعقّد ML_i بدءاً من المعقّد الذي يسبقه:

$$ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$$

ونكتب ثابت التشكّل التعاقبي للمعقّد السابق :

$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

أي إنّ:

$$-\log K_{f_i} = -\log[ML_i] + \log[L] + \log[ML_{i-1}]$$

وعليه نكتب :

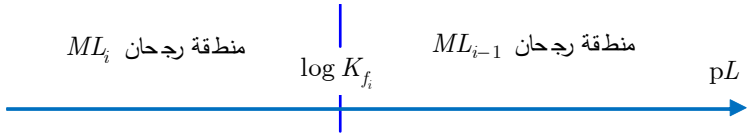
$$pL = \log K_{f_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

ونلاحظ ما يلي :

- في حالة $\mathrm{p}L = \log K_{f_i} = \mathrm{p}K_{d_i}$ فإنّ $[ML_i] = [ML_{i-1}]$.
- وفي حالة $\mathrm{p}L > \log K_{f_i} = \mathrm{p}K_{d_i}$ فإنّ $[ML_{i-1}] > [ML_i]$، أي إنّ المعقّد ML_{i-1} هو الراجح.

- وأخيراً، في حالة $\mathrm{p}L < \log K_{f_i} = \mathrm{p}K_{d_i}$ فإنّ $[ML_{i-1}] < [ML_i]$، أي إنّ المعقّد ML_i هو الراجح.

وهذا ما نعبّر عنه بمخطط الرجحان المبين في الشكل (8) التالي :

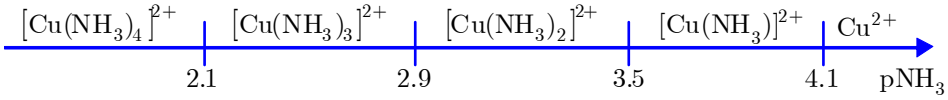


الشكل (8) : مخطط الرجحان للزوج ML_{i-1} / ML_i

فلو أخذنا مثلاً المعقّد $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$ الذي يتمتع بثوابت التشكّل التعاقبية الآتية :

$$\log K_{f_1} = 4.1 \text{ ، } \log K_{f_2} = 3.5 \text{ ، } \log K_{f_3} = 2.9 \text{ ، } \log K_{f_4} = 2.1$$

لحصلنا على مخطط الرجحان التالي، الشكل (9):

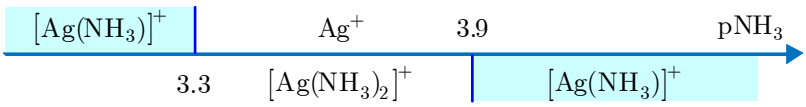


الشكل (9) : مخطط الرجحان لمعقدات شاردة النحاس Cu^{2+} مع النشادر.

ونلاحظ أنه كلما كان $\mathrm{p}L$ كبيراً، كان تركيز المربيطة صغيراً، وقلّ تعقّد الشاردة المركزية Cu^{2+}. ولهذا نجد أيضاً رجحان تركيز الشاردة المعدنية عند القيم العليا لـ $\mathrm{p}L$.

تتمتع المعقدات في مثل هذه الحالة بثوابت استقرار متعاقبة K_{f_i} تتناقص مع تزايد i.

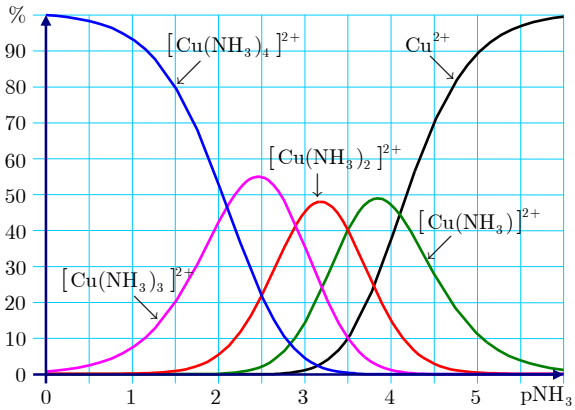
إلاّ أننا نجد استثناء لهذه القاعدة في بعض الحالات كما هو حال معقدات شاردة الفضة مع النشادر حيث نجد $\log K_{f_1} = 3.3$ ، و $\log K_{f_2} = 3.9$ ، انظر الشكل (10):



الشكل (10) : مخطط الرجحان لمعقدات شاردة الفضة Ag^{+} مع النشادر.

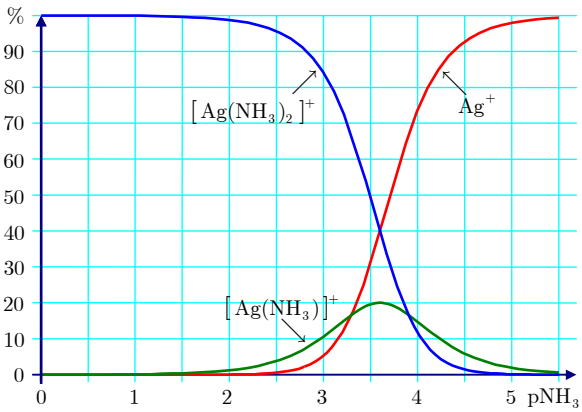
ففي مخطط الرجحان نلاحظ وجود منطقتين منفصلتين لرجحان المعقّد $[Ag(NH_3)]^+$. وهذا يعني أنّ هذا المعقّد سوف يتفكّك (كما سنرى بعد قليل) ولن يكون تركيزه أبداً راجحاً نظراً إلى كونه غير مستقر.

نستطيع باستعمال برمجيات للمحاكاة أن نحصل على مخططات التوزيع تماماً مثلما فعلنا في حالة التوازنات الحمضية–الأساسية. يُظهر الشكل (11) التالي مخططات توزيع معقدات النشادر مع شاردة النحاس Cu^{2+} بدلالة pNH_3.



الشكل (11) : مخططات توزيع معقدات النشادر مع شاردة النحاس Cu^{2+} بدلالة pNH_3

ويبيّن الشكل (12) مخططات توزيع معقدات النشادر مع شاردة الفضة Ag^+ بدلالة pNH_3.



الشكل (12) : مخططات توزيع معقدات النشادر مع شاردة الفضة Ag^+ بدلالة pNH_3

IV. المعقدات المتنافسة:

سوف نقتصر على حالتين بسيطتين :

♣ الشاردة المركزية M قادرة على التفاعل مع الربيطتين : L' و L.

♣ الربيطة L قادرة على التفاعل مع الشاردتين المركزيتين : M' و M.

1.IV. التنافس بين الربيطتين : L' و L

لنعد إلى التجربة التي وصفناها في بداية الفصل، ولنلاحظ أنّ شاردة الحديد III في تفاعلها مع شاردة التيوسيانات SCN^- تعطي معقّداً أحمر هو شاردة $[Fe(SCN)]^{2+}$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$$

حيث $K_{f_a} = 1.0 \times 10^3$ أي $\log K_{f_a} = 3.0$.

وتعطي شاردة الحديد III المعقّد $[Fe(C_2O_4)]^+$ بتفاعلها مع شاردة الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة:

$$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)]^+$$

حيث $K_{f_b} = 2.5 \times 10^9$ أي $\log K_{f_b} = 9.4$.

من الواضح أنّ الشاردة $[Fe(C_2O_4)]^+$ هي معقّد أكثر استقراراً من $[Fe(SCN)]^{2+}$ وذلك لأنّ $K_{f_b} > K_{f_a}$، حيث تؤدي إضافة شاردة الأوكسالات إلى محلول حاوٍ على شوارد تيوسيانات الحديد III إلى اختفاء المعقّد الأخير وفقاً للمعادلة المحصلة:

$$[Fe(SCN)]^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)]^+ + SCN^-$$

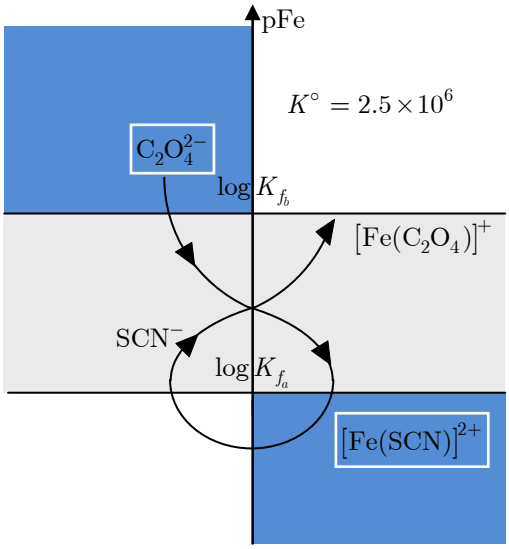
ويكون ثابت التوازن السابق:

$$K^\circ = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+] \cdot [SCN^-]}{[[Fe(SCN)]^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]}$$

أي إنّ

$$K^\circ = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+] \cdot [SCN^-] \cdot [Fe^{3+}]}{[[Fe(SCN)]^{2+}] \cdot [Fe^{3+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]} = \frac{K_{f_b}}{K_{f_a}} = 2.5 \times 10^6$$

ويمكننا هنا إذن أن نعتبر التفاعل تاماً.



الشكل (13) : تفاعل المتقبّل الأقوى لشوارد الحديد: $C_2O_4^{2-}$ مع المانح الأقوى لشوارد الحديد $[Fe(SCN)]^{2+}$. يمكن الوصول إلى النتيجة برسم حرف γ.

نستطيع في هذه الحالة الخاصة حيث كان للمعقدين الصيغة العامة $[ML]$ التنبؤ بالتفاعل الحاصل باستعمال مخطط (متقبّل Fe^{3+}/مانح Fe^{3+}) حيث نضع المزوجين السابقين على محور pFe تبعاً لقيمتي $\log K_f$، ويحصل التفاعل الذي يتمتع بثابت توازن يفوق الواحد بين المتقبّل الأكثر قوة والمانح الأكثر قوة. ويمكن إيجاد هذا التفاعل باستعمال قاعدة γ، انظر الشكل (13).

2.IV. التنافس بين الشاردتين المركزيتين:

نأخذ أنبوب اختبار يحوي $1\,mL$ تقريباً من محلول أزرق من كبريتات النحاس II بتركيز $0.1\,mol/L$. ونضيف إليه بضع نقاط من محلول تيوسيانات البوتاسيوم بتركيز $0.1\,mol/L$. نلاحظ أنّ المحلول يأخذ لوناً أخضر جميلاً. ويعود هذا اللون إلى تشكّل الشاردة المعقّدة $[Cu(SCN)]^+$ وفقاً للمعادلة المحصّلة:

$$Cu^{2+} + SCN^- \rightleftharpoons [Cu(SCN)]^+$$

حيث $K_{f_c} = 50$.

نضيف الآن إلى أنبوب الاختبار، نقطة نقطة، محلول كلور الحديد III بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ فنلاحظ أنّ المحلول يتحوّل إلى اللون الأحمر المميّز للشاردة المعقّدة $[\mathrm{Fe(SCN)}]^{2+}$ المتشكّلة وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$\mathrm{Fe^{3+}} + [\mathrm{Cu(SCN)}]^{+} \rightleftharpoons [\mathrm{Fe(SCN)}]^{2+} + \mathrm{Cu^{2+}}$$

ويكون ثابت هذا التوازن

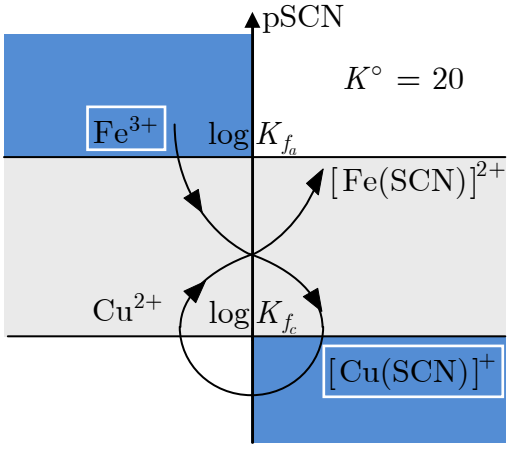
$$K^0 = \frac{[[\mathrm{Fe(SCN)}]^{2+}]\cdot[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\cdot[[\mathrm{Cu(SCN)}]^{+}]}$$

أو بعبارة أخرى

$$K^0 = \frac{[[\mathrm{Fe(SCN)}]^{2+}]\cdot[\mathrm{Cu^{2+}}]\cdot[\mathrm{SCN^{-}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\cdot[\mathrm{SCN^{-}}]\cdot[[\mathrm{Cu(SCN)}]^{+}]} = \frac{K_{f_a}}{K_{f_c}} = 20$$

إنّ شاردة تيوسيانات الحديد III هي معقد أكثر استقراراً من شاردة تيوسيانات النحاس II.

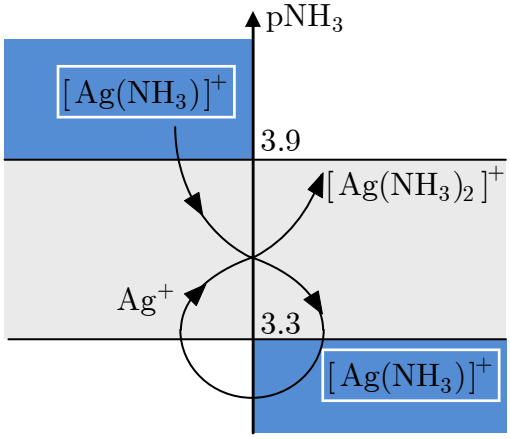
يفيد استعمال مخطط المرجحان متقبّل للربيطة/مانح للربيطة، وذلك بوضع المزوجين السابقين على محور pSCN، في إيجاد التفاعل الحاصل، لأننا هنا أيضاً أمام حالة خاصة إذ يتمتع كلا المعقّدين بالصيغة العامة [ML]. ويجري التفاعل الذي يمتلك ثابت توازن أكبر من الواحد بين المتقبّل الأقوى للربيطة والمانح الأقوى لها، ويمكن التنبّؤ بجهة التفاعل باستعمال قاعدة γ، الشكل (14).



الشكل (14) : تفاعل Fe^{3+} (متقبّل ربيطة التيوسيانات الأقوى) مع مانحها الأقوى $[Cu(SCN)]^{+}$

ويمكن بالطريقة ذاتها التنبّؤ بتفكّك معقّد ما متمتع بمناطق رجحان متمايزة كما هو حال المعقّد $[Ag(NH_3)]^{+}$، الشكل (15).

$$2[Ag(NH_3)]^{+} \rightleftharpoons Ag^{+} + [Ag(NH_3)_2]^{+}$$



الشكل (15): ظهور الشاردة المعقدة $[Ag(NH_3)]^{+}$ كأقوى مانح وأقوى متقبّل للربيطة NH_3.

الكيمياء من حولنا

ما هي المادة المضادة (الترياق) لمعالجة التسمم بالسيانيد؟

إن السمية العالية للمركبات الحاوية على مادة السيانيد تتطلب تطبيقاً فورياً لمادة طبية تُعرّف باسم المادة المضادة أو الترياق Antidote، فما هوالمبدأ الكيميائي الذي كان وراء سمّيّة السيانيد، وكيف نستطيع بناء على ذلك إيجاد مادة مضادة لسمية السيانيد؟

من المعلوم أنّ عملية التنفس، التي تعتمد على نقل الأكسجين O_2 عبر الدم من الرئتين إلى الخلايا ثمّ نقل غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 من الخلايا إلى الرئتين، تتمّ بواسطة تشكّل معقّدات لشوارد الحديد الموجودة في خضاب الدم مع كلّ من هذين الغازين. وهذه المعقدات قابلة للتفكك وهي ليست ذات ثابت تشكّل مرتفع.

تعود سمّيّة شاردة السيانيد إلى قابليتها الشديدة إلى تشكيل معقّدات عالية الاستقرار مع شوارد الحديد الموجودة في خضاب الدم، فلا تعود هذه الشوارد جاهزة للقيام بعملها في تشكيل معقدات عكوسة مع الأكسجين وغاز ثنائي أكسيد الكربون، ومن ثَمّ لا تقوم كريات الدم الحمراء بوظيفتها في عملية التنفس، فتتوقّف الخلايا عن عملها عند توقّف تنفسها، وهذا يؤدي إلى موتها.

ولذلك عند بحثنا عن مادة مضادة للسيانيد علينا أن نبحث عن مادة تشكّل مع السيانيد معقدات أكثر استقراراً من المعقّد الذي تشكله مع شوارد الحديد لتتحرّر من جديد هذه الشوارد لتقوم بوظيفتها في التنفّس. وأحد هذه المواد المضادة يحمل الاسم التجاري Kelocyamor حيث تضم العبوة منه 300 mg من Co_3EDTA أي CoY^{2-} وهو معقد لشوارد الكوبالت مع الـ EDTA:

$$Co^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CoY^{2-}$$

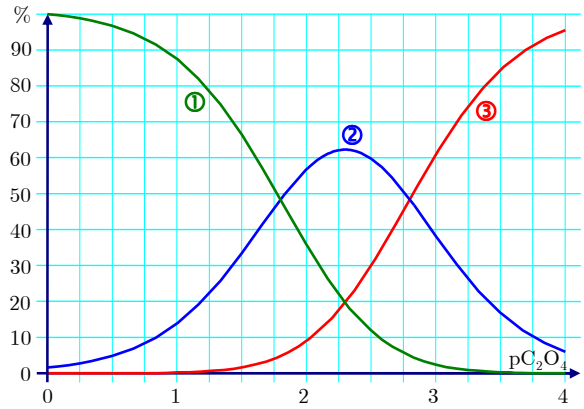
يقوم العمل المقاوم للسمية في هذه المادة على القدرة الكبيرة لشاردة الكوبالت على التفاعل مع شوارد السيانيد:

$$Co^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-} \qquad K_f = 1.2\times10^{19}$$

إذ تتشكل الشاردة المعقدة $[Co(CN)_6]^{4-}$ غير السامة والعالية الاستقرار فيتفكك تدريجياً المعقد الذي تشكّل بين شاردة السيانيد وشوارد الحديد في الدم، لتعود شوارد الحديد وتزاول وظيفتها في التنفس. وهكذا تؤدي شورد الكوبالت Co^{2+} دور مصيدة لشوارد السيانيد CN^- السامة، وعملها يقوم كما رأينا على مبدأ التنافس بين شاردتين معدنيتين في تشكيل معقدين.

V. تمرين محلول

يُبيّن الشكل (16) نمذجةً لتجربة إضافة محلول من مركّب أوكسالات الصوديوم بتركيز $c_1 = 1.00\,mol/L$ إلى حجم $V_2 = 10.0\,mL$ من مركّب نترات الكادميوم بتركيز $c_2 = 0.10\,mol/L$.



الشكل (16) : مخطط التوزيع الناتج عن نمذجة إضافة محلول من أوكسالات الصوديوم إلى محلول من نترات الكادميوم.

نعلم أنّ المنحنيات الثلاث في هذا الشكل تمثّل تغيّرات النسب المئوية لكل من Cd^{2+} و $[Cd\,C_2O_4]$ و $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ بدلالة $p\,C_2O_4$ المطلوب:

1. ما هو المركب الكيميائي الذي تمثّله كل من المنحنيات الثلاثة السابقة؟

2. احسب ثوابت التشكّل المتعاقبة ثمّ استنتج ثابت التشكّل الإجمالي. ارسم مخطط الرجحان لكل من Cd^{2+} و $[Cd\,C_2O_4]$ و $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ بدلالة $p\,C_2O_4$.

3. حدّد تركيز كلّ من Cd^{2+} و $[Cd\,C_2O_4]$ و $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ بإهمال معامل التمديد وذلك عندما تكون $[C_2O_4^{2-}] = 10^{-2}\,mol/L$.

الحل

1. إنّ المعادلتين المحصلتين لتشكيل المعقدين السابقين هما :

$$Cd^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Cd\,C_2O_4] \qquad (\alpha)$$

$$[Cd(C_2O_4)] + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Cd(C_2O_4)_2]^{2-} \qquad (\beta)$$

عندما يكون $\mathrm{p\,C_2O_4}$ كبيراً فإنّ $[\mathrm{C_2O_4^{2-}}]$ يكون صغيراً، ومن ثَمّ لا يكون التفاعلان السابقان محبّذين. أي إنّ $\mathrm{Cd^{2+}}$ يكون غير معقّد ويكون تركيزه راجحاً في المحلول.

عندما يتناقص $\mathrm{p\,C_2O_4}$ يبدأ التفاعلان السابقان، ويتشكّل كلٌّ من المعقّدين $[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]$ و $[\mathrm{Cd\,(C_2O_4)_2}]^{2-}$. فيعود المنحني رقم ① إلى المعقّد $[\mathrm{Cd\,(C_2O_4)_2}]^{2-}$، ويعود المنحني رقم ② إلى $[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]$، في حين يعود المنحني رقم ③ إلى $\mathrm{Cd^{2+}}$.

2. إنّ ثابت التشكّل التعاقبي للتفاعل (α) هو:

$$K_{f_1} = \frac{[[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]]}{[\mathrm{Cd^{2+}}]\cdot[\mathrm{C_2O_4^{2-}}]}$$

ونلاحظ أنه عند نقطة تقاطع المنحنيين ② و ③ تتحقّق المساواة

$$[[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]] = [\mathrm{Cd^{2+}}]$$

ويكون عندها $\mathrm{p\,C_2O_4} = \log K_{f_1}$. ومنه

$$\log K_{f_1} = 2.8 \quad \text{أي} \quad K_{f_1} = 6.3\times 10^2 .$$

وإنّ ثابت التشكّل التعاقبي للتفاعل (β) هو:

$$K_{f_2} = \frac{[[\mathrm{Cd\,(C_2O_4)_2}]^{2-}]}{[[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]]\cdot[\mathrm{C_2O_4^{2-}}]}$$

ونلاحظ أنه عند نقطة تقاطع المنحنيين ② و ① تتحقّق المساواة

$$[[\mathrm{Cd\,C_2O_4}]] = [[\mathrm{Cd\,(C_2O_4)_2}]^{2-}]$$

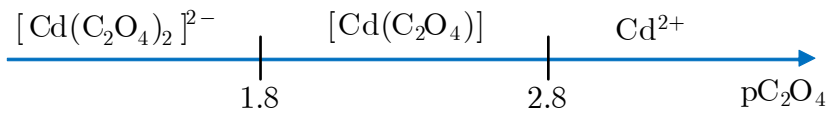
ويكون عندها $\mathrm{p\,C_2O_4} = \log K_{f_2}$. ومنه نجد

$$\log K_{f_2} = 1.8 \quad \text{أي} \quad K_{f_2} = 63 .$$

أما ثابت التشكّل الإجمالي فهو يساوي :

$$\beta = K_{f_1}\times K_{f_2} \simeq 40000$$

ويأخذ مخطط الرجحان الشكل التالي :



3. في المحالة التي يكون فيها $p\,C_2O_4 = 2$ تُقرأ النسب المئوية لكلٍّ من Cd^{2+} و $[Cd\,C_2O_4]$ و $[Cd\,(C_2O_4)_2]^{2-}$ من مخطط التوزيع فنجد :

$[Cd\,(C_2O_4)_2]^{2-}$	$[Cd\,C_2O_4]$	Cd^{2+}
36%	55%	9%

وبإهمال التمديد يُكتَب شرط انحفاظ عنصر الكادميوم كما يلي :

$$[Cd^{2+}] + [[Cd\,C_2O_4]] + \left[[Cd\,(C_2O_4)_2]^{2-}\right] = 0.1 \quad mol/L$$

ومنه نجد أنّ:

$$[Cd^{2+}] = 9.0 \times 10^{-3} \quad mol/L$$
$$[[Cd\,C_2O_4]] = 5.5 \times 10^{-2} \quad mol/L$$
$$\left[[Cd\,(C_2O_4)_2]^{2-}\right] = 3.6 \times 10^{-2} \quad mol/L$$

VI. تشكّل المعقّدات- تركيب محلول

لنبيّن اعتماداً على بعض الأمثلة كيفية إيجاد تركيب محلول يضمّ معقدات انطلاقاً من ثوابت التشكيل الإجمالية لهذه لمعقدات والتركيب الابتدائي للمحلول. وسيقوم عملنا كما فعلنا في حالة التفاعلات من النوع حمض – أساس على اتباع الخطوات التالية:

- ★ تحديد التفاعلات الراجحة المتعاقبة.
- ★ وضع بعض الفرضيات التبسيطية عند اللزوم.
- ★ حل المعادلة الناتجة.
- ★ التحقّق من صحة الفرضيات الموضوعة باللجوء إلى مخططات الرجحان على سبيل المثال.

1.VI. تشكّل معقّد وحيد

هذا هو الحال عند دراسة المعقدات المتشكّلة مع الربيطة السداسية السن لشاردة E.D.T.A التي نرمز لها عادة بالرمز Y^{4-}.

مثال: لنحضّر ليتراً من محلول يضمّ $0.10\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الكالسيوم وكمية n من إيثلين ثنائي أمين رباعي خلات الصوديوم $(4\,\mathrm{Na}^+ + Y^{4-})$. أوجد التركيب النهائي للمحلول في الحالات الثلاث التالية:

$$n = 0.15\,\mathrm{mol}\ \ (\mathrm{c}) \qquad n = 0.10\,\mathrm{mol}\ \ (\mathrm{b}) \qquad n = 0.02\,\mathrm{mol}\ \ (\mathrm{a})$$

وذلك بافتراض أنّ تفاعلات التعقيد هي التفاعلات الوحيدة المعتبرة، وأنّ قيمة $\log\beta_1$ تساوي 10.7.

التفاعل الوحيد الذي سيجري النظر فيه هو تفاعل شوارد الكالسيوم Ca^{2+} مع شاردة $E.D.T.A.$ وفق المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{Ca}^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [\mathrm{Ca}\,Y]^{2-} \qquad (1)$$

إنّ ثابت هذا التوازن هو $K^0 = \beta_1 = 5.0\times10^{10}$ وهذا التفاعل تام. لندرس الحالات الثلاث:

- $n = 0.02\,\mathrm{mol}\ \ (\mathrm{a})$

يكون لدينا هنا فائض من شوارد الكالسيوم، ونكتب التراكيز الابتدائية ثمّ التراكيز عند وضع التوازن آخذين في الحسبان ستوكيومترية التفاعل:

	Ca^{2+}	$+$	Y^{4-}	$\rightleftharpoons$	$[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}$
$t=0$	0.10		0.02		$-$
t_{eq}	0.08		ε		0.02

ونحسب ε باستعمال ثابت التوازن:

$$[Y^{4-}] = \frac{[[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}]}{\beta_1\cdot[\mathrm{Ca}^{2+}]} = 5.0\times10^{-12}\,\mathrm{mol\,/\,L}$$

أي إنّ

$$.\,\mathrm{p}\,Y = -\log[\mathrm{Y}^{4\text{-}}] = 11.3$$

- $n = 0.10\,\text{mol}$ (b)

تكون شوارد الكالسيوم وشوارد E.D.T.A. وفق النسب الستوكيومترية ونكتب:

	Ca^{2+}	$+$	Y^{4-}	$\rightleftharpoons$	$[Ca\,Y]^{2-}$
$t = 0$	0.10		0.10		$-$
t_{eq}	ε		ε		0.10

ونحسب ε باستعمال ثابت التوازن:

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = \left(\frac{[[Ca\,Y]^{2-}]}{\beta_1}\right)^{0.5} = 1.4 \times 10^{-6}\,\text{mol / L}$$

ومنه نجد أنّ: $\text{p}\,Y = -\log[\text{Y}^{4-}] = \frac{1}{2}(\log\beta_1 - \log[[Ca\,Y]^{2-}]) = 5.85$.

- $n = 0.15\,\text{mol}$ (c)

يكون لدينا هنا فائض من شوارد $E.D.T.A$ ونكتب:

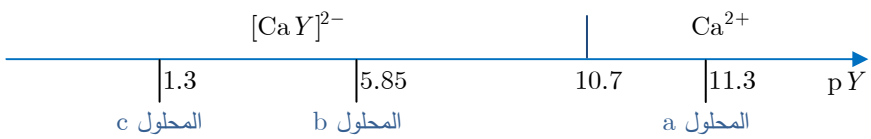
	Ca^{2+}	$+$	Y^{4-}	$\rightleftharpoons$	$[Ca\,Y]^{2-}$
$t = 0$	0.10		0.15		$-$
t_{eq}	ε		0.05		0.10

ونحسب ε باستعمال ثابت التوازن:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[[Ca\,Y]^{2-}]}{\beta_1 \cdot [Y^{4-}]} = 4.0 \times 10^{-11}\,\text{mol / L}$$

وهكذا نجد أنّ: $\text{p}\,Y = 1.3$.

التحقّق: لنضع على مخطط الرجحان المدرج بدلالة $\text{p}\,Y$ القيم الثلاث التي وجدناها عند دراسة المحاليل الثلاثة السابقة بغية التحقّق من صحة الفرضيات التي اعتمدناها والتي قادتنا إلى القيم المختلفة لتركيب المحلول:



ونلاحظ أنّ قيمة $\mathrm{p}Y = 11.3$ التي وجدناها في المحلول الأول (a) توافق رجحان تركيز شوارد الكالسيوم، في حين أنّ $\mathrm{p}Y = 5.85$ في المحلول (b) و $\mathrm{p}Y = 1.3$ في المحلول (c) توافقان رجحان تركيز شوارد $[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}$، وهذا ما توصّلنا إليه سابقاً.

2.VI. تشكّل عدّة معقّدات بالتعاقب

سنوضّح ذلك بدراسة المعقدات التي تتشكّل بين شاردة الحديد (III) Fe^{3+} وشاردة الأوكسالات $\mathrm{C_2O_4^{2-}}$.

مثال

نحضّر ليتراً من محلول مائي بحلّ $0.10\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الحديد (III) وكمية n من أوكسالات الصوديوم $(2\,\mathrm{Na}^+ + \mathrm{C_2O_4^{2-}})$. حدّد التركيب النهائي للمحلول في الحالتين الآتيتين:

$$n = 0.10\,\mathrm{mol}\ (\mathrm{a}) \qquad n = 0.20\,\mathrm{mol}\ \ (\mathrm{b})$$

علماً أنّ:

$$\log\beta_1([\mathrm{Fe\,C_2O_4}]^+) = 9.2 \quad \text{و} \quad \log\beta_2([\mathrm{Fe(C_2O_4)_2}]^-) = 14.2\,.$$

الحل

يمكن أن يتشكّل معقدان بالتعاقب وذلك حسب المعادلتين المحصلتين الآتيتين:

$$\begin{array}{lrl} (1) & \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{C_2O_4^{2-}} \rightleftharpoons [\mathrm{Fe(C_2O_4)}]^+ & K_{f_1} = \beta_1 = 10^{9.2} \\ (2) & [\mathrm{Fe(C_2O_4)}]^+ + \mathrm{C_2O_4^{2-}} \rightleftharpoons [\mathrm{Fe(C_2O_4)_2}]^- & K_{f_2} = \beta_2/\beta_1 = 10^{5} \end{array}$$

ونلاحظ أنّ كلا التفاعلين تامّان. من جهة ثانية يمكننا في فرضية أولى اعتبار أن هذين التفاعلين متعاقبان لأن $\Delta\log K_{f_i} \geq 4$. لنحدّد التركيب النهائي للمحلول في الحالتين المعطاتين في المسألة.

- $n = 0.10\,\mathrm{mol}\ (\mathrm{a})$

هذا يعني أنّ لدينا مزيجاً أولياً متساوي المولية، ويمكننا اعتبار أنّ المعقّد $[\mathrm{Fe(C_2O_4)_2}]^-$ يتشكّل وفقاً للمعادلة المحصّلة الأولى:

	Fe^{3+}	$+$	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(C_2O_4)]^+$
$t=0$	0.10		0.10		$-$
t_{eq}	ε		ε		0.10

ومنه نجد أنّ:

$$[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0.10\,\text{mol / L}$$

$$\varepsilon = \left(\frac{[[Fe(C_2O_4)]^-]}{\beta_1}\right)^{1/2} = 7.9\times10^{-6}\,\text{mol / L}$$

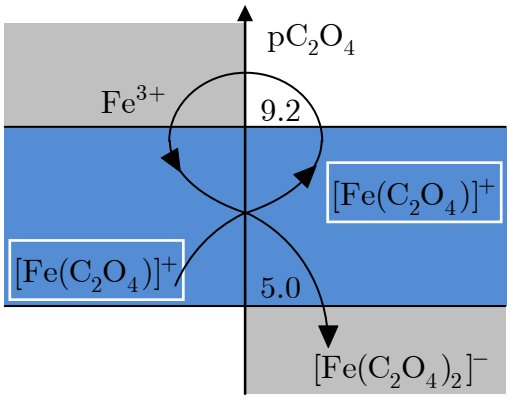
التفاعل الراجح الثاني الذي يجب اعتباره بعد ذلك هو تفاعل التفكك الذاتي للمعقّد المتشكّل:

$$2[Fe(C_2O_4)]^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + [Fe(C_2O_4)_2]^-$$

وثابت هذا التوازن

$$K^0 = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[[Fe(C_2O_4)_2]^-]}{[[Fe(C_2O_4)]^+]^2} = \frac{K_{f_2}}{K_{f_1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} = 6.3\times10^{-5}\,\text{mol / L}$$

ويمكننا التنبؤ بأنّ ثابت هذا التوازن أصغر من الواحد إذا رسمنا مناطق الرجحان لمختلف المعقدات بدلالة pC_2O_4 كما يظهر من الشكل التالي:



نصل إلى تراكيز Fe^{3+} و $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ بإهمال قيمة ε وبملاحظة أنّ K^0 صغير جداً، ومن ثَمّ فإنّ تفكّك المعقّد يكون ضعيفاً للغاية ونكتب:

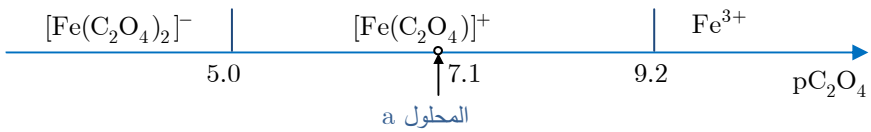
$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = (K^0\times[[Fe(C_2O_4)]^+]^2)^{1/2}$$
$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 7.9\times10^{-4}\,\text{mol / L}$$

أما تركيز شوارد $C_2O_4^{2-}$ فنحدّده ابتداء من قيمة β_1:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+]}{\beta_1 \cdot [Fe^{3+}]} = 7.9 \times 10^{-8}\,\text{mol / L}$$

وهذا يوافق $pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}] = 7.1$.

ويمكننا التحقّق من صحة الفرضيات التي وضعناها برسم مخطط الرجحان وتحديد القيمة $pC_2O_4 = 7.1$ عليه، فنلاحظ أننا نقع في منطقة رجحان الشاردة $[Fe(C_2O_4)]^+$ في حين أنّ Fe^{3+} و $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ هي شوارد نادرة.



• (b) $n = 0.20\,\text{mol}$

لمّا كان $n_0(C_2O_4^{2-}) = 2\,n_0(Fe^{3+})$ فيمكننا القول بأنّ المعقّد $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ يتشكّل نتيجة لتعاقب تفاعلين راجحين تامّين هما (1) و (2).

وتكون التراكيز عند وضع التوازن للتفاعل الراجح الأول هي:

	Fe^{3+}	$+$	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(C_2O_4)]^+$
$t = 0$	0.10		0.20		–
t_{eq}	ε		0.10		0.10

وتكون التراكيز عند وضع التوازن للتفاعل الراجح الثاني هي:

	$[Fe(C_2O_4)]^+$	$+$	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(C_2O_4)_2]^-$
$t = 0$	0.10		0.10		–
t_{eq}	ε'		ε'		0.10

يمكننا تحديد تراكيز كلٍّ من $C_2O_4^{2-}$ و $[Fe(C_2O_4)]^+$ باستعمال ثابت التوازن $K_{f_2} = \beta_2/\beta_1 = 10^5$:

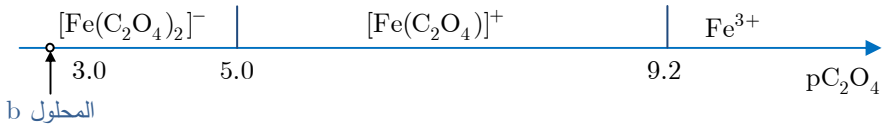
$$[[Fe(C_2O_4)]^+] = [C_2O_4^{2-}] = ([[Fe(C_2O_4)_2]^-] \,/\, K_{f_2})^{1/2}$$
$$[[Fe(C_2O_4)]^+] = [C_2O_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3}\,\text{mol / L}$$

أي إنّ $pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}] = 3.0$.

ونحدّد تركيز شوارد الحديد بالاعتماد على β_1:

$$[Fe^{3+}] = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+]}{\beta_1 \cdot [C_2O_4^{2-}]} = 6.3 \times 10^{-10} \text{mol / L}$$

ويمكننا التحقّق من صحة النتائج التي توصّلنا إليها بوضع القيمة $pC_2O_4 = 3.0$ على مخطط الرجحان والتحقق أننا في منطقة رجحان المعقّد $[Fe(C_2O_4)_2]^-$:



3.VI. تشكّل عدّة معقّدات بآن واحد

هذا هو الحال عندما تكون تفاعلات تشكّل المعقّدات غير كمية و/أو عندما تكون لثوابت التشكّل قيمٌ متقاربة $\Delta \log K_{f_i} < 4$. لنوضّح ذلك باستعمال المعقدات المتشكلة بين شاردة الحديد (III) وشوارد الكبريتات.

مثال:

تتفاعل شوارد الحديد (III) Fe^{3+} مع شوارد الكبريتات SO_4^{2-} لتعطي معقّدين: $[FeSO_4)]^+$ بثابت تشكيل $\log \beta_1 = 4.2$ و $[Fe(SO_4)_2]^-$ بثابت تشكيل $\log \beta_2 = 7.4$.

نضيف $12.5\,\text{mL}$ من محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 بتركيز $0.10\,\text{mol / L}$ إلى $10\,\text{mL}$ من محلول كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$ بتركيز $0.10\,\text{mol / L}$. حدّد التركيب النهائي.

لنكتب المعادلات المحصلة لمختلف التفاعلات الراجحة التي تتمّ، ولكن لنحسب أولاً التراكيز الابتدائية آخذين في الحسبان التمديد.

$$[Fe^{3+}]_0 = \frac{0.10 \times 10}{22.5} = 0.044\,\text{mol / L}$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{0.10 \times 12.5}{22.5} = 0.056\,\text{mol / L}$$

التفاعل الراجح الأول هو التفاعل بين شاردة الحديد (III) وشاردة الكبريتات حسب المعادلة المحصلة:

	Fe^{3+}	$+$	SO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$	$[FeSO_4]^+$
$t=0$	0.044		0.056		$-$
t_{eq}	$0.044-x$		$0.056-x$		x

تتفاعل بعد ذلك الشاردة المعقّدة $[FeSO_4]^+$ مع شاردة الكبريتات حسب التفاعل الراجح الثاني:

	$[FeSO_4]^+$	$+$	SO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$	$[Fe(SO_4)_2]^-$
$t=0$	x		$0.056-x$		$-$
t_{eq}	$x-y$		$0.056-x-y$		y

نستعين بعد ذلك بعبارتي K_{f_1} و K_{f_2} مع الانتباه عند كتابة عبارة K_{f_1} إلى أنّ تركيز $[FeSO_4]^+$ هو $x-y$ وليس x وكذلك تركيز SO_4^{2-} هو $0.056-x-y$ وليس $0.056-x$ لأن التفاعلين الراجحين الأول والثاني يحصلان في آن واحد.

$$K_{f_1} = \frac{x-y}{(0.044-x)(0.056-x-y)}$$
$$K_{f_2} = \frac{y}{(x-y)(0.056-x-y)}$$

نحصل بعد ذلك على جملة تضم معادلتين بمجهولين نحلّها بالاستعانة ببرمجية متخصّصة فنجد جملة الحلول الآتية:

$$(y=-0.033066,\quad x=0.0892366)$$
$$(y=\quad 0.0155038,\ x=0.0400984)$$
$$(y=\quad 0.0448598,\ x=0.0439983)$$

الحل الأول مرفوض لأنه يعطي قيماً سالبة للتركيز، والحل الثالث مرفوض لأنه يعطي قيمة لـ y تفوق التركيز الابتدائي لشوارد الحديد (III). وعليه فإنّ الحلّ الثاني هو الحلّ الوحيد المقبول فيزيائياً.

وهكذا نجد:

$$[[Fe(SO_4)_2]^-] = 1.5\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,/\,L}$$
$$[[Fe\,SO_4]^+] = 2.5\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,/\,L}$$
$$[Fe^{3+}] = 4.0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\,/\,L}$$
$$[SO_4^{2-}] = 4.0\times10^{-4}\,\mathrm{mol\,/\,L}$$

VII. معايرات التعقيد

سوف نقتصر على عرض معايرة محلول يضمّ شوارد الكالسيوم باستعمال محلول من $E.D.T.A$ وتستعمل هذه المعايرة في تحديد قساوة الماء.

1.VII. مبدأ المعايرة

نضيف باستعمال السحاحة محلولاً من $E.D.T.A$ بتركيز معلوم C_1 إلى محلول يضمّ شوارد الكالسيوم حجمه V_2 محدّد بدقة وتركيزه C_2 يلزم تحديده.

إنّ المعادلة المحصّلة لتفاعل المعايرة هي:

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons \left[Ca\,Y\right]^{2-}$$

يتمتع هذا التوازن بثابت $K^0 = \beta = 10^{10.6} = 4.0\times10^{10}$ ونلاحظ أنه تفاعل تام.

عند نقطة التكافؤ نكون قد أضفنا عدداً من شوارد Y^{4-} يساوي عدد شوارد الكالسيوم، ونعبّر عن ذلك بالكتابة:

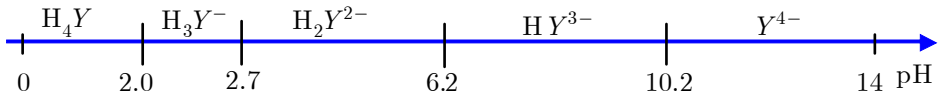
$$n_0(Ca^{2+}) = n(Y^{4-})^{\mathrm{added}}_{\mathrm{eqv}}$$

نقصد بالدليل eqv عند نقطة التكافؤ. ويمكن كتابة العلاقة السابقة باستعمال التراكيز:

$$C_2V_2 = C_1V_{1\mathrm{eqv}}$$

ولما كانت المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل عديمة اللون، فإننا نستعين بمشعر لوني يدلّنا على نهاية تفاعل المعايرة، وسنأتي على تحديده بعد قليل.

إنّ الشاردة Y^{4-} هي أساس رباعي الوظيفة حمضه المرافق هو H_4Y ويتمتع بثوابت الحموضة التالية: $pK_{A_i} = 2.0, 2.7, 6.2, 10.2$. يظهر المخطط التالي مناطق رجحان الحمض H_4Y.



وحتى لا تتأثر المعايرة بتفاعلات ذات طبيعة حمضية أساسية تشارك بها الشاردة Y^{4-} فإننا نستعين بمحلول موقٍ يجعل pH المحلول المعايَر ثابتاً.

ولما كان المشعر اللوني يتأثر بدوره بحموضة الوسط، فإنّ التجربة قد برهنت أنّ تثبيت pH المحلول عند القيمة 10 توفر الدقة الفضلى للمعايرة. سنقبل، تبسيطاً للدراسة، أنّ المحلول يكون موقياً عند $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}_i} = 10.2$.

لندرس كيف يتغير $\mathrm{p}\,Y = -\log[Y^{4-}]$ في وسط المحلول المعايَر عندما نضيف إليه Y^{4-}، ولهذا سوف ندرس، وعلى نحو مشابه لما فعلناه في حالة المعايرة الحمضية الأساسية، تغيرات $\mathrm{p}\,Y = f(x)$ حيث $x = V_1 \,/\, V_{1\mathrm{eqv}}$.

2.VII. المنحني $\mathrm{p}\,Y = f(x)$

لدينا عدة حالات وفقاً لقيمة x :

- $x = 0$ أي $V_1 = 0$

لا يوجد *E.D.T.A.* في المحلول، ومن ثَمّ فإنّ $\mathrm{p}\,Y$ غير معرّف.

- $0 < x < 1$ أي $0 < V_1 < V_{1\mathrm{eqv}}$

يحصل تفاعل المعايرة. لنحسب عدد المولات عند كلّ إضافة بعد الوصول إلى وضع التوازن

	Ca^{2+}	$+\ Y^{4-}$	$\rightleftharpoons\ [CaY]^{2-}$
$t = 0$	C_2V_2	C_1V_1	$-$
t_{eq}	$C_2V_2 - C_1V_1$	ε	C_1V_1

يتمّ تحديد تركيز شوارد Y^{4-} بالاستعانة بالثابت β:

$$[Y^{4-}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta \cdot [Ca^{2+}]}$$

$$\mathrm{p}\,Y = \log\beta - \log\frac{[[CaY]^{2-}]}{[Ca^{2+}]}$$

ومنه نجد أنّ

$$\mathrm{p}\,Y = \log\beta + \log\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{C_1V_1} = \log\beta + \log\frac{C_1V_{1\mathrm{eqv}} - C_1V_1}{C_1V_1}$$

أي إنّ

$$\mathrm{p}\,Y = \log\beta + \log\frac{1-x}{x}$$

ونلاحظ أنه عندما $x = 0.5$ لدينا

$$.\,\mathrm{p}\,Y = \log\beta = 10.6$$

- $x = 1$ أي $V_1 = V_{1\mathrm{eqv}}$

نصل هنا إلى نقطة التكافؤ وعندها تكون المواد المتفاعلة ممزوجة وفق النسب الستوكيومترية وهكذا فإنّ المحلول يضمّ الشاردة $[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}$ ويكون تركيزها

$$[[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}] = C' = \frac{C_1V_{1\mathrm{eqv}}}{V_{1\mathrm{eqv}} + V_2} = \frac{C_2V_2}{V_{1\mathrm{eqv}} + V_2}$$

يخضع هذا المعقد لتفكّك ضعيف وفق المعادلة المحصّلة:

$$\left[\mathrm{Ca}\,Y\right]^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{Ca}^{2+} + Y^{4-}$$

ولمّا كان هذا المحلول موقى عند $\mathrm{pH} = 10.2$ فإنّ شوارد $E.D.T.A.$ غير المعقّدة سوف تتوزّع وبكميات متساوية بين الشكلين: $\mathrm{H}\,Y^{3-}$ و Y^{4-} وهكذا نكتب:

$$[\mathrm{Ca}^{2+}] = [\mathrm{H}\,Y^{3-}] + [Y^{4-}] = 2[Y^{4-}]$$

وعليه يكون تركيز شوارد Y^{4-}:

$$[Y^{4-}] = \left(\frac{[[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}]}{2\cdot\beta}\right)^{0.5} = \left(\frac{C'}{2\beta}\right)^{0.5}$$

$$\mathrm{p}\,Y = \frac{1}{2}(\log\beta - \log(C'/2))$$

- $x > 1$ أي $V_1 > V_{1\mathrm{eqv}}$

في هذه الحالة يكون لدينا فائض من شوارد $E.D.T.A.$ ونكتب:

$$[\mathrm{H}\,Y^{3-}] + [Y^{4-}] = \frac{C_1V_1 - C_1V_{1\mathrm{eqv}}}{V_1 + V_2} = \frac{C_1V_{1\mathrm{eqv}}}{V_1 + V_2}(x-1)$$

وعند $\mathrm{pH} = 10.2$ يكون

$$[\mathrm{H}\,Y^{3-}] = [Y^{4-}]$$

أي إنّ

$$[Y^{4-}] = \frac{C_1 V_{1\mathrm{eqv}}}{2(V_1 + V_2)}(x-1)$$

ومنه نجد أنّ

$$\mathrm{p}\,Y = -\log\left(\frac{C_1 V_{1\mathrm{eqv}}}{2(V_1 + V_2)}\right) - \log(x-1)$$

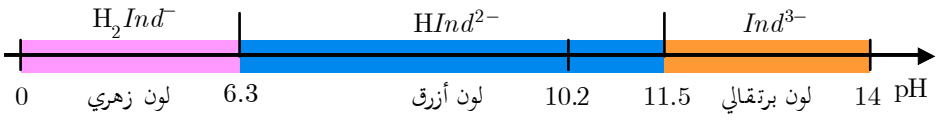
لنرسم المنحني الموافق لهذه المعايرة وذلك عندما يكون $C_1 = C_2 = 0.10\,\mathrm{mol\,/\,L}$ والحجم $V_2 = 10.0\,\mathrm{mL}$.

الشكل (1) : المعايرة بالتعقيد لشوارد الكالسيوم بشوارد E.D.T.A.، Y^{4-}.

3.VII. تحديد نقطة التكافؤ

يستعمل مشعر أسود الإيريوكروم من النوع "ت": eriochrome T بصفته مشعراً في نهاية المعايرة لتحديد نقطة التكافؤ. وهو حمض ثلاثي الوظيفة H_3Ind تكون الوظيفة الحمضية الأولى قوية في حين تكون الوظيفتان الباقيتان ضعيفتين $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}_i}$: 6.3, 11.5. يتعلّق لون هذا المشعر بمقدار pH المحلول.

عند $\mathrm{pH} = 10.2$ يكون لون أسود الإيريوكروم من النوع "ت" أزرق اللون وهذا هو اللون المميّز للشكل $\mathrm{H}Ind^{2-}$.



من جهة ثانية، يعطي هذا المشعر مع شوارد الكالسيوم معقداً لونه أحمر بنفسجي:

$$\mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{H}Ind^{2-} + \mathrm{OH}^{-} \rightleftharpoons \left[\mathrm{Ca}Ind\right]^{-} + \mathrm{H_2O}$$

أزرق أحمر بنفسجي

ثابت هذا التوازن $K^0 = \beta' = 1.0 \times 10^7$.

لتحقيق هذه المعايرة، نأخذ بداية حجماً محدداً قدره V_2 من المحلول الحاوي شوارد الكالسيوم Ca^{2+} اللازم معايرتها، وحجماً V من المحلول الموقي عند $\mathrm{pH} = 10.2$ وبضعة نقاط من أسود الإيريوكروم من النوع "ت"، فيتكوّن المعقّد $[\mathrm{Ca}Ind]^{-}$ ويصبح لون المحلول أحمر بنفسجياً.

عند إضافة المحلول المعايِر من E.D.T.A. تتفاعل شوارد Y^{4-} مع شوارد الكالسيوم الحرة في المحلول وفق المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{Ca}^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [\mathrm{Ca}\,Y]^{2-} \qquad \beta = 4.0 \times 10^{10}$$

وبعد أن تتفاعل شوارد Y^{4-} مع كل شوارد الكالسيوم الحرة تتفاعل بعدئذ مع المعقّد $[\mathrm{Ca}Ind]^{-}$ وفق المعادلة المحصلة:

$$\left[\mathrm{Ca}Ind\right]^{-} + Y^{4-} \rightleftharpoons \left[\mathrm{Ca}\,Y\right]^{2-} + \mathrm{H}Ind^{2-} + \mathrm{OH}^{-}$$

أحمر بنفسجي لا لون له لا لون له أزرق

و ثابت هذا التوازن $K^{\circ} = 5.0 \times 10^3$.

وعندما يصبح $[\mathrm{H}Ind^{2-}] > 10 \cdot [[\mathrm{Ca}Ind]^{-}]$ يتحوّل لون المحلول إلى أزرق، ويمكننا أن نعتبر أنّ كلّ شوارد الكالسيوم التي كانت بداية في المحلول قد تفاعلت وأننا وصلنا إلى نقطة التكافؤ.

4.VII. تطبيق

نعاير بوجود محلول موقٍ عند $\mathrm{pH} = 10.2$ حجماً قدره V_1 من المياه المعدنية التي تضمّ شوارد الكالسيوم والمغنزيوم وذلك باستعمال محلول من $E.D.T.A.$ تركيزه $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$. نصل إلى نقطة التكافؤ عند الحجم $V_{2eqv} = 8.6\,\mathrm{mL}$.

المعطيات: $\log\beta([\mathrm{Mg}\,Y]^{2-}) = 8.7$ ، $\log\beta([\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}) = 10.6$.

1. ما هو التركيز الإجمالي C_1 لشوارد الكالسيوم والمغنزيوم في هذه المياه؟
2. تُعرّف قساوة المياه إما بأنها تساوي تركيز شوارد المغنزيوم والكالسيوم $\mathbb{S}$ معبراً عنها بالواحدة $\mathrm{mmol/L}$، وإما تُعطَى بعدد لا واحدة له يساوي $10\times\mathbb{S}$ على أن تُكون $\mathbb{S}$ مقدّرة بالواحدة $\mathrm{mmol/L}$. احسب قساوة الماء المدروس.

الحل

1. بالنظر إلى ثابتي تكوّن المعقدين الخاصين بشوارد الكالسيوم والمغنزيوم يمكننا القول إنّ هاتين الشاردتين سوف تتعايران معاً. ونكتب عند نقطة التكافؤ:

$$n_0(\mathrm{Ca}^{2+}) + n_0(\mathrm{Mg}^{2+}) = n(Y^{4-})_{\mathrm{eqv}}^{\mathrm{added}}$$

أي

$$C_1V_1 = C_2V_{2\mathrm{eqv}}$$

ومنه نجد أنّ:

$$C_1 = \frac{C_2V_{2\mathrm{eqv}}}{V_1} = 1.7\times10^{-3}\mathrm{mol/L}$$

2. تكون قساوة المياه المعدنية المعايَرة $1.7\,\mathrm{mmol/L}$ من شوارد الكالسيوم والمغنزيوم أو تُعطى بالرقم 17 وفق التعريف الثاني لقساوة الماء.

تمرينات

1 تشكّل شاردة الزئبق (II) مع شوارد التيوسيانات SCN^- معقّداً رباعي الربيطة بثابت تشكّل إجمالي $\beta_4 = 10^{21.7}$، في حين تشكّل هذه الشاردة مع شوارد السيانيد CN^- معقّداً رباعي الربيطة بثابت تشكّل إجمالي $\beta'_4 = 10^{42.5}$.

1. اكتب المعادلتين المحصلتين لتفاعلي تشكّل هذين المعقّدين.
2. نمزج $50.0\,mL$ من محلول نترات الزئبق بتركيز $1.00 \times 10^{-2}\ mol/L$ مع $50.0\,mL$ من محلول تيوسيانات البوتاسيوم بتركيز $5.00 \times 10^{-2}\ mol/L$.
   حدّد تركيب المحلول الناتج (أي تركيز الشوارد عند وضع التوازن).
3. نضيف إلى المحلول السابق $100.0\,mL$ من محلول سيانيد البوتاسيوم بتركيز $5.00 \times 10^{-2}\ mol/L$.
   (a) اكتب المعادلة المحصّلة للتفاعل الناتج وحدّد ثابت توازنه.
   (b) استنتج تركيب المحلول الجديد.

2 تشكّل شاردة التيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ مع شاردة الفضة Ag^+ المعقّد $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$، ويكون ثابت التشكّل الإجمالي $\beta = 10^{13.5}$، وتشكّل هذه الشاردة مع شاردة الزئبق Hg^{2+} معقّداً $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$ بثابت تشكّل إجمالي $\beta' = 10^{29}$. نمزج $20.0\,mL$ من محلول نترات الفضة بتركيز $2.00 \times 10^{-2}\ mol/L$ مع $30.0\,mL$ من محلول تيوكبريتات البوتاسيوم بتركيز $5.00 \times 10^{-2}\ mol/L$.

1. حدّد تركيب المزيج النهائي مع التراكيز النهائية.
2. نضيف إلى المزيج السابق $50.0\,mL$ من محلول نترات الزئبق (II) بتركيز $4.00 \times 10^{-2}\ mol/L$. حدّد تركيب المحلول الناتج وقيم التراكيز النهائية.

3 تدخل شاردة الـ $E.D.T.A$ مع شوارد الكالسيوم والمغنزيوم في تفاعلات تعقيد لتشكّل المعقّدين : $[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}$ و- $[\mathrm{Mg}\,Y]^{2-}$. نضيف $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول- كلوريد الكالسيوم- بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$ إلى $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول- حاوٍ- على معقّد $[\mathrm{Mg}\,Y]^{2-}$ بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$.

1. اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح.
2. أوجد ثابت هذا التوازن.
3. هل يمكن اعتبار التفاعل السابق كمياً (أي تاماً) ولماذا؟
4. أوجد تركيب المحلول الناتج عند وضع التوازن. (أي تراكيز الشوارد عند وضع التوازن).
5. حدّد على محور أفقي مدرّج تبعاً لقيم $\mathrm{p}\,Y$ مناطق الرجحان للشوارد المعدنية والمعقّدات في المحلول.
6. استعن بمخطط الرجحان السابق في التحقّق من صحة النتائج التي توصّلت إليها في الطلب 4.

المعطيات : $\log\beta([\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}) = 10.6$ و $\log\beta([\mathrm{Mg}\,Y]^{2-}) = 8.7$.

4 تشكّل شاردة المغنزيوم مع شاردة الأوكسينات Ox^{-} معقّداً $\left[\mathrm{Mg}\,Ox\right]^{+}$ وهي تشكّل مع شاردة الـ $E.D.T.A$: Y^{4-} المعقّد $[\mathrm{Mg}\,Y]^{2-}$. نضيف $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول الـ $E.D.T.A$ بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$ إلى $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول يحوي معقّد أوكسينات المغنزيوم $\left[\mathrm{Mg}\,Ox\right]^{+}$ بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$.

1. اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الراجح.
2. أوجد ثابت هذا التوازن.
3. هل يمكن اعتبار التفاعل السابق كمياً (أي تاماً) ولماذا؟
4. أوجد تركيب المحلول الناتج عند وضع التوازن. (أي تراكيز الشوارد عند وضع التوازن).
5. حدّد على محور أفقي مدرّج تبعاً لقيم $\mathrm{p}\,Y$ مناطق الرجحان للشوارد المعدنية والمعقّدات في المحلول.

6. استعن بمخطط الرجحان السابق للتحقّق من صحة النتائج التي توصّلت إليها في الطلب 4.

المعطيات: $\log\beta(\left[\mathrm{Mg}\,Y\right]^{2-}) = 8.7$ و $\log\beta(\left[\mathrm{Mg}\,Ox\right]^{+}) = 4.7$.

5 نضيف $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول كبريتات السيريوم (III): $\mathrm{Ce_2(SO_4)_3}$ بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ إلى $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول فلوريد الصوديوم $\mathrm{Na\,F}$ بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$. نضيف بعد ذلك إلى المحلول الناتج ومع إهمال التغيّر في الحجم كميةً n من حمض كلور الماء HCl بحيث يتعقّد فقط 50% من شوارد السيريوم (III).

1. اكتب المعادلة المحصلة للتوازن الحاصل قبل إضافة حمض كلور الماء.
2. أوجد تراكيز $\mathrm{Ce^{3+}}$، $\mathrm{F^-}$، $[\mathrm{CeF}]^{2+}$ في المحلول الناتج قبل إضافة حمض كلور الماء.
3. حدّد على محور أفقي مدرّج تبعاً لقيم pF مناطق الرجحان للشوارد الموجودة في المحلول.
4. استعن بمخطط الرجحان السابق للتحقّق من صحة النتائج التي توصّلت إليها في الطلب 2.
5. ما تأثير إضافة حمض كلور الماء على شوارد الفلوريد الحرة أولاً، ثمّ على منحى توازن التعقيد السابق ثانياً؟
6. اكتب المعادلة المحصلة لتفاعل المعقّد مع حمض كلور الماء.
7. أوجد ثابت هذا التوازن.
8. حدّد تراكيز $\mathrm{Ce^{3+}}$ و $\mathrm{F^-}$ و $[\mathrm{CeF}]^{2+}$ في المحلول بعد إضافة ما يكفي من حمض كلور الماء لإزاحة التوازن السابق وفق المنحى المطلوب.
9. اكتب معادلة انحفاظ المادة لعنصر الفلور، واستنتج منها تركيز الحمض HF.
10. استنتج قيمة pH المحلول.
11. أوجد قيمة n.

المعطيات : $\log\beta([\mathrm{CeF}]^{2+}) = 4.1$ و $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}(\mathrm{HF/F^-}) = 3.2$.

6 تشكّل شاردة الفلور مع شاردة الحديد (III) Fe^{3+} أربعة معقّدات متعاقبة بأدلّة تساند 1 و 2 و 3 و 4. وتكون قيم ثوابت التشكّل الإجمالية β_i لهذه المعقّدات هي:

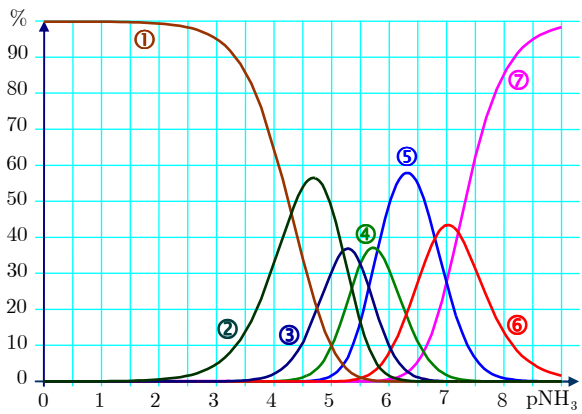
$\log\beta_1 = 6.0$ ، $\log\beta_2 = 10.7$ ، $\log\beta_3 = 13.7$ ، $\log\beta_4 = 16.1$.

1. اكتب عبارات ثوابت التفكّك المتعاقبة لهذه المعقّدات الأربعة K_{d_i} ، ثمّ احسبها عددياً.
2. ارسم مخطّط الرجحان بدلالة $pF = -\log[F^-]$.
3. لنعتبر محلولاً حصلنا عليه بمزج محلول من كبريتات الحديد (III) مع محلول من فلوريد الصوديوم. حدّد الشاردة الراجحة عندما:

(a) $pF = 4.1$.

(b) $[F^-] = 3.5\times10^{-3}\ mol/L$.

7 يعطي الشكل التالي مخطط التوزيع للشواردـ في حالة معقدات أمين الكوبالت الثلاثي (III) وذلك بدلالة $pNH_3 = -\log[NH_3]$ ، والتي تقع فيها أدلة التساند بين 1 و 6. تمثّل المنحنيات المرسومة في المخطط النسب المئوية لكلّ شاردة حاوية على الكوبالت (III) وذلك مع تغيّر pNH_3.



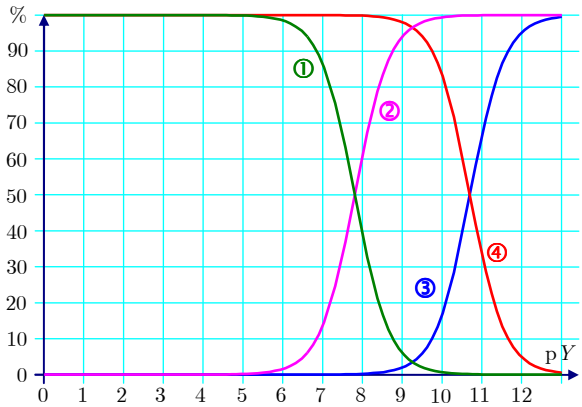
1. إذا علمت أنّ العدد الذري الخاص بالكوبالت هو $Z = 27$.
   (a) علّل سبب وجود المعقّد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ باستعمال قاعدة الثمانية عشر إلكتروناً.
   (b) حدّد البنية الفراغية لهذا المعقّد.
2. حدّد إلى أيّ شاردة تعود مختلف هذه المنحنيات المرسومة.
3. حدّد باستعمال المنحنيات السابقة، مع تعليل الطريقة المستعملة، ثوابت التشكّل المتعاقبة K_{f_i}، ثمّ استنتج منها ثوابت التشكّل الإجمالية لكلّ من هذه المعقّدات.
4. لنتأمل محلولاً مائياً حصلنا عليه بمزج محلول من كبريتات الكوبالت (III) مع محلول من النشادر. حدّد من المنحنيات السابقة تركيب المحلول عندما:
   (a) $pNH_3 = 5.0$.
   (b) $[NH_3] = 3.5 \times 10^{-4} mol/L$.

8

تشكّل شاردة الكوبالت (III) مع شاردة الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$ معقداً سداسي التساند $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ بحيث يكون $\log \beta_3 = 19.2$. من جهة أخرى، تشكّل هذه الشاردة مع ثنائي أمين الإيثلين $H_2NCH_2CH_2NH_2$ الذي نرمز إليه عادة بالرمز en معقداً سداسي التساند $[Co(en)_3]^{2+}$ بحيث يكون $\log \beta'_3 = 13.9$.

1. علّل باستعمال بنية شاردة الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$ وكذلك بنية ثنائي أمين الإيثلين $H_2NCH_2CH_2NH_2$ كون المعقدين المتشكّلين سداسيّي التساند.
2. ارسم البنية الهندسية الفراغية لهاتين الشاردتين المعقدتين. هل هما شاردتان كيراليتان؟
3. نضيف إلى $100\,mL$ من محلولٍ للمعقد $[Co(en)_3]^{2+}$ تركيزه يساوي $2.0 \times 10^{-2} mol/L$ ودون تمديد مقدار $1.0 \times 10^{-2} mol$ من أوكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$.
   (a) اكتب المعادلة المحصلة للتفاعل الذي جرى.
   (b) احسب ثابت هذا التفاعل.
   (c) استنتج تركيب المحلول.

9 يمثّل الرسم البياني مخطط التوزيع للشوارد الموجودة في محلولٍ تمّ الحصول عليه بالإضافة التدريجية لمحلول EDTA الحاوي على الشوارد المعقِّدة Y^{4-} (الربيطات) إلى محلول حاوٍ على مزيج متساوي التركيز من شوارد الباريوم Ba^{2+} وشوارد الكالسيوم Ca^{2+}، بحيث تمثّل المنحنيات المعطاة النسب المئوية لكل من Ca^{2+} و Ba^{2+} و $[CaY]^{2-}$ و $[BaY]^{2-}$ بدلالة $pY = -\log[Y^{4-}]$.



فإذا علمت أنّ المعقّد $[CaY]^{2-}$ أكثر استقراراً من المعقّد $[BaY]^{2-}$.

1. إلى أيّ من الشوارد والمعقدات الواردة آنفاً يعود كلّ من المنحنيات الأربعة؟

2. استنتج قيم ثابتي التشكّل للمعقّدين السابقين.

3. ما هي الشوارد الراجحة عند $pY=7$ و $pY=10$ ؟

4. يمكن الاستعانة بتفاعلي التعقيد السابقين في معايرة مزيج من شوارد الكالسيوم والباريوم: لهذا سوف نأخذ مزيجاً متساوي المولية من شوارد الكالسيوم والباريوم، نضيف إليه محلولاً حاوياً على الشاردة Y^{4-}.
   (a) ما هي الشاردة التي ستُعايَر أولاً؟
   (b) هل من الممكن معايرة 95% من هذه الشوارد من دون أن نعاير أكثر من 5% من الشوارد الأخرى؟

5.نضيف إلى $100\,\mathrm{mL}$ من محلول يحتوي على مقدار $1.0\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ من $[\mathrm{Ba}\,Y]^{2-}$ بدون تغيير في الحجم مقدار $1.5\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الكالسيوم، ما التراكيز النهائية لكل من الشوارد Ca^{2+} و Ba^{2+} و $[\mathrm{Ca}\,Y]^{2-}$ و $[\mathrm{Ba}\,Y]^{2-}$.

10 تشكّل شاردة الفضة (I) مع شاردة الغليسينات gly^- معقّدين:
$[\mathrm{Ag(gly)}](\log\beta_1 = 3.5)$ و $[\mathrm{Ag(gly)_2}]^-(\log\beta_2 = 8.4)$.

1. احسب ثوابت التفكّك التعاقبية لكلا المعقدين.
2. ارسم مخطط الرجحان بدلالة $\mathrm{p\,gly} = -\log[\mathrm{gly}^-]$.
3. استنتج أنّ أحد هذين المعقّدين سوف يتفكّك تلقائياً ليعطي شاردتين إحداهما بدليل تساند أقل من دليل تسانده، والأخرى بدليل تساند أعلى من دليل تسانده. احسب ثابت هذا التوازن.

11 نمزج $50.0\,\mathrm{mL}$ من محلول نترات الحديد (III) بتركيز $0.100\,\mathrm{mol/L}$ مع $50.0\,\mathrm{mL}$ من محلول خلات الصوديوم بتركيز $0.100\,\mathrm{mol/L}$.

1. حدّد تركيب المزيج عند وضع التوازن.
2. نضيف إلى المزيج السابق ومن دون تغيير في الحجم حمضَ كلور الماء.
   (a) صِفْ الظاهرة التي ستحدث.
   (b) حدّد عدد مولات حمض كلور الماء التي ينبغي إضافتها حتى يتعقّد من شوارد الحديد (III) أقلّ من 1%.
   (c) حدّد pH المحلول الناتج.

المعطيات :

$$\log\beta(\left[\mathrm{Fe(CH_3COO)}\right]^{2+}) = 3.2$$
$$\mathrm{p}K_\mathrm{A}(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4.8$$

12 نحضّر محلولاً بسعة $1.00\,\mathrm{L}$ عن طريق حلّ $1.0\times10^{-2}\mathrm{mol}$ من نترات المزئبق (II) و $1.0\ \mathrm{mol}$ من النشادر في الماء.

1. احسب تراكيز كلّ الشوارد الموجودة في المحلول، واستنتج pH المحلول.
2. نضيف إلى المحلول السابق ومن دون تغيير في الحجم عدداً n من المولات من حمض كلور الماء.
   (a) صِف الظاهرة التي ستحدث.
   (b) حدّد n عدد مولات حمض كلور الماء التي ينبغي إضافتها حتى يكون $[[\mathrm{Hg(NH_3)_2}]^{2+}] = [[\mathrm{Hg(NH_3)_3}]^{2+}]$.
   (c) حدّد pH المحلول الجديد.

المعطيات:

$$\log\beta_2(\left[\mathrm{Hg(NH_3)_2}\right]^{2+}) = 18$$
$$\log\beta_3(\left[\mathrm{Hg(NH_3)_3}\right]^{2+}) = 20$$
$$\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9.2$$

13 تشكّل شاردة الفضة I مع شاردة التيوكبريتات $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$ معقّدين هما $[\mathrm{Ag(S_2O_3)}]^-$ و $[\mathrm{Ag(S_2O_3)_2}]^{3-}$ بحيث يكون $\log\beta_1 = 8.80$، $\log\beta_2 = 13.5$. نضيف إلى $10.0\,\mathrm{mL}$ من محلول نترات الفضة بتركيز $C_0 = 0.050\,\mathrm{mol/L}$ وباستعمال السحّاحة حجماً V من محلول تيوكبريتات الصوديوم بتركيز $C = 0.050\,\mathrm{mol/L}$.

فإذا قبلنا أنه –ضمن هذه الشروط– يجري تشكّل المعقّدين بالتعاقب، إضافة إلى أننا سنكتب $\mathrm{p}L = -\log\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}\right]$:

1. احسب حجمي التكافؤ V_{E_1}، V_{E_2}.
2. اكتب المعادلات المحصلة للتفاعلات الحاصلة:
   (a) $0 < V < V_{E_1}$.
   (b) $V_{E_1} < V < V_{E_2}$.
3. إحسب $\mathrm{p}L$ إن كان هذا ممكناً في كلّ من الحالات الآتية:
   $V = 0$ و $V = V_{E_1}$ و $V = V_{E_2}$.

4. ارسم المنحني $\mathrm{p}L = f(V)$ بعد إيجاد عبارته في الحالات:

(a) $0 < V < V_{E_1}$.

(b) $V_{E_1} < V < V_{E_2}$.

(c) $V > V_{E_2}$.

الفصل الخامس

توازنات الترسيب في المحاليل المائية

I. انحلال مركّب شاردي في الماء ؛ جداء الانحلال

1.I. انحلال كبريتات الكالسيوم

2.I. تعميم

3.I. جداء الانحلال والانحلالية

II. شرط الترسيب

1.II. إيجاد الشرط

2.II. تطبيق

3.II. أثر الشاردة المشتركة

III. مناطق وجود راسب ما

IV. تنافس الرواسب

1.IV. تجربة

2.IV. التعليل

3.IV. تطبيق

V. الانحلالية والتعقيد

1.V. انحلال راسب عن طريق تشكّل معقّد

2.V. تغيّر الانحلالية عن طريق تشكّل معقّدات

VI. الترسيب و pH الوسط

1.VI. انحلال راسب بفعل حمض

2.VI. ترسيب سلفيدات المعادن

3.VI. ترسيب هيدروكسيدات المعادن

VII. المعايرة بالترسيب

1.VII. عرض المعايرة

2.VII. المنحني $\mathrm{p\,Ag} = f(x)$

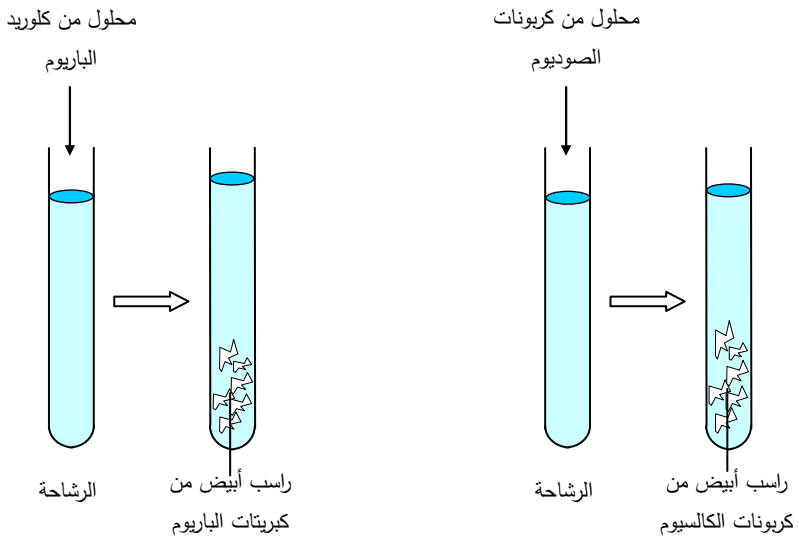
مقدمة

كثيرة هي الأمثلة على التفاعلات التي يتكوّن فيها راسب: تراكم الكلس داخل التمديدات الصحية والذي قد يؤدي إلى انسدادها أحياناً، والترسيب الانتقائي لمختلف الشوارد المعدنية الموجودة ضمن فلز والذي يسمح بفصل المعادن بعضها عن بعض، وتنمية البلورات، والمعدنة البيولوجية لميناء الأسنان باستعمال شوارد الفلور، ومعايرة شوارد الكلور ضمن محلول مائي وغيرها كثير.

I. انحلال مركّب شاردي في الماء ؛ جداء الانحلال

1.I. انحلال كبريتات الكالسيوم

لنُضِف إلى إيرلينة حاوية على $50\mathrm{mL}$ من الماء المقطّر القليل من كبريتات الكالسيوم $\mathrm{CaSO_4}$ برأس السباتولا ثمّ لنحرّك المحلول، فنجد أنّ الجسم الصلب قد ذاب كلياً. لنُضِف الآن سباتولتين كاملتين من كبريتات الكالسيوم ثمّ لنحرّك المحلول، فنلاحظ بقاء راسبٍ أبيضَ في قعر الإيرلينة بعد التحريك. نقول إنّنا حصلنا على محلول مُشبَع من كبريتات الكالسيوم. لنقم الآن بترشيح هذا المحلول، ولنضع القليل من الرشاحة في أنبوبي اختبار الشكل (1):



الشكل (1): التجارب المجراة على رشاحة المحلول المشبع من كبريتات الكالسيوم.

- لنُضِف إلى الأنبوب الأول محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ فنلاحظ تكوّن راسب أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$. هذا يُثبِت أنّ الرشاحة تضمّ شوارد الكبريتات SO_4^{2-}.
- لنُضِف إلى الأنبوب الثاني القليل من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، فنلاحظ تكوّن راسب أبيض من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$. هذا يثبت أنّ الرشاحة تضمّ شوارد الكالسيوم.

وهكذا يتكوّن الخليط السابق عند الإشباع من طورين : طور صلب (s) أو راسب وطور سائل، ويكون الطور الصلب في توازنٍ مع شواردهِ في الطور السائل وذلك وفقاً للمعادلة المحصّلة :

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

يوصف التوازن السابق باستعمال ثابت التوازن K_s الذي يربط بين تراكيز مختلف الشوارد المنحلة في المحلول المشبع.

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}]}{C_0} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{C_0} = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{C_0^2}$$

حيث C_0 هو التركيز المرجعي : $C_0 = 1.00\,mol/L$. وغالباً ما نكتب العلاقة السابقة بالصيغة المبسطة التالية : $K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ شرط أن نعبّر عن التراكيز بالواحدة mol/L . وقد وُجد بالتجربة أنّ $K_s(CaSO_4) = 7.9 \times 10^{-6}$ عند درجة الحرارة 25^oC.

2.I. تعميم

لنأخذ محلولاً مشبعاً حاوياً على مركب شاردي ضعيف الانحلال في الماء بصيغة C_xA_y في توازن مع شوارده C^{p+} و A^{q-} وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$C_xA_y \rightleftharpoons x\,C^{p+} + y\,A^{q-}$$

يُوصّف هذا التوازن بثابت يسمّى **جداء الانحلال** ونرمز إليه بالرمز K_s ، وهو لا يتبع إلاّ تراكيز الشوارد الداخلة في التوازن، وهو كسائر الثوابت الترموديناميكية لا يتعلّق إلا بدرجة الحرارة ونكتب :

$$K_s = \left(\frac{[C^{p+}]}{C_0}\right)^x \cdot \left(\frac{[A^{q-}]}{C_0}\right)^y = \frac{[C^{p+}]^x[A^{q-}]^y}{C_0^{x+y}}$$

حيث $C_0 = 1.00\,\mathrm{mol/\,L}$.

يمكن تبسيط العبارة السابقة بأن نكتب:

$$K_s = [C^{p+}]^x\,[A^{q-}]^y$$

شرط تقدير التراكيز بالواحدة $\mathrm{mol/L}$.

وكما فعلنا سابقاً في حالة الحموض والأسس والمعقّدات فإننا نعرّف :

$$\mathrm{p}\,K_s = -\log K_s$$

❄ أمثلة :

كلوريد الفضة $K_s(\mathrm{Ag\,Cl}) = [\mathrm{Ag^+}]\cdot[\mathrm{Cl^-}] = 1.9\times10^{-10}$.

كرومات الفضة $K_s(\mathrm{Ag_2\,Cr\,O_4}) = [\mathrm{Ag^+}]^2\cdot[\mathrm{Cr\,O_4^{2-}}] = 1.6\times10^{-12}$.

3.I. جداء الانحلال والانحلالية

ليكن V محلولاً مائياً مشبعاً من مركّب شاردي. نسمّي **انحلالية** هذا المركّب ونرمز إليها بالرمز s ناتجَ قسمة كمية المادة المنحلة من هذا المركّب على حجم المحلول المشبع V وذلك عند درجة حرارة معينة. وتقدّر الانحلالية بالواحدة $\mathrm{mol/L}$.

فلو أخذنا المركّب الشاردي C_xA_y الذي ينحل في الماء ليعطي الشوارد C^{p+} و A^{q-} التي نفترض أنها لا تتفاعل مع الماء، فإننا نكتب المعادلة المحصلة لهذا الانحلال كما يلي :

$$C_xA_y \rightleftharpoons x\,C^{p+} + y\,A^{q-}$$

حيث

$[C^{p+}] = x\cdot s$ و $[A^{q-}] = y\cdot s$.

ولماّ كان $K_s = [C^{p+}]^x\,[A^{q-}]^y$، كان لدينا :

$$K_s = (sx)^x\cdot(sy)^y = x^x\cdot y^y\cdot s^{x+y}$$

ومنه نستنتج أنّ:

$$s = \left(\frac{K_s}{x^x\cdot y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

وهكذا نجد في حالة كلوريد الفضة أنّ

$$s = [\mathrm{Ag}^+] = [\mathrm{Cl}^-] = (K_s)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-5}\mathrm{mol/L}$$

وفي حالة كرومات الفضة نجد أنّ

$$s' = \frac{1}{2}[\mathrm{Ag}^+] = [\mathrm{CrO}_4^{2-}] = \left(\frac{K_s'}{4}\right)^{1/3} = 7.4 \times 10^{-5}\mathrm{mol/L}$$

II. شرط الترسيب

1.II. إيجاد الشرط

لنتأمّل الجملة الكيميائية المؤلفة من المركب الصُّلب الشاردي C_xA_y والشوارد C^{p+} و A^{q-} في المحلول المائي. ولنتأمّل الحالتين التاليتين :

- المركب الصلب C_xA_y والشوارد C^{p+} و A^{q-} في حالة توازن فيما بينها. عندئذ نصف المحلول بأنه مشبع وتُحقّق التراكيز عند وضع التوازن $[C^{p+}]_e$ و $[A^{q-}]_e$ العلاقة:

$$K_s = [C^{p+}]_e^x [A^{q-}]_e^y$$

- لا يوجد راسب، فيكون المحلول غير مشبع، وتكون الجملة السابقة خارج وضع التوازن.

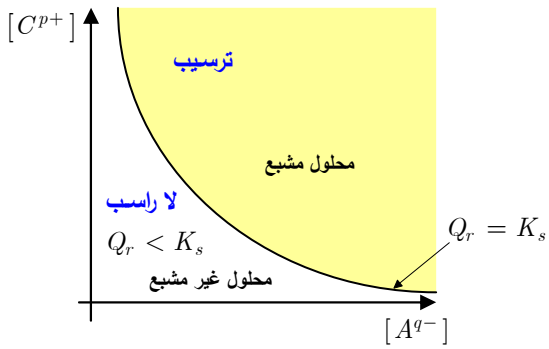
هنا نتأمّل **الجداء الشاردي** المعرّف بالصيغة:

$$Q_r = [C^{p+}]^x [A^{q-}]^y$$

ونلاحظ أنه :

عندما لا يكون هنالك راسب، فإنّ $Q_r < K_s$.

عندما يبدأ الراسب بالتكوّن $Q_r = K_s$. انظر الشكل (2).



الشكل (2): شرط ترسّب الجسم الصلب C_xA_y بدلالة تراكيز الشوارد C^{p+} و A^{q-}.

وهكذا عندما نضيف مركباً شارديا إلى الماء النقي، فإنّ هذا المركّب ينحلّ في الماء مادام الجداء Q_r أصغر من جداء الانحلال K_s، ونقول إنّ المحلول في هذه الحالة غير مشبع.

كذلك فإنّ إضافة محلول يحتوي على الشوارد C^{p+} إلى محلول آخر يحتوي على الشوارد A^{q-} يؤدي إلى بدء ظهور راسب من C_xA_y عندما تتحقّق المساواة :

$$Q_r = [C^{p+}]^x [A^{q-}]^y = K_s$$

وهكذا نجد أنه يمكننا انطلاقاً من قيم Q_r التنبؤ بوجود راسب في توازن مع شواردهـ المكوّنة في محلول مائي أو لا.

2.II. تطبيق

نمزج $10\,\mathrm{mL}$ من محلول كبريتات الصوديوم بتركيز $8\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ مع $10\,\mathrm{mL}$ من محلول نترات الفضة بالتركيز ذاته. هل نحصل على راسب من كبريتات الفضة إذا علمت أنّ $K_s(\mathrm{Ag_2SO_4}) = [\mathrm{Ag^+}]^2\cdot[\mathrm{SO_4^{2-}}] = 1.5\times10^{-5}$؟

الحل

لنحسب التراكيز الجديدة بعد المزج لكل من شوارد الفضة وشوارد الكبريتات، فنجد

$$[\mathrm{Ag^+}] = 4\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

$$[\mathrm{SO_4^{2-}}] = 4\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

وعليه فإنّ الجداء التشاردي Q_r يساوي :

$$Q_r = [\mathrm{Ag^+}]^2\cdot[\mathrm{SO_4^{2-}}] = 6.4\times10^{-5}$$

ونلاحظ أنّ $Q_r > K_s$ وهذا يعني أنّ كبريتات الفضة سوف تترسّب. أما كمية المراسب المتكونة فهي تلك التي تجعل الجداء الشاردي الجديد عند وضع التوازن Q'_r مساوياً لجداء الانحلال K_s.

الكيمياء من حولنا

تشكّل الصواعد والنوازل

إذا كنت قد زرت مغارة جعيتا في لبنان، فلا بدّ أنك فُتنت بروعة المشهد الذي رأيت. فهل تساءلت كيف تتشكّل الصواعد والنوازل؟!

تتشكل الصواعد والنوازل في الكهوف الكلسية المكونة من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وهو مركب شائع الانتشار في الطبيعة إذ نجده ذاته في المرجان والصدف البحري وقشرة البيض والصخور الكلسية والرخامية. وفي حالتنا هذه تحفر المياه الباطنية الصخور الكلسية الملامسة لها لأنها مياه حامضية نتيجة لانحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي فيها عندما كانت مطراً وفق المعادلة:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad (1)$$

تقوم شوارد الهيدرونيوم الناتجة بحل الكلس وتشكيل الكهوف الكلسية:

$$CaCO_3(s) + H^+(aq) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad (2)$$

ويرشح الماء الحاوي على الكلس المنحل من سقف الكهف، وما إن تتشكّل قطرة الماء حتى تفقد جزءاً من غاز ثنائي أكسيد الكربون المنحل فيها (حسب قانون هنري في الترموديناميك). وهذا يؤدي إلى إزاحة التوازن الترموديناميكي الأول (1) في الاتجاه العكسي 2 للتعويض عن فقد غاز ثنائي أكسيد الكربون، وهذا بدوره يخفض من تركيز شوارد الهيدرونيوم. فينزاح التوازن الترموديناميكي الثاني (2) في الاتجاه العكسي 2 للتعويض عن فقد شوارد الهيدرونيوم ويترسّب من جديد الكلس وتبدأ النوازل بالتشكّل من السقف. أما الماء الذي يصل إلى الأرض قبل أن يفقد غاز ثنائي أكسيد الكربون المنحل فيه فهو يساهم في تشكيل الصواعد باتجاه السقف.

3.II. أثر الشاردة المشتركة

يظهر أثر للشاردة المشتركة في إحدى الحالتين التاليتين:

- عندما يكون المجسم الصلب C_xA_y منحلاً في محلول يحوي بداية شوارد C^{p+} أو A^{q-}.
- عندما نضيف محلولاً يحوي شوارد C^{p+} أو A^{q-} إلى محلول محضّر من انحلال الجسم الصلب C_xA_y.

لنتأمل الآن محلولاً مشبعاً نتج عن انحلال المركب الصلب C_xA_y في الماء النقي. يتحقّق بين المحلول والجسم الصلب C_xA_y التوازن الترموديناميكي التالي:

$$C_xA_y(\mathrm{s}) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} x\,C^{p+} + y\,A^{q-} \qquad (1)$$

ويتميز هذا التوازن بجداء انحلال: $K_s = [C^{p+}]_e^x\,[A^{q-}]_e^y$.

لنضف إلى هذا المحلول شوارد A^{q-} مع إهمال التمديد. يمكن إضافة شوارد A^{q-} هذه إما بإضافة المركّب الصلب Na_qA وإما بإضافة محلول مركّز للمركّب الصلب Na_qA.

يصبح تركيز الشوارد A^{q-} مباشرة بعد الإضافة : $[A^{q-}] > [A^{q-}]_e$. ويكون الجداء التشاردي $Q_r = [C^{p+}]_e^x \cdot [A^{q-}]^y$ أكبر تماماً من K_s، فينزاح التوازن (1) في الاتجاه 2 ويترسّب المزيد من المركّب الصلب C_xA_y حتى تتحقّق من جديد المساواة $Q_r = K_s$. وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض الانحلالية.

> عند إضافة شوارد A^{q-} أو C^{p+} من غير تمديد ملحوظ، تنخفض انحلالية المركب الشاردي C_xA_y.

a. تطبيق أوّل

احسب انحلالية كبريتات الفضة في الحالتين التاليتين:

a. في الماء النقي.

b. في محلول من كبريتات الصوديوم بتركيز قدره $C = 1.0\,\mathrm{mol/L}$، ثُمّ بتركيز قدره $C = 2\times10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$. **المعطيات:** $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag_2SO_4}) = 4.8$.

الحل

المعادلة المحصلة لمحلول كبريتات الفضة هي:

$$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$

إن شاردة الكبريتات هي أساس ضعيف جداً، وسنهمل تفاعلها مع الماء.

a. لتكن s_0 انحلالية $Ag_2SO_4(s)$ في الماء النقي، فيكون :

$$[SO_4^{2-}] = s_0 \quad \text{و} \quad [Ag^+] = 2s_0$$

وتصبح عبارة جداء الانحلال :

$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = 4\,s_0^2$$

ومن ثَمّ

$$s_0 = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1.6 \times 10^{-2}\,\text{mol/L}.$$

b. لتكن s انحلالية المركّب الشاردي $Ag_2SO_4(s)$ في محلول من كبريتات الصوديوم بتركيز C. ويصبح تفاعل انحلال كبريتات الفضة في محلول يضم بداية شوارد الكبريتات بتركيز C كما يلي:

	$Ag_2SO_4(s)$	$\rightleftarrows$	$2Ag^+$	$+$	SO_4^{2-}
$t = 0$			0		C
t_{eq}			$2s$		$C + s$

وتصبح عبارة جداء الانحلال: $K_s = 4\,s^2(C + s)$.

- في حالة المحلول ذي التركيز $C = 1.0\,\text{mol/L}$.

نظراً إلى قيمتي C و s_0 في هذه الحالة يمكننا أن نهمل الانحلالية s مقابل C: $s \ll C$.

وبهذا تصبح عبارة جداء الانحلال: $K_s \approx 4\,s^2 \cdot C$.

ومنه نجد أنّ:

$$s \approx \left(\frac{K_s}{4C}\right)^{1/2} = 2.0 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$$

وتؤكد هذه النتيجة صحة الفرضية التي وضعناها.

- في حالة المحلول ذي التركيز $C = 2 \times 10^{-2}\,\text{mol/L}$.

لا يمكننا في هذه الحالة إهمال الانحلالية s مقابل C. ويجب حلّ المعادلة من الدرجة الثالثة:

$$K_s = 4s^2(C+s)$$

وبحلّ هذه المعادلة باستعمال إحدى البرمجيات المتخصصة نجد:

$s = 1.1 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$.

الكيمياء من حولنا

الأشعة السينية للمعدة والأمعاء

من المعلوم أنّ النسج الطرية في الجسم كتلك التي في المعدة والأمعاء لاتمتص جيداً الأشعة السينية، ولذلك فعندما يلزم أخذ صورة بالأشعة السينية للمعدة والأمعاء، يُعطى المريض فموياً محلولاً معلّقاً من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ الضعيفة الانحلال في الماء $K_s = 10^{-9.9}$ قبل أخذ الصورة، نظراً لأنّ ذرات الباريوم تمتصّ جيداً الأشعة السينية، ولذلك فهي تساهم في إظهار العضو المراد تصويره. وعلى الرغم من سمية شوارد الباريوم إلاّ أنّ هذا لا يمنع من استعمال كبريتات الباريوم لأنها لاتنحل جيداً بالماء $s = 1.1 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$.

وللتخفيف من تركيز شوارد الباريوم في الجسم يُستعمل تأثير الشاردة المشتركة في إزاحة توازن الانحلال إذ يضاف إلى المعلّق كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ التي تحرّر شوارد الكبريتات وتزيح التوازن التالي في الاتجاه 2:

$$BaSO_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

فينخفّض تركيز شوارد الباريوم ليصبح $s' = 1.3 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol/L}$، أي أنه ينخفض بحدود 10^4 مرة. وهكذا تمر كبريتات الباريوم في الأنبوب الهضمي كما هي، ثمّ تُطرح خارج الجسم عقب التصوير بالأشعة السينية.

b. تطبيق ثان

نضيف إلى الحجم $V_1 = 50\,\mathrm{mL}$ من المحلول S_1 المشبع بكلوريد الرصاص (II) حجماً قدره $V_2 = 50\,\mathrm{mL}$ من محلول S_2 من كلوريد الصوديوم بتركيز قدره

$C_2 = 0.10\,\mathrm{mol/L}$. لنسمّ المحلول الناتج S_3. احسب انحلالية كلوريد الرصاص (II) في كلٍّ من المحلولين S_1 و S_3.

المعطيات: $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbCl_2}) = 4.7$.

الحل

a. في المحلول S_1 يتحقّق التوازن التالي:

$$\mathrm{PbCl_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}} + 2\,\mathrm{Cl^-}$$

لتكن s_0 انحلالية $\mathrm{PbCl_2}$ في الماء النقي، فيكون لدينا:

$$[\mathrm{Cl^-}] = 2\,s_0 \quad \text{و} \quad [\mathrm{Pb^{2+}}] = s_0$$

وتصبح عبارة جداء الانحلال:

$$K_s = [\mathrm{Pb^{2+}}]\cdot[\mathrm{Cl^-}]^2 = 4\,s_0^2.$$

ومنه نجد أنّ:

$$s_0 = \left(K_s/4\right)^{1/3} = 1.7\times10^{-2}\mathrm{mol/L}.$$

b. لتكن s انحلالية المركّب التشاردي $\mathrm{PbCl_2(s)}$ في المحلول S_3. نستطيع النظر إلى المسألة وكأنّ كلوريد الرصاص ينحل في محلول كلوريد الصوديوم بتركيز قدره :

$$C = \frac{C_2\cdot V_2}{V_1+V_2} = C_2/2$$

ونكتب التوازن كما يلي :

	$\mathrm{PbCl_2(s)}$	$\rightleftarrows$	$\mathrm{Pb^{2+}}$	$+$	$2\,\mathrm{Cl^-}$
$t=0$			0		C
t_{eq}			s		$C+2s$

وتصبح عبارة جداء الانحلال: $K_s = s(C+2\,s)^2$.

أي

$$4\,s^3 + 4\,C\cdot s^2 + C^2 s - K_s = 0.$$

وبحلّ هذه المعادلة باستعمال برمجية متخصصة نجد أنّ :

$$s = 5.4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol/L}.$$

ونلاحظ أنّ $s < s_0$، فوجود شوارد الكلور أدى إلى انخفاض انحلالية $PbCl_2$.

الكيمياء من حولنا

كيف تخفّف شوارد الفلور من نخر الأسنان؟

خلال النصف الأخير من القرن الماضي انخفض نخر الأسنان بصورة ملحوظة في العالم، وذلك بإضافة كميات صغيرة جداً من شوارد الفلور إلى مياه الشرب $6 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$ أو إلى معاجين الأسنان على شكل فلوريد الصوديوم مثلاً، حيث تصل نسبة شوارد الفلور في هذه المعاجين إلى حدود $1450\,\mathrm{ppm}$. فكيف يساهم الفلور في التخفيف من نخر الأسنان؟

تتكوّن الميناء، وهي أقسى طبقة في السن، وتكوّن الطبقة الخارجية الواقية له، من مادة الهيدروكسي آباتيت Hydroxyapatite $(Ca_5(PO_4)_3OH)$ وذلك بنسبة 98%. ومع أنّ هذه المادة غير قابلة للانحلال نظراً للقيمة المتدنية لجداء انحلالها في الماء $K_s = 6.8 \times 10^{-37}$، فإنّ عملية انحلالها والتي تحمل اسم demineralization (نزع المعادن من الميناء) تحصل عندما يحوي اللعاب حمضاً نتج عن تفكّك المواد السكرية بفعل بكتريا موجودة في الفم هي المتسببة في نخر الأسنان.

لمنع النخر ينبغي إيجاد آلية تحرّض التفاعل العكوس لعملية الانحلال والتي تُعرف باسم remineralization (إعادة المعادن إلى الميناء) بحيث يجري فيها ترسيب ميناء السن من جديد، فكيف نحقّق ذلك؟

عندما يكون الهيدروكسي آباتيت في المحلول مع شوارد الفلور، يمكن لهذه الشوارد أن تحلّ محلّ شوارد الهيدروكسيد وتشكّل فلوريد الآباتيت $(Ca_5(PO_4)_3F)$ الذي يتمتع بجداء انحلال $K_s = 1 \times 10^{-60}$ أصغر بكثير من جداء انحلال الهيدروكسي آباتيت، والذي سيترسّب على الميناء. يقوم فلوريد الآباتيت بإعادة المعادن إلى ميناء السن بإزاحة هيدروكسي الآباتيت ولو جزئياً.

ونظراً لكون فلوريد الآباتيت أقلّ انحلالاً في الماء من الهيدروكسي آباتيت، فإنّ عملية نزع المعادن من الميناء فيما بعد ستصبح أصعب وبهذا نقي السن من النخر.

لهذا يُنصح بألا تقلّ مدة تنظيف الأسنان عن ثلاثة دقائق حتى تتمّ عملية إعادة المعادن إلى الميناء وتكوّن طبقة واقية.

III. مناطق وجود راسب ما

يسمح شرط الترسيب السابق برسم مخطط الوجود لراسب ما؛ إذ إنه نظراً لكون الراسب وحيداً في طوره، فإنّ مفهوم الرجحان يفقد معناه، فالراسب إما أن يكون موجوداً وإما لا.

❄ مثال : لنأخذ محلولاً من نترات الفضة تركيزه $0.1\,\mathrm{mol/L}$ ولنضف إليه دون تغيير في الحجم محلولاً من يوديد البوتاسيوم. والمطلوب تحديد القيمة $\mathrm{pI} = -\log[\mathrm{I}^-]$ التي يترسّب عندها يوديد الفضة AgI، علماً أنّ $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) = 16.2$.

في الحقيقة نحصل على راسب عندما يكون $Q_r = K_s(\mathrm{AgI})$، حيث Q_r هو الجداء الشاردي. $Q_r = [\mathrm{Ag}^+][\mathrm{I}^-]_{\mathrm{pr}}$ ، وتمثّل $[\mathrm{I}^-]_{\mathrm{pr}}$ تركيز شوارد اليود عند بدء الترسيب. وعليه نرى أنّ:

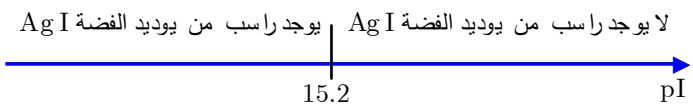
$$[\mathrm{I}^-]_{\mathrm{pr}} = \frac{K_s(\mathrm{AgI})}{[\mathrm{Ag}^+]}$$

أي إنّ

$$\mathrm{pI}_{\mathrm{pr}} = \mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) - \mathrm{pAg}$$

وهكذا يتشكّل راسب عندما يكون $[\mathrm{I}^-] \geq [\mathrm{I}^-]_{\mathrm{pr}}$. ولمّا كان pI تابعاً متناقصاً للتركيز $[\mathrm{I}^-]$ فإنّ الراسب يتكوّن عندما $\mathrm{pI}_{\mathrm{pr}} \geq \mathrm{pI}$.

ففي المثال المدروس $\mathrm{pAg} = 1$ و $\mathrm{pI}_{\mathrm{pr}} = 16.2 - 1 = 15.2$. وبهذا نرسم ليوديد الفضة AgI المخطط الآتي:

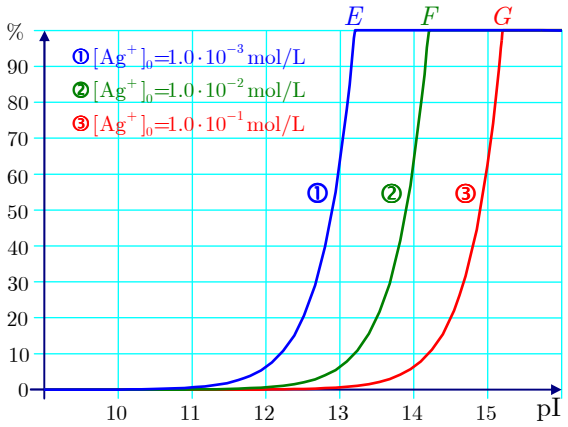


يمكن باستعمال برمجيات محاكاة رسم مخطط التوزيع للشاردة المعدنية $[\mathrm{Ag}^+]$ الشكل (3). ويظهر بوضوح على مخطط التوزيع حدود تكوّن الراسب التي تتعلّق بدورها بالتراكيز الابتدائية للشاردة الموجبة.

يُظهر الشكل (3) النسب المئوية من شوارد الفضة بدلالة pI وذلك عند إضافة محلول يوديد البوتاسيوم إلى محلول نترات الفضة بتركيز c. ونلاحظ أن الترسيب يبدأ عندما يتحقّق الشرط $\mathrm{pI}_{\mathrm{pr}} \geq \mathrm{pI}$، حيث

$$\mathrm{pI}_{\mathrm{pr}} = \mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) - \mathrm{pAg} = \mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) - \mathrm{p}c$$

ويظهر هذا على المنحنيات عند نقاط الانعراج E و F و G. ونتحقّق بسهولة أنّ بدء الترسيب يتعلّق بالتراكيز البدائية c للشاردة الموجبة.



الشكل (3): النسب المئوية من شوارد الفضة بدلالة pI، وذلك عند إضافة محلول يوديد البوتاسيوم إلى محلول نترات الفضة.

IV. تنافس الرواسب

1.IV. تجربة

لنضع في أنبوب اختبار $1\,\mathrm{mL}$ تقريباً من محلول نترات الرصاص II بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ ولنضف إليه بضع قطرات من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ فنلاحظ تكوّن راسب أبيض من كلوريد الرصاص $\mathrm{PbCl_2}$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة:

$$\mathrm{Pb^{2+}} + 2\mathrm{Cl^-} \rightleftharpoons \mathrm{PbCl_2}$$

حيث $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbCl_2}) = 4.6$.

لنُعِد التجربة السابقة باستعمال يوديد البوتاسيوم بدلاً من كلوريد الصوديوم، فنلاحظ تكوّن راسب أصفر من يوديد الرصاص $\mathrm{PbI_2}$ وذلك وفقاً للمعادلة المحصّلة:

$$\mathrm{Pb^{2+}} + 2\mathrm{I^-} \rightleftharpoons \mathrm{PbI_2}$$

حيث $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbI_2}) = 8.2$.

لنُضِف الآن إلى أنبوب محتوٍ على راسب أبيض من كلوريد الرصاص قطرات من محلول يوديد البوتاسيوم قطرة قطرة. فنلاحظ أنّ الراسب الأبيض قد اختفى وتكوَّن مكانه راسب أصفر من يوديد الرصاص، وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة :

$$\mathrm{PbCl_2} + 2\mathrm{I^-} \rightleftharpoons \mathrm{PbI_2} + 2\mathrm{Cl^-}$$

يظهر من التفاعل السابق أنّ يوديد الرصاص أقل انحلالاً من كلوريد الرصاص، وهذا ما نراه جلياً بمقارنة قيمتي K_s و K'_s (حيث تكون المقارنة هنا صحيحة لكون الراسبين يتمتعان بصيغتين متطابقتين من الشكل $\mathrm{MX_2}$).

2.IV. التعليل

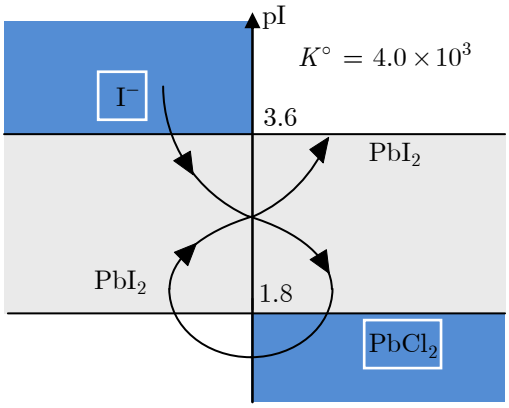
يمكن وصف التوازن السابق باستعمال الثابت K° الذي يُدخِل تراكيز المواد المنحلة:

$$K^\circ = \frac{[\mathrm{Cl^-}]^2}{[\mathrm{I^-}]^2}$$

أي إنّ

$$K^\circ = \frac{[\mathrm{Cl^-}]^2[\mathrm{Pb^{2+}}]}{[\mathrm{I^-}]^2[\mathrm{Pb^{2+}}]} = \frac{K_s}{K'_s} = 4\times 10^3$$

إذن التفاعل الحاصل تام ويمكن التنبؤ به باستعمال قاعدة γ، حيث يتفاعل I^-، وهو المتقبّل الأقوى لشوارد الرصاص مع $PbCl_2$ وهو المانح الأقوى لشوارد الرصاص، كما هو موضّح في الشكل (4).



الشكل (4): تفاعل I^- وهوالمتقبّل الأقوى لشوارد الرصاص مع $PbCl_2$ وهو المانح الأقوى لشوارد الرصاص

ولما كان المخطّط قد رُسِم في حالة تركيزٍ لشوارد الرصاص قدره

$$[Pb^{2+}] = 0.10\,\text{mol/L}$$

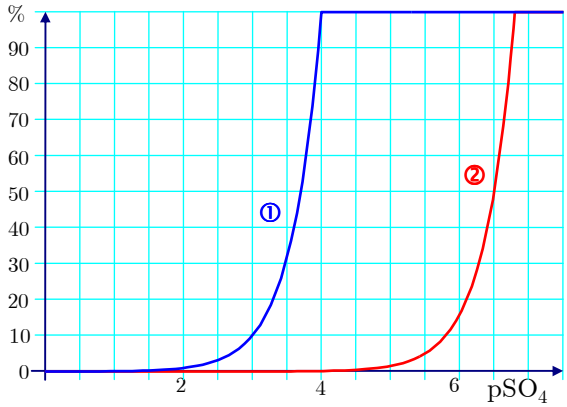
فإننا نجد القيم التالية لوجود الراسبين $PbCl_2$ و PbI_2.

$$\text{pCl} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \text{pPb}) = \frac{1}{2}(4.6 - 1) = 1.8$$

$$\text{pI} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s' - \text{pPb}) = \frac{1}{2}(8.2 - 1) = 3.6$$

3.IV. تطبيق:

يُظهر الشكل التالي نمذجة لتجربة إضافة محلول من كبريتات الصوديوم بتركيز $1.0\,\text{mol/L}$ إلى $10\,\text{mL}$ من محلول كلوريد الكالسيوم $0.1\,\text{mol/L}$، ونترات الرصاص $0.1\,\text{mol/L}$.



تُظهر المنحنيات تغيرات النسب المئوية لشوارد الكالسيوم Ca^{2+} والرصاص Pb^{2+} أثناء الإضافة بدلالة $pSO_4 = -\log\left[SO_4^{2-}\right]$. تؤكّد التجربة أنّ كبريتات الرصاص أقلّ انحلالاً من كبريتات الكالسيوم.

1. إلى أي شاردة يعود كلٌّ من المنحنيين؟
2. بإهمال التمديد الحاصل أثناء الإضافة، استنتج جداء الانحلال لكلّ من $CaSO_4$ و $PbSO_4$.

الحل

1. إنّ المعادلتين المحصلتين لتفاعلي الترسيب هما:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) \qquad (\alpha)$$
$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4(s) \qquad (\beta)$$

يضمّ المحلول بداية

$$\left[Pb^{2+}\right] = \left[Ca^{2+}\right] = 0.10\,mol/L$$

تُترجَم إضافة شوارد الكبريتات بتناقص المقدار $pSO_4 = -\log\left[SO_4^{2-}\right]$، وعندما يبدأ ترسّب ملح إحدى الشاردتين فإنّ النسبة المئوية الخاصة بهذه الشاردة لا تبقى 100% بل تأخذ بالانخفاض ويُظهِر المنحني نقطة انعراج.

ولمّا كانت كبريتات الرصاص أقلّ انحلالاً من كبريتات الكالسيوم وكان للشاردتين تراكيز البدء ذاتها، فإنّ كبريتات الرصاص هي التي تترسّب في البداية. أي إنّ ترسّبها يبدأ عند نقطة الانعراج الموافقة للقيمة التي هي أدنى من $\left[SO_4^{2-}\right]$ أو للقيمة التي هي أعلى من pSO_4.

هذا يعني أنّ المنحني ① يوافق شوارد الكالسيوم Ca^{2+} والمنحني ② يوافق إلى شوارد الرصاص Pb^{2+}.

2. نقرأ من المنحني أنّ كبريتات الرصاص تترسّب عند:

$$pSO_4 = 6.8$$

وهذا يوافق التركيز $[SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-7}\,mol/L$، ومنه نجد أنّ:

$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

أي إنّ

$$pK_s(PbSO_4) = 7.8.$$

وبالطريقة ذاتها نجد أنّ كبريتات الكالسيوم تترسّب عندما:

$$pSO_4 = 4.0$$

وهذا يوافق التركيز $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4}\,mol/L$.

وبإهمال التمديد يمكننا أن نعتبر أنّ $[Ca^{2+}] = 0.10\,mol/L$، وتبدأ كبريتات الكالسيوم بالترسّب عندما $K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5}$، أي إنّ:

$$pK_s(CaSO_4) = 5.0.$$

V. الانحلالية والتعقيد

1.V. انحلال راسب عن طريق تشكّل معقّد

1.1.V. تجربة

لنضع في أنبوب اختبار محلولاً ممدداً من كلوريد الصوديوم، ولنضف إليه بضعة قطرات من نترات الفضة، فيظهر راسب أبيض من كلوريد الفضة $AgCl$. لنضف الآن قطرة قطرة من محلول مركّز من النشادر، فنلاحظ أنّ الراسب يختفي. ونفسّر ذلك بتشكّل الشاردة المعقّدة $[Ag(NH_3)_2]^+$ وفق المعادلة المحصلة:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

2.1.V. تعميم

لنتأمل محلولاً مشبعاً S تمّ الوصول إليه بحلّ المركب الصلب الشاردي $C_xA_y(\mathrm{s})$ في الماء النقي. يهيمن على المحلول التوازن التالي:

$$C_xA_y(\mathrm{s}) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} x\,C^{p+} + y\,A^{q-} \qquad (1)$$

- لنفترض أولاً أنّ الشاردة C^{p+} تعطي مع الربيطة L معقداً $[CL_n]^{p+}$ وفق المعادلة المحصلة:

$$C^{p+} + n\,L \rightleftharpoons [CL_n]^{p+} \qquad (2)$$

إنّ إضافة محلول يضمّ الربيطة L إلى المحلول S يؤدي إلى انزياح التوازن (1) في الاتجاه 1، هذا يؤدي إلى زيادة انحلالية $C_xA_y(\mathrm{s})$.

- لنفترض الآن أنّ الشاردة A^{q-} تعطي مع الشاردة M^{r+} معقداً $[MA]^{(r-q)+}$ وفق المعادلة المحصلة:

$$A^{q-} + M^{r+} \rightleftharpoons [MA]^{(r-q)+}$$

إنّ إضافة محلول يضمّ الشاردة M^{r+} إلى المحلول S يؤدي إلى انزياح التوازن (1) في الاتجاه 1، هذا يؤدي إلى زيادة انحلالية $C_xA_y(\mathrm{s})$.

إن مساهمة إحدى الشاردتين A^{q-} أو C^{p+} في تكوين معقّد تؤدي إلى زيادة انحلالية $C_xA_y(\mathrm{s})$.

تطبيق

لنفترض أنّنا أضفنا، أثناء التحريك المستمرّ، $n = 1.0\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الفضة إلى الحجم $V = 0.500\,\mathrm{L}$ من الماء المقطّر. ما هو أقلّ عدد من مولات النشادر اللازم إضافته إلى المحلول السابق ليصبح الراسب بكامله منحلاً في الماء، إذا افترضنا أنّ إضافة النشادر لن تسبّب تغيراً ملحوظاً في الحجم؟

المعطيات:

$$\mathrm{p}\,K_s(\mathrm{AgCl}) = 9.7$$

$$\log\beta_2\left([\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+\right) = 7.2$$

الحل:

1. يخضع المحلول الناتج إلى جملة المعادلتين المحصلتين:

$$\mathrm{AgCl} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ag^+} + \mathrm{Cl^-} \qquad K_s \quad (1)$$

$$\mathrm{Ag^+} + 2\,\mathrm{NH_3} \rightleftharpoons \left[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2\right]^+ \qquad \beta_2 \quad (2)$$

فعند إضافة النشادر يحصل تفاعل التعقيد (2) الذي يؤدي إلى إزاحة توازن الترسيب (1) بالاتجاه 1 أي تزداد انحلالية كلوريد الفضة.

وهكذا كلما انحلّت شاردة كلور، انحلّت معها شاردة فضة حيث تبقى إمّا حرّة أما معقّداً ونكتب: $s = [\mathrm{Ag^+}] + [[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2]^+] = [\mathrm{Cl^-}]$.

- عندما تنحل كامل الكمية $n = 1.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الفضة، يكون تركيز شوارد الكلور في المحلول: $[\mathrm{Cl^-}] = 2.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$.
- عند حدود الانحلال يكون: $[\mathrm{Ag^+}] = \dfrac{K_s}{[\mathrm{Cl^-}]} = 1.0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol/L}$.

ومنه نجد أنّ:

$$[[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2]^+] = [\mathrm{Cl^-}] - [\mathrm{Ag^+}] \approx [\mathrm{Cl^-}] \approx 2.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$$

- ويتعيّن تركيز النشادر الحرّ بالاستعانة بثابت تشكيل المعقّد β_2.

$$[\mathrm{NH_3}] = \left(\frac{[[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2]^+]}{\beta_2 \cdot [\mathrm{Ag^+}]}\right)^{0.5} = 3.6 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

وهكذا فإنّ أقلّ عدد من مولات النشادر اللازم إضافته يتمّ تحديده بكتابة شرط انحفاظ النشادر: $n = V \times (2 \times [[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH_3}\right)_2]^+] + [\mathrm{NH_3}])$

أي إنّ $n = 2.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

2.V. تغيّر الانحلالية عن طريق تشكّل معقّدات

في بعض الحالات يمكن للشاردة A^{q-} أن تعطي بتفاعلها مع الشاردة الموجبة C^{p+} راسباً ومعقداً أو عدداً من المعقّدات. ومن ثَمّ تتغير انحلالية C_xA_y بصورة كبيرة مع كمية الشوارد السالبة المضافة.

لندرس على سبيل المثال التفاعلات الحاصلة بين شاردة الفضة $\mathrm{Ag^+}$ وشاردة السيانيد $\mathrm{CN^-}$.

تطبيق

نضيف تدريجياً محلولاً مركّزاً من سيانيد الصوديوم $(Na^+ + CN^-)$ إلى محلول من نترات الفضة $(Ag^+ + NO_3^-)$ بتركيز $c = 1.0 \times 10^{-2} mol/L$.

1. عيّن المتفاعلات التي يمكن أن تحصل. يبدأ ترسّب سيانيد الفضة عند أيّ قيمة للمقدار $pCN = -\log[CN^-]$؟ تحقّق أنّ شوارد المعقّد تكون عندها مغلوبة مقابل شوارد الفضة (I).
2. عرّف انحلالية سيانيد الفضة بوجود $AgCN(s)$، وعبّر عنه بدلالة $[CN^-]$ و K_s و β_2.
3. أثبت أنّه يمكننا أن نعبّر ببساطة عن $\log s$ بدلالة pCN وذلك عند مناطق محدّدة يُطلب تحديدها.
4. عند أيّة قيمة للمقدار pCN يصبح سيانيد الفضة منحلاً تماماً؟ تحقّق من أنّ شوارد الفضة (I) تصبح عندها مغلوبة مقابل شوارد المعقّد.
5. ارسم $\log s = f(pCN)$.

المعطيات : $pK_s(AgCN) = 15.9$، $\log \beta_2([Ag(CN)_2]^-) = 21.0$.

نفترض أنّ التمديد مهمل.

الحل

1. عند إضافة محلول سيانيد الصوديوم يتكوّن أولاً–وحسب ستوكيومترية التفاعلات– راسب من سيانيد الفضة وفق المعادلة المحصلة:

$$Ag^+ + CN^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} AgCN(s) \qquad (1)$$

ويكون ثابت هذا التفاعل هو : $K_1^\circ = 1/K_s = 10^{15.9} = 7.9 \times 10^{15}$.

ينحلّ الراسب جزئياً بتكون المعقّد حسب المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{AgCN(s)} + \mathrm{CN^-} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{Ag(CN)_2}]^- \qquad (2)$$

ويكون ثابت هذا التوازن K_2^0 بحيث أنّ:

$$K_2^\circ = \frac{[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-]}{[\mathrm{CN^-}]} = \frac{[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-]}{[\mathrm{CN^-}]} \cdot \frac{[\mathrm{CN^-}]\cdot[\mathrm{Ag^+}]}{[\mathrm{CN^-}]\cdot[\mathrm{Ag^+}]} = \beta_2 \cdot K_s$$

أي إنّ $K_2^\circ = 10^{5.1} = 1.3 \times 10^5$.

عندما يبدأ الراسب بالظهور يكون تركيز شوارد الفضة: $[\mathrm{Ag^+}] = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ ومنه نجد أنّ:

$$[\mathrm{CN^-}] = \frac{K_s}{[\mathrm{Ag^+}]} = 1.3 \times 10^{-14}\,\mathrm{mol/L}$$

وهذا يوافق $\mathrm{pCN} = 13.9$. ويكون تركيز الشاردة المعقّدة :

$[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-] = K_2^\circ \cdot [\mathrm{CN^-}] = 1.3 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol/L}$ ونلاحظ هنا أنّ شوارد المعقّد تكون مغلوبة مقابل شوارد الفضة (I).

2. ينحلّ سيانيد الفضة عن طريق تفككه (الاتجاه 2 من التفاعل (1)) وعن طريق التعقيد (الاتجاه 1 من التفاعل (2)) ومنه نجد أنّ:

$$s = [\mathrm{Ag^+}] + [[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-] \qquad (3)$$

ما دام هنالك سيانيد الفضة الصلبة، فإنّ التوازنين (1) و (2) يكونان محققين، و نكتب:

$$[\mathrm{Ag^+}] = \frac{K_s}{[\mathrm{CN^-}]} \quad \text{و} \quad [[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-] = \beta_2 \cdot K_s \cdot [\mathrm{CN^-}]$$

بالتعويض في العلاقة (3) نجد أنّ:

$$s = \frac{K_s}{[\mathrm{CN^-}]} + \beta_2 \cdot K_s \cdot [\mathrm{CN^-}] \qquad (4)$$

وهكذا نجد أنّه بإضافة شوارد السيانيد ينزاح التوازن (2) بالاتجاه 1 حتى نصل إلى الانحلال التام للراسب.

3. في العلاقة (3) يمكننا إهمال $[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-]$ مقابل تركيز $[\mathrm{Ag^+}]$ عندما

$$[[Ag(CN)_2]^-] \leq 0.1 \times [Ag^+]$$

أي إذا كان

$$\beta_2 \cdot K_s \cdot [CN^-] \leq 0.1 \times \frac{K_s}{[CN^-]}$$

أو $[CN^-] \leq \sqrt{0.1/\beta_2}$، أي $[CN^-] \leq 1.0 \times 10^{-11}$، أو $pCN \geq 11$.

- في حالة $pCN \geq 11$ يكون

$$s \approx [Ag^+] \approx \frac{K_s}{[CN^-]}$$

ومن ثَمّ $\log s \approx \log K_s + pCN$، وبالتعويض العددي نجد $\log s \approx -15.9 + pCN$.

من جهة ثانية يمكن إهمال تركيز $[Ag^+]$ مقابل تركيز $[[Ag(CN)_2]^-]$ في عبارة الانحلالية عندما

$$[Ag^+] \leq 0.1 \times [[Ag(CN)_2]^-]$$

أي إذا كان

$$\frac{K_s}{[CN^-]} \leq 0.1 \times \beta_2 \cdot K_s \cdot [CN^-].$$

أو $[CN^-] \geq \sqrt{10/\beta_2}$ أي $[CN^-] \geq 1.0 \times 10^{-10}$، أو $pCN \leq 10$.

- في حالة $pCN \leq 10$ يكون

$$s \approx [[Ag(CN)_2]^-] \approx \beta_2 \cdot K_s \cdot [CN^-]$$

ومن ثَمّ $\log s \approx \log(\beta_2 \cdot K_s) - pCN$، وبالتعويض العددي نجد $\log s \approx 5.1 - pCN$.

4. عندما ينحلّ الراسب تماماً يكون تركيز الشاردة المعقّدة: $[[Ag(CN)_2]^-]$ مساوياً $1.0 \times 10^{-2} mol/L$، ويكون تركيز شاردة السيانيد:

$$[CN^-] = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{K_2^0} = 7.7 \times 10^{-8} mol/L$$

ومنه $pCN = 7.1$.

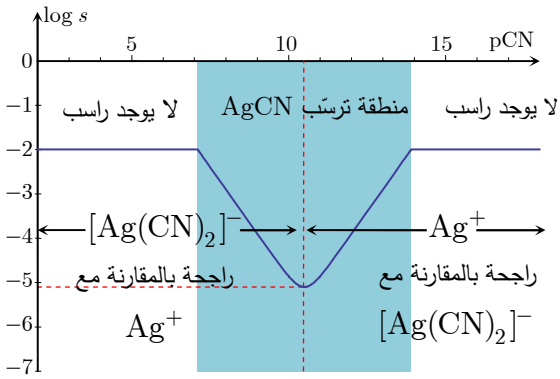
عند حدود الانحلال: $[\mathrm{Ag^+}] = \dfrac{K_s}{[\mathrm{CN^-}]} = 1.6\times10^{-9}\,\mathrm{mol/L}$.

5. تبلغ الانحلالية نهاية حدية صغرى عندما $\dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}[\mathrm{CN^-}]} = 0$، فتصبح العبارة (4):

$$\frac{-K_s}{[\mathrm{CN^-}]^2_{\min}} + \beta_2 \cdot K_s = 0$$

ومنه نجد أنّ $\mathrm{pCN}_{\min} = (\log\beta_2)/2 = 10.5$.

ومنه $s_{\min} = 2K_s\sqrt{\beta_2} = 8.0\times10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$، و $\log s_{\min} = -5.1$.



VI. الترسيب و pH الوسط

1.VI. انحلال راسب بفعل حمض

1.1.VI. تجربة

لنضع في أنبوب اختبار محلولاً من كلوريد الباريوم، ولنضف إليه بضعة قطرات من محلول كربونات الصوديوم، فيظهر راسب أبيض من كربونات الباريوم $\mathrm{BaCO_3}$. لنضف الآن قطرة قطرة من محلول مركّز من حمض كلور الماء، فنلاحظ أنّ الراسب يختفي. ونفسّر ذلك بأنّ شاردة الهيدرونيوم $\mathrm{H_3O^+}$ تتفاعل مع شاردة الكربونات $\mathrm{CO_3^{2-}}$ التي هي أساس ضعيف، وهذا يؤدي إلى انحلال الراسب وفق المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{BaCO_3} + \mathrm{H_3O^+} \rightleftharpoons \mathrm{Ba^{2+}} + \mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H_2O}$$

2.1.VI. تعميم

لتكن لدينا الشاردة السالبة A^- التي تعطي راسباً CA مع الشاردة الموجبة C^+. لنفترض أنّ الشاردة السالبة A^- هي أساس ضعيف، ومن ثَمّ فهي يمكن أن تضمّ بروتوناً. إذا أضفنا محلولاً من حمض قوي إلى محلول مشبع من CA يحصل التفاعل التالي:

$$CA + \mathrm{H_3O^+} \rightleftarrows C^+ + A\mathrm{H} + \mathrm{H_2O}$$

ويكون ثابت هذا التفاعل:

$$K^\circ = \frac{[A\mathrm{H}]\cdot[C^+]}{[\mathrm{H_3O^+}]} = \frac{[A\mathrm{H}]\cdot[C^+]}{[\mathrm{H_3O^+}]}\cdot\frac{[A^-]}{[A^-]} = \frac{K_s}{K_A}$$

إذا كانت K° أكبر بكثير من الواحد وإذا كان هنالك فائض من الحمض القوي، فإنّ الراسب سيذوب وإلاّ سيتحقّق توازن بين الراسب والمحلول. في كلّ الأحوال سيصاحب ذلك ارتفاع في قيمة الانحلالية وهذه النتيجة عامة.

عندما يكون A^- أساساً ضعيفاً، تزداد انحلالية المركّب الشاردي CA مع انخفاض pH الوسط.

تطبيق

1. نضيف دون تغيير في الحجم كمية قدرها $n_0 = 1.0\times10^{-2}\mathrm{mol}$ من خلات الفضة إلى حجم $V = 50.0\ \mathrm{mL}$ من الماء النقي.
   a. حدّد تراكيز شوارد الفضة (I) وشوارد الخلات في هذا المحلول. هل هذا المحلول مشبع؟
   b. حدّد pH هذا المحلول.
2. نضيف دون تمديد كمية n من حمض الآزوت بحيث أنّ نصف كمية خلات الفضة التي أضيفت سابقاً قد انحلّت.
   a. حدّد pH المحلول الناتج.
   b. حدّد الكمية n من حمض الآزوت اللازمة.

المعطيات:

$\mathrm{p}K_s(\mathrm{CH_3COOAg}) = 2.6$ ، $\mathrm{p}K_\mathrm{A}(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4.8$.

الحل

1.a. لنفترض أنّ المحلول مشبع: في هذه الحالة سوف يتحقق التوازنان:

$$(1) \qquad CH_3COOAg(s) \rightleftarrows CH_3COO^- + Ag^+ \qquad K_1^\circ = K_s = 10^{-2.6}$$

$$(2) \quad CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^- \qquad K_2^0 = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-9.2}$$

ونكتب الانحلالية بالصيغة :

$$s = [Ag^+] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

إنّ انحلال خلات الصوديوم يؤدي إلى تحرير شاردة الخلات التي هي أساس ضعيف وسيصبح الوسط قلوياً. أي أنّ قيمة pH الوسط ستكون أكبر من 7. وبعبارة أخرى سيكون $pH \gg pK_A$ وسيكون تركيز حمض الخل $[CH_3COOH]$ وتصبح عبارة الانحلالية:

$$s = [Ag^+] \approx [CH_3COO^-] \approx (K_s)^{1/2}$$

ومنه

$$s = 5.0 \times 10^{-2} mol/L$$

فإذا حسبنا تركيز شوارد الفضة مثلاً بافتراض أنّ كلّ خلات الفضة المضافة إلى المحلول قد انحلت تماماً ولا يوجد راسب لوجدنا: $n_0/V = 0.20\ mol/L$. ونلاحظ أنّ s أصغر من n_0/V، أي إنّ المحلول مشبع فعلاً وفرضيتنا كانت صحيحة.

1.b. لحساب قيمة pH المحلول يكفي أن نتأمل التوازن (2) حيث نلاحظ أنّ:

$$[CH_3COOH]=[OH^-] = \omega$$

من جهة أخرى لدينا $K_2^0 = K_B \approx \frac{\omega^2}{s}$ أي إنّ $\omega = 5.6 \times 10^{-6}\ mol/L$ و $pH = 8.7$. ونلاحظ أنّ القيمة التي وجدناها تؤكّد صحة الفرضيات التي وضعناها.

2. إنّ إضافة حمض الآزوت يؤدي إلى الانحلال الجزئي للراسب وذلك وفق المعادلة المحصلة:

$$CH_3COOAg(s) + H_3O^+ \rightleftarrows CH_3COOH + Ag^+ + H_2O$$

$$K_3^0 = K_s/K_A = 10^{2.2}$$

2.a. عندما تنحلّ نصف كمية خلات الفضة المضافة يكون:

$$n(Ag^+) = n_0/2 = 5.0 \times 10^{-3} mol$$

وهذا يوافق التركيز $[Ag^+] = \frac{n_0}{2 \cdot V} = 0.10\, mol/L$

ويكون تركيز شوارد الخلات:

$$[CH_3COO^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 2.5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

تعطي معادلة انحفاظ المادة لحمض الخل وشاردة الخلات:

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{n_0}{2 \cdot V}$$

ويكون تركيز حمض الخل: $[CH_3COOH] = 7.5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$.

وتكون قيمة pH المحلول:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.3$$

b.2. كمية حمض الآزوت n اللازمة لانحلال نصف كمية خلات الفضة تساوي كمية شوارد النترات في الوسط. ولإيجاد تركيز شوارد النترات نكتب معادلة الاعتدال الكهربائي:

$$[CH_3COO^-] + [NO_3^-] + [OH^-] = [Ag^+] + [H_3O^+]$$

وبإهمال تركيز شوارد الهيدرونيوم والهيدروكسيد مقابل التراكيز الأخرى نجد أنّ:

$$[NO_3^-] = [Ag^+] - [CH_3COO^-] = 7.5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

وتكون كمية حمض الآزوت n:

$$n = V \cdot [NO_3^-] = 3.8 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

ملاحظة

يمكن أيضاً حساب كمية حمض الآزوت n من العلاقة:

$$n(H_3O^+)_{\text{added}} = n(CH_3COOH) + n(H_3O^+)_{\text{free}}.$$

2.VI. ترسيب كبريتيدات (سلفيدات) المعادن

تعطي الكثير من الشوارد المعدنية رواسب بوجود شوارد الكبريتيد S^{2-} التي هي أساس ثنائي الوظيفة. وعليه فإن ترسيب كبريتيدات المعادن يتعلّق بـ pH الوسط. يجري عادة استثمار هذه الخاصية لفصل الشوارد المعدنية الموجودة ضمن فلزّ معدني بعد حلّ هذا الفلزّ في وسط مائي ثمّ التحكّم بـ pH هذا الوسط. وسنوضّح هذه الطريقة بالمثال التالي:

تطبيق

لدينا محلول مشبَع بكبريت الهيدروجين H_2S. نثبّت تركيز H_2S بحيث:

$$[H_2S] = c = 1.0 \times 10^{-2} \mathrm{mol/L}$$

نغيّر قيمة pH الوسط عن طريق استعمال محاليل موقية. حدّد قيم pH التي يترسّب عندها كلّ من MnS، FeS، CoS إذا علمت أنّ:

$$[Mn^{2+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = c' = 1.0 \times 10^{-4} \mathrm{mol/L}$$

المعطيات: $pK_{A1}(H_2S/HS^-) = 7.0$، $pK_{A2}(HS^-/S^{2-}) = 13$

$pK_s(MnS) = 9.6$، $pK_s(FeS) = 17.2$، $pK_s(CoS) = 20.4$

الحل

1. لنرمز إلى الشوارد المعنية بالرمز M^{2+}. يتكوّن راسب إذا تحقّق الشرط:

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] \geq K_s$$

أي عندما: $[S^{2-}] \geq \dfrac{K_s}{c'}$.

لنعبّر عن $[S^{2-}]$ بدلالة K_{A1} و K_{A2} و c و $[H_3O^+] = h$:

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[S^{2-}] \cdot h^2}{[H_2S]}$$

ومنه نجد أنّ:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot [H_2S]}{h^2}$$

ولكي يتكوّن راسب يجب أن تتحقّق المتراجحة:

$$\frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \mathrm{c}}{h^2} \geq \frac{K_s}{c'}$$

ونعيد صياغة الشرط السابق كما يلي:

$$h^2 \leq \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot c \cdot c'}{K_s}$$

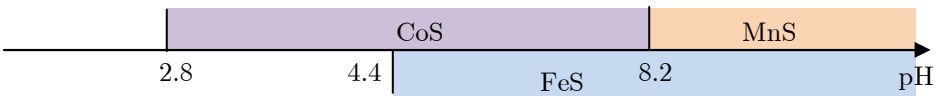
وهكذا نجد أنّ:

$$\mathrm{pH} \geq \frac{\mathrm{p}K_{A1} + \mathrm{p}K_{A2} - \log(c \cdot c') - \mathrm{p}K_s}{2}$$

وبالتعويض العددي يصبح الشرط: $\mathrm{pH} \geq 13 - \mathrm{p}K_s/2$.

- يترسّب MnS عندما $\mathrm{pH} \geq 8.2$.
- يترسّب FeS عندما $\mathrm{pH} \geq 4.4$.
- يترسّب CoS عندما $\mathrm{pH} \geq 2.8$.

يُلخص المخطط التالي النتائج التي توصّلنا إليها:



ترسيب كبريتيدات المعادن ذلك عندما:

$[\mathrm{H_2S}] = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ و $[M^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol/L}$.

3.VI. ترسيب هيدروكسيدات المعادن

1.3.VI. تحديد pH الترسيب للهيدروكسيدات المعدنية

تعطي الكثير من الشوارد المعدنية Al^{3+}، Zn^{2+}، Ca^{2+}، Fe^{2+}، Fe^{3+}، Cu^{2+}،... رواسب بوجود شوارد الهيدروكسيد.

في حالة شاردة موجبة M^{n+} تكون المعادلة المحصلة لتفاعل الترسيب هي:

$$M^{n+} + n\,\mathrm{OH}^- \rightleftarrows M(\mathrm{OH})_n(\mathrm{s})$$

ليكن c تركيز محلول الشاردة M^{n+}، عند أيّ قيمة pH يبدأ ظهور الراسب يا تُرى؟

عندما يظهر الراسب يُحقّق تركيزا شوارد M^{n+} و OH^- المساواة :

$$[M^{n+}]\cdot[OH^-]^n = K_s$$

ومنه

$$[OH^-] = \left(\frac{K_s}{[M^{n+}]}\right)^{1/n}$$

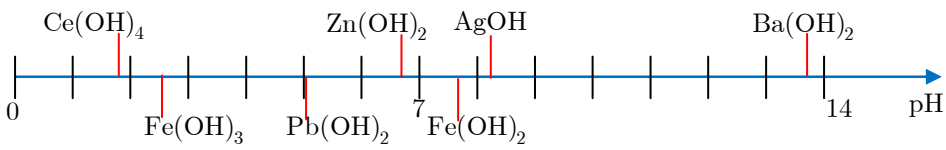
ونكتب: $pOH = (pK_s + \log[M^{n+}])/n$ وبالتالي يكون pH ظهور الراسب:

$$pH = pK_e - (pK_s + \log[M^{n+}])/n$$

عندما $[M^{n+}] = 1.0\times10^{-2}\,mol/L$ وفي درجة الحرارة $25°C$ نجد أنّ:

- في حالة $Al(OH)_3$، $pK_s = 32$، $pH = 4.0$.
- في حالة $Zn(OH)_2$، $pK_s = 16.4$، $pH = 6.8$.
- في حالة $Ca(OH)_2$، $pK_s = 5.2$، $pH = 12.4$.

يظهر الشكل التالي قيم pH الموافقة لظهور رواسب لعدد من الهيدروكسيدات المعدنية في درجة الحرارة $25°C$ وذلك عندما يكون تركيز الشاردة المعدنية: $[M^{n+}]_0$ مساوياً $1.0\times10^{-2}\,mol/L$.



2.3.VI. حالة الهيدروكسيدات المتذبذبة

تعتبر بعض الهيدروكسيدات مثل $Al(OH)_3$ و $Zn(OH)_2$ هيدروكسيدات متذبذبة، بمعنى أنها يمكن أن تسلك سلوك حمض أو أساس. وهكذا نكتب:

$$\underset{\text{أساس}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{حمض}}{3\,H_3O^+} \rightleftarrows Al^{3+} + 6\,H_2O$$

$$\underset{\text{حمض}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{أساس}}{OH^-} \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$$

ونلاحظ أنّ الشاردة $[Al(OH)_4]^-$ هي معقّد تؤدي فيه شاردة الهيدروكسيد دور الربيطة.

وهكذا عندما يكون الهيدروكسيد المعدني $M(OH)_n$ متذبذباً فإنّ الإضافة التدريجية للصود إلى محلول يضمّ شوارد M^{n+} يؤدي بداية إلى ظهور راسب $M(OH)_n$ ثمّ انحلاله عن طريق تشكّل معقّد. وهكذا تتعلّق انحلالية $M(OH)_n$ بقيمة pH الوسط.

يوضّح التطبيق التالي تغير انحلالية هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ بتغير قيمة pH الوسط.

تطبيق

نضيف إلى محلول من كلوريد الألمنيوم بتركيز $c = 1,0 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/L}$ محلولاً مركّزاً من هيدروكسيد الصوديوم، وهذا ما يتيح إهمال التمديد.

1. حدّد القيمتين pH_1 و pH_2 اللتين يحصل عندهما على الترتيب:
   i. ظهور الراسب من هيدروكسيد الألمنيوم.
   ii. اختفاء الراسب من هيدروكسيد الألمنيوم.
2. عبّر عن انحلالية $Al(OH)_3$ بدلالة $h = [H_3O^+]$ في المجال $[pH_1, pH_2]$.
   واستنتج، مُعلّلاً التقريبات المستعملة، عبارات $\log s = f(pH)$.
3. حدّد قيمة الـ pH عندما تكون الانحلالية أصغر ما يمكن والقيمة s الموافقة لها.
4. ارسم المنحني $\log s = f(pH)$.

المعطيات: $pK_s(Al(OH)_3) = 32.0$ ، $\log \beta_4([Al(OH)_4]^-) = 34.0$.

الحل

1.i. ليكن $[Al^{3+}]_0$ التركيز الابتدائي لشوارد الألمنيوم Al^{3+} في المحلول، وذلك عندما يظهر راسب من هيدروكسيد الألمنيوم عندئذ $[Al^{3+}]_0 \cdot [OH^-]^3 = K_s$.

ومنه نجد أنّ:

$$[OH^-] = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]_0}\right)^{1/3} = 1.0 \times 10^{-10}\,\text{mol.L}^{-1}$$

أي إنّ $pH_1 = 4.0$.

1.ii. تعود انحلالية الراسب من هيدروكسيد الألمنيوم إلى التفاعل ذي المعادلة المحصلة:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$$

يمتلك التوازن السابق ثابت توزن K^0 يُحقّق ما يلي :

$$K^0 = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[OH^-]}$$
$$= \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[OH^-]} \cdot \frac{[Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3}{[Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3}$$

أي إنّ $K^0 = \beta_4 \cdot K_s$. في اللحظة التي يختفي فيها راسب هيدروكسيد الألمنيوم، يكون عنصر الألمنيوم بمعظمه على شكل شوارد ألومينات:

$$[[Al(OH)_4]^-] = 1.0 \times 10^{-2} mol / L$$

وعليه يصبح تركيز شوارد الهيدروكسيد:

$$[OH^-] = \frac{[Al(OH)_4]^-}{K_s \cdot \beta_4} = 1.0 \times 10^{-4} mol / L$$

أي إنّ $pH_2 = 10.0$.

وهكذا نجد أنه في حالة $pH \leq 4.0$ يكون $[Al^{3+}] = 1.0 \times 10^{-2} mol / L$.

وفي $pH \geq 10.0$ يكون $[[Al(OH)_4]^-] = 1.0 \times 10^{-2} mol / L$.

2.عندما تكون قيمة الـ pH أصغر من pH_1 أو أكبر من pH_2 يكون :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]$$

أي

$$s = \frac{K_s}{[OH^-]^3} + K_s.\beta_4.[OH^-]$$

باستعمال عبارة الجداء الشاردي للماء، نجد أنّ:

$$s = \frac{K_s \cdot h^3}{K_w^3} + \frac{K_s \cdot \beta_4 \cdot K_w}{h}$$

وبالتعويض العددي نجد أنّ:

$$s = 10^{10} \cdot h^3 + \frac{10^{-12}}{h}$$

- عندما يكون $[Al^{3+}] \geq 10[[Al(OH)_4]^-]$ يكون $pH \leq 5.2$ ، ومن ثَمّ يمكن إهمال $[[Al(OH)_4]^-]$ مقابل $[Al^{3+}]$ ، وعليه نكتب أنّ: $s \approx [Al^{3+}] \approx 10^{10} h^3$ أي إنّ : $\log s = 10 - 3\,pH$.

- عندما يكون $[[Al(OH)_4]^-] \geq 10[Al^{3+}]$ يكون $pH \geq 5.8$ ومن ثَمّ يمكن إهمال $[Al^{3+}]$ مقابل $[[Al(OH)_4]^-]$ وعليه نكتب:

$$s \approx \left[[Al(OH)_4]^-\right] \approx \frac{10^{-12}}{h}$$

أي إنّ: $\log s = -12 + pH$.

3. عندما تكون الانحلالية أصغرية يكون $\frac{ds}{dh} = 0$، أي

$$3 \cdot 10^{10} \cdot h^2 - \frac{10^{-12}}{h^2} = 0$$

ومنه

$$h = h_{min} = 2.4 \times 10^{-6} \, mol / L$$

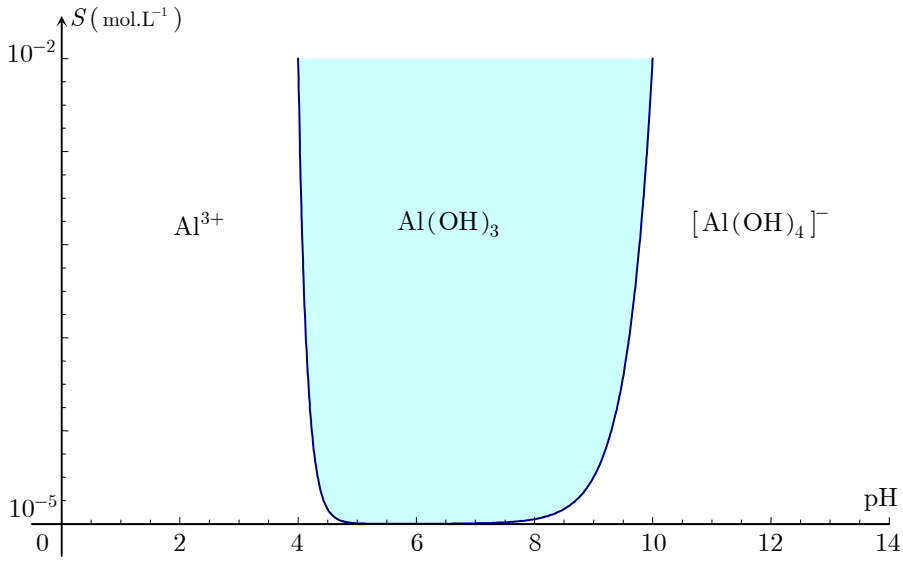
أي إنّ

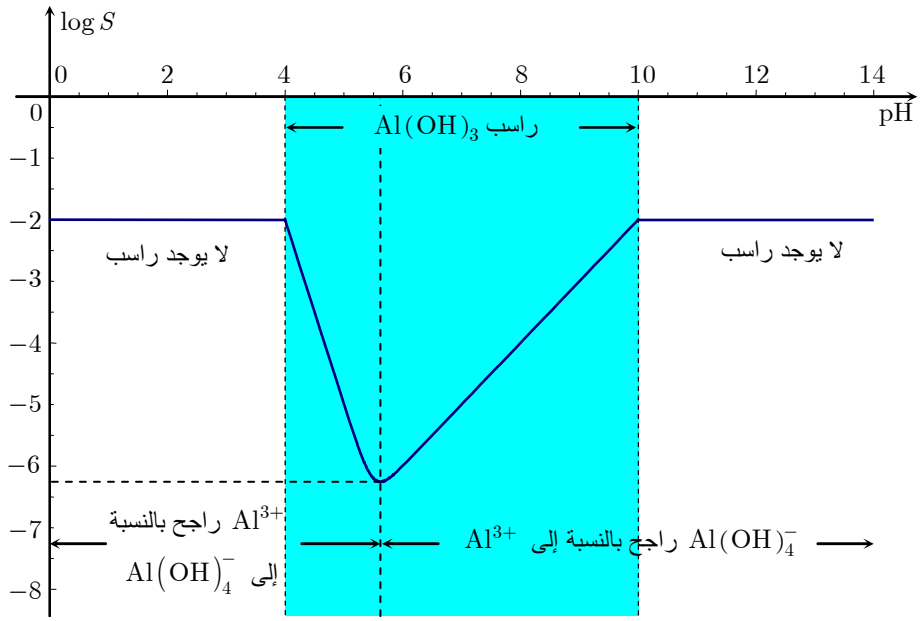
$$pH_{min} = 5.6$$

و

$$s_{min} = 5.6 \times 10^{-7} \, mol / L \quad \text{أو} \quad \log s_{min} = -6.3.$$

يُبين الشكلان التاليان المنحنيين $s = f(pH)$ و $\log s = f(pH)$.





VII. المعايرة بالترسيب

تعتمد العديد من المعايرات على تفاعلات الترسيب. وكما هو الحال في سائر تفاعلات المعايرة، فإنّ تفاعل الترسيب ينبغي أن يكون تاماً وسريعاً ووحيداً. من جهة أخرى ومن وجهة نظر عملية ينبغي أن نتمكن بسهولة من تحرّي نقطة التكافؤ.

لندرس على سبيل المثال معايرة محلول يضمّ شوارد الكلور باستعمال محلول معلوم التركيز من نترات الفضة.

1.VII. عرض المعايرة

ليكن لدينا الحجم V_1 من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز مجهول C_1. نضيف إليه تدريجياً حجماً V_2 من محلول نترات الفضة ذي التركيز المعلوم C_2.

إنّ المعادلة المحصلة لتفاعل المعايرة:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$$

ويكون ثابت هذا التفاعل هو:

$$K^\circ = 1/K_s = 1/([Ag^+]\cdot[Cl^-]) = 5.0\times 10^9$$

ونلاحظ أنّ التفاعل تام.

♦ لنحدّد قيمة V_2 التي يظهر عندها الراسب.

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} \text{ و } [\mathrm{Cl}^-] = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2}$$

بفرض أنّ $V_1 \gg V_2$ لأنّ $K_s \ll 1$:

$$[\mathrm{Ag}^+] \approx \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1} \text{ و } [\mathrm{Cl}^-] \approx C_1$$

ويكون لدينا $K_s = C_1 \cdot \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$. ومنه نجد أنّ:

$$V_2 = \frac{K_s \cdot V_1}{C_1 \cdot C_2}$$

في الحالة حيث $C_1 = C_2 \approx 0.10\,\mathrm{mol/L}$ و $V_1 = 10.0\,\mathrm{mL}$ نجد أنّ:

$$V_2 = 2.0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mL}$$

هذا يعني أنّ الراسب يظهر عند إضافة أول قطرة (حوالي $5.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mL}$) من محلول نترات الفضة. ويمكن التحقّق من ذلك بسهولة تجريبياً.

♦ عند نقطة التكافؤ تكون كمية شوارد الكلور والفضة المضافة متساوية:

$$n_0(\mathrm{Cl}^-) = n(\mathrm{Ag}^+)_{\mathrm{added}}$$

أي أنّ:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2\mathrm{eqv}}$$

وكما فعلنا في المعايرات السابقة، نعرّف المقدار x كما يلي:

$$x = \frac{V_2}{V_{2\mathrm{e}}}$$

بحيث أنه عند نقطة التكافؤ يكون $x = 1.0$.

لندرس فيما يلي كيف يتغير التابع $\mathrm{p\,Ag} = -\log[\mathrm{Ag}^+] = f(x)$ أثناء المعايرة.

VII.2. المنحني $\mathrm{p\,Ag} = f(x)$

VII.2.1. دراسة نظرية

- $x = 0$ أي أنّ $V_2 = 0$ وهذا يعني أنّ المحلول لا يضمّ شوارد الفضة، وفي هذه الحالة $\mathrm{p\,Ag}$ غير معرّف.

- $0 < x < 1$ أي أنّ $0 < V_2 < V_{2\mathrm{eqv}}$ وتكون معادلة تفاعل المعايرة هي المعادلة الراجحة:

	Ag^+	$+$	Cl^-	$\rightleftarrows$	$AgCl$
$t = 0$	$C_1 \cdot V_1$		$C_2 \cdot V_2$		$-$
t_{eq}	$C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2$		ε		$C_2 \cdot V_2$

وبملاحظة أنّ $x = \dfrac{V_2}{V_{2\mathrm{e}}} = \dfrac{C_2V_2}{C_2V_{2\mathrm{e}}} = \dfrac{C_2V_2}{C_1V_1}$

نجد أنّه عند التوازن:

$$[\mathrm{Cl}^-] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}(1 - x)$$

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\mathrm{Cl}^-]} = \frac{K_s \cdot (V_1 + V_2)}{C_1V_1 \cdot (1 - x)}$$

ويكون لدينا $\mathrm{p\,Ag} = \mathrm{p}K_s + \log \dfrac{C_1V_1}{V_1 + V_2}(1 - x)$

- $x = 1.0$ أي أنّ $V_2 = V_{2\mathrm{eqv}}$ وعند نقطة التكافؤ تكون شوارد الفضة والكلور قد مُزجت بكميات متساوية:

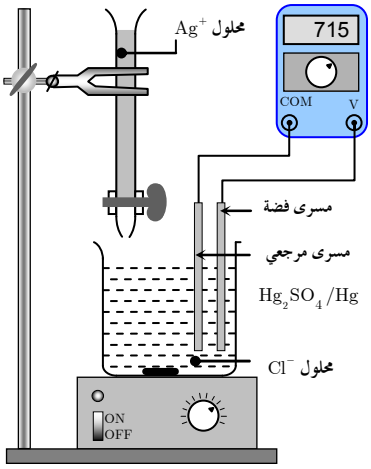
$$[\mathrm{Ag}^+]_{\mathrm{eqv}} = [\mathrm{Cl}^-]_{\mathrm{eqv}} = \sqrt{K_s} = 1.4 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$$

ويكون لدينا $\mathrm{p\,Ag} = \mathrm{p}K_s/2 = 4.9$

- $x > 1$ أي أنّ $V_2 > V_{2\mathrm{eqv}}$ وهذا يعني أنّ هنالك فائضاً من شوارد الفضة:

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{C_2V_2 - C_2V_{2\mathrm{eqv}}}{V_1 + V_2} = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}(x-1)$$

ويكون لدينا $\mathrm{p\,Ag} = -\log\frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}(x-1)$.



الشكل (1) : الإنشاء التجريبي المستعمل لمعايرة شوارد Cl^- بشوارد Ag^+.

VII.2.2. رسم المنحني ونتائجه

يمكننا رسم المنحني $\mathrm{p\,Ag} = f(x)$، ونلاحظ أننا حصلنا على منحن مشابه بالشكل لمنحني معايرة أساس بحمض.

يمكننا أيضاً تتبع تغيرات تركيز شوارد الفضة، وذلك بقياس القوة المحركة الكهربائية لبطارية نستعمل فيها مسرى من $\mathrm{Hg_2SO_4/Hg}$ بصفته مسرىً مرجعياً أو مسرى من الكالوميل المشبع بعد أن نضيف إليه إصبع حماية، ومسرى مؤشّر من الفضة. ويمكن عندها التعبير عن الكمون E بدلالة $\mathrm{p\,Ag}$. وتحصل عند نقطة التكافؤ قفزة بالكمون.

من الممكن تحديد نقطة التكافؤ بأن نضيف إلى المحلول منذ البداية شاردة تعطي راسباً بلون مغاير للون راسب كلوريد الفضة بحيث أنّ هذا الراسب لا يظهر إلا بعد أن ننتهي من معايرة كامل شوارد الكلور في الوسط. نستعمل عادةً شاردة الكرومات $\mathrm{CrO_4^{2-}}$ التي تعطي مع

شاردة الفضة راسباً أحمر–قرميدياً من Ag_2CrO_4 . وتُعرَف هذه الآلية في المعايرة باسم طريقة مور.

تطبيق

نضع في بيكر حجماً قدره $V_1 = 10.0\,\mathrm{ml}$ من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز مجهول C_1 وحجماً قدره $v = 0.50\,\mathrm{ml}$ من محلول كرومات البوتاسيوم بتركيز $C = 0.050\,\mathrm{mol/L}$. نضيف إليه تدريجياً باستعمال السحاحة محلولاً من نترات الفضة بتركيز $C_2 = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$. يظهر راسب أحمر آجرّي عند الحجم $V_{2\mathrm{eqv}} = 7.8\,\mathrm{mL}$.

1. ما هو تركيز شوارد الكلور في المحلول المعايَر؟
2. حدّد تركيز شوارد الفضة (I) في البيكر عند ظهور الراسب الأحمر الآجرّي.
3. استنتج تركيز شوارد الكلور المتبقية في المحلول C' عند ظهور الراسب الأحمر الآجرّي. ماذا تستنتج؟

المعطيات: $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgCl}) = 9.7$ ، $\mathrm{p}K'_s(\mathrm{Ag_2CrO_4}) = 11.8$

الحل

1. عند نقطة التكافؤ تكون شوارد الفضة والكلور قد مُزجت بكميات متساوية:

$$n_0(\mathrm{Cl^-}) = n(\mathrm{Ag^+})_{\mathrm{added}}$$

أي أنّ:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2\mathrm{eqv}}$$

ومنه نجد أنّ $C_1 = \dfrac{C_2 \cdot V_{2\mathrm{eqv}}}{V_1} = 7.8 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$.

2. عند ظهور راسب من كرومات البوتاسيوم Ag_2CrO_4 يكون لدينا:

$$[\mathrm{Ag^+}]^2 \cdot [\mathrm{CrO_4^{2-}}] = K'_s.$$

$$[\mathrm{Ag^+}] = \left(\frac{K'_s}{[\mathrm{CrO_4^{2-}}]}\right)^{1/2}$$

ويكون تركيز شوارد الكرومات:

$$[\mathrm{CrO_4^{2-}}] = \frac{C \cdot v}{V_1 + V_{2\mathrm{eqv}} + v} = 1.4 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$$

وهكذا يصبح تركيز شوارد الفضة: $[\mathrm{Ag^+}] = 3.4 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$، $\mathrm{p\,Ag} = 4.5$.
نلاحظ من منحني المعايرة أنّ القيمة $\mathrm{p\,Ag} = 4.5$ تعني أنه يمكننا تحديد نقطة التكافؤ بدقة وهذا ما سنتحقّق منه أيضاً بالحساب.

3. تركيز شوارد الكلور المتبقية في المحلول C' عند ظهور الراسب الأحمر الآجرّي هو:

$$C' = [\mathrm{Cl^-}] = \frac{K_s}{[\mathrm{Ag^+}]} = 5.9 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$$

عند ظهور الراسب الأحمر الآجريّ تكون النسبة المئوية لشوارد الكلور غير المعايرة $\%\mathrm{Cl^-}$:

$$\begin{aligned}\%\mathrm{Cl^-} &= 100 \cdot \frac{n(\mathrm{Cl^-})}{n_0(\mathrm{Cl^-})} \\ &= 100 \cdot \frac{(V_1 + V_{2\mathrm{eqv}} + v) \cdot C'}{V_1 \cdot C_1}\end{aligned}$$

ومنه نجد أنّ: $\%\mathrm{Cl^-} < 0.2\%$، أي إنّ ظهور الراسب الأحمر الآجري يعطي طريقة دقيقة لتحديد نقطة التكافؤ في المعايرة.

ملاحظة: يجب استعمال طريقة مور لمعايرة شوارد الكلور في المحاليل التي تكون فيها قيمة pH المحلول قريبة من 7. في الواقع:

- في وسط حمضي، تتفاعل شاردة الكرومات التي هي أساس مع شاردة الهيدرونيوم وفق المعادلة المحصلة:

$$2\,\mathrm{CrO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{H_3O^+} \rightleftarrows \mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

إنّ تكوّن راسب من كرومات الفضة في هذه الحالة لا يكون إلاّ بوجود فائض من شوارد الفضة. هذا يعني أنّ تحديد نقطة التكافؤ يكون مع خطأ تكراري بالزيادة.

- في وسط قلوي، تعطي شوارد الفضة راسباً مع شوارد الهيدروكسيد وفق المعادلة المحصلة:

$$2\,Ag^{+} + 2\,OH^{-} \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$$

وهذا يعني أن تفاعل المعايرة لم يعد التفاعل الوحيد الذي يستهلك شوارد الفضة (I)، وتصبح المعايرة مستحيلة.

تمرينات

1 تعطي شوارد الرصاص Pb^{2+} راسباً أصفر بوجود شوارد اليود I^-، في حين تعطي شوارد الزئبق Hg^{2+} راسباً أحمر برتقالياً. عندما نضيف إلى أنبوب اختبار حاوٍ على راسب من يوديد الرصاص، قطرة قطرة من شوارد الزئبق Hg^{2+}، فإنّ لون الراسب يصبح أحمر برتقالياً منذ القطرات الأولى.

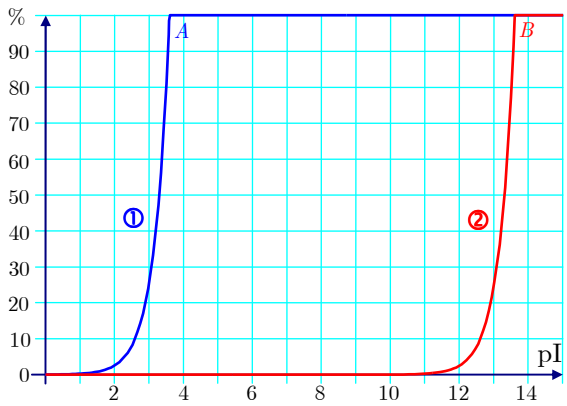
1. ماذا تستنتج من هذه الملاحظة؟

2. يمثّل المنحني المعطى في آخر المسألة نمذجة لإضافة شوارد اليود إلى محلول من شوارد الزئبق Hg^{2+} بتركيز $0.1\,mol/L$ وشوارد الرصاص Pb^{2+} بتركيز $0.1\,mol/L$، حيث تمثّل المنحنيات النسب المئوية للشوارد المعدنية الموجودة بدلالة $pI = -\log I^-$.

(a) استناداً إلى السؤال الأول، بيّن إلى أيّ من الشاردتين يعود كلّ من المنحنيين؟

(b) ماذا تمثّل النقطتان A، B على المنحنيين الأول والثاني بالترتيب؟ استنتج جداء الانحلال لكلٍّ من PbI_2 و HgI_2.

(c) احسب ثابت التفاعل الذي يتمّ عند إضافة شوارد الزئبق Hg^{2+} إلى راسب من يوديد الرصاص.



2 تهدف هذه المسألة إلى مقارنة انحلالية وجداء انحلال كل من كلوريد الفضة ويوديد الفضة وكرومات الفضة.

1. احسب انحلالية كلوريد الفضة ويوديد الفضة في الماء المقطّر، ثمّ استنتج أيُّهما أكثر انحلالاً؟
2. قارن الانحلالية وجداء الانحلال لكلا المركّبين، ماذا تستنتج؟
3. احسب ثابت التفاعل الذي يتمّ بإضافة شوارد اليود إلى راسب من كلوريد الفضة.
4. حدّد انحلالية كرومات الفضة في الماء المقطّر ثمّ قارن انحلالية وجداء انحلال كرومات الفضة مع انحلالية وجداء انحلال كلوريد الفضة. هل توصّلت إلى النتيجة نفسها التي توصّلت إليها في السؤال الثاني؟
5. حدّد ثابت التفاعل الذي يتمّ بإضافة شوارد الكلور إلى راسب من كرومات الفضة.

المعطيات :

$$\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag\,Cl}) = 9.7$$
$$\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag\,I}) = 16.2$$
$$\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag_2\,Cr\,O_4}) = 11.8$$

3 يحوي ليتر واحد من محلول مُشبَع بكربونات الكالسيوم $16\,\mathrm{mg}$ منها، فإذا علمت أنّ $K_s(\mathrm{Ca\,CO_3}) = 10^{-8.3}$، وأنّ $\mathrm{p}\,K_{a_1}(\mathrm{CO_2\,aq/H\,CO_3^-}) = 6.3$، وأنّ $\mathrm{p}\,K_{a_2}\left(\mathrm{H\,CO_3^-/CO_3^{2-}}\right) = 10.3$.

1. اكتب عبارة s بدلالة K_s، K_{a_1}، K_{a_2}، $[\mathrm{H_3O^+}]$.
2. احسب s مقدّرة بالواحدة $\mathrm{mol/L}$.
3. احسب pH المحلول المُشبَع.

المعطيات:

$$\mathrm{m(Ca)} = 40\,\mathrm{g/mol}$$
$$\mathrm{m(C)} = 12\,\mathrm{g/mol}$$
$$\mathrm{m(O)} = 16\,\mathrm{g/mol}$$

4 لنفترض أنّنا أضفنا، مع التحريك المستمرّ، $n = 1.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ من كلوريد الفضة إلى الحجم $V = 0.500\,\mathrm{L}$ من الماء المقطّر. ما هو أقلّ عدد من مولات النشادر اللازم إضافته إلى المحلول السابق ليصبح الراسب بكامله منحلاً في الماء، إذا افترضنا أنّ إضافة النشادر لن تسبّب تغيراً ملحوظاً في الحجم؟

المعطيات:

$$\mathrm{p}\,K_s(\mathrm{AgCl}) = 9.7$$

$$\log \beta_2\left([\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+\right) = 7.2$$

5 تهدف هذه المسألة إلى معايرة النيكل الداخل في تركيب سبيكة معدنية: نعالج $1.05\,\mathrm{g}$ من السبيكة بمقدار $50\,\mathrm{cm^3}$ من حمض الآزوت ونحصل على محلول حاوٍ على شوارد $\mathrm{Ni^{2+}}$ الواجب معايرتها. لمعايرة شوارد $\mathrm{Ni^{2+}}$ في المحلول السابق:

❶ نضيف إليه $10\,\mathrm{cm^3}$ من محلول نترات الفضة بتركيز $1.0\,\mathrm{mol/L}$ و $10\,\mathrm{cm^3}$ من محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$، ثمّ نتمّم حجم المحلول إلى $100\,\mathrm{cm^3}$ باستعمال الماء المقطّر، فنحصل على راسب.

❷ نضيف إلى المحلول السابق باستعمال المسحاحة محلولاً من سيانيد البوتاسيوم KCN بتركيز $1\,\mathrm{mol/L}$ فنلاحظ أنّ المحلول قد أصبح رائقاً (أي يزول الراسب) عند إضافة $25\,\mathrm{cm^3}$ من سيانيد البوتاسيوم.

فإذا علمت أنّ الكتلة الغرامية للنيكل هي $58.7\,\mathrm{g/mol}$ وأنّ ثابت التفكّك الإجمالي للمعقّد $\mathrm{Ni(CN)_4^{2-}}$ هو $K_{D_1} = 10^{-30}$ وأنّ ثابت التفكّك الإجمالي للمعقّد $\mathrm{Ag(CN)_2^-}$ هو $K_{D_2} = 10^{-21}$ وجداء الانحلالية لـ AgI هو $K_s = 10^{-16}$.

1. أوجد التراكيز الابتدائية لشوارد الفضة واليود في المرحلة الأولى.
2. علّل تكوّن الراسب AgI.
3. اكتب التوازنات الحاصلة عند إضافة سيانيد البوتاسيوم في المرحلة ❷ وحدّد ثوابتها.
4. حدّد استناداً إلى قيم ثوابت التفكّك المعطاة المعقّدَ الذي يتشكّل في البداية.
5. علّل لماذا نكون قد عايرنا شوارد $\mathrm{Ni^{2+}}$ و $\mathrm{Ag^+}$ عند اختفاء الراسب؟
6. احسب النسبة المئوية لكتلة النيكل في السبيكة.

7. اشرح دور شوارد الفضة في عملية المعايرة.

6 انحلالية خلات الفضة.

1. احسب التراكيز والـ pH في محلول مُشبَع من خلات الفضة $AgCH_3COO$.
2. نضيف إلى $100\,cm^3$ من هذا المحلول $n = 0.10\,mol$ من خلات الصوديوم الصلبة. حدّد كتلة خلات الفضة المترسّبة عندئذ.

المعطيات:

$$pK_s(AgCH_3COO) = 2.60$$
$$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.75.$$

7

نضيف إلى محلول مائي حجمه ليتراً واحداً محتوٍ على $n = 1 \times 10^{-2}$ مولاً من شوارد الباريوم و $n' = 1 \times 10^{-2}$ مولاً من شوارد السترونسيوم، مقدار 0.10 مولاً من كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4. عيّن حدَّين يجب المحافظة على pH المزيج بينهما حتى يترسب على الأقل 99% من كرومات الباريوم وذلك دون أن يترسّب أكثر من 1% من كرومات السترونسيوم؟

المعطيات:

$$pK_s(Ba\,Cr\,O_4) = 9.7$$
$$pK_s(Sr\,Cr\,O_4) = 4.4$$
$$pK_A(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 6.4$$

8

نضيف إلى $25\,mL$ من محلول كلوريد الكالسيوم بتركيز $0.40\,mol/L$، مقدار $25\,mL$ من محلول أوكسالات الصوديوم بتركيز $0.40\,mol/L$.

1. ما هي نسبة الكالسيوم المترسب؟
2. ما هو pH المزيج؟
3. ما هو عدد المولات من حمضٍ قويٍّ أحادي الوظيفة التي ينبغي إدخالها إلى المحلول من دون أن يجري تمديده وتؤدي إلى إذابة الراسب؟

المعطيات:

$$pK_s(CaC_2O_4) = 8.7$$
$$pK_A(HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}) = 4.3$$
$$pK_A(H_2C_2O_4/HC_2O_4^-) = 1.25$$

9 يمكن لبروميد الفضة أن ينحلّ في محلول من ثيوكبريتات الصوديوم حيث يشكّل معقداً هو: $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. نشبع ببروميد الفضة محلولاً بتركيز C_0 mol/L.

1. اكتب المعادلات التي تربط انحلالية بروميد الفضة s بتراكيز مختلف الشوارد في المحلول.
2. احسب s، $[S_2O_3^{2-}]$، $[Ag^+]$ عندما يكون C_0=0.10 mol/L.

المعطيات:

$$pK_s(AgBr) = 12.3$$
$$\log\beta([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 13.3$$

10 تكوّن شوارد الألمنيوم (III) مع شوارد الهيدروكسيد راسباً جداء انحلاله $pK_s = 33$. من جهة ثانية، تكوّن شوارد الألمنيوم (III) مع شوارد الأوكسالات $C_2O_4^{2-}$ والتي سنرمز لها في هذه المسألة ox^{2-} المعقّد $[Al(ox)_3]^{3-}$ بثابت تشكّل إجمالي $\log\beta = 13$. لنأخذ محلولاً مائياً يضمّ شوارد الألمنيوم (III) بتركيز $0.10\,mol/L$:

1. احسب تركيز شوارد الهيدروكسيد الذي يبدأ عنده ظهور الراسب وذلك بغياب شوارد الأوكسالات.
2. استنتج قيمة الـ pH التي يبدأ عنها الراسب بالظهور.
3. بيّن أنه وبوجود شوارد الأوكسالات بتركيز 1.0 mol/L ، فإنه لا يظهر راسب من هيدروكسيد الألمنيوم عند $pH = 6.3$، ولحلّ هذا السؤال يُطلب منك ما يلي:

1.3. بيّن أنه عند $pH = 6.3$ فإنّ تركيز شاردة الأوكسالات يكون راجحاً على تركيز الشاردتين $HC_2O_4^-$ و $H_2C_2O_4$.

2.3. اكتب المعادلة المحصّلة لتشكّل المعقّد $[Al(ox)_3]^{3-}$ واستنتج تركيز شوارد الألمنيوم في المحلول.

3.3. احسب الجداء الشاردي Q عند $\mathrm{pH} = 6.3$، ماذا تستنتج؟

4. احسب القيمة الدنيا للـ pH التي يبدأ عندها الراسب بالظهور وذلك بوجود شوارد الأوكسالات بتركيز $1.0\,\mathrm{mol/L}$.

5. ما الشكل الهندسي للمعقّد $[\mathrm{Al}(ox)_3]^{3-}$ إذا علمت أنّ شاردة الأوكسالات ثنائية السن؟

المعطيات:

$\mathrm{p}K_A(\mathrm{H_2C_2O_4}\ /\ \mathrm{HC_2O_4^-}) = 1.25$، $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HC_2O_4^-}\ /\ \mathrm{C_2O_4^{2-}}) = 4.3$.

11 يضمّ محلول مائي شوارد $\mathrm{Cd^{2+}}$ و $\mathrm{Cu^{2+}}$ و $\mathrm{Mn^{2+}}$ وجميعها لها التركيز نفسه وهو $0.01\,\mathrm{mol/L}$. نضخّ بالمحلول المائي السابق غاز كبريت الهيدروجين $\mathrm{H_2S}$ بحيث يبقى تركيز $\mathrm{H_2S}$ المنحل هو $0.10\,\mathrm{mol/L}$ والمطلوب:

1. أوجد $[\mathrm{S^{2-}}]$ بدلالة $[\mathrm{H_3O^+}]$ و $K_{A_1}(\mathrm{H_2S/HS^-})$ و $K_{A_2}(\mathrm{HS^-/S^{2-}})$ و تركيز $\mathrm{H_2S}$ الابتدائي.

2. حدّد الأملاح التي ستترسّب عندما يكون $\mathrm{pH} = 4$.

المعطيات:

$\mathrm{p}K_{A_1}(\mathrm{H_2S/HS^-}) = 7$، $\mathrm{p}K_{A_2}(\mathrm{HS^-/S^{2-}}) = 13$، $\mathrm{p}K_s(\mathrm{CdS}) = 28.4$، $\mathrm{p}K_s(\mathrm{CuS}) = 44$، $\mathrm{p}K_s(\mathrm{MnS}) = 9.6$.

12 **تأثير الشاردة المشتركة:**

لنأخذ $1\mathrm{L}$ من محلول مشبع من AgCl انحلاليته $s = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$.
ولنضف إليه دون تغيير في الحجم $0.1\ \mathrm{mol}$ من NaCl.
احسب الانحلالية الجديدة s' لشوارد الفضة $\mathrm{Ag^+}$.

13 **انحلالية هيدروكسيد التوتياء:**

نضيف إلى $1.00\,\mathrm{L}$ من الماء $n = 1.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ من $\mathrm{Zn(OH)_2}$. ادرس انحلالية هيدروكسيد التوتياء بدلالة الـ pH.

المعطيات: $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Zn(OH)_2}) = 16.4$ ، $\log\beta(\left[\mathrm{Zn(OH)_4}\right]^{2-}) = 15.4$.

14 انحلالية هيدروكسيد النحاس:

1. تساوي انحلالية هيدروكسيد النحاس (II) في الماء المقطّر عند درجة الحرارة $25°\mathrm{C}$: $9.75\times10^{-6}\,\mathrm{g/L}$.
   a. حدّد pH المحلول المشبع لهيدروكسيد النحاس.
   b. احسب جداء الانحلال لهيدروكسيد النحاس (II).

2. لدينا $5.0\,\mathrm{mL}$ من محلول كبريتات النحاس(II) تركيزه C_0 يساوي $0.010\,\mathrm{mol/L}$ ويتمتع بـ pH يساوي 1.0. نضيف إلى المحلول السابق محلول الصود الكاوي بتركيز $C_\mathrm{B} = 2.0\,\mathrm{mol/L}$.
   a. حدّد pH بداية الترسيب.
   b. احسب الحجم v_B من الصود الكاوي اللازم إضافته لبدء الترسيب.
   c. احسب حجم الصود اللازم استعماله حتى يكون تركيز شوارد النحاس (II) أقل من $1.0\times10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$. احسب قيمة pH الموافقة.

15 انحلالية هيدروكسيد المغنزيوم:

1 . لتكن s انحلالية هيدروكسيد المغنزيوم. أوجد العلاقة $\log(s) = f(\mathrm{pH})$ وذلك في حالة محلول مشبع من $\mathrm{Mg(OH)_2}$. احسب s عند $\mathrm{pH} = 8.0$ و 11.0.

2. نغيّر pH محلول من كلور المغنزيوم بتركيز $C = 0.20\,\mathrm{mol/L}$ وذلك بإضافة محلول الصود الكاوي. احسب قيمة pH بداية الترسيب.

3. نضخّ غاز النشادر في $1.00\,\mathrm{L}$ من محلول مائي لكل من كلوريد المغنزيوم بتركيز $C = 0.20\,\mathrm{mol/L}$ وكلوريد الأمونيوم بتركيز $C' = 1.0\,\mathrm{mol/L}$ دون تغيير في الحجم. حدّد كمية النشادر التي ينبغي إضافتها إلى المحلول حتى يبدأ هيدروكسيد المغنزيوم بالترسّب.

المعطيات: $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Mg(OH)_2}) = 11$ ، $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+}\ /\ \mathrm{NH_3}) = 9.2$.

الفصل السادس

توازنات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية

I. تعاريف

II. تفاعلات الأكسدة والإرجاع

III. تفاعلات انتقال الجسيمات في المحاليل بين مانحات ومتقبّلات

IV. مفهوم رقم الأكسدة

V. خواص أرقام الأكسدة

VI. تطبيقات أرقام الأكسدة

1.VI. دراسة طبيعة تفاعل كيميائي

2.VI. موازنة معادلة أكسدة وإرجاع

VII. كمون المسرى

1.VII. تعاريف واصطلاحات

2.VII. القوة المحرّكة الكهربائية لخلية غلفانية

3.VII. كمون المسرى أو كمون الأكسدة والإرجاع

مقدمة

ما الرابط بين حرائق الغابات، وصدأ الحديد، واحتراق الوقود في محرك السيارة، واستقلاب الغذاء في الجسم؟! إنّ كلّ هذه الآليات المختلفة ما هي إلا تفاعلات أكسدة وإرجاع. والواقع أنّ جميع الآليات التي تسمح بتوليد الطاقة لتدفئة البيوت وإطلاق مركبة فضائية ومدّ الجسم بالحيوية والنشاط ما هي إلا تفاعلات أكسدة وإرجاع.

وفي كلّ مرة تشغّل فيها آلتك الحاسبة أو تستعمل جهاز هاتفك المحمول أو تنظر إلى ساعتك الرقمية لتقرأ الوقت فإنك تعتمد على تفاعلات الأكسدة والإرجاع في عمل البطاريات التي تسيّر كل التجهيزات السابقة.

وأخيراً وليس آخراً فإنّ التحضير الصناعي للعديد من المواد والمركبات مثل الكلور والصود الكاوي والتوتياء والألمنيوم...، وكذلك دراسة ظاهرة التآكل في المعادن وتفكّك المواد المتفجّرة يعتمد على دراسة الأكسدة والإرجاع.

لهذا ونظراً لأهمية هذه التفاعلات وتطبيقاتها الواسعة، فقد أفردنا الفصول الأربعة التالية لدراسة هذا النوع من التفاعلات الكيميائية.

I. تعاريف

- نسمّي **مُرجعاً** كلّ نوع كيميائي جزيئي أو شاردي قادر على تقديم إلكترون أو أكثر.
- نسمّي **مُؤكسِداً** كلّ نوع كيميائي جزيئي أو شاردي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر.

ونلاحظ أنّ هذين التعريفين متكاملان. إذ يوافق كل مؤكسد Ox مرجعاً Red وذلك وفق المخطط الشكلي:

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

تُترجم هذه الكتابة إمكانية المرور من Ox إلى Red وبالعكس وذلك عبر انتقال الإلكترونات. إنّ هذه الكتابة شكلية لأنّ الإلكترونات لا توجد عادة بحالة حرة.

نقول إنّ المؤكسد والمرجع المرتبطين بالمخطط الشكلي السابق مترافقان، وإنهما يشكّلان زوجاً مؤكسداً–مرجعاً نكتبه Ox/Red.

وكما سنرى فيما بعد، فإنّ كلّ زوج Ox/Red يتميّز بثابت لا يتعلّق إلاّ بدرجة الحرارة نسميّه كمون الأكسدة والإرجاع النظامي ونرمز إليه بالرمز E°، و يقاس عادة بالفولت V.

- أمثلة:

يساهم عنصر الحديد في الزوجين Ox/Red التاليين:

- الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+}: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
- الزوج Fe^{2+}/Fe: $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$

ويساهم عنصر الكبريت في الأزواج Ox/Red التالية:

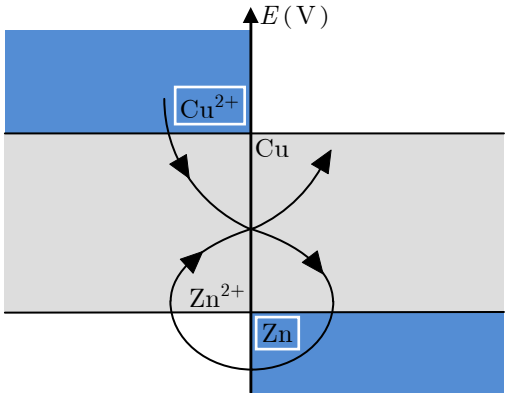
- الزوج S/S^{2-}: $S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$ (شاردة السلفيد)
- الزوج $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ (شاردة رباعي التيونات / شاردة التيوكبريتات)
- الزوج $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ (شاردة بيروكسي ثنائي الكبريتات / شاردة الكبريتات)

II. تفاعلات الأكسدة والإرجاع

لنضف إلى محلول من كبريتات النحاس قليلاً من مسحوق التوتياء، فنلاحظ تدريجياً أنّ لون المحلول الأزرق قد أخذ بالاختفاء تدريجياً ليصبح محلولاً لا لون له كما نلاحظ ترسّب النحاس الأحمر فوق مسحوق التوتياء.

إنّ المعادلة المحصّلة لهذا التوازن هي :

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$$



الشكل (1): يتفاعل متقبّل الإلكترونات الأقوى Cu^{2+} مع مانح الإلكترونات الأقوى Zn.

إنّ التفاعل الحاصل بين Cu^{2+} و Zn هو التفاعل التلقائي الطبيعي، ونحصل عليه بتطبيق قاعدة γ.

تعبّر هذه المعادلة عن انتقال الإلكترونات من المرجع Zn من الزوج Zn^{2+}/Zn ذي الكمون الأخفض كما سنرى ذلك فيما بعد، إلى المؤكسد Cu^{2+} من الزوج Cu^{2+}/Cu ذي الكمون الأعلى، الشكل (1). إنّ هذا التفاعل هو مثال على تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

وبصورة عامة ينشأ بين الزوجين Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 توازن أكسدة وإرجاع حيث:

$$Ox_1 + n_1\, e^- \rightleftharpoons Red_1$$
$$Ox_2 + n_2\, e^- \rightleftharpoons Red_2$$

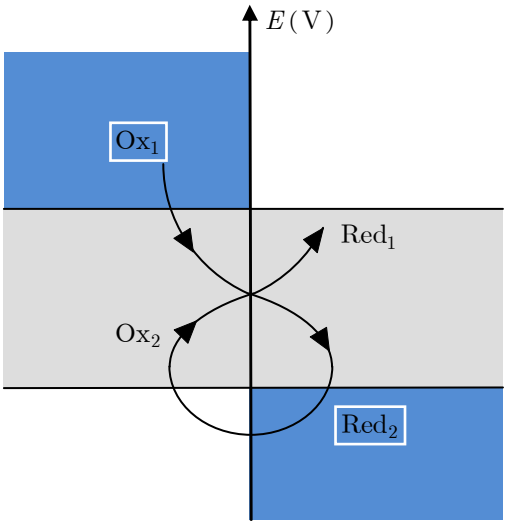
وتكون المعادلة المحصّلة لهذا التوازن:

$$n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 \rightleftharpoons n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2$$

يعبّر هذا التوازن عن انتقال الإلكترونات بين هذين الزوجين، ويتميّز بثابت توازن يُكتب (عندما تكون جميع الأنواع المتفاعلة منها والناتجة عن التفاعل منحلة في محلول) بالشكل التالي:

$$K^\circ = \frac{[\mathrm{Red}_1]^{n_2} \cdot [\mathrm{Ox}_2]^{n_1}}{[\mathrm{Ox}_1]^{n_2} \cdot [\mathrm{Red}_2]^{n_1}}$$

يكون هذا الثابت أكبر من الواحد عندما يتفاعل متقبّل الإلكترونات الأقوى (أي المؤكسد الأقوى) مع مانح الإلكترونات الأقوى (أي المرجع الأقوى)، الشكل (2). وسنرى فيما بعد كيف يمكننا التنبّؤ بذلك اعتماداً على قيم E°. وعندما يكون ثابت التوازن أكبر من الواحد نقول بأنّ التفاعل طبيعيّ. وسندرس فيما بعد كيف يمكننا تحديد هذا الثابت وإيجاد مناطق المرجحان والوجود لهذه الأزواج.



الشكل (2): يتفاعل متقبّل الإلكترونات الأقوى Ox_1 مع مانح الإلكترونات الأقوى Red_2.

إنّ التفاعل الحاصل بين Ox_1 و Red_2 هو التفاعل التلقائي الطبيعي، ونحصل عليه بتطبيق قاعدة γ.

الكيمياء من حولنا

كيف تساهم تفاعلات الأكسدة والإرجاع في إطلاق المركبات الفضائية؟

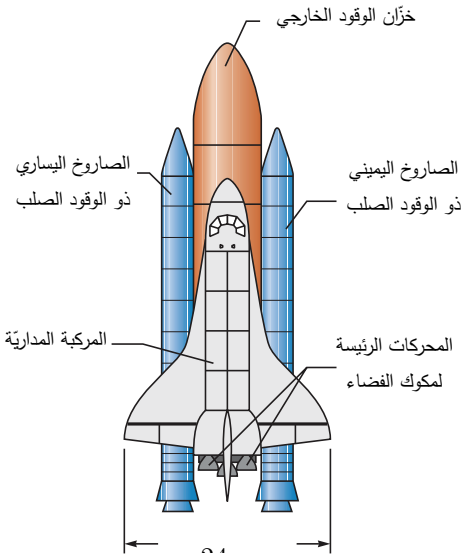
إنّ إطلاق مركبة فضائية تزن ملايين الكيلوغرامات يتطلب كمية كبيرة من الطاقة، تساهم في توليدها تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

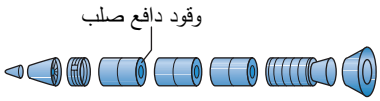
ترتبط بالسفينة الفضائية ثلاثة خزانات أسطوانية الشكل. المركزي منها وهو الأكبر يصل قطره إلى ثمانية أمتار وطوله 47 متراً يضمّ الأكسجين السائل والهيدروجين السائل في عبوتين منفصلتين. يغذي هذا الخزان المحركات الرئيسية في المركبة الفضائية حيث يتفاعل الهيدروجين مع الأكسجين ليتشكّل الماء وتنطلق طاقة كبيرة :

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + \text{Energy}$$

وهذا التفاعل ما هو إلا تفاعل أكسدة وإرجاع حيث تجري أكسدة الهيدروجين وإرجاع الأكسجين.

أمّا خزّانا الوقود الصلب الواقعان على جانبي المركبة فهما يقدّمان للمركبة حوالي 72% من قوتها الرافعة الشاقولية عند الإطلاق ولهذا يُطلق عليهما اسم : Solid Rocket Boosters أي صاروخَي الدفع بالوقود الصلب. قطر كل منهما نحو ثلاثة أمتار ونصف المتر، وارتفاع كل منهما 45 متراً وهما أيضاً مرتبطان بالمركبة الفضائية. يحتوي كلّ صاروخ على 49500 كغ من المتفجرات أو الوقود الصلب وهو مزيج من بركلورات الأمونيوم NH_4ClO_4 ومسحوق الألمنيوم وذلك بوجود مادة رابطة. ولأنّ هذه الصواريخ ضخمة الحجم فهي تحضّر على أجزاء يتمّ تجميعها عند موقع الإطلاق، حيث يُعبّأ كلّ جزء على حدة بالوقود الدافع الذي يكون هلامياً بداية ثمّ يتجمّد ليأخذ قواماً يشبه قوام الممحاة المطاطية.





يحصل تفاعلا أكسدة وإرجاع في الوقود الصلب هما:

$$2\,NH_4ClO_4(s) + 2\,Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\,HCl(g) + 2\,NO(g) + 3\,H_2O(g) + \text{Energy}$$

$$6\,NH_4ClO_4(s) + 10\,Al(s) \rightarrow 5\,Al_2O_3(s) + 6\,HCl(g) + 3\,N_2(g) + 9\,H_2O(g) + \text{Energy}$$

إنّ مسحوق أكسيد الألمنيوم الأبيض المتبعثر ضمن الغازات المنطلقة هو الذي يعطي الدخان الأبيض المميز الذي نراه عند إطلاق المركبات الفضائية.

III. تفاعلات انتقال الجسيمات في المحاليل بين مانح ومتقبّل

سنقدّم فيما يلي عرضاً جامعاً للتفاعلات التي درسناها في الفصول السابقة. في الحقيقة ما يجمع تلك التفاعلات هو انتقال جسيمات بين زوج من المركبات. كلُّ زوج مؤلّف من:

- **مانح** جسيمات: الحمض AH_n، المعقّد ML_n، الراسب MX_n، المرجع Red.
- **متقبّل** جسيمات: الأساس A^{n-}، الذرة أو الشاردة المركزية M (أو الربيطة L)، الشاردة الموجبة C^{p+} (أو الشاردة السالبة A^{q-})، المؤكسد Ox.

أمّا الجسيمات المتبادَلة فهي على الترتيب: البروتونات، الربيطات (أو الذرات أو الشوارد المركزية M)، الشوارد السالبة (أو الموجبة)، الإلكترونات.

وأمّا الكتابة الشكلية لهذه الأزواج فمتشابهة:

التفاعلات الحمضية الأساسية : $A^{n-} + n\,H^{n+} \rightleftharpoons AH_n$

تفاعلات التعقيد : $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

تفاعلات الترسيب : $C^{n+} + nX^- \rightleftharpoons CX_n$

تفاعلات الأكسدة والإرجاع : $Ox + n\,e^- \rightleftharpoons Red$

وبصورة عامة نكتب : مانح + جسيم $\rightleftharpoons$ متقبّل

IV. مفهوم رقم الأكسدة

يسمح مفهوم رقم الأكسدة on بتحديد حالة أكسدة عنصر سواء أكان هذا العنصر حرّاً أو مرتبطاً مع ذرّات أخرى ضمن بنيان جزيئيّ أو شارديّ. إنّ رقم الأكسدة هو عدد صحيح جبري نكتبه عادة باستعمال أرقام رومانية. وفيما يلي القواعد التي تفيد في تحديده:

القاعدة الأولى : إنّ رقم أكسدة عنصر في شاردة وحيدة الذرّة يساوي عدد الشحنات الكهربائية التي تحملها هذه الشاردة مأخوذة مع إشارتها.

Na^+ $\quad on(Na^+) = +I$

Cl^- $\quad on(Cl^-) = -I$

Fe^{3+} $\quad on(Fe^{3+}) = +III$

$$O^{2-} \qquad on(O^{2-}) = -II$$

القاعدة الثانية : في حالة وجود رابطة تشاركية بين عنصرين ضمن بنيان متعدّد الذرات، فإنّ إلكترونات الرابطة تُسنَد إلى العنصر الأكثر كهرسلبية. ومن ثَمّ فإنّ رقم الأكسدة لكلّ عنصر من العناصر المشكّلة لهذا البنيان يساوي عدد الشحنات الاعتبارية المسندة إليه.

وهكذا نجد أنّ:

- رقم الأكسدة للعناصر في الأجسام البسيطة يساوي الصفر.

$$H—H \qquad |\underline{\overline{O}}—\underline{\overline{O}}|$$

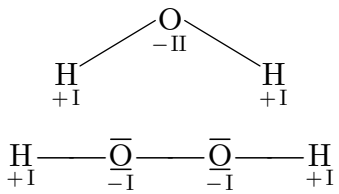
$$on(H) = 0 \qquad on(O) = 0$$

- لإيجاد رقم أكسدة عنصر في بنيان متعدّد الذرات:
  1. نكتب تمثيل لويس لهذا البنيان.
  2. نسند ثنائيّة كلّ رابطة بين ذرتين إلى الذرّة الأكثر كهرسلبية.
  3. نأخذ محصّلة الشحنات.

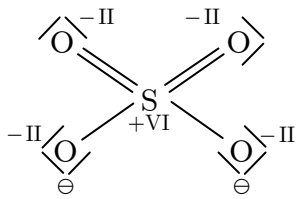
القاعدة الثالثة : يقضي انحفاظ الشحنة في بنيان تشاركي بأنّ يكون المجموع الجبري لأرقام الأكسدة مضروباً بعدد الذرات لهذه العناصر في الصيغة مساوياً عدد الشحنات الكلّية للبنيان.

أمثلة :

❖ الماء والماء الأكسجيني :

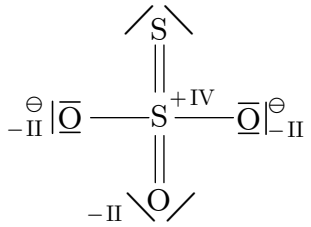


❖ شاردة الكبريتات:



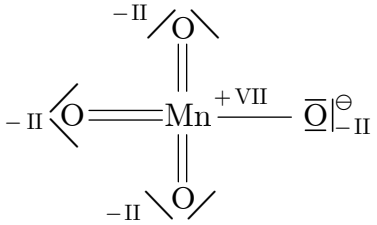
لإيجاد رقم أكسدة ذرة الكبريت نلاحظ أنّ $-8 + x = -2$ ومنه $x = 6$.

❖ شاردة الثيوكبريتات:



نلاحظ أنّ ذرة الكبريت المحيطية تتمتّع برقم أكسدة يساوي الصفر. أما رقم أكسدة ذرة الكبريت المركزية فيُحسب كما يلي : $x - 6 = -2$ أي $x = 4$.

❖ شاردة البرمنغنات MnO_4^-:



لإيجاد رقم أكسدة ذرة المنغنيز، نكتب $x - 8 = -1$ ومنه $x = 7$.

حالات خاصّة:

❶ يرتبط الأكسجين في معظم المركّبات التي يدخل فيها مع ذرات أقلّ منه كهرسلبيّة. ومن ثَمّ فإنّ رقم أكسدته هو $(-\mathrm{II})$ باستثناء الوضع في حالة الماء الأكسجيني حيث يكون رقم أكسدته مساوياً $(-\mathrm{I})$ وفلوريد الأكسجين حيث يكون رقم أكسدته مساوياً $(+\mathrm{II})$:

$$|\overline{\underline{F}}\text{——}\overline{\underline{O}}\text{——}\overline{\underline{F}}|$$

$$on(\mathrm{O}) = +\mathrm{II}$$

❷ يرتبط الهيدروجين في معظم المركّبات التي يدخل فيها مع ذرات أكثر منه كهرسلبيّة. ومن ثَمّ فإنّ رقم أكسدته هو $(+\mathrm{I})$ باستثناء الوضع في حالة الهيدريدات المعدنية $(\mathrm{Na\,H}, \mathrm{Li\,H})$ حيث يكون رقم أكسدته مساوياً $(-\mathrm{I})$:

$$\mathrm{Li}\text{——}\mathrm{H}$$

$$on(\mathrm{H}) = -\mathrm{I}$$

V. خواص أرقام الأكسدة

لنأخذ المعادلة المحصّلة لاحتراق الصوديوم في جوّ من غاز ثنائي الأكسجين.

$$\begin{array}{ccccc} & & 0 & \xrightarrow{\text{إرجاع}} & -\mathrm{II} \\ & & \uparrow & & \uparrow \\ 2\,\mathrm{Na} & + & \frac{1}{2}\mathrm{O_2} & \longrightarrow & 2\,\mathrm{Na^+} + \mathrm{O^{2-}} \\ \downarrow & & & & \downarrow \\ 0 & & \xrightarrow{\text{أكسدة}} & & +\mathrm{I} \end{array}$$

نلاحظ أنّ الصوديوم قد تأكّسد لأنّ رقم أكسدته قد ازداد، وأنّ الأكسجين قد أُرجع لأنّ رقم أكسدته قد تناقص. ومنه نصل إلى النتيجة التالية:

> عندما يتأكسد عنصر يزداد رقم الأكسدة، في حين يتناقص رقم الأكسدة عندما يُرجَع هذا العنصر.

المعادلات النصفية الإلكترونية

إنّ المعادلتين النصفيّتين الخاصتين بالزّوجين $(\mathrm{Ox/Red})$ اللّذين ظهرا في المعادلة السابقة هما:

$$\mathrm{Na^+} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Na} \qquad\qquad \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{O^{2-}}$$

$$n(e^-) = |\Delta on(\mathrm{Na})| = +\mathrm{I} \qquad\qquad n(e^-) = |\Delta on(\mathrm{O})| = +\mathrm{II}$$

وهكذا نجد أنّ القيمة المطلقة لتغيّرات رقم الأكسدة لكلّ عنصر تساوي عدد الإلكترونات المتبادلة. ونلاحظ اعتماداً على رقم الأكسدة أنّ:

$$2\Delta on(\mathrm{Na}) + \Delta on(\mathrm{O}) = 0$$

إذن في كل تفاعل أكسدة وإرجاع يكون مجموع تغيرات أرقام الأكسدة بعد تثقيل كلّ منها بالأمثال الستوكيومترية (الأمثال التفاعلية) الموافقة يساوي الصفر. وسوف نستثمر هذه الخاصة لاحقاً عند موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع.

VI. تطبيقات أرقام الأكسدة

1.VI. طبيعة تفاعل كيميائي

نسمّي تفاعلاً كيميائياً يتغيّر فيه رقم الأكسدة لعنصر واحد على الأقلّ تفاعل أكسدة وإرجاع. التفاعلان التاليان يعطيان أمثلة عن تفاعلات الأكسدة والإرجاع :

$$\underset{+IV}{C}\,O_2 + 2\,\overset{0}{Mg} \longrightarrow \underset{0}{C} + 2\,\overset{+II}{Mg}\,O$$

$$\underset{-IV}{C}\,H_4 + \overset{0}{Br_2} \longrightarrow \underset{-II}{C}\,H_3\,\overset{-I}{Br} + H\,\overset{-I}{Br}$$

2.VI. موازنة معادلة أكسدة وإرجاع

لنتذكّر معاً الطّريقة العامّة المتّبعة في موازنة المعادلة المحصّلة لتفاعل أكسدة وإرجاع بأخذنا لمثال تفاعل حمض الآزوت مع النحاس. يجري في أثناء هذا التفاعل إرجاع شاردة النترات NO_3^- إلى أول أكسيد الآزوت NO، كما يجري أكسدة النحاس Cu إلى شاردة النحاس الثنائية Cu^{2+}.

- نكتب نصفي المعادلتين الإلكترونيتين للزوجين الداخلين في تفاعل الأكسدة والإرجاع الموافق.

$$NO_3^- + 3e^- \rightleftharpoons NO$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

- نضرب كلاً من المعادلتين السابقتين بالأمثال ν و ν' بحيث

$$\nu \cdot \Delta on(NO_3^-) + \nu' \cdot \Delta on(Cu) = 0$$

ثمّ نجمعهما بمعادلة رمزية لا تحوي إلكترونات

$$2\ NO_3^- + 3\ Cu \longrightarrow 2\ NO + 3\ Cu^{2+}$$

- نوازن الشحنات بين طرفي المعادلة باستعمال شوارد الهيدرونيوم أو الهيدروكسيد وذلك حسب pH الوسط. وهو في حالتنا حمضي، ومنه نكتب:

$$8\ H_3O^+ + 2\ NO_3^- + 3\ Cu \longrightarrow 2\ NO + 3\ Cu^{2+}$$

- نوازن ذرات الهيدروجين بين طرفي المعادلة وبالنتيجة ستتوازن ذرات الأكسجين بين طرفي المعادلة وذلك بالاستعانة بالمذيب الماء بصفته مادة متفاعلة أو ناتجة عن التفاعل.

$$8\ H_3O^+ + 2\ NO_3^- + 3\ Cu \longrightarrow 2\ NO + 3\ Cu^{2+} + 12\ H_2O$$

VII. كمون المسرى

1.VII. تعاريف واصطلاحات

1.1.VII. نصف الخلية والمسرى

نسمّي **نصف خلية** كلّ اجتماع لنوعين Ox و Red من زوج Ox/Red إضافة إلى محلول كهرليتي يكون في تماس مع ناقل. يمكن أن يكون الناقل أحد نوعي الزوج Ox/Red. ويمكن للنوعين Ox و Red أن يكونا صلبين، أو غازيين أو منحلّين في الكهرليت.

أمثلة:

❶ سلك من البلاتين في محلول يضمّ شوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} من زوج Fe^{3+}/Fe^{2+}.

❷ صفيحة بلاتين عليها بلاتين حبيبي في محلول من حمض كلور الماء HCl ويُنفَخ فيها غاز H_2 (الزوج H_3O^+/H_2).

❸ صفيحة من الفضة في محلول من نترات الفضة (الزوج Ag^+/Ag).

ونسمّي عادة **مسرى** (إلكترود) الناقلَ الذي يحقّق الربط الكهربائي مع دارة خارجية. ولكننا أحياناً نعمّم هذه التسمية على نصف الخلية ونسمّيه مسرى، كما سنرى ذلك في حالة مسرى الهيدروجين و مسرى الكالوميل. نسمي المسرى **مصعداً** عندما يحصل عنده تفاعل أكسدة، وبالمقابل نسمي المسرى **مهبطاً** عندما يحصل عنده تفاعل إرجاع.

2.1.VII. الخلية الغلفانية أو البطارية

الخلية الغلفانية أو الخلية الكهركيميائية هي اجتماع نصفي خلية مربوطين بوصلة كهرليتية. يمكن أن تكون هذه الوصلة الكهرليتية غشاءً مسامياً أو كهرليتاً مثبّتاً ضمن هلام، الشكل (3). نسمّي بصورة عامة الخلية الغلفانية بطارية عندما تعمل عمل مولّد كهربائي.

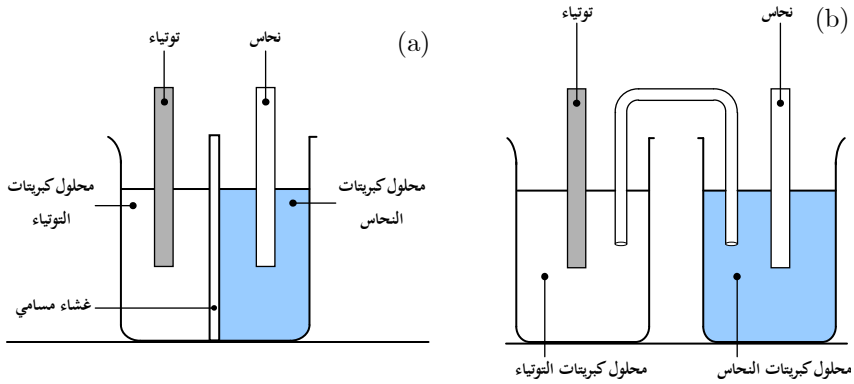
تمثيل الخلية الغلفانية :

تُمثّل الخلية الغلفانية بكتابة سلسلة النواقل التي نجدها في الخلية على أن نضع عموداً شاقولياً ليمثّل الوصل بين طورين مختلفين ووضع عمودين منقّطين لتمثيل الوصل الكهرليتي

الذي لا يتمتّع هو بدوره بأيّ كمون وصل (لأنّ الطورين المفصولين عبر هذه الوصلة لهما الكمون ذاته).

اعتماداً على ما سبق نمثّل بطارية دانييل Daniell أو خلية دانييل كما يلي:

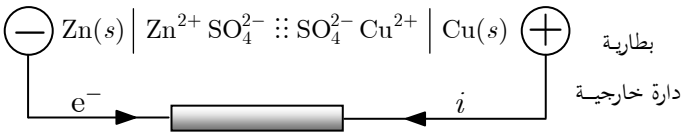
$$\mathrm{Zn}(s)\,\Big|\,\mathrm{Zn}^{2+}\,\mathrm{SO}_4^{2-}\,::\,\mathrm{SO}_4^{2-}\,\mathrm{Cu}^{2+}\,\Big|\,\mathrm{Cu}(s)$$



الشكل (3): مثال على خلية غلفانية: خلية دانييل (a) بوجود غشاء مسامي أو (b) كهرليت مثبّت ضمن هلام.

3.1.VII. الاتجاه الاصطلاحي للتفاعل الكهركيميائي

إنّ الاتجاه الاصطلاحي للتفاعل الكهركيميائي ضمن خلية غلفانية هو بحيث تخرج الإلكترونات من المسرى اليساري نحو المسرى اليميني وذلك من خلال ناقل يصل بين المسريين خارج الخلية. وهكذا فإنّ الأكسدة تجري على المسرى اليساري أي المصعد في حين أنّ الإرجاع يجري على المسرى اليميني أي المهبط. وبذلك نكتب خلية دانييل على النحو التالي:



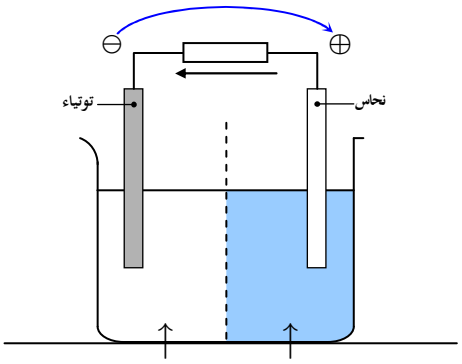
2.VII. القوة المحرّكة الكهربائية لخلية غلفانية:

نعرّف القوة المحرّكة الكهربائية لخلية غلفانية وفق العلاقة :

$$E = V_R - V_L$$

حيث V_R و V_L هما الكمونان الكهربائيان للمسرى اليميني واليساري على الترتيب في دارة مفتوحة أي $i = 0$. وحسب التعريف السابق فإنّ E هي مقدار جبري. ويقاس E عادة باستعمال مقياس فولت ذي ممانعة عالية.

وعندما تكون المواد المكوِّنة للخلية مأخوذة ضمن الشروط النظامية، فإنّنا نسمّي القوة المحرّكة الكهربائية عندئذ بالقوة المحرّكة الكهربائية النظامية ونرمز إليها بالرمز E°.



$$\begin{array}{c|c} Zn^{2+} + SO_4^{2-} & Cu^{2+} + SO_4^{2-} \\ Zn \mid Zn^{2+} & Cu^{2+} \mid Cu \\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- & Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \end{array}$$

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

الشكل (4): الاتجاه الاصطلاحي للتيار وللتفاعل الكيميائي في حالة بطارية دانييل.
تتحرك الإلكترونات في اتجاه معاكس للجهة الاصطلاحية للتيار i الذي ينتقل في الدارة الخارجية من القطب ⊕ إلى القطب ⊖.

3.VII. كمون المسرى أو كمون الأكسدة والإرجاع

1.3.VII. مسرى الهيدروجين النظامي

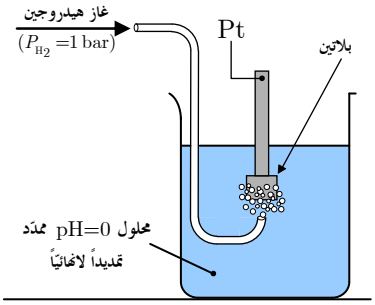
نعلم أننا لا نستطيع أن نقيس إلاّ فروق الكمون فقط. لذلك لا يمكن قياس كمون مسرى إلاّ بالنسبة إلى مسرى مرجعي.

لقد جرى اختيار مسرى الهيدروجين النظامي بصفته مسرىً مرجعياً يساهم فيه الزوج H_3O^+ / H_2.

يتألف هذا المسرى من صفيحة من البلاتين المغطاة بطبقة من البلاتين الإسفنجي ومغموسة في محلول حمضي يحقّق $\mathrm{pH} = 0$ ويسلك سلوك محلول ممدّد إلى اللانهاية ويُضَخّ فيه غاز ثنائي الهيدروجين عند الضغط $P^\circ = 1\ \mathrm{bar}$، الشكل (5). وعادة ما نرمز إلى هذا المسرى المرجعي بالرمز E.S.H.

بالطبع هذا المسرى المرجعي غير قابل للتحقيق عملياً، وكلّ ما نستطيع القيام به هو تقريب لهذا المسرى.

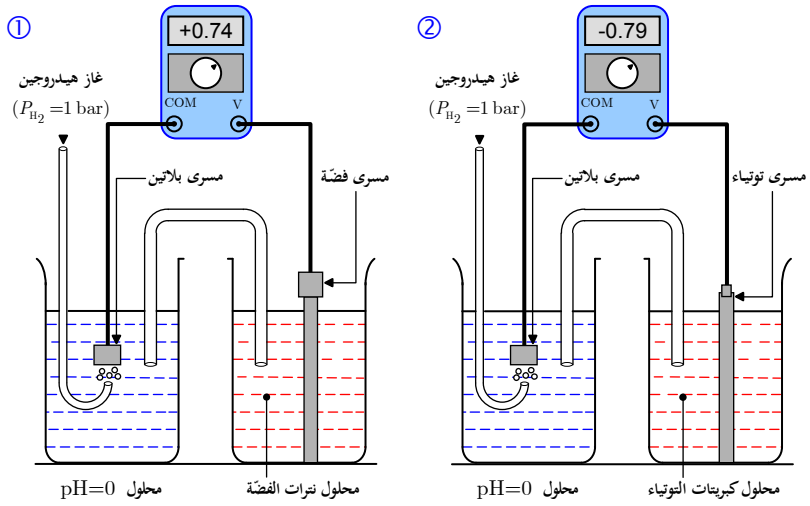
إنّ استحالة تحقيق مسرى الهيدروجين النظامي تفسّر لنا لماذا نستعين عادة بمساري أخرى مرجعية نسميها بالمساري المرجعية الثانوية.



الشكل (5): مسرى الهيدروجين النظامي

VII.3.2. تعريف كمون الأكسدة والإرجاع أو كمون المسرى:

إنّ كمون الأكسدة والإرجاع لزوج مؤكسد/مرجع أو ما يسمّى أيضاً كمون المسرى أو اختصاراً كمون الأكسدة والإرجاع هو القوة المحرِّكة الكهربائية لخلية يكون فيها المسرى اليساري هو مسرى الهيدروجين المرجعي ونصف الخلية المعتبر هو المسرى اليميني وذلك وفق المخطط الممثّل للخلية.



الشكل (6): تبعاً لطبيعة القطب المتشكّل عند مسرى نصف الخلية المصاحبة لمسرى الهيدروجين النظامي، فإنّ E (Ox/Red) تكون موجبة ① أو سالبة ②.

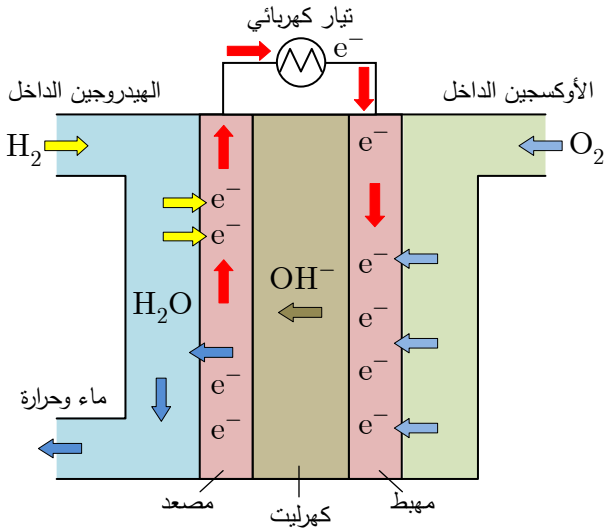
إنّ كمون الأكسدة والإرجاع المعرّف بهذه الطريقة هو كمون نسبي مرتبط بكمون مسرى الهيدروجين النظامي. فإذا كانت العناصر المشكّلة لنصف الخلية اليميني مأخوذة في حالتها المعيارية فإنّ القوة المحرّكة الكهربائية للخلية ما هي إلاّ كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للزوج Ox/Red المعتبر عند درجة الحرارة المقاس فيها ونرمز إليه E°(Ox/Red). وهكذا نكتب: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34$ V عند درجة الحرارة 25°C.

ومن التعريف السابق نستنتج أنّ كمون الأكسدة والإرجاع للزوج H_3O^+/H_2 **عند كلّ درجة حرارة** هو: $E^\circ(H_3O^+/H_2) = 0$ V

لنأخذ نصف خلية يساهم فيها الزوج Ox/Red ولنربط بها نصف خلية أخرى تضمّ مسرى الهيدروجين النظامي على أن يكون مسرى الهيدروجين هو اليساري.

- فإذا كان مسرى نصف الخلية المدروس هو فعلاً القطب الموجب للخلية (أي مهبطاً ويحصل عنده تفاعل إرجاع) كان E(Ox/Red) > 0، الشكل (6-①).
- وإذا كان مسرى نصف الخلية المدروس هو القطب السالب للخلية (أي مصعداً ويحصل عنده تفاعل أكسدة) كان E(Ox/Red) < 0، الشكل (6-②).

لخلايا الوقود تطبيقات واعدة في تأمين مصدر للطاقة النظيفة لاستعمالها مثلاً في السيارة الكهربائية، ولكن الأبحاث مازالت قائمة حتى الآن لحلّ بعض المشاكل التقنية المتعلقة بتخزين الوقود اللازم لتشغيلها. تستعمل خلايا الوقود حالياً في تأمين الكهرباء والماء لمركبات الفضاء، حيث تضمّ المركبة الفضائية ثلاث خلايا وقود توضع في الجزء المخصص للشحن. تزن كلّ منها نحو مئة كيلوغرام، وأبعادها بحدود $100 \times 40 \times 35\,\mathrm{cm}^3$.



ومثلها مثل أي بطارية عادية فإن خلايا الوقود تحوّل الطاقة الكيميائية الناجمة عن التفاعلات الكيميائية إلى كهرباء. إلاّ أنه وعلى عكس البطارية العادية التي تتوقّف عن العمل عندما تُستهلَك المواد المتفاعلة المكوّنة لها، فإنّ خلايا الوقود تستمر في العمل ما دامت المواد المتفاعلة تُضاف إليها من الخارج. ويتشكّل بخار الماء باعتباره أحد النواتج الثانوية من التفاعلات التي تجري في خلايا الوقود، حيث يجري تكثيفه وحفظه.

في خلية الوقود المستعملة في المركبة الفضائية، تتولّد الكهرباء نتيجة لنصفي التفاعل الإلكترونيين اللذين يجريان في الوقت ذاته بالقرب من المصعد والمهبط.

يُزوَّد المصعد بغاز الهيدروجين H_2، في حين يجري تزويد المهبط بغاز الأكسجين O_2.

بجوار المصعد، يتفاعل الهيدروجين مع شوارد الهيدروكسيد (القادمة من المهبط) ليشكّل الماء والإلكترونات:

$$H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$$

الكيمياء من حولنا

بجوار المهبط، يتفاعل الأكسجين مع الماء والإلكترونات ليشكّل شوارد الهيدروكسيد:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

تتحرّك شوارد الهيدروكسيد المتشكّلة باتجاه المصعد وتتكرّر من جديد سلسلة التفاعلات. تُقاد الإلكترونات المتولدة عند المصعد ضمن دارة كهربائية تغذّي المركبة الفضائية.

ولوحاولنا كتابة المعادلة المحصلة بدءاً من المعادلتين النصفيتين لوجدنا:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

وتولّد خلايا الوقود الثلاث حوالي $11\,kg$ بالساعة من الماء وهذا أكثر من كافٍ لتزويد رواد الفضاء بحاجتهم من الماء.

تمرينات

1 اكتب صيغة لويس للشوارد التالية بعد تسميتها ثم استنتج رقم الأكسدة للعناصر المشكِّلة لها: هيبوكلوريت ClO^-، الكلورات ClO_3^-، النتريت NO_2^-، النترات NO_3^-، البرمنغنات MnO_4^-، المنغنات MnO_4^{2-}، الفوسفات PO_4^{3-}.

2 أزواج الكروم.

أوجد صيغة لويس لشاردة الكرومات CrO_4^{2-} وشاردة ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ علماً أنّ تتالي الذرات فيها ممثّل بالصيغة : $(O_3CrOCrO_3)^{2-}$.

حدِّد نوع كلٍّ من الأزواج $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ و $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.

3 وازن المعادلتين التاليتين :

① $ClO_4^- + I^- \rightarrow HIO + Cl^-$

② $ClO^- + Fe(OH)_2 \rightarrow Cl^- + Fe(OH)_3$

4 اكتب المعادلات النصفية الإلكترونية للأزواج التالية:

$Zn^{2+}/Zn\ (s)$ و $HgCl_2\ (s)/Hg\ (L)$ و $[PtCl_4]^{2-}/Pt\ (s)$.

الفصل السابع

علاقة نرنست - Nernst

I. علاقة نرنست

1.I. عرض العلاقة

2.I. أمثلة عن استعمال علاقة نرنست

3.I. أنواع المساري

II. التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع

1.II. سلوك جملة

2.II. دراسة كمية لتطور جملة – ثابت التوازن

3.II. التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع – تطبيق

4.II. تعيين $E^\circ(\mathrm{Ox/Red})$

III. مناطق الوجود ومناطق الرجحان

1.III. تعاريف

2.III. تطبيقات

IV. العوامل المؤثّرة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع

1.IV. تأثير التركيز

2.IV. تأثير الـ pH

3.IV. تأثير التعقيد والترسيب

I. علاقة نرنست

1.I. عرض العلاقة

لنتأمّل الخلية الغلفانية المعرّفة وفق المخطط التالي:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2(g)} \mid \mathrm{H_3O^+} :: \mathrm{Ox, Red} \mid \mathrm{Pt}$$

الناشئة عن اجتماع ما يلي :

- مسرى من الهيدروجين النظامي $P(\mathrm{H_2}) = 1\ \mathrm{bar}$ و $\mathrm{pH} = 0$.
- مسرى يساهم فيه الزوج $\mathrm{Ox/Red}$ وفق المعادلة نصف الإلكترونية:

$$\alpha\,\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \beta\,\mathrm{Red}$$

لماّ كان $E^\circ(\mathrm{H_3O^+/H_2}) = 0\ \mathrm{V}$ فإنّ القوة المحرِّكة الكهربائية لهذه الخلية الغلفانية تساوي كمون الأكسدة والإرجاع للزوج $\mathrm{Ox/Red}$ المدروس. وتُعطى قيمة هذا الكمون بعلاقة تُعرف باسم علاقة نرنست Nernst وهي كما يلي :

$$E(\mathrm{Ox/Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(\mathrm{a(Ox)})^\alpha}{(\mathrm{a(Red)})^\beta}$$

حيث:

- $E^\circ(\mathrm{Ox/Red})$: هو الكمون النظامي للزوج المعتبَر عند درجة الحرارة T.
- R : هو ثابت الغازات المثالية: $R = 8.314\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$
- T : درجة الحرارة بالكيلفن K.
- F : ثابت فاراداي : $F = 96500\ \mathrm{C.mol^{-1}}$
- $\mathrm{a(Ox)}$ و $\mathrm{a(Red)}$ يمثّلان **فعاليّة** النوعين Ox و Red، وهنا من المفيد الإشارة إلى أنّ $\mathrm{a(Ox)}$ و $\mathrm{a(Red)}$ هما مقداران لا واحدة لهما، وتحدّد قيمة هذه الفعاليات تبعاً لطبيعة الأنواع المؤكسدة والمرجعة وفق ما يلي :

  في حالة المذيب، وهو هنا الماء $\mathrm{a(H_2O)} = 1$.

  في حالة جسم صلب X أو سائل X وحيد في طوره، $\mathrm{a}\ (X) = 1$.

  في حالة غاز X يسلك سلوك الغاز المثالي، $\mathrm{a}\ (X) = \frac{P(X)}{P^\circ}$ حيث $P^\circ = 1\,\mathrm{bar}$.

  في حالة مادة منحلّة وممدّدة X، $\mathrm{a}\ (X) = \frac{[X]}{C^\circ}$ حيث $C^\circ = 1\,\mathrm{mol/L}$.

وعندما تضمّ المعادلة النصفية الإلكترونية مركبات إضافية غير الأنواع المؤكسدة والمرجعة، فينبغي أن تظهر أيضاً في علاقة نرنست كما سنرى لاحقاً.

من جهة ثانية ونظراً لقلة استعمال اللوغاريتم النيبري وكثرة استعمال اللوغاريتم العشري في الكيمياء، نعيد صياغة علاقة نرنست كما يلي :

$$E(\mathrm{Ox/Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln(10)\cdot\log\frac{(\mathrm{a(Ox)})^\alpha}{(\mathrm{a(Red)})^\beta}$$

وعند درجة حرارة الغرفة $T = 298\mathrm{K} = 25^\circ\mathrm{C}$ يصبح لدينا

$$\frac{RT}{F}\ln(10) = \frac{8.314\times 298}{96500}\times 2.303 \approx 0.05916\ \mathrm{V}$$

نكتفي بالتقريب $\frac{RT}{F}\ln(10) \approx 0.06\ \mathrm{V}$ نظراً إلى أنّ قيم $E^\circ(\mathrm{Ox/Red})$ تُعطى عادة برقمين معنويين. ونصل إلى الصيغة التالية لعلاقة نرنست :

$$E(\,\mathrm{Ox/Red}\,) = E^\circ(\,\mathrm{Ox/Red}\,) + \frac{0.06}{n}\log\frac{(\mathrm{a(Ox)})^\alpha}{(\mathrm{a(Red)})^\beta}$$

2.I. أمثلة على استعمال علاقة نرنست

- الزوج $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}}$$

$$E(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0.06\log\left(\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]}\right)$$

- الزوج $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$.

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2e^- \rightleftharpoons \mathrm{Cu_{(s)}}$$

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) + 0.03\log\left(\frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{1}\right)$$

- الزوج $\mathrm{Cl_2/Cl^-}$.

$$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$$

$$E(Cl_2/Cl^-) = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + 0.03\log\left(\frac{P(Cl_2)}{[Cl^-]^2}\right)$$

- الزوج H_3O^+/H_2.

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$$

$$E(H_3O^+/H_2) = E^\circ(H_3O^+/H_2) + \frac{0.06}{2}\log\left(\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)}\right)$$

$$= 0.03\log\left(\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)}\right)$$

- الزوج MnO_4^-/Mn^{2+}.

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$$

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.06}{5}\log\left(\frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

3.I. أنواع المساري

نميّز ثلاثة أنواع من المساري وذلك تبعاً لطبيعة الناقل المعدني وطبيعة الأنواع المؤكسدة والمرجعة المدروسة.

① مساري النوع الأول

نقصد بهذه التسمية واحداً مما يلي :

- معدن مغموس في محلول يضم أحد شوارده بحيث يتشكّل لدينا نصف الخلية M^{n+}/M، مثل صفيحة من النحاس مغموسة في محلول من كبريتات النحاس.
- صفيحة من البلاتين مغطّاة بالبلاتين الحبيبي ومغموسة في محلول يضمّ أحد النوعين Ox أو Red من زوج مؤكسد– مرجع، والشكل الآخر هو غاز يُضخّ في المحلول. كما هو الحال في مسرى الهيدروجين.

② مساري النوع الثاني

يتألّف هذ المسرى من معدن في تماس مع مركَّب شاردي ضعيف الانحلال يضم أحد شوارد المعدن بحيث يتشكّل لدينا نصف الخلية $C_xA_y\,/\,C$.

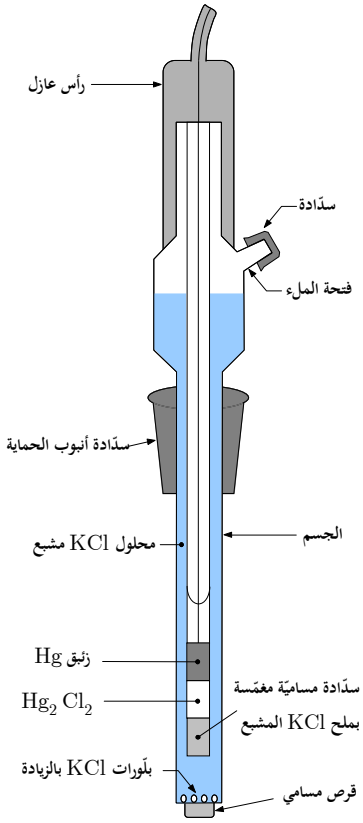
ومثال على ذلك هو مسرى الكالوميل $\left(\text{calomel electrode}\right)$ $\mathrm{Hg_2\,Cl_2/Hg}$:

$$\mathrm{Hg_2\,Cl_{2(s)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Hg}_{(\ell)} + 2\,\mathrm{Cl^-}$$

حيث $\mathrm{Hg_2Cl_2}$ صلب، و Hg سائل نقي، وتكتب علاقة نرنست كما يلي :

$$E_{cal}(\,\mathrm{Hg_2\,Cl_2/Hg}) = E^{\circ}(\,\mathrm{Hg_2\,Cl_2/Hg}) + 0.03\,\log\frac{1}{[\mathrm{Cl^-}]^2}$$

فإذا كان تركيز شوارد $\mathrm{Cl^-}$ ثابتاً، كان كمون المسرى ثابتاً $E_{cal} = cte$ وهذا ما يفسِّر استعماله بصفته مسرىً مرجعياً ثانوياً، انظر الشكل (1) :



الشكل (1): مسرى الكالوميل

فعند درجة الحرارة $25^0\mathrm{C}$،

يكون $E_{cal} = 0.337\text{V}$ في حالة $[\text{Cl}^-] = 0.100\,\text{mol/L}$.
ويكون $E_{cal} = 0.283\text{V}$ في حالة $[\text{Cl}^-] = 1.00\,\text{mol/L}$.
ويكون $E_{cal} = 0.244\text{V}$ عندما يكون تركيز شوارد الكلور ثابتاً بسبب إضافة محلول مشبع من KCl.

③ مساري النوع الثالث

يتشكَّل هذا النوع من المساري من معدن خامل (عادة البلاتين) في تماس مع محلول يضم الأنواع Ox و Red من زوج Ox/Red.

كما هو الحال عندما نغمس سلكاً من البلاتين في محلول يضم شوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} أو عندما نغمس سلكاً من البلاتين في محلول يضم شوارد MnO_4^- و Mn^{2+}.

II. التنبّؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع

1.II. سلوك جملة

لنأخذ الزوج Ox_1/Red_1 الذي يتمتع بكمون الأكسدة والإرجاع E_1، والزوج Ox_2/Red_2 الذي يتمتع بكمون الأكسدة والإرجاع E_2:

$$\text{Ox}_1 + n_1\,\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$$
$$\text{Ox}_2 + n_2\,\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$$

ولنشكّل خلية غلفانية من هذين الزوجين، ولنقس القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية ولتكن القيمة المقاسة $E = E_1 - E_2$.

نميّز الحالات التالية تِبعاً لقيم E_1 و E_2.

❄ الحالة الأولى : $E \neq 0$ و $E_1 < E_2$.

أي إنّ $E > 0$ ، عندما نغلق الدارة تنتقل الإلكترونات من المسرى الأول إلى المسرى الثاني. أي أنّ المرجع Red_1 قد أُكسد والمؤكسد Ox_2 قد أُرجع.

$$\mathrm{Red}_1 \rightarrow \mathrm{Ox}_1 + n_1\,\mathrm{e}^-$$

$$\mathrm{Ox}_2 + n_2\,\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}_2$$

ومنه المعادلة المحصّلة التالية :

$$n_1\mathrm{Ox}_2 + n_2\mathrm{Red}_1 \rightleftharpoons n_1\mathrm{Red}_2 + n_2\mathrm{Ox}_1$$

❄ الحالة الثانية : $E \neq 0$ و $E_1 > E_2$.

أي إنّ $E < 0$ ، عندما نغلق الدارة تنتقل الإلكترونات من المسرى الثاني إلى المسرى الأول. أي أنّ المرجع Red_2 قد أُكسد والمؤكسد Ox_1 قد أُرجع.

$$\mathrm{Red}_2 \rightarrow \mathrm{Ox}_2 + n_2\,\mathrm{e}^-$$

$$\mathrm{Ox}_1 + n_1\,\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}_1$$

ومنه المعادلة المحصّلة التالية:

$$n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Red}_2 \rightleftharpoons n_2\mathrm{Red}_1 + n_1\mathrm{Ox}_2$$

إنّ التفاعل الطبيعي الذي يحصل هو ذاك الذي يجري بين المؤكسد الأقوى الموافق لكمون الأكسدة والإرجاع الأعلى مع المرجع الأقوى الموافق لكمون الأكسدة والإرجاع الأدنى.

ويستمرّ التفاعل مادام الكمونان مختلفين أو أنّ أحد المواد المتفاعلة لم يُستهلك كليّاً.

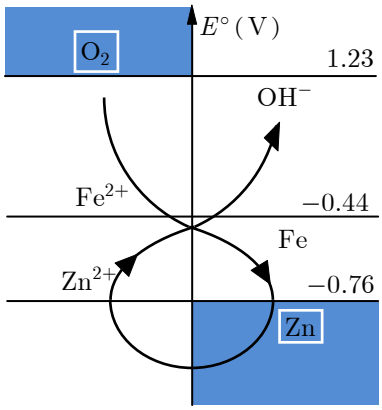
❄ الحالة الثالثة : $E_1 = E_2$.

تكون القوة المحركة الكهربائية للخلية مساوية الصفر. ومن ثَمّ لن يجري تيار كهربائي في الدّارة، ولن يحصل أي تفاعل أكسدة وإرجاع في الجملة. أي أنّ الجملة في توازن و $E_{eq} = E_1 = E_2$ هو الكمون المشترك للزوجين الموجودين في المحلول.

الكيمياء من حولنا

حماية السفن من الصدأ

تجري حماية السفن من الصدأ بإضافة قطع من المغنزيوم أو التوتياء إلى هيكل السفينة، حيث يتأكسد المغنزيوم أو التوتياء إلى شوارد Mg^{2+} (أو Zn^{2+}) عوضاً عن الحديد الذي يبقى في درجة الأكسدة صفر، وهذا ما نسميه الحماية المضحية sacrificial protection.

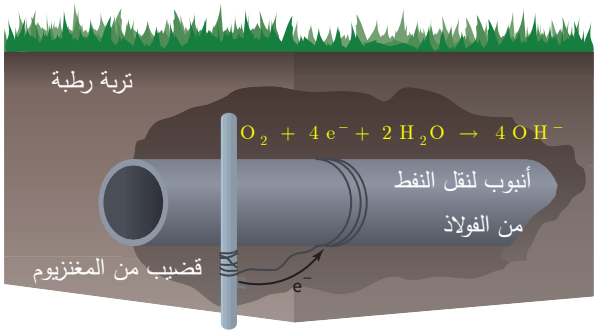


وبتفصيل أكبر فإنّ $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\,V$، $E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0.44\,V$ ومن ثَمّ فإنّ الأوكسجين المنحل في الماء يؤكسد التوتياء (الذي يؤدي دور المصعد) عوضاً عن الحديد (الذي يؤدي دور المهبط) وتمرّ من خلال الحديد الإلكترونات التي خسرها التوتياء ليكتسبها الأكسجين المنحل بالماء ويتحوّل إلى شوارد الهيدروكسيد.

- عند المصعد : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.
- عند المهبط : $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$

يظهر الشكل المجاور حماية للحديد في هيكل سفينة بالطلاء الواقي من التآكل وباستعمال قطعة من المغنزيزم تُستبدل عند تآكلها.

في حين يظهر الشكل التالي حماية أنبوب من الفولاذ لنقل النفط أو الغاز باستعمال قضيب من المغنزيوم



وهكذا نصل إلى النتيجة التالية:

إذا كان لدينا الزوجان: Ox_1/Red_1 الذي يتمتع بكمون أكسدة وإرجاع E_1 ، والزوج Ox_2/Red_2 الذي يتمتع بكمون أكسدة وإرجاع E_2 ، بحيث يتفاعلان وفق المعادلة المحصّلة التالية :

$$n_1Ox_2 + n_2Red_1 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} n_1Red_2 + n_2Ox_1$$

- ✓ فإذا كان $E_1 < E_2$ ، جرى التفاعل وفق الاتجاه (1).
- ✓ وإذا كان $E_1 > E_2$ ، جرى التفاعل وفق الاتجاه (2).
- ✓ وإذا كان $E_1 = E_2$ ، كانت الجملة في حالة توازن.

إنّ هذه النتائج التي حصلنا عليها في حالة جمل تكون فيها الأزواج Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 مفصولة بعضها عن بعضها، تكون صحيحة أيضاً عندما تكون الأزواج السابقة في تماس بعضها مع بعضها ضمن المحلول ذاته. وفي هذه الحالة يجري انتقال الإلكترونات مباشرة بين الأنواع المؤكسدة والمرجعة.

يكون لجميع الأزواج Ox/Red في جملة موجودة ضمن وضع التوازن كمون أكسدة وإرجاع ذاته.

2.II. دراسة كمية لتطوّر جملة- ثابت التوازن

لنأخذ الزوج Ox_1/Red_1 الذي يتمتع بكمون أكسدة وإرجاع E_1 بحيث:

$$Ox_1 + n_1\,e^- \rightleftharpoons Red_1$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1}\log\left(\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}\right)$$

والزوج Ox_2/Red_2 الذي يتمتع بكمون أكسدة وإرجاع E_2 :

$$Ox_2 + n_2\,e^- \rightleftharpoons Red_2$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2}\log\left(\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)}\right)$$

ثُمّ لنتأمّل التفاعل بين المؤكسد Ox_2 والمرجع Red_1 وذلك وفق المعادلة المحصّلة:

$$n_1\mathrm{Ox}_2 + n_2\mathrm{Red}_1 \rightleftharpoons n_1\mathrm{Red}_2 + n_2\mathrm{Ox}_1$$

إنّ ثابت التوازن السابق هو:

$$K^\circ = \frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_2)_{eq})^{n_1}(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_1)_{eq})^{n_2}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_2)_{eq})^{n_1}(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_1)_{eq})^{n_2}}$$

حيث يشير الدليل eq إلى أنّ الجملة في وضع التوازن. لنربط المقدار K° بكمونات الأكسدة والإرجاع النظامية. نعلم أنّه عند وضع التوازن يكون لجميع الأزواج كمون الأكسدة والإرجاع نفسه أي $E_{1eq} = E_{2eq}$، ومنه نجد أنّ:

$$E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2}\log\left(\frac{\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_2)_{eq}}{\mathrm{a}(\mathrm{Red}_2)_{eq}}\right) = E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1}\log\left(\frac{\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_1)_{eq}}{\mathrm{a}(\mathrm{Red}_1)_{eq}}\right)$$

وبضرب الطرفين بالمقدار n_1n_2 نجد

$$n_1n_2E_2^\circ + 0.06\log\frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_2)_{eq})^{n_1}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_2)_{eq})^{n_1}} = n_1n_2E_1^\circ + 0.06\log\frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_1)_{eq})^{n_2}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_1)_{eq})^{n_2}}$$

ومنه نجد أنّ :

$$\begin{aligned} n_1n_2(E_2^\circ - E_1^\circ) &= 0.06\left(\log\frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_1)_{eq})^{n_2}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_1)_{eq})^{n_2}} - \log\frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_2)_{eq})^{n_1}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_2)_{eq})^{n_1}}\right) \\ &= 0.06\ \log\frac{(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_1)_{eq}{}^{n_2}(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_2)_{eq})^{n_1}}{(\mathrm{a}(\mathrm{Red}_1)_{eq})^{n_2}(\mathrm{a}(\mathrm{Ox}_2)_{eq})^{n_1}} \end{aligned}$$

ومن ثَمّ

$$n_1n_2(E_2^\circ - E_1^\circ) = 0.06\log K^\circ$$

أي

$$\log K^\circ = \frac{n_1n_2(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0.06}$$

وأخيراً

$$K^\circ = 10^{\frac{n_1n_2(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0.06}}$$

فمثلاً في حالة $n_1n_2 = 1$ (وهي أقلّ قيمة ممكنة لهذا الجداء) نجد القيم الخاصّة التالية :

$$E_2^\circ - E_1^\circ = 0.25\,\mathrm{V}, \qquad K^\circ = 1.5\times 10^4$$
$$E_2^\circ - E_1^\circ = -0.25\,\mathrm{V}, \qquad K^\circ = 6.8\times 10^{-5}$$

ومنه نستنتج أنّه في جملة تضمّ المؤكسد Ox_2 والمرجع Red_1 يتحقّق ما يلي :

- إذا كان $E_2^\circ - E_1^\circ > 0.25$ ، كان $K^0 > 10^4$ ، ومن ثَمّ كان التفاعل تامّاً.
- إذا كان $E_2^\circ - E_1^\circ < -0.25$ ، كان $K^0 < 10^{-4}$ ، ولن تبتعد الجملة عن وضعها الذي هي فيه.
- إذا كان $-0.25 < E_2^\circ - E_1^\circ < 0.25$ ، يحصل تفاعل ولكنّه ليس تاماً.

3.II. التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والإرجاع - تطبيق

أوّلاً : نمزج $V_1 = 10\,\mathrm{mL}$ من محلول كلوريد القصدير II بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$ مع مقدار $V_2 = 10\,\mathrm{mL}$ من محلول كلوريد الحديد III بتركيز $0.1\,\mathrm{mol/L}$. ما هو تركيب المزيج النهائي؟ استنتج كمون الأكسدة والإرجاع للأزواج في المحلول.

ثانياً : نغمس سلكاً من الفضة في محلول من كلوريد الحديد III بتركيز $0.05\,\mathrm{mol/L}$. ما هو التركيب النهائي للجملة الناشئة. استنتج كمون الأكسدة والإرجاع للأزواج.

المعطيات :

$$E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) = 0.15\,\mathrm{V}$$
$$E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.77\,\mathrm{V}$$
$$E^\circ(\mathrm{Ag^{+}/Ag}) = 0.80\,\mathrm{V}$$

الحل

أوّلاً : نكتب المعادلات الإلكترونية النصفية :

$$\mathrm{Sn^{4+}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Sn^{2+}} \qquad (1)$$
$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} \qquad (2)$$

والمعادلة المحصّلة :

$$2\,\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Sn^{2+}} \rightarrow \mathrm{Sn^{4+}} + 2\,\mathrm{Fe^{2+}}$$

ونستنتج من ذلك علاقتي نرنست التاليتين :

$$E_1 = E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + \frac{0.06}{2}\log\frac{[\mathrm{Sn^{4+}}]}{[\mathrm{Sn^{2+}}]}$$
$$E_2 = E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + \frac{0.06}{2}\log\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]^2}{[\mathrm{Fe^{2+}}]^2}$$

عند التوازن تتحقّق المساواة $E_{1eq} = E_{2eq} = E_{eq}$، أي

$$-E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = \frac{0.06}{2}\log\frac{[\mathrm{Sn^{4+}}][\mathrm{Fe^{2+}}]^2}{[\mathrm{Sn^{2+}}][\mathrm{Fe^{3+}}]^2}$$

ومنه نستنتج قيمة K° :

$$K^\circ = 4.6\times10^{20} \quad \text{أو} \quad \log K^\circ = \frac{2}{0.06}(0.77-0.15)$$

والتفاعل تامّ، ولحساب التراكيز المختلفة عند التوازن نكتب :

	$2\,\mathrm{Fe^{3+}}$	$+$	$\mathrm{Sn^{2+}}$	$\rightarrow$	$\mathrm{Sn^{4+}}$	$+$	$2\,\mathrm{Fe^{2+}}$
$t=0$	0.05		0.05		0		0
t_{eq}	≈ 0		0.025		0.025		0.05

فعند التوازن يكون لدينا

$$[\mathrm{Fe^{2+}}] = 0.05\,\mathrm{mol/L} \quad \text{و} \quad [\mathrm{Sn^{2+}}] = [\mathrm{Sn^{4+}}] = 0.025\,\mathrm{mol/L}$$

وإذا استعملنا ثابت التوازن وجدنا أنّ

$$[\mathrm{Fe^{3+}}] = 2.3\times10^{-12}\,\mathrm{mol/L}.$$

أما كمون الأكسدة والإرجاع للأزواج في المحلول فيمكن حسابه من أحد الزوجين (ويستحسن استعمال الزوج الذي لا يضم **أنواعاً فائقة الندرة**).

$$E_{eq} = E^\circ(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) + \frac{0.06}{2}\log\frac{[\mathrm{Sn^{4+}}]}{[\mathrm{Sn^{2+}}]}$$
$$= 0.15 + 0.03\log\frac{0.025}{0.025} = 0.15\ \mathrm{V}$$

انظر الشكل $(2,\mathrm{a})$.

ثانياً : نكتب المعادلات الإلكترونية النصفية :

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Ag^+} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ag} \qquad (2)$$

والمعادلة المحصّلة :

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Ag} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{Ag^+}$$

عند التوازن تتحقّق المساواة $E_{1eq} = E_{2eq} = E_{eq}$ ، أي أنّ

$$E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) - E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.06 \log \frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Ag^+}]}$$

ومنه نستنتج قيمة K° :

$$K^\circ = 10^{-0.5} = 0.32 \quad \text{أو} \quad \log K^\circ = -\frac{0.03}{0.06} = -\frac{1}{2}$$

إذن التفاعل غير تامّ. لنعيّن التراكيز المختلفة عند التوازن :

	$\mathrm{Fe^{3+}}$	$+$	Ag	$\rightarrow$	$\mathrm{Fe^{2+}}$	$+$	$\mathrm{Ag^+}$
$t = 0$	0.05		∞		0		0
t_{eq}	$0.05 - \xi$		∞		ξ		ξ

إذن عند التوازن يكون لدينا

$$K^\circ = \frac{\xi^2}{(0.05 - \xi)} = 0.32$$

وبالحلّ نجد $\xi = 4.4 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ ، ومن ثَمّ

$$[\mathrm{Fe^{2+}}] = [\mathrm{Ag^+}] = 4.4 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

و

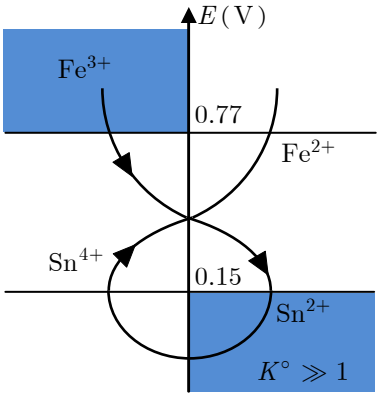
$$[\mathrm{Fe^{3+}}] = 6.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/L}$$

ولحساب E_{eq} نستعمل أحد الزوجين.

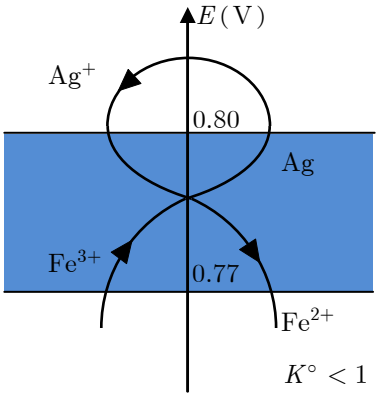
من الزوج $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ نجد $E_{eq} = 0.77 + 0.06 \log \dfrac{6 \times 10^{-3}}{4.4 \times 10^{-2}} = 0.72\ \mathrm{V}$

ومن الزوج $\mathrm{Ag^+/Ag}$ نجد $E_{eq} = 0.80 + 0.06 \log \dfrac{4.4 \times 10^{-2}}{1} \approx 0.72\ \mathrm{V}$

انظر الشكل $(2, \mathrm{b})$.



الشكل (2,a) : التفاعل بين شوارد Fe^{3+} وشوارد Sn^{2+} تفاعلٌ تام.



الشكل (2,b) : التفاعل بين شوارد Fe^{3+} ومعدن الفضّة تفاعلٌ غير تام.

4.II. تعيين $E^0(\text{Ox/Red})$

نلجأ في بعض الأحيان إلى تحديد المكمون النظامي لزوج Ox/Red ابتداءً من الكمونات النظامية المعروفة لأزواج Ox/Red أخرى.

مثال : النحاس بدرجتي الأكسدة I و II.

نجد في الجداول

$$E_1^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0.16\,V \text{ و } E_2^\circ(Cu^+/Cu) = 0.52\,V$$

ونهدف في هذا المثال إلى حساب قيمة $E_3^\circ(Cu^{2+}/Cu)$.

الحلّ

لنتأمّل الجملة التي تضم Cu^{2+}، Cu^+، Cu ولنكتب المعادلة الإلكترونية النصفية وعلاقات نرنست الموافقة لها.

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \quad (1) \qquad E_1 = E_1^\circ + 0.06\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad (2) \qquad E_2 = E_2^\circ + 0.06\log[Cu^+]$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \quad (3) \qquad E_3 = E_3^\circ + \frac{0.06}{2}\log[Cu^+]$$

إنّ وحدانية كمون جميع الأزواج Ox/Red عند وضع التوازن تقتضي أن يكون

$$E_{1eq} = E_{2eq} = E_{3eq}$$

ومن ثَمّ $2\,E_{3eq} = E_{1eq} + E_{2eq}$، أي

$$2E_3^\circ + 2\times 0.03\log[\mathrm{Cu}^{2+}] = E_1^\circ + E_2^\circ + 0.06\,\log[\mathrm{Cu}^{2+}]$$

ومنه نجد أنّ

$$E_3^\circ = \frac{1}{2}(E_1^\circ + E_2^\circ)$$

وبالتعويض نجد أنّ

$$E_3^\circ = \frac{1}{2}(0.16 + 0.52) = \frac{0.68}{2} = 0.34\,\mathrm{V}$$

لا حظ أنّ هذه العلاقة تشبه إلى حدٍّ بعيد نمط العلاقات التي نحسب بها مركز الثقل.

III. مناطق الوجود ومناطق الرجحان

1.III. تعاريف

فيما يلي عرض لمفهوم منطقة الرجحان أو منطقة الوجود من خلال عرضنا لعدد من الأمثلة الموضّحة.

① النوعان Red و Ox منحلاّن. نأخذ مثلاً حالة الزوج $\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$.

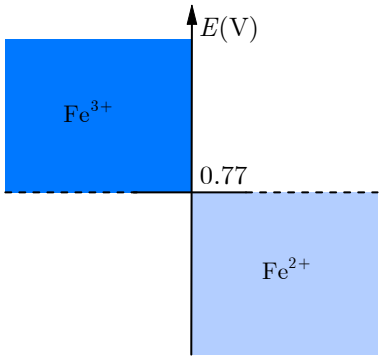
لنكتب في هذه الحالة المعادلة نصف الإلكترونية ثم معادلة نرنست الموافقة لها:

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+}$$

$$E = 0.77 + 0.06\,\log\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]}$$

- إذا كان كمون الأزواج E في المحلول أكبر من المقدار $0.77\,\mathrm{V}$ فهذا يعني أنّ $[\mathrm{Fe}^{3+}] > [\mathrm{Fe}^{2+}]$، وتكون الشاردة Fe^{3+} هي الشاردة الراجحة بالنسبة إلى الشاردة Fe^{2+}.
- إذا كان كمون الأزواج E في المحلول أصغر من المقدار $0.77\,\mathrm{V}$ فهذا يعني أنّ $[\mathrm{Fe}^{3+}] < [\mathrm{Fe}^{2+}]$، وتكون الشاردة Fe^{2+} هي الشاردة الراجحة بالنسبة إلى الشاردة Fe^{3+}، الشكل (3).

- لعنصر الحديد الذَّريّة نفسها في الشاردتين Fe^{2+} و Fe^{3+}، حيث تعادل الذَّريّة هنا الواحد. وينجم عن ذلك أنّ الكمون للحد الفاصل بين منطقتي الرجحان لا يتعلّق بالتركيز الكلي للأنواع المعتبرة. لا يكون الأمر كذلك في حالة الزوج $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.



الشكل (3) : مناطق الرجحان لشوارد Fe^{3+} و Fe^{2+}

② أحد النوعين Red أو Ox في المحلول والآخر صلب. نأخذ مثلاً حالة Fe^{2+}/Fe.

لا يمكننا في هذه الحالة تعريف منطقة رجحان لأن الحديد في الحالة الصلبة، وتساوي فعاليته الواحد. ونعرِّف هنا تماماً كما في حالة الرواسب منطقة وجود للحديد وذلك نسبة إلى تركيز حدّي $C_{\lim}$ أعظمي للشاردة Fe^{2+}.

لنكتب في هذه الحالة المعادلة نصف الإلكترونية ثم معادلة نرنست الموافقة لها:

$$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe(s)$$

$$E = -0.44 + 0.03 \log[Fe^{2+}]$$

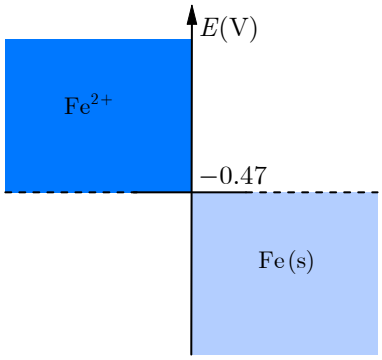
بافتراض أنّ $C_{\lim}$ هو تركيز Fe^{2+} بغياب الحديد. تحت تأثير مرجِع على Fe^{2+} سيظهَر المعدن Fe عندما $[Fe^{2+}] < C_{\lim}$. وعليه يمثّل الكمون

$$E = -0.44 + 0.03 \log C_{\lim}$$

حدّ وجود معدن الحديد. ونلاحظ أنّ هذا الحدّ الفاصل يتعلّق هنا بالتركيز $C_{\lim}$ لمحلول شوارد الحديد (II)، الشكل (4).

فعندما يكون $[Fe^{2+}]_{lim} = 0.1\,mol/\,L$ يكون:

$$E = -0.44 + 0.03 \times (-1) = -0.47\,V$$



الشكل (4) : منطقة وجود معدن الحديد في حالة $[Fe^{2+}]_{lim} = 0.1\,mol/\,L$

③ أحد النوعين Red أو Ox في المحلول والآخر غازي. نأخذ مثلاً حالة $Cl_2(g)/Cl^-$.

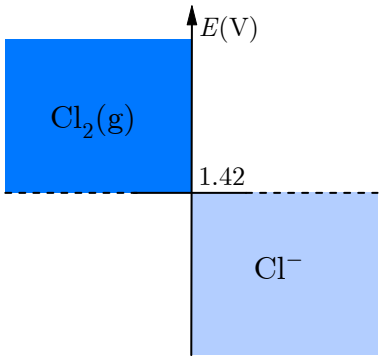
لنكتب في هذه الحالة المعادلة نصف الإلكترونية ثم معادلة نرنست الموافقة لها:

$$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$$

$$E = 1.36 + 0.03\,\log\left(\frac{P(Cl_2)}{[Cl^-]^2}\right)$$

نعرّف الحد الفاصل بتحديد الضغط $P(Cl_2)$ وتركيز شوارد الكلور $[Cl^-]$ في المحلول.

وهكذا في حالة $P(Cl_2) = 1\,bar$ و $[Cl^-] = 0.1\,mol/\,L$ يكون كمون الحدّ الفاصل: $E = 1.42\,V$، الشكل (5).



الشكل (5) : مناطق الرجحان لكل من Cl_2 و Cl^-
في حالة $P(Cl_2) = 1\,bar$ و $[Cl^-] = 0.1\,mol/\,L$

2.III. تطبيقات

- مناطق الاستقرار لدرجات الأكسدة 0، II، III للحديد.

لنرسم مناطق الرجحان للشوارد Fe^{2+} و Fe^{3+} ومنطقة الوجود لمعدن الحديد في الحالة $[Fe^{2+}]_{lim} = 0.1\,mol/\,L$.

إنّ كمون الحدّ الفاصل بين منطقتي الرجحان لكلّ من Fe^{2+} و Fe^{3+} مستقلّ عن التركيز ويساوي $E_1 = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\,V$.

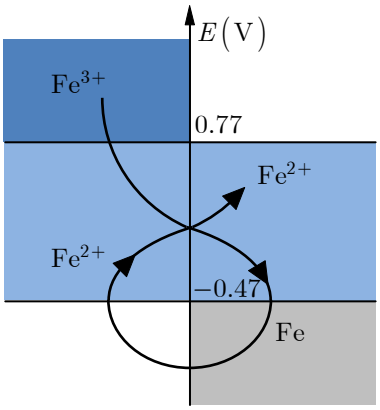
أما فيما يتعلّق بكمون الحدّ الفاصل في حالة الزوج Fe^{2+}/Fe فهو يتعلّق بالتركيز C_{lim} ويساوي $E_2 = E°(Fe^{2+}/Fe) + 0.03\,\log C_{lim} = -0.47\,V$.

يجمل الشكل (6) مناطق الرجحان والوجود الخاصة بكل من Fe^{2+} و Fe^{3+} و Fe التي وجدناها في الفقرة السابقة. يظهر من الشكل أنّ لكلّ من Fe^{2+} و Fe^{3+} و Fe منطقة استقرار.

يسمح المخطط بالتنبّؤ أنّ شوارد الحديد Fe^{3+} يمكنها أن تتفاعل مع معدن الحديد لتعطي شوارد Fe^{2+} وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة:

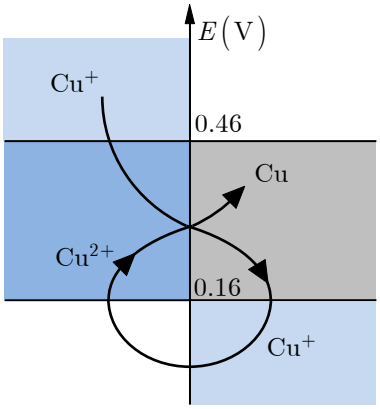
$$2\,Fe^{3+} + Fe(s) \rightleftharpoons 3\,Fe^{2+}$$

تؤكّد التجربة هذا التنبّؤ. نسمّي هذا النوع من تفاعلات الأكسدة والإرجاع الذي يكون فيه ناتج التفاعل Fe^{2+} هو المؤكسِد في الزوج (Fe^{2+}/Fe) والمرجِع في الزوج (Fe^{3+}/Fe^{2+}) تفاعل تذبذب مؤكسد–مرجع amphoterization.



الشكل (6) : مناطق الرجحان لشوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} ومنطقة وجود معدن الحديد في حالة $[Fe^{2+}]_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mathrm{mol/\,L}$. تتفاعل شوارد الحديد Fe^{3+} مع معدن الحديد يحصل تذبذب.

- مناطق الاستقرار لدرجات الأكسدة 0، I، II للنحاس.



الشكل (7) : مناطق الرجحان لشوارد Cu^{2+} و Cu^{+} ومنطقة وجود معدن النحاس في حالة $[Cu^{+}]_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mathrm{mol/\,L}$.

لنرسم مناطق الرجحان للشوارد Cu^{2+} و Cu^{+} ومنطقة الوجود لمعدن النحاس في الحالة $[Cu^{+}]_{\mathrm{lim}} = C_{\mathrm{lim}} = 0.1\,\mathrm{mol/\,L}$.

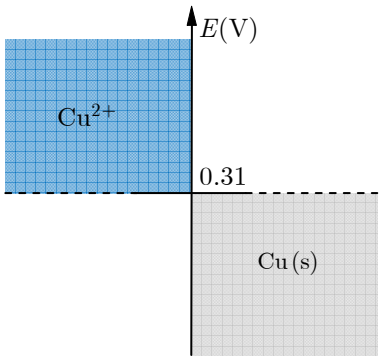
إنّ كمون الحدّ الفاصل بين منطقتي الرجحان لكلّ من Cu^{2+} و Cu^{+} مستقلّ عن التركيز ويساوي $E_1 = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.16\,\mathrm{V}$.

أما فيما يتعلّق بكمون الحدّ الفاصل في حالة الزوج Cu^+/Cu فهو يتعلّق بالتركيز C_{lim} ويساوي $E_2 = E°(Cu^{2+}/Cu) + 0.03 \log C_{lim} = 0.46\,V$.

يجمل الشكل (7) مناطق الرجحان والوجود الخاصة بكل من Cu^{2+} و Cu^+ و Cu التي وجدناها في الفقرة السابقة. يظهر من الشكل أنّ لشوارد Cu^+ منطقتي رجحان منفصلتين. ومن جهة ثانية لا يمكن للكمون أن يكون بآن واحد أكبر من $0.46\,V$ وأصغر من $0.16\,V$. هذا يعني أنّ شوارد Cu^+ ليست مستقرة في المحلول. ونقول في هذه الحالة إنّ شوارد Cu^+ تتفكّك ذاتياً وفقاً للمعادلة المحصلة:

$$2\,Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu(s)$$

ويكون تركيزها أصغر دوماً من التركيز الحدي الأعظمي C_{lim}. نسمّي هذا النوع من تفاعلات الأكسدة والإرجاع الذي تكون فيه الشوارد المتفاعلة Cu^+ هي المؤكسِد في الزوج (Cu^+/Cu) والمرجِع في الزوج (Cu^{2+}/Cu^+) تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي (dismutation أو disproportionation).



الشكل (8): منطقة رجحان شوارد Cu^{2+} ومنطقة وجود معدن النحاس في حالة $[Cu^{2+}]_{lim} = 0.1\,mol/L$.

هذا يعني أنّ شوارد النحاس (I) لا يمكن أن تكون أبداً راجحة في المحلول، وعليه يلزم تعديل المخطط الذي رسمناه في الشكل (7) بحيث لا تظهر فيه إلاّ شوارد Cu^{2+} ومعدن النحاس، كما يظهر هذا من الشكل (8). في الحالة التي يكون فيها

$[Cu^{2+}]_{lim} = C_{lim} = 0.1\,mol/\,L$ فإنّ الكمون عند الحدّ الفاصل يساوي $E_2 = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + 0.03\,\log C_{lim} = 0.31\,V$.

الكيمياء من حولنا

أخطاء مردّها الجهل بتفاعلات الأكسدة والإرجاع

مأساة تشرنوبيل 1986

إنّ حادثة المفاعل النووي في تشرنوبيل في أوكرانيا عام 1986 وقبلها حادثة المنشأة النووية ثري مايل آيلند في ولاية بنسلفانيا الأمريكية عام 1979 كان مردهما تفاعلات كيميائية لم تكن متوقعة. ففي كلتا الحادثتين حصل عطل في مضخات التبريد أدّى إلى ارتفاع في درجات الحرارة إلى $350°C$ تقريباً. أدى هذا الارتفاع في درجة حرارة المفاعل إلى تفكّك الطبقة الواقية من الأكسيد المعدني التي تحمي سطح المفاعل المبني من الألمنيوم والزكونيوم، حيث يتفاعل الزركونيوم مع بخار الماء ويتشكّل غاز الهيدروجين حسب معادلة الأكسدة والإرجاع التالية:

$$Zr(s) + 2H_2O(g) \rightarrow ZrO_2(s) + 2H_2(g)$$

ونتيجة لذلك تشكّل في حالة مفاعل بنسلفانيا قرابة $300m^3$ من الهيدروجين الغازي الذي يشتعل بأقل شرارة. ويمكننا أن نتخيل بعد ذلك حجم المأساة التي تلت ذلك.

أخطاء في وصل أنابيب نقل الغاز أو النفط

عندما يجري خطأ وصل أنابيب حديد مغلفنة (أي حديد مطلي بالتوتياء) مع أنابيب نحاس، تقوم في البداية شوارد النحاس بأكسدة طلاء التوتياء لتصبح أنابيب الحديد شيئاً فشيئاً بدون حماية ومعرّضة للصدأ:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

وما أن تنزاح طبقة التوتياء الواقية حتى يحصل صدأ متسارع في أنابيب الحديد لأنه أكثر نشاطاً من النحاس ويؤدي الحديد دور المصعد المضحي. ونسمع بعد ذلك أخباراً عن تسربات في خطوط نقل الغاز أو النفط.

أخطاء في مجال صناعة السيارات

ظهرت في السبعينات من القرن الماضي بعض أنواع من السيارات التي عانت من بعض المشاكل التقنية إذ كانت المياه تتسرّب من مضخة الماء. وفي محاولة لفهم ما كان يحصل وجد المهندسون أن مضخة الماء قد صُنعت من الألمنيوم وبتماس مع جسم المحرّك المصنوع من الحديد الصب، ولماّ كان الألمنيوم أكثر نشاطاً من الحديد فقد تفاعل مع شوارد الحديد المتشكلة من تأثير أكسجين الهواء ليعطي شوارد الألمنيوم، فأدى ذلك إلى التسرب:

$$Al + Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+} + Fe$$

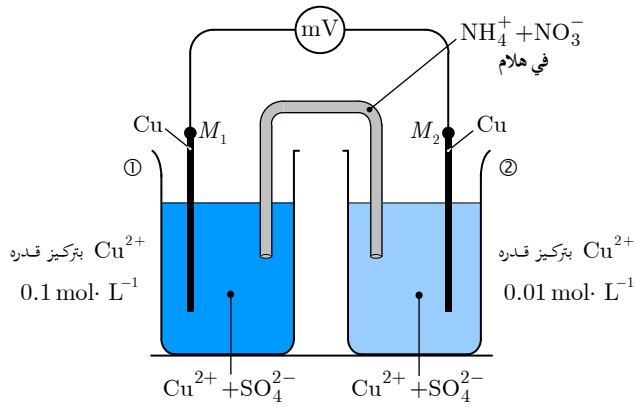
IV. العوامل المؤثّرة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع

نأخذ في الحسبان كلّ العوامل التي من شأنها تغيير الفعالية لواحد على الأقل من الأنواع التي تدخل في المعادلة الإلكترونية والذي من شأنه تغيير المقدار الواقع ضمن اللوغاريتم log في علاقة نرنست ومن ثَمّ تغيير كمون الأكسدة والإرجاع للزوج المعتبر. ولندرس فيما يلي أمثلة عن بعض أهم هذه العوامل:

1.IV. تأثير التركيز

لندرس تأثير تركيز أحد الأنواع على الكمون وذلك من خلال تحليلنا لعمل الخلية المعروفة باسم خلية التركيز.

لنتأمّل الخلية المؤلّف من تجميع نصفي خلية، يتألف كلّ نصف من سلك من النحاس مغموس في محلول من كبريتات النحاس بحجم $V = 50.0\,\mathrm{mL}$ الأول بتركيز $0.100\,\mathrm{mol/L}$ (النصف الأول للخلية) والثاني بتركيز $1.00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ (النصف الثاني للخلية) ويسمح هلام محضر من محلول من نترات الأمونيوم بتحقيق الوصل بين نصفي الخلية، الشكل (9). يكون معدن النحاس فائضاً في كلا نصفي الخلية. $E^0(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0.34\ \mathrm{V}$.



الشكل (9): مخطط للبيل

1. حدّد قطبي الخلية الغلفانية، إضافة إلى المعادلات المحصلة التي تحصل في كلّ نصف خلية، والمعادلة الإجمالية التي تعبّر عن عمل الخلية.

2. حدّد التراكيز النهائية في كلّ جزء من الخلية وذلك عندما تتوقّف الخلية عن توليد التيار الكهربائي. استنتج من ذلك كمية الكهرباء التي مرّت في الدارة.
3. حدّد حركة الشحنات داخل جسر الوصل بين نصفي الخلية.

الحل

1. إنّ الزوج Ox/Red الذي نجده في نصفي الخليتين هو Cu^{2+}/Cu:
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$.

- في حالة مسرى النحاس الأول نكتب :

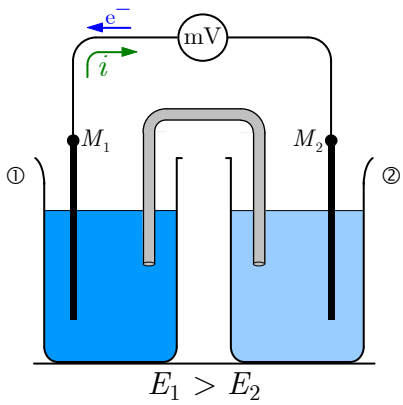
$$E_1 = 0.34 + 0.03\log\left[Cu^{2+}\right]_1 = 0.31\ V$$

- في حالة مسرى النحاس الثاني نكتب :

$$E_2 = 0.34 + 0.03\log\left[Cu^{2+}\right]_2 = 0.28\ V$$

إذن $E_2 < E_1$ ومن ثَمّ فالمسرى M_1 يشكّل القطب الموجب $\oplus$ والمسرى M_2 يشكّل القطب السالب $\ominus$، الشكل (10). ولنسمّ E القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية الغلفانية:

$$E = E_1 - E_2 = 0.03\ V$$



الشكل (10) : مخطط عمل الخلية.

نلاحظ أن الزوج Cu^{2+}/Cu هو نفسه الذي يدخل في عمل نصفي الخلية اللذين لايختلف أحدهما عن الآخر إلاّ بالتركيز. ولهذا فإننا نسمّي هذه الخلية بخلية التركيز.

وهكذا نجد أن التيار الكهربائي خارج الخلية الغلفانية يخرج من القطب الموجب $\oplus$ باتجاه القطب السالب $\ominus$، أما حركة الإلكترونات فتكون في اتجاه معاكس من المسرى الثاني باتجاه المسرى الأول.

أماّ المعادلات الإجمالية للتفاعلات الحاصلة في نصفي الخلية فهي:

- نصف الخلية الثانية :

$$\mathrm{Cu}(2) \rightleftarrows \mathrm{Cu}^{2+}(2) + 2\mathrm{e}^- \qquad \text{أكسدة}$$

- نصف الخلية الأولى :

$$\mathrm{Cu}^{2+}(1) + 2\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{Cu}(1) \qquad \text{إرجاع}$$

وتكون المعادلة الإجمالية لعمل الخلية :

$$\mathrm{Cu}^{2+}(1) + \mathrm{Cu}(2) \rightleftarrows \mathrm{Cu}(1) + \mathrm{Cu}^{2+}(2)$$

2. لما كان معدن النحاس فائضاً، فإنّ الخلية ستتوقف عن توليد التيار الكهربائي وتنعدم القوة المحركة الكهربائية للخلية، أي عندما تصبح الجملة الكهركيميائية في توازن، عندها نكتب:

$E_{1eq} = E_{2eq}$ أي عندما $\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]_{1eq} = \left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]_{2eq}$

	$\mathrm{Cu}^{2+}(1)$	$+$	$\mathrm{Cu}(2)$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{Cu}(1)$	$+$	$\mathrm{Cu}^{2+}(2)$
$t = 0$	0.100						0.010
t_{eq}	$0.100 - x$						$0.010 + x$

عند وضع التوازن يكون

$$0.100 - x = 0.010 + x$$

ومنه نجد:

$$\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]_{1eq} = \left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]_{2eq} = 0.055 \text{ mol/L}$$

لتكن Q كمية الكهرباء التي مرّت بالدارة:

$$Q = \Delta n(\mathrm{e}^-) \cdot F$$

ومنه نجد أنّ:

$$Q = 2\Delta n(\mathrm{Cu}^{2+}) \cdot F = 2\Delta\left(\left[\mathrm{Cu}^{2+}\right]\right) \cdot V \cdot F$$

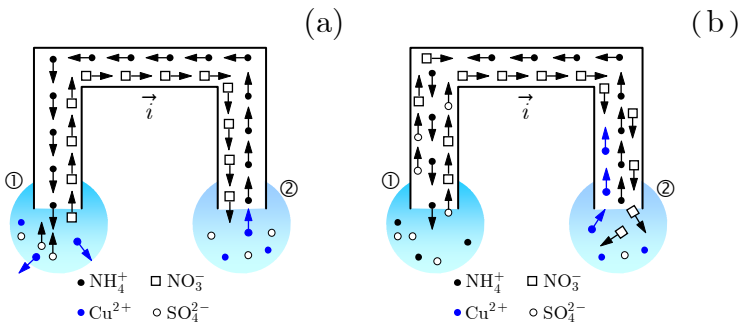
وهكذا نكتب:

$$Q = 2 \times 0.045 \times 50 \times 10^{-3} \times 96500 = 4300 \text{ C}$$

3. عندما تعمل الخلية فإنّ الشوارد الموجبة سوف تتحرك في الجهة التي يتحرك بها التيار، في حين تتحرك الشوارد السالبة في الاتجاه المعاكس، الشكل (11).

- ففي نصف الخلية الأول: تترك شوارد الأمونيوم الجسر وتدخل إلى المحلول، في حين أنّ شوارد الكبريتات تدخل إلى الجسر.
- وفي نصف الخلية الثاني: تترك شوارد النترات الجسر وتدخل إلى المحلول، في حين أنّ شوارد النحاس تدخل إلى الجسر.

وفي كلّ لحظة يكون نصفا الخلية والجسر معتدلين كهربائياً.



الشكل (11): (a) حركة الشحنات داخل الجسر،

(b) الشوارد الموجودة في الجسر بعد مرور زمن على عمل الخلية الغلفانية.

2.IV. تأثير الـ pH

1.2.IV. مثال: الزوج O_2/H_2O.

إنّ المعادلة النصفية الإلكترونية الموافقة للزوج O_2/H_2O هي:

$$O_2 + 4e^- + 4H_3O^+ \rightleftharpoons 6H_2O$$

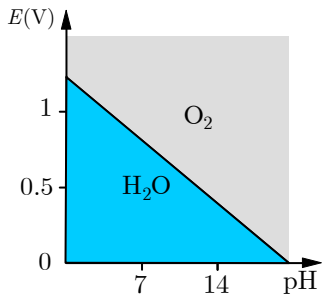
ومن ثَمّ تُكتب علاقة نرنست كما يلي :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0.06}{4}\log\left(P(O_2).[H_3O^+]^4\right)$$

وذلك لأنّ فعالية الماء تساوي الواحد $a(H_2O) = 1$، فإذا أخذنا $P(O_2) = 1\ \text{bar}$ وجدنا :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) - 0.06\,\text{pH} = 1.23 - 0.06\,\text{pH}$$

وهكذا نجد أنّ القدرة المؤكسدة للأكسجين في المحاليل المائية تتناقص مع ارتفاع الـ pH كما يظهر هذا جلياً في الشكل (12).



الشكل (12): في حالة الزوج O_2/H_2O يتعلّق الكمون بقيمة pH

2.2.IV. مثال: الزوج MnO_4^-/Mn^{2+}.

إنّ المعادلة النصفية الإلكترونية الموافقة للزوج MnO_4^-/Mn^{2+} هي:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$$

ومن ثَمّ تُكتب علاقة نرنست كما يلي:

$$E = E^\circ(\mathrm{Mn\,O_4^-}/\mathrm{Mn^{2+}}) + \frac{0.06}{5}\log\frac{[\mathrm{Mn\,O_4^-}][\mathrm{H_3\,O^+}]^8}{[\mathrm{Mn^{2+}}]}$$

أي أنّ:

$$E = E^\circ(\mathrm{Mn\,O_4^-}/\mathrm{Mn^{2+}}) - \frac{0.06}{5}\times 8\ \mathrm{pH} + \frac{0.06}{5}\log\frac{[\mathrm{Mn\,O_4^-}]}{[\mathrm{Mn^{2+}}]}$$

نفترض أنّ:

$$\begin{aligned} E'^\circ &= E^\circ(\mathrm{Mn\,O_4^-}/\mathrm{Mn^{2+}}) - \frac{0.06}{5}\times 8\ \mathrm{pH} \\ &= E^\circ(\mathrm{Mn\,O_4^-}/\mathrm{Mn^{2+}}) - 0.096\ \mathrm{pH} \end{aligned}$$

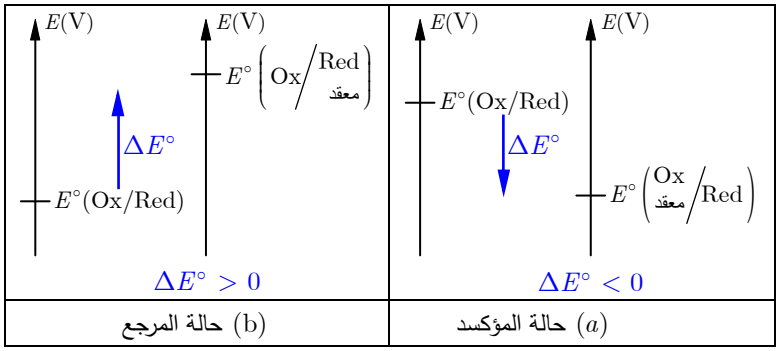
وهو الكمون النظامي الظاهري بدلالة الـ pH. وهو يترجم الطريقة التي يتغير فيها الكمون E بدلالة الـ pH وذلك عندما تكون الفعالية لكلٍّ من المؤكسد والمرجع مساوية للواحد. وهكذا نلاحظ أنّ القدرة المؤكسدة لشوارد البرمنغنات تتناقص مع ارتفاع الـ pH.

3.IV. تأثير التعقيد والترسيب

لنتأمّل زوجاً Ox/Red بحيث تكون علاقة نرنست الموافقة له:

$$E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red}) + \frac{0.06}{n}\log\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

- إذا تناقص تركيز المؤكسد في المحلول فإنّ $E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red})$ تتناقص، ومن ثَمّ فإنّ قدرة الأكسدة عند المؤكسد تتناقص، في حين أنّ قدرة الإرجاع عند المرجع تتزايد. ونصل إلى هذا الموضع على سبيل المثال. إذا ساهم المؤكسد في تفاعلات تعقيد أو ترسيب، الشكل $(13-(\mathrm{a}))$.
- من جهة أخرى، إذا انخفض تركيز المرجع، فإنّ $E(\mathrm{Ox}/\mathrm{Red})$ يزداد، ومن ثَمّ فإنّ قدرة الأكسدة عند المؤكسد تزداد، في حين أنّ قدرة الإرجاع عند المرجع تتناقص. ونصل إلى هذا الموضع على سبيل المثال. إذا ساهم المرجع في تفاعلات تعقيد أو ترسيب، الشكل $(13-(\mathrm{b}))$.



الشكل (13) : تغير القدرة على الأكسدة أو الإرجاع لزوج نتيجة التعقيد أو الترسيب.

لندرس فيما يلي بعض الأمثلة التي تظهر تأثير هذا النوع من التفاعلات على تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

1.3.IV. تطبيق أوّل

نشكّل خلية غلفانية من مسرى مرجعي من الهيدروجين ونصف خلية مؤلفة من سلك من النحاس مغموس في محلول حجمه $V = 40.0\ \mathrm{mL}$ من كبريتات النحاس بتركيز $1.00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$، أُضيف إليه $10.0\ \mathrm{mL}$ من النشادر بتركيز $0.50\ \mathrm{mol/L}$. نقبل أنه لن يتشكّل إلاّ المعقّد $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$ وأنّ تركيز شوارد $\mathrm{NH_4^+}$ مهمل أمام تركيز $\mathrm{NH_3}$.

1. حدّد القوة المحركة الكهربائية للخلية الغلفانية بدءاً من $E°(\mathrm{Cu^{2+}/Cu})$.
2. احسب $E°([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu})$.

المعطيات:

$E°(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0.34\ \mathrm{V}$ ، $\log \beta_4([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}) = 13.2$.

الحل

يضمّ المحلول إضافة إلى شوارد $\mathrm{H_3O^+}$ و $\mathrm{OH^-}$ الشوارد $\mathrm{Cu^{2+}}$ و $\mathrm{SO_4^{2-}}$ و $\mathrm{NH_4^+}$ و $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$ وللنشادر. وتبعاً لطبيعة الخلية الغلفانية فإنّ القوة المحركة

الكهربائية تساوي كمون الأكسدة والإرجاع E للأزواج المؤكسدة والمرجعة في المحلول، وهكذا نجد أنّ:

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = E([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu})$$

1. لنأخذ الزوج $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$:

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \rightleftarrows \mathrm{Cu(s)}$$

حيث نكتب:

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) + 0.03\log\left[\mathrm{Cu^{2+}}\right]$$

نتأمّل تفاعل التعقيد الذي ثابت توازنه $K^\circ = \beta_4 = 1.6\times10^{13}$ والذي يمكن اعتباره تاماً، وذلك بهدف حساب تركيز شوارد $\mathrm{Cu^{2+}}$:

	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$+$	$4\,\mathrm{NH_3}$	$\rightleftharpoons$	$\left[\mathrm{Cu(NH_3)_4}\right]^{2+}$
$t=0$	8		100		
t_{eq}	ε		68		8

ومنه نجد أنّ:

$$\varepsilon = \left[\mathrm{Cu^{2+}}\right] = \frac{[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}}{\beta_4\,[\mathrm{NH_3}]^4} = 2.4\times10^{-11}\,\mathrm{mol/L}$$

وعليه نكتب أنّ:

$$E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0.34 + 0.03\log 2.4\times10^{-11} = 0.02\,\mathrm{V}$$

ومنه القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية الغلفانية هي:

$$E = 0.02\,\mathrm{V}$$

2. لندرس الآن الزوج $([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu})$.

$$[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+} + 2\mathrm{e^-} \rightleftarrows \mathrm{Cu(s)} + 4\,\mathrm{NH_3}$$

وهنا نكتب أنّ:

$$E([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) = E^\circ([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) + 0.03\log\frac{\left[[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}\right]}{[\mathrm{NH_3}]^4}$$

لحساب $E^0([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu})$ نلاحظ أنّ:

$$E = E(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = E([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu})$$

ومنه نجد أنّ:

$$E^\circ([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) + 0.03\log\frac{[[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}]}{[\mathrm{NH_3}]^4}$$
$$= E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) + 0.03\log[\mathrm{Cu^{2+}}]$$

ومنه نكتب أنّ:

$$E^\circ([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) = E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) - 0.03\log\frac{[[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}]}{[\mathrm{NH_3}]^4[\mathrm{Cu^{2+}}]}$$

وبهذا نجد أنّ:

$$E^\circ([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) = E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) - 0.03\log\beta_4 = -0.06\ \mathrm{V}$$

وبالنتيجة نجد أنّ

$$E^\circ([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}/\mathrm{Cu}) < E^\circ(\mathrm{Cu^{2+}/Cu})$$

أي إنّ تعقيد المؤكسد $\mathrm{Cu^{2+}}$ يخفّض من قدرته على الأكسدة.

2.3.IV. تطبيق ثان

حدّد كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للزوج $\mathrm{AgCl/Ag}$ بدءاً من كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للزوج $\mathrm{Ag^+/Ag}$ وجداء الانحلال لـ AgCl.

$E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) = 0.80\ \mathrm{V}$ و $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgCl}) = 9.7$.

الحل

لنأخذ محلولاً مشبعاً من كلوريد الفضة. ولنغمس سلكاً من الفضة في هذا المحلول، فيحصل التوازن التالي:

$$\mathrm{AgCl_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+} + \mathrm{Cl^-}$$

يضمّ المحلول إضافة إلى شوارد $\mathrm{H_3O^+}$ و $\mathrm{OH^-}$ الشوارد $\mathrm{Ag^+}$ و $\mathrm{Cl^-}$ وكلور الفضة الصلب. عند وضع التوازن سيكون لجميع الأزواج المؤكسدة – المرجعة الكمون ذاته. هذه الأزواج هي: $\mathrm{Ag^+/Ag}$، $\mathrm{AgCl/Ag}$ والتي توافق المعادلات نصف الإلكترونية التالية:

$$\mathrm{AgCl} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Cl^-}$$
$$\mathrm{Ag^+} + \mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Ag(s)}$$

وتكون معادلتا نرنست الموافقتان:

$$\begin{aligned} E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag}) &= E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag}) + 0.06\log[\,\mathrm{Ag^+}\,] \\ E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) &= E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) + 0.06\log 1/[\mathrm{Cl^-}\,] \\ &= E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) - 0.06\log[\,\mathrm{Cl^-}\,] \end{aligned}$$

وعند وضع التوازن يكون

$$E(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) = E(\mathrm{Ag^+/\,Ag})$$

أي إنّ

$$E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) - 0.06\log[\,\mathrm{Cl^-}\,] = E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag}) + 0.06\log[\,\mathrm{Ag^+}\,]$$

ومنه

$$E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) = E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag}) + 0.06\log\big([\,\mathrm{Ag^+}\,][\mathrm{Cl^-}\,]\big)$$

إذن

$$E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) = E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag}) - 0.06\,\mathrm{p}K_s$$

وبالتطبيق العددي نجد أنّ

$$E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) = 0.22\,\mathrm{V}$$

وهكذا نجد أنّ $E^\circ(\mathrm{Ag\,Cl/\,Ag}) < E^\circ(\mathrm{Ag^+/\,Ag})$. أي إنّ ترسيب شوارد الفضة قد خفّض من قدرتها المؤكسدة.

الكيمياء من حولنا

تطبيق علاقة نرنست في الخلايا الحية

هل تعلم أنّ غشاء الخلية الحية هو مثال عن الأغشية نصف النفوذة حيث يؤدي اختلاف تركيز الشوارد بين طرفي الغشاء إلى توليد فرق في الكمون بين طرفي الغشاء يُعرَف باسم كمون الغشاء. ويمكن أن نحسب هذا الكمون باستعمال علاقة شبيهة بعلاقة نرنست:

$$v_{e,y} = \frac{RT}{FZ_y}\ln\left(\frac{[y_o]}{[y_i]}\right)$$

حيث $v_{e,y}$ هو كمون التوازن للشاردة y و R هو ثابت الغازات المثالية و T هي درجة الحرارة مقدّرة بالكيلفن و F هي الفارادي و Z_y هو الشحنة المحمولة على الشاردة y و $[y_o]$ هو تركيز الشاردة y خارج الخلية و $[y_i]$ هو تركيز الشاردة داخل الخلية.

ومن أهم الشوارد التي نجدها في الوسط المحيط بالخلية شوارد الصوديوم والكلور حيث يكون تركيزها خارج الخلية أعلى من تركيزها داخل الخلية. في حين ينعكس الوضع فيما يتعلّق بشوارد البوتاسيوم، كما يظهر هذا جلياً في الجدول التالي الخاص بالخلايا العصبية:

الشاردة	التركيز mmol / L		كمون التوازن mV
	داخل الخلية	خارج الخلية	
Na^+	15.0	150.0	+60
K^+	150.0	5.5	−90
Cl^-	9.0	125.0	−70

ويؤدي كمون الغشاء دوراً مهماً في الخلايا المثارة كهربائياً مثل الخلايا العصبية عبر نقله للإشارة بين الخلايا العصبية (السيالة العصبية) وذلك عبر فتح أو إغلاق ما يُعرف باسم قنوات الشوارد في نقطة معينة من الغشاء فيتغير تركيز شاردة معينة بين طرفي الغشاء مما يؤدي بدوره إلى تغيّر موضعي في كمون الغشاء فيتولّد تيار كهربائي ينتقل على طول الغشاء.

Ann Saterbak, *Bioengineering Fundamentals*, Prentice Hall, 2004

تمرينات

1 كمون المسرى.

حدِّد الكمون الذي يأخذه بالنسبة إلى مسرى من الهيدروجين كلٌّ من الإلكترودات التالية:

1. فضة في محلول من نترات الفضّة $0.10\,\mathrm{mol/L}$، $E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) = 0.8\,\mathrm{V}$.
2. بلاتين في محلولٍ حاوٍ كبريتات الحديد II $0.1\,\mathrm{mol/L}$ وكلوريد الحديد (III) $0.5\,\mathrm{mol/L}$، $E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.77\,\mathrm{V}$.
3. بلاتين في محلولٍ حاوٍ على ثنائي كرومات البوتاسيوم بتركيز $10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$ وكبريتات الكروم (III) بتركيز $0.2\,\mathrm{mol/L}$ وفي حالة pH الوسط يساوي 2، $E^\circ(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}) = 1.33\,\mathrm{V}$.

2 الإنديوم وشواردهِ.

إذا علمت أنّ: $E^\circ(\mathrm{In^+/In}) = -0.14\,\mathrm{V}$ و $E^\circ(\mathrm{In^{3+}/In^+}) = -0.44\,\mathrm{V}$.

1. حدّد قيمة الكمون المرجعي $E^\circ(\mathrm{In^{3+}/In})$.
2. حدّد مناطق الرجحان أو الوجود لكلّ من $\mathrm{In^{3+}}$، $\mathrm{In^+}$، In وذلك بافتراض أنّ $[\mathrm{In^+}]_{\mathrm{lim}} = 0.10\ \mathrm{mol/L}$، ماذا تستنتج؟
3. استنتج أنّ الشاردة $\mathrm{In^+}$ ليست مستقرة، واحسب ثابت تفاعل الأكسدة والإرجاع الذي تتفكك فيه هذه الشاردة (تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي dismutation).

3 القصدير وشواردهِ.

إذا علمت أنّ: $E^\circ(\mathrm{Sn^{2+}/Sn}) = -0.14\,\mathrm{V}$ و $E^0(\mathrm{Sn^{4+}/Sn^{2+}}) = 0.15\,\mathrm{V}$

1. حدّد مناطق الرجحان أو الوجود لكلّ من $\mathrm{Sn^{4+}}$، $\mathrm{Sn^{2+}}$، Sn وذلك بافتراض أنّ $[\mathrm{Sn^{2+}}]_{\mathrm{lim}} = 0.10\,\mathrm{mol/L}$، ماذا تستنتج؟
2. نضيف فائضاً من معدن القصدير إلى محلول من كلوريد القصدير الرباعي (IV) بتركيز $0.10\,\mathrm{mol/L}$.
   (a) صف ماذا يحدث في المحلول؟
   (b) أوجد تركيب المحلول النهائي مع تراكيز الشوارد الموجودة فيه.

4 مركبات المنغنيز.

نعطى ما يلي :

$$E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1.23\,V \quad و \quad E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1.70\,V$$

1. حدّد قيمة الكمون المرجعي $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})$.
2. نمزج $10\,mL$ من محلول كبريتات المنغنيز بتركيز $0.10\ mol/L$ و $10\,mL$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم بتركيز $0.10\ mol/L$. أوجد تركيب المحلول النهائي مع تراكيز الشوارد الموجودة فيه وكذلك كتلة الراسب الحاصل عند قيمة $pH = 0$.

5 خلية دانييل والمعقّدات.

نحضّر خلية دانييل وفق التراكيز التالية: $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-2} mol/L$.

1. حدّد القوة المحرّكة الكهربائية لهذه الخلية، واكتب المعادلة المحصّلة لتفاعل عمله.
2. نضيف إلى كلّ حجيرة ودون أي تمديد كمية من النشادر بحيث يكون بعد الإضافة $[NH_3] = 1\,mol/L$. احسب القوة المحرّكة الكهربائية للخلية الناتجة، ولكتب المعادلة المحصّلة لتفاعل عملها.

المعطيات : $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\,V$ و $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34\,V$

$$\log \beta_4[Cu(NH_3)_4]^{2+} = 12 \quad و \quad \log \beta_4[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 8.7$$

6 تحديد ثابت تشكّل معقّد.

لنأخذ الخلية الغلفانية التالية:

$$\ominus \quad Ag|Ag^+ + NO_3^- + K^+ + CN^- :: Ag^+ + NO_3^-|Ag \quad \oplus$$

بحيث تكون تراكيز نصف الخلية اليساري:

$$[Ag^+] = 4.0 \times 10^{-3}\ mol/L \quad و \quad [CN^-] = 4.0 \times 10^{-2}\ mol/L$$

وتركيز نصف الخلية اليميني:

$$[Ag^+] = 4.0 \times 10^{-2}\ mol/L$$

فإذا علمت أنّ القوة المحرّكة الكهربائية لهذه الخلية تساوي $1.08\,V$، استنتج قيمة ثابت التشكّل الإجمالي للمعقّد $[Ag(CN)_2]^-$.

7 كمون الأكسدة والإرجاع والترسيب.

حدّد كموني الأكسدة والإرجاع المرجعيين للزوجين: $PbSO_4/Pb$ و AgI/Ag.

المعطيات :

$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0.13\,V, \quad E^\circ(Ag^+/Ag) = 0.80\,V$$

$$p\,K_s(Pb\,SO_4) = 7.8, \qquad p\,K_s(Ag\,I) = 15.3$$

8

شاردة الحديد (II) في الماء.

لنحضّر محلولاً مائياً من كبريتات الحديد (II) بتركيز $0.5\ mol/L$. ولنثبّت pH المحلول عند قيمة الصفر بإضافة حمض الكبريت. فإذا علمت أنّ تياراً من الهواء يمرّ في المحلول وأنّ:

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0.77\,V \text{ و } E^\circ(O_2/H_2O) = 1.23\,V$$

وأخيراً أنّ الهواء مكوّن حجمياً من $\frac{4}{5}$ من غاز الآزوت و $\frac{1}{5}$ من غاز الأكسجين، المطلوب:

1. اكتب المعادلة المحصّلة للتفاعل الحاصل، واحسب ثابت توازنه، ماذا تستنتج؟
2. أوجد تركيب المحلول النهائي مع تراكيز الشوارد الموجودة فيه.

الفصل الثامن

معايرات الأكسدة والإرجاع في المحاليل المائية

I. عموميات وتذكرة

II. معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد السيريوم (IV)

1.II. عرض المعايرة

2.II. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$

3.II. مقارنة مع النتائج التجريبية

4.II. مشعر لوني أكسدة–إرجاع

III. معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد البرمنغنات $\mathrm{Mn\,O_4^-}$

1.III. عرض المعايرة

2.III. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$

3.III. مقارنة مع النتائج التجريبية

I. عموميات وتذكرة

لنكتب تفاعل معايرة أكسيد الكبريت بشاردة البرمنغنات وفق المعادلة المحصلة:

$$2\,\mathrm{Mn\,O_4^-} + 5\,\mathrm{S\,O_2} + 6\,\mathrm{H_2\,O} \rightarrow 2\,\mathrm{Mn^{2+}} + 5\,\mathrm{S\,O_4^{2-}} + 3\,\mathrm{H_3\,O^+}$$

أو معايرة اليود بشاردة الثيوسلفات وفق المعادلة المحصلة:

$$\mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{S_2\,O_3^{2-}} \rightarrow 2\mathrm{I^-} + \mathrm{S_4O_6^{2-}}$$

إنّ كلا التفاعلين السابقين **تام** و**سريع** ولا توجد تفاعلات ثانوية أخرى مرافقة له. وعند نقطة التكافؤ تكون الموادّ المتفاعلة ممزوجة وفق النسب الستوكيومترية؛ أي إنّ عدد الإلكترونات التي اكتسبها المؤكسِد يساوي عدد الإلكترونات التي قدَّمها المرجِع.

وهكذا فإن عدد الإلكترونات المنتقلة في التفاعلين السابقين:

$$E(\mathrm{Ox/Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(\mathrm{a(Ox)})^\alpha}{(\mathrm{a(Red)})^\beta}$$

$$n(\mathrm{e^-}) = 2n_0(\mathrm{SO_2}) = 5n_{eq}(\mathrm{MnO_4^-})$$
$$n(\mathrm{e^-}) = 2n_0(\mathrm{I_2}) \quad = n_{eq}(\mathrm{S_2O_3^{2-}})$$

الدليل eq نقصد به عند **التكافؤ**.

والدليل 0 نقصد به حالة **البدء** قبل المعايرة.

تمتاز هذه التفاعلات بأن إحدى المواد المتفاعلة، أو إحدى المواد الناتجة من التفاعل، تظهر بلونٍ محدّد، وهذا يُسهِّل تحديد نقطة التكافؤ.

ففي التفاعل الأول تكون شوارد البرمنغنات $\mathrm{Mn\,O_4^-}$ بنفسجية اللون، في حين أنّ شوارد المنغنيز (II) عديمة اللون. وفي التفاعل الثاني يكون محلول اليود أصفر بنّياً في حين أنّ شوارد اليود عديمة اللون.

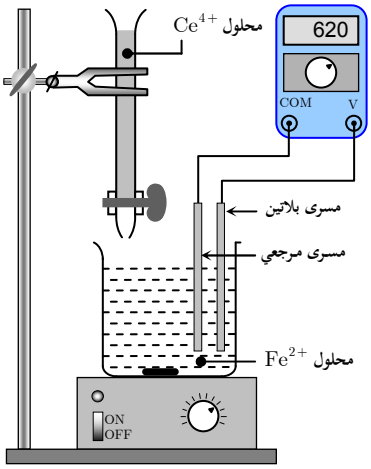
ونسمِّي المعايرة السابقة بالمعايرة اللونية لأنّنا نعتمد على تغيّر اللون في تحديد نقطة التكافؤ.

في الحالات التي يتعذّر علينا ذلك نلجأ إلى طريقة المعايرة باستعمال مقياس الكمون حيث نقيس **تغيرات كمون الزوج** $E(\mathrm{Ox/Red})$ أثناء المعايرة.

II. معايرة شوارد الحديد (II) Fe^{2+} بشوارد السيريوم (IV) Ce^{4+}

1.II. عرض المعايرة

نستعمل الإنشاء التجريبي الموضّح في الشكل (1) التالي :



الشكل (1) : الإنشاء التجريبي المستعمل لمعايرة شوارد Fe^{2+} بشوارد Ce^{4+} .

نعلم من الجداول أنّ :

$$E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.7\,V \quad \text{و} \quad E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\,V$$

لنكتب المعادلتين الإلكترونيتين النصفيتين:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{2+}$$

ومنه نجد المعادلة المحصلة للتفاعل:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

تظهر المعادلة المحصّلة السابقة أنه يجري تبادل مول من الإلكترونات عندما يتفاعل مول من Ce^{4+} مع مول من Fe^{2+} . لنحسب K° ثابت هذا التوازن:

$$E_1 = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\,\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_2 = E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0.06\,\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

ولكن عند التوازن تتحقّق المساواة : $E_1 = E_2 = E_{eq}$ ، إذن

$$E^\circ(\mathrm{Ce^{4+}/Ce^{3+}}) - E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.06\ \log \underbrace{\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{Ce^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Ce^{4+}}]}}_{K^\circ}$$

وبالتعويض العددي نجد $0.94 = 0.06\ \log K^\circ$ أو

$$K^\circ = 10^{0.94/0.06} = 10^{15.67} = 4.6 \times 10^{15} > 10^3$$

أي إنّ التفاعل الحاصل هو تفاعل تامّ. والتجربة تثبت أنّه تفاعل سريع، وليس هنالك تفاعلات ثانوية مصاحبة له.

نضيف حجماً V_2 من محلول كبريتات السيريوم IV بتركيز C_2 إلى حجم V_1 من محلول كبريتات الحديد (II) ذات التركيز C_1.

عند نقطة التكافؤ يحقّق عدد الإلكترونات المتبادلة المساواة

$$n(\mathrm{e^-}) = n_0(\mathrm{Fe^{2+}}) = n_{eq}(\mathrm{Ce^{4+}})$$

ومن ثَمّ

$$C_1V_1 = C_2V_{2eq}$$

نعرّف إذن المقدار x بالصيغة $x = V_2/V_{2eq}$ ، ونلاحظ أنّ

$$x = \frac{V_2C_2}{V_{2eq}C_2} = \frac{V_2C_2}{V_1C_1}$$

2.II. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$

لندرس تغيّر كمون الأكسدة/إرجاع للزوجين في المحلول عند التوازن بدلالة x.

① حالة $x = 0$ أو $V_2 = 0$.

نظرياً لا يضمُّ المحلول إلا شوارد الحديد (II) ومن ثَمّ لا يمكن تطبيق علاقة نرنست لحساب كمون الزوج $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$. ولكن عملياً يضم المحلول إضافة إلى $\mathrm{Fe^{2+}}$ آثاراً قليلة جدّاً من $\mathrm{Fe^{3+}}$ مردُّها أكسدة الأكسجين المنحل في الماء لشوارد الحديدي. وبذلك يمكننا قياس كمون الزوج $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ وتتغيّر القيمة المقاسة تبعاً لمدى كون المحلول المعايَر "طازجاً".

② حالة $0 < x < 1$ أي $0 < V_2 < V_{eq}$.

في كل لحظة من المعايرة، تقضي ستوكيومترية التفاعل بأن يكون لدينا:

$$n(\mathrm{Ce}^{3+}) = n(\mathrm{Fe}^{3+})$$

أي إنّ $[\mathrm{Fe}^{3+}] = [\mathrm{Ce}^{3+}]$، ومنه نكتب:

	Ce^{4+}	$+$	Fe^{2+}	$\rightleftharpoons$	Ce^{3+}	$+$	Fe^{3+}
$t = 0$	C_2V_2		C_1V_1		0		0
t_{eq}	ε		$C_1V_1 - C_2V_2$		C_2V_2		C_2V_2

ويتحدد كمون الزوجين في المحلول في كل لحظة بتطبيق علاقة نرنست على أحد الزوجين. وقبل نقطة التكافؤ يكون من الأسهل تطبيق علاقة نرنست على الزوج $\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$:

$$E = E^\circ(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + 0.06 \log\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]}$$
$$E = E^\circ(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + 0.06 \log\frac{C_2V_2}{C_1V_1 - C_2V_2}$$

وبقسمة البسط والمقام داخل اللوغاريتم على C_1V_1، نجد

$$E = E^\circ(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + 0.06 \log\frac{x}{1-x}$$

لأن $x = \dfrac{C_2V_2}{C_1V_1}$، ونلاحظ أنّه عند نقطة نصف التكافؤ، أي $x = \frac{1}{2}$ لدينا:

$$E = E^\circ(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+})$$

③ عندما $x = 1$ أي $V_2 = V_{2eq}$.

عند نقطة التكافؤ، تكون شوارد Ce^{4+} وشوارد Fe^{2+} ممزوجة وفق النسب الستوكيومترية، أي أنّ:

$$n_{eq}(\mathrm{Ce}^{4+}) + n_{eq}(\mathrm{Ce}^{3+}) = n_{eq}(\mathrm{Fe}^{2+}) + n_{eq}(\mathrm{Fe}^{3+})$$

فإذا تذكّرنا أنه في كل لحظة من المعايرة يكون : $n(\mathrm{Ce}^{3+}) = n(\mathrm{Fe}^{3+})$ استنتجنا أنّ:

$$n_{eq}(\mathrm{Ce}^{4+}) = n_{eq}(\mathrm{Fe}^{2+})$$

أي إنّ $[\mathrm{Ce}^{4+}]_{eq} = [\mathrm{Fe}^{2+}]_{eq}$، وعليه:

$$E_{eq} = E^{\circ}(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + 0.06\ \log\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\mathrm{Fe}^{2+}]_{eq}}$$

$$E_{eq} = E^{\circ}(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\ \log\frac{[\mathrm{Ce}^{4+}]_{eq}}{[\mathrm{Ce}^{3+}]_{eq}}$$

وبجمع العلاقتين السابقتين نجد أنّ:

$$2E_{eq} = E^{\circ}(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + E^{\circ}(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\log\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]_{eq}[\mathrm{Ce}^{4+}]_{eq}}{[\mathrm{Fe}^{2+}]_{eq}[\mathrm{Ce}^{3+}]_{eq}}$$

وبعد الاختزال نجد أنّ:

$$E_{eq} = \frac{E^{\circ}(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) + E^{\circ}(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+})}{2}$$

وبالتطبيق العددي نجد أنّ: $E_{eq} = 1.27\ \mathrm{V}$.

④ عندما $x > 1$ أي $V_2 > V_{2eq}$.

لا توجد في هذه الحالة من شوارد الحديدي إلاّ آثار قليلة للغاية. ويصبح من الأسهل حساب كمون المحلول باستعمال الزوج $\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}$:

$$[\mathrm{Ce}^{4+}] = \frac{C_2V_2 - C_2V_{2eq}}{V_2 + V_1} \quad \text{و} \quad [\mathrm{Ce}^{3+}] = \frac{C_2 \cdot V_{2eq}}{V_2 + V_1}$$

ومنه نكتب باستعمال علاقة نرنست:

$$E = E^{\circ}(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\ \log\frac{[\mathrm{Ce}^{4+}]}{[\mathrm{Ce}^{3+}]}$$

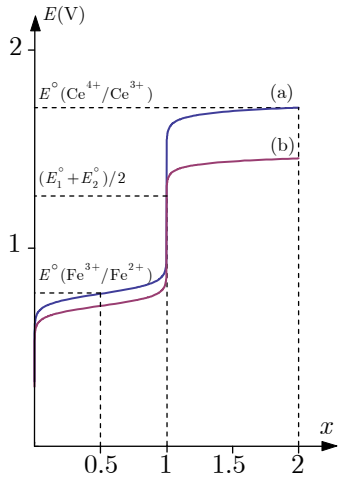
أي

$$
\begin{aligned}
E &= E^\circ(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\ \log\left(\frac{C_2V_2 - C_2V_{2eq}}{V_2+V_1} \Big/ \frac{C_2V_{2eq}}{V_2+V_1}\right) \\
&= E^\circ(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\ \log\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{C_2V_{2eq}}
\end{aligned}
$$

ويكون لدينا:

$$E = E^\circ(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}) + 0.06\ \log(x-1)$$

وهكذا نجد المنحني $E = f(x)$ المبين في الشكل $(2-(\mathrm{a}))$ التالي :



الشكل (2) المنحني $E = f(x)$ عند معايرة شوارد Fe^{2+} بواسطة شوارد Ce^{4+}

(a) المنحني النظري (b) المنحني التجريبي

ملاحظات

أولاً. عند $x = 2$ لدينا $E = E^0(\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+})$.

ثانياً. في جوار $x = 0.5$ و $x = 2$ لا يتغير كمون المحلول كثيراً، ومن ثَمّ تُعدُّ المحاليل الموافقة لها محاليل موقية مؤكسدة–مرجعة.

ثالثاً. لنوجز فيما يلي تغيرات التراكيز التي أتاحت لنا إيجاد المعادلات المختلفة في كل منطقة من مناطق المعايرة:

عدد المولات	Fe^{3+}	$+$	Ce^{3+}	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	$+$	Ce^{4+}
في البدء :	0		0		C_1V_1		C_2V_2
عند التوازن:							
1. قبل التكافؤ	C_2V_2		C_2V_2		$C_1V_1 - C_2V_2$		ε
2. عند التكافؤ	C_2V_{2eq}		C_2V_{2eq}		ε'		ε'
3. بعد التكافؤ	C_2V_{2eq}		C_2V_{2eq}		ε''		$C_2V_2 - C_1V_1$

3.II. مقارنة مع النتائج التجريبية

لنرسم على الورقة نفسها المنحني النظري $E = f(x)$ والمنحني التجريبي الذي نحصل عليه من قياس كمون الأزواج الموجودة في المحلول، $(2-(\mathrm{b}))$. نلاحظ أنّ للمنحنيين الشكل ذاته ولكنهما غير طبوقين. فلماذا ؟

في الحقيقة، لما كان وسط المعايرة وسطاً حمضياً بسبب إضافة حمض الكبريت، فهو يضمّ شوارد الكبريتات، وهي شوارد تسعى إلى تكوين معقّدات مع الشوارد Fe^{3+} و Ce^{4+} هي $[Fe(SO_4)_2]^-$ و $[Ce(SO_4)]^{2+}$. وكما تعلّمنا من البحث السابق فإنّ تعقيد أي شاردة مؤكسِدة يؤدي إلى تخفيض كمون الزوج المدروس.

وهكذا نجد في حالة $[SO_4^{2-}] = 1\,\mathrm{mol/L}$ ما يلي :

$$E^\circ(\mathrm{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1.44\,\mathrm{V}$$

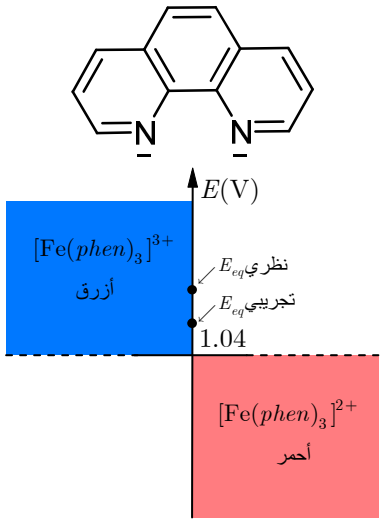
و

$$E^\circ(\mathrm{Fe(III)/Fe(II)}) = 0.68\,\mathrm{V}$$

ومن ثَمّ يكون $E_{eq} \approx 1.06\,\mathrm{V}$.

4.II. مشعر لوني أكسدة–إرجاع

نلاحظ عند نقطة التكافؤ ارتفاعاً مفاجئاً للكمون (قفزة في الكمون)، ومن ثَمّ فإنّ أي زوج مؤكسد/مرجع يكون للمؤكسد والمرجع فيه لونان مختلفان، ويقع كمونه بجوار كمون التكافؤ، يمكن استعماله بصفته مشعراً يشير إلى نهاية المعايرة. وهذا هو حال معقدات المشعر الأورتوفينانترولين مع شوارد الحديد Fe^{3+} و Fe^{2+} حيث تأخذ اللون الأزرق بوجود Fe^{3+} والأحمر بوجود Fe^{2+}، الشكل (3).

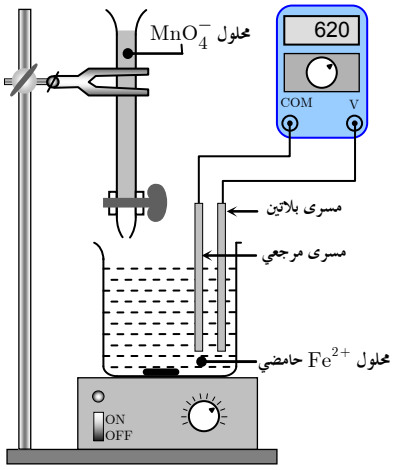


الشكل (3): يُستعمل الأورتوفينانترولين بصفته مُشعِر نهاية التفاعل عند معايرة شوارد Fe^{2+} بشوارد Ce^{4+}. تشير $phen$ إلى مشعر الأورتوفينانترولين المعطاة صيغته أعلى الشكل.

III. معايرة شوارد الحديد (II) Fe^{2+} بشوارد البرمنغنات MnO_4^-

1.III. عرض المعايرة

يوضح الشكل (4) الإنشاء التجريبي المستعمل في المعايرة:



الشكل (4) : معايرة شوارد Fe^{2+} بشوارد MnO_4^-

تعطينا الجداول:

$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51\,V \quad \text{و} \quad E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\,V$$

المعادلتان الإلكترونيتان النصفيتان للزوجين المدروسين هما:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 12H_2O$$

ومنه نجد المعادلة المحصلة للتفاعل:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$$

حيث يجري تبادل 5 مولات من الإلكترونات.

أما ثابت التوازن K° فيعطى بالصيغة :

$$K^\circ = 10^{\frac{5(1.51-0.77)}{0.06}} = 4.6 \times 10^{61}$$

وهو تفاعل تام. وتظهر التجربة أيضاً أنّه تفاعل سريع ووحيد.

نضيف حجماً V_2 من محلول برمنغنات البوتاسيوم بتركيز C_2 إلى حجم V_1 من محلول كبريتات الحديد (II) المحمّض بحمض الكبريت وبتركيز C_1. عند نقطة التكافؤ يكون لدينا:

$$C_1V_1 = 5\,C_2V_{2eq}$$

وهنا نعرّف من جديد المقدار x بالصيغة $x = \dfrac{V_2}{V_{2eq}}$ فيكون

$$x = \frac{V_2}{V_{2eq}} = \frac{C_2V_2}{C_2V_{2eq}} = \frac{5C_2V_2}{C_1V_1}$$

2.III. دراسة نظرية للمنحني $E = f(x)$

لندرس تغيرات كمون الأزواج في المحلول عند وضع التوازن، أي لندرس تغيرات E بدلالة x.

① حالة $x = 0$ أو $V_2 = 0$.

نظرياً لا يضم المحلول إلاّ شوارد Fe^{2+}، ومن ثَمّ لا يمكننا تطبيق علاقة نرنست على الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+}. ولكن في الواقع يضم المحلول آثاراً صغيرة جداً من شوارد Fe^{3+} ناجمة عن أكسدة شوارد Fe^{2+} بأكسجين الهواء المنحل في المحلول، ومن ثَمّ يمكننا قياس كمون الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+} والقيمة التي نحصل عليها تتعلق بمدى كون المحلول المحضَّر طازجاً.

② حالة $0 < x < 1$ أو $0 < V_2 < V_{2eq}$.

عند كل لحظة من المعايرة تقضي ستوكيومترية التفاعل أن يكون :

$$5\,[Mn^{2+}] = [Fe^{3+}]$$

ومنه نكتب:

	$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 12\,H_2O$				
$t = 0$	C_2V_2	C_1V_1	0	0	
t_{eq}	ε	$5C_2V_2$	C_2V_2	$C_1V_1 - 5C_2V_2$	

ومن الأسهل، قبل نقطة التكافؤ، حساب E باستعمال الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\ \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\ \log\frac{5C_2V_2}{C_1V_1 - 5C_2V_2} \end{aligned}$$

وأخيراً

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\ \log\frac{x}{1-x}$$

ملاحظة : عند نقطة نصف التكافؤ $x = 0.5$، نجد مجدداً $E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.

③ عند نقطة التكافؤ $x = 1$ أي $V_2 = V_{2eq}$.

سوف تمتزج عند هذه النقطة شوارد Fe^{2+} و MnO_4^- وفقاً للنسب الستوكيومترية ومن ثَمّ:

$$5[MnO_4^-]_{eq} = [Fe^{2+}]_{eq}$$

ونكتب كمون الزوج Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{eq} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\ \log\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \qquad (*)$$

وكذلك كمون الزوج MnO_4^-/Mn^{2+}:

$$E_{eq} = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0.012\ \log\frac{[MnO_4^-]_{eq}[H_3O^+]}{[Mn^{2+}]_{eq}} \qquad (\dagger)$$

نضرب العلاقة $(\dagger)$ بالعدد 5 ثم نجمع الناتج إلى $(*)$ فنجد :

$$6E_{eq} = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5\,E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0.06\ \log[H_3O^+]^8$$

وأخيراً

$$E_{eq} = \frac{E^0(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 5E^\circ(\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}})}{6} - 0.08\,\mathrm{pH}$$

ونلاحظ أنّ كمون التكافؤ يتعلق بقيمة pH .

④ حالة $x > 1$ أو $V_2 > V_{2eq}$.

في هذه الحالة تصبح شوارد البرمنغنات هي الراجحة :

$$[\mathrm{Mn\,O_4^-}] = \frac{C_2(V_2 - V_{2eq})}{V_1 + V_2}$$
$$[\mathrm{Mn^{2+}}] = \frac{C_2 V_{2eq}}{V_1 + V_2}$$

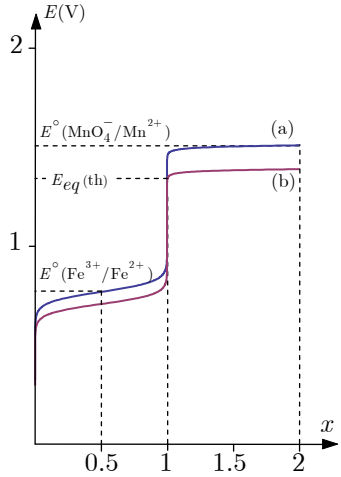
وعليه يكون :

$$E = E^\circ(\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}) + 0.012\log\frac{C_2(V_2 - V_{2eq})[\mathrm{H_3O^+}]^8}{C_2 V_{2eq}}$$

أي إنّ :

$$E = E^\circ(\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}) + 0.012\log(x-1) - 0.096\,\mathrm{pH}$$

وهكذا نجد المنحني $E = f(x)$ المبين في الشكل $(5-(\mathrm{a}))$ الذي يظهر معايرة شوارد الحديد (II) بشوارد البرمنغنات $\mathrm{Mn\,O_4^-}$ مرسوماً في حالة $\mathrm{pH} = 0$.



الشكل (5) : المنحني $E = f(x)$ عند معايرة شوارد Fe^{2+} بواسطة شوارد MnO_4^-

(a) المنحني النظري (b) المنحني التجريبي

III.3. مقارنة مع النتائج التجريبية

لنرسم على الورقة نفسها المنحني النظري $E = f(x)$، الشكل $(5-(a))$ والمنحني التجريبي الذي نحصل عليه من قياس كمون الأزواج الموجودة في المحلول، الشكل $(5-(b))$. نلاحظ أنّ للمنحنيين الشكل ذاته ولكنهما غير طبوقين. فلماذا ؟

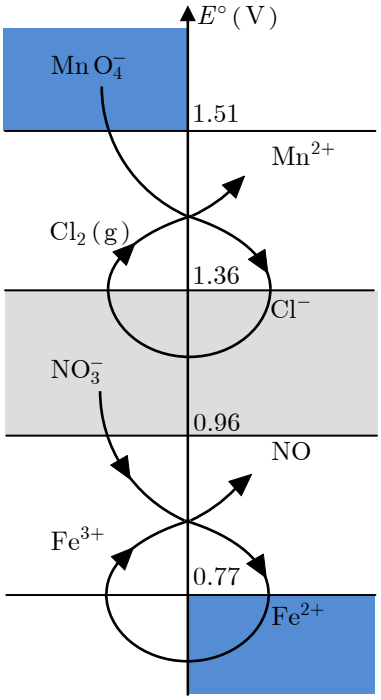
في الحقيقة، لما كان وسط المعايرة وسطاً حامضياً بإضافة حمض الكبريت، ومن ثَمّ فهو يضمّ شوارد الكبريتات، وهي شوارد تسعى إلى تشكيل معقّدات مع الشوارد Fe^{3+}: $[Fe(SO_4)_2]^-$. وهذا ما يفسّر انخفاض الكمون التجريبي المقاس عند $x < 1$ عن الكمون النظري لأن –كما تعلّمنا من البحث السابق– تعقيد أي شاردة مؤكسِدة يؤدي إلى تخفيض كمون الزوج المعتبر.

أمّا في حالة $x > 1$ فإنّ تفسير الانزياح بين المنحنيين النظري والتجريبي يعود إلى ظاهرة تُعرف باسم ظاهرة الكمون المختلَط التي تخرج عن نطاق عرض هذا الكتاب.

ملاحظات

أولاً. في جوار $x = 0.5$ و $x = 2$ لا يتغير كمون المحلول كثيراً، وبالتالي تُعدّ المحاليل الموافقة لها محاليل موقية مؤكسدة–مرجعة.

ثانياً. يجب تحميض محلول الحديد (II)، ولكن لا يمكننا استعمال حمض كلور الماء أو حمض الآزوت في جعل الوسط حمضياً، وذلك لإمكانية حصول تفاعلات ثانوية كما يظهر هذا جلياً في الشكل (6)، حيث تؤكسد شوارد النترات شوارد الحديد II، و تؤكسد شوارد البرمنغنات شوارد الكلور.

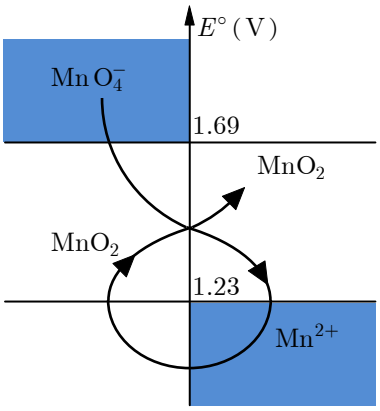


الشكل (6) : تؤكسد شوارد النترات شوارد الحديد (II)، و تؤكسد شوارد البرمنغنات شوارد الكلور: إذن لا يمكن استعمال حمض الآزوت أو حمض كلور الماء للعمل في وسط حامضي، وإلا فلن يكون تفاعل المعايرة هو التفاعل الوحيد الذي يجري.

ثالثاً. في أثناء المعايرة يمكن للمحلول المعايِر أن يكون إما في البيكر وإما في سحاحة المعايرة. ولكن في حالة معايرة شوارد Fe^{2+} بشوارد البرمنغنات MnO_4^-، يجب أن يكون محلول البرمنغنات في السحاحة حصراً وإلاّ تفاعلت شوارد البرمنغنات MnO_4^- في البيكر مع شوارد Mn^{2+} التي تتشكّل تدريجياً مع تقدّم المعايرة وذلك وفقاً للمعادلة المحصلة:

$$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 6\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H_3O^+$$

ويعتبر هذا التفاعل تفاعلاً ثانوياً من شأنه أن يجعل نتائج المعايرة خاطئة. من المفيد الإشارة إلى أنّ التفاعل السابق أبطأ من تفاعل المعايرة، ومن ثَمّ يمكن إهماله عندما يكون محلول البرمنغنات في السحاحة، ولكن هذا غير ممكن عندما يكون محلول البرمنغنات في البيكر، الشكل (7) .



الشكل (7) : تؤكسد شوارد البرمنغنات شوارد المنغنيز Mn^{2+} التي تتشكّل تدريجياً مع تقدّم المعايرة وهذا من شأنه أن يجعل نتائج المعايرة خاطئة.

رابعاً. عندما لا يكون لعنصر ما الذَّريّة نفسها في وضعيه المؤكسد والمرجع $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}, I_2/I^-,...)$، أو عندما لا يكون المؤكسد أو المرجع لعنصر ما في المحلول المائي $(Cu^{2+}/Cu_2O, O_2/H_2O_2,...)$، يصبح حساب كمون الأزواج عند نقطة التكافؤ أمراً غير سهل كما رأينا في الأمثلة التي عرضناها. في واقع الأمر يكون الكمون عند نقطة التكافؤ ليس تابعاً فقط للـ pH وإنما أيضاً لتراكيز بعض الأنواع أو لضغوطها الجزئية، وسوف نعالج هذه الحالات في التمارين.

تمرينات

1 معايرة شوارد الحديد II بشوارد البيكرومات.

نضيف إلى $25\,\mathrm{mL}$ من محلول كبريتات الحديد II بتركيز C ، محلولاً حمضياً من بيكرومات البوتاسيوم بتركيز $C' = 4\times10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$. نصل إلى نقطة التكافؤ بعد إضافة حجم من المحلول المؤكسِد قدره $V'_{eq} = 12\,\mathrm{mL}$.

1. اكتب المعادلة المحصّلة لتفاعل المعايرة واحسب ثابت التوازن، ماذا تستنتج؟
2. احسب تركيز محلول كبريتات الحديد (II).
3. ليكن E كمون إلكترود من البلاتين مغموس في المحلول أثناء المعايرة، وذلك بالنسبة لإلكترود الهيدروجين المرجعي. أوجد التابع $E = f(V')$ ، حيث V' هو حجم محلول بيكرومات البوتاسيوم المضافة مقدراً بالـ mL وذلك عند $\mathrm{pH} = 0$.
   (a) في حالة $0 < V'(\mathrm{mL}) < 12$.
   (b) في حالة $12 < V'(\mathrm{mL}) < 25$.
4. احسب E عندما $V' = 12\mathrm{mL}$. ارسم تغيرات المنحني $E = f(V')$.

المعطيات :

$E^\circ(\mathrm{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}) = 1.33\,\mathrm{V}$ و $E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.77\,\mathrm{V}$.

2 معايرة الماء الأكسجيني.

ندرس معايرة $V_0 = 100\,\mathrm{mL}$ من محلول الماء الأكسجيني بتركيز C_0 يساوي $9\times10^{-3}\mathrm{mol/L}$، وذلك باستعمال محلول من برمنغنات البوتاسيوم بتركيز $C = 10^{-1}\ \mathrm{mol/L}$. ونعلم أنّ ضغط الهواء هو تقريباً $1\ \mathrm{bar}$ وأنّ pH المحلول كان مثبتاً عند قيمة الصفر. ليكن E كمون إلكترود من البلاتين مغموس في المحلول أثناء المعايرة، وذلك بالنسبة لإلكترود الهيدروجين المرجعي.

1. اكتب المعادلة المحصّلة لتفاعل المعايرة. هل التفاعل تام ولماذا؟
2. احسب حجم محلول البرمنغنات الواجب إضافته للوصول إلى نقطة التكافؤ.
3. أوجد عبارة $E = f(V)$ عندما:

(a) $0 < V < V_{eq}$.

(b) $V > V_{eq}$.

4. احسب E عندما $V = V_{eq}$. ارسم تغيرات المنحني $E = f(V)$.

المعطيات:

$E^\circ(\mathrm{O_2/H_2O_2}) = 0.68\,\mathrm{V}$ و $E^\circ(\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}) = 1.51\,\mathrm{V}$

ونذكّر أنّ الهواء مكوّن حجمياً من $\frac{4}{5}$ من غاز الآزوت و $\frac{1}{5}$ من غاز الأكسجين.

الفصل التاسع

رسم مخططات كمون-pH في المحاليل المائية

I. مخطط كمون−pH للماء

I .1. رسم المخطط

II.2. استثمار المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ في حالة الماء

II. مخطط كمون−pH للحديد

II.1. رسم المخطط

II.2. استثمار المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ في حالة الحديد

يهدف هذا البحث إلى تحديد مناطق الرجحان أو الوجود لمختلف الأنواع المتأكسدة والمرجعَة بدلالة كمون المحلول و pH المحلول.

يجري تحديد الحدود الفاصلة بمراعاة الاصطلاحات التي تحدّثنا عنها في الفصل السابق.

I. مخطط كمون– pH للماء

1.I. رسم المخطط

يساهم الماء في زوجي أكسدة–إرجاع : الأول هو H_2O/H_2 حيث يؤدي في هذا الزوج دور مؤكسِد والثاني هو O_2/H_2O وهنا يؤدي الماء دور مرجِع.

- الماء بصفته مؤكسِداً: الزوج H_2O/H_2 :

إنّ رقم أكسدة عنصر الهيدروجين في الماء $+I$، ويصبح 0 في H_2. ونجد أيضاً رقم الأكسدة $+I$ للهيدروجين في شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ وفي شاردة الهيدروكسيد OH^-. وبالتالي نجد تعبيرين آخرين للزوج H_2O/H_2 هما H_3O^+/H_2 و OH^-/H_2.

وبصورة عملية نستعمل الزوج H_3O^+/H_2 ونكتب:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$$

وتُكتَب معادلة نرنست لهذا الزوج بالشكل:

$$E = E^0(H_3O^+/H_2) + \frac{0.06}{2}\log\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)}$$

ولما كان $E^0(H_3O^+/H_2) = 0\,V$، فإننا نجد:

$$E = -0.06\ pH - 0.03\log P(H_2)$$

فإذا رسمنا المخطط $E = f(pH)$ عندما $P(H_2) = 1bar$ فإنّ الحد الفاصل بين H_2 و H_2O يقبل المعادلة:

$$E_1 = -0.06\,pH$$

- الماء بصفته مرجِعاً : الزوج O_2/H_2O:

في هذا الزوج يتغيّر رقم أكسدة عنصر الأكسجين من $-II$ في H_2O إلى 0 في O_2. ونجد أيضاً رقم الأكسدة $-II$ للأكسجين في شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ وفي شاردة الهيدروكسيد OH^-، وعليه فإنّ الزوجين H_3O^+/O_2 و O_2/OH^- هما تعبيران مختلفتان للزوج O_2/H_2O.

ولكننا من ناحية عملية نقتصر على الكتابة O_2/H_2O

$$4H_3O^+ + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$$

وتُكتَب معادلة نرنست الموافقة:

$$E = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0.06}{4}\log\frac{P(O_2)[H_3O^+]^4}{1}$$

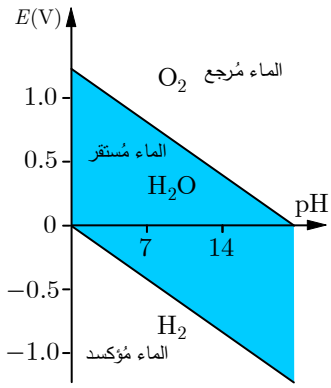
ولما كان $E^0(O_2/H_2O) = 1.23\,V$ نجد أنّ:

$$E = 1.23 - 0.06\ pH + 0.015\ \log P(O_2)$$

فإذا رسمنا هذا المخطط عندما يكون $P(O_2) = 1bar$، فإنّ الحد الفاصل بين O_2 و H_2O يقبل المعادلة:

$$E_2 = 1.23 - 0.06\,pH$$

يُظهِر الشكل (1) رسم المنحنيين $E_1 = f(pH)$ و $E_2 = f(pH)$، ونلاحظ وجود ثلاث مناطق سنقوم بدراستها.



الشكل (1) المنحني $E = f(pH)$ في حالة الماء عندما $P(H_2) = P(O_2) = 1.0\,bar$

2.I. استثمار المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ في حالة الماء:

- يكون الماء مستقرّاً (من ناحية الأكسدة والإرجاع) في المنطقة الواقعة بين المستقيمين، ومن ثَمّ فإنّ أي محلول تكون النقطة الممثِّلة له (E, pH) واقعة في هذه المنطقة لن يخضع لتفاعل أكسدة إرجاع يدخل فيه أحد زوجي الماء.

- في المنطقة $E < -0.06\ \mathrm{pH}$ يكون الماء مؤكسِداً؛ أي يمكن أن يُرجَع إلى H_2: ولهذا نجد أنّ بعض المعادن مثل الحديد والألمنيوم والصوديوم تُرجِع الماء. ومن السهل التحقق من ذلك:

  - يتفاعل التوتياء مع الماء في وسط حمضي وفق المعادلة:

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

  - يتفاعل الصوديوم مع الماء وفق المعادلة التالية:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + OH^- + H_2$$

- في المنطقة الموافقة لـ $E_2 > 1.23 - 0.06\ \mathrm{pH}$ يكون الماء مُرجعاً، أي إنّه يمكن أكسدة الماء إلى أكسجين، ونذكر أمثلة عن مؤكسدات الماء ثنائي الكلور Cl_2 والماء الأكسجيني H_2O_2 وشاردة البرمنغنات MnO_4^- وشاردة البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ وشاردة الهيبوكلوريت ClO^- وشاردة البيروكسي ثنائي الكبريتات $S_2O_8^{2-}$، إلاّ أنّ معظم هذه التفاعلات بطيئة جداً. ولذلك إذا حفظنا مدة طويلة محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم، نجد أنّ المحلول لا يعود رائقاً وتظهر فيه معلّقات من ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 وذلك لأنه تفاعل مع الماء وفق المعادلة المحصّلة :

$$4\,MnO_4^- + 2\,H_2O \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2 + 4\,OH^-$$

II. مخطط كمون– pH للحديد

1.II. رسم المخطط

سنقتصرعلى دراسة أرقام الأكسدة 0، II، III للحديد تحت الأشكال الآتية:

$$Fe,\ Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ Fe(OH)_2,\ Fe(OH)_3$$

من جهة ثانية تعطينا الجداول القيم التالية:

$$pK_s(Fe(OH)_2) = pK_s = 15.1$$
$$pK_s(Fe(OH)_3) = pK'_s = 38.0$$
$$E^0(Fe^{2+}/\ Fe) = -0.44\ V$$
$$E^0(Fe^{3+}/\ Fe^{2+}) = 0.77\ V$$

وسنرسم المخطط $E = f(pH)$ في حالة تركيز كلّي لعنصر الحديد $C_0 = 10^{-2}\ mol/\ L$. ومن المفيد رسم المخطط تدريجياً بصورة مترافقة مع إيجاد المعادلات الحدية.

a. قيمة pH عند ظهور راسب:

❖ يتكوّن $Fe(OH)_2$ عندما $[Fe^{2+}][OH^-]^2 \geq K_s$ أي عندما

$$[OH^-] \geq \sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$$

ومع $[Fe^{2+}]=C_0 = 10^{-2}\ mol/L$ نجد أنّ $[OH^-] \geq 3\times10^{-7}\ mol/\ L$

$$pH_1 \geq 7.45$$

❖ يتكوّن $Fe(OH)_3$ عندما $\left[[Fe^{2+}]\right][OH^-]^3 \geq K'_s$ أي عندما

$$\left[OH^-\right] \geq \sqrt[3]{\frac{K'_s}{[Fe^{2+}]}}$$

ومع $[Fe^{3+}]=C_0 = 10^{-2}\ mol/L$ نجد أنّ $[OH^-] \geq 3\times10^{-12}\ mol/\ L$

$$pH_2 \geq 2$$

وتحدّد القيمتان pH_1 و pH_2 مناطق وجود الراسبين $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$، وذلك كما يتّضح من الشكل $(2-(a))$.

.b دراسة المناطق الحدية $E = f(\mathrm{pH})$

تسمح قيم pH التي حصلنا عليها سابقاً بالوصول إلى المخطط التالي.

pH	2.0	7.45	
رقم الأكسدة III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	
رقم الأكسدة II	Fe^{2+}		$Fe(OH)_2$
رقم الأكسدة 0	Fe		

من الجدول السابق نلاحظ ظهور المناطق الحدية التالية التي يلزم إيجاد المعادلة $E = f(\mathrm{pH})$ لكلّ منها:

- الحد الفاصل $Fe^{3+}/\,Fe^{2+}$ عندما $\mathrm{pH} < 2$
- الحد الفاصل $Fe^{2+}/\,Fe$ عندما $\mathrm{pH} < 7.45$
- الحد الفاصل $Fe(OH)_3\,/\,Fe^{2+}$ عندما $2 < \mathrm{pH} < 7.45$
- الحد الفاصل $Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2$ عندما $\mathrm{pH} > 7.45$
- الحد الفاصل $Fe(OH)_2\,/\,Fe$ عندما $\mathrm{pH} > 7.45$

II.1.1. الحد الفاصل $Fe^{3+}/\,Fe^{2+}$ عندما $\mathrm{pH} < 2$:

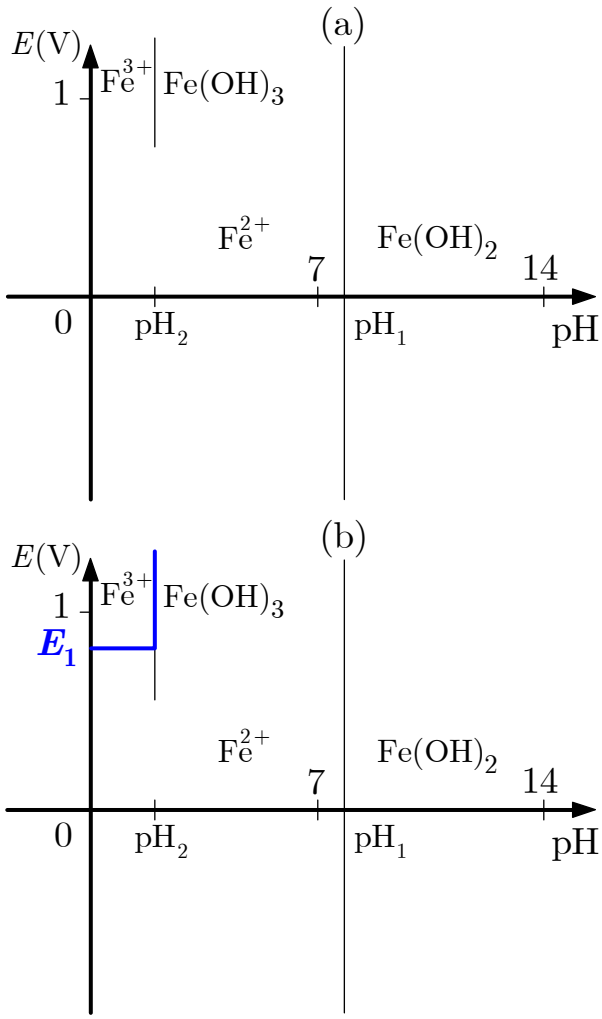
لنكتب المعادلة نصف الإلكترونية للزوج $Fe^{3+}/\,Fe^{2+}$ وكذلك معادلة نرنست الموافقة:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$E = E^0(Fe^{3+}/\,Fe^{2+}) + 0.06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

نلاحظ أنه عند المنطقة الحدية يكون $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ ومنه، الشكل $(2-(\mathrm{b}))$:

$$E_1 = 0.77\,\mathrm{V}.$$



الشكل (2) الرسم المتدرج للمخطّط $E = f(\mathrm{pH})$.

(a) الحدود $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ و $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$

(b) الحدود Fe^{3+}/Fe^{2+}

2.1.II. الحد الفاصل Fe^{2+}/Fe عندما $\mathrm{pH} < 7.45$:

لنكتب المعادلة النصف الإلكترونية للزوج Fe^{2+}/Fe ومعادلة نرنست الموافقة:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$$

$$E = E^0(Fe^{2+}/Fe) + 0.03\log[Fe^{2+}]$$

وعند الحد الفاصل نكتب $[Fe^{2+}] = C_0 = 10^{-2}\,mol/L$ ومنه نجد أنّ:

$$E_2 = -0.50\,V$$

لاحظ الشكل $(2-(c))$.

II.3.1. الحد الفاصل $Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+}$ عندما $2 < pH < 7.45$:

لنكتب المعادلة نصف الإلكترونية للزوج $Fe(OH)_3\ /\ Fe^{+2}$ وكذلك معادلة نرنست الموافقة:

$$Fe(OH)_3 + e^- + 3\,H_3O^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6\,H_2O$$

$$E_3 = E^0(Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+})) + 0.06\ \log\frac{[H_3O^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$(I) \qquad E_3 = E^0(Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+}) - 0.18\,pH - 0.06\ \log[Fe^{2+}]$$

يلزمنا حساب $E^0(Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+})$:

عندما تكون كلّ من $Fe(OH)_3$ و Fe^{3+} و Fe^{2+} متوازنة بعضها مع بعض يكون:

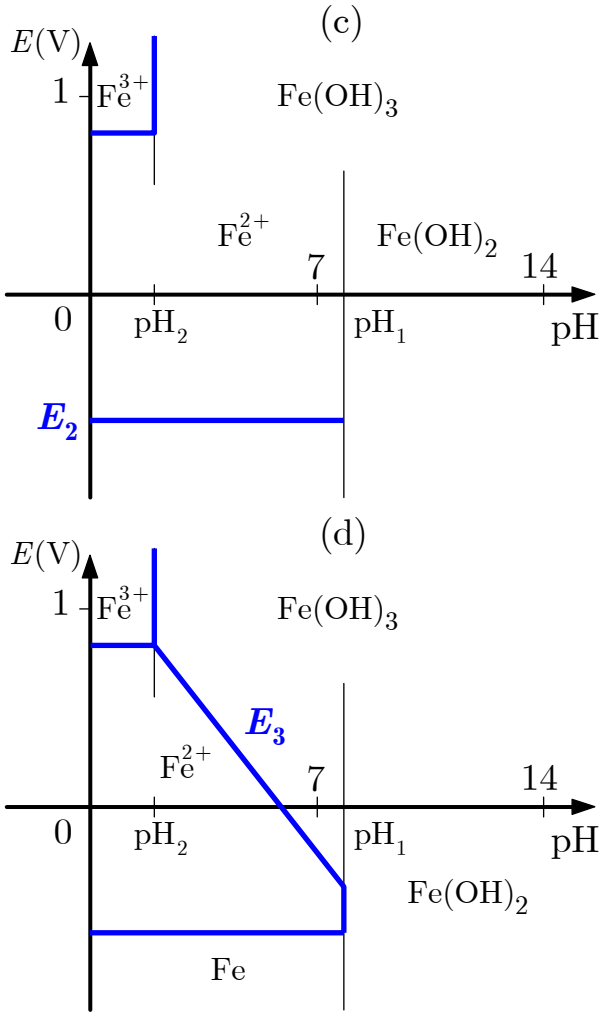
$$E(Fe(OH)_3\,/\,Fe^{2+}) = E(Fe^{3+}\,/\,Fe^{2+})$$

بالتعويض باستعمال علاقة نرنست نجد:

$$E^0(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0.06\ \log\frac{h^3}{[Fe^{2+}]}$$
$$= E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ومنه نجد

$$E^0(Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+}) = 0.77 + 0.06\ \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 0.06\log\frac{[Fe^{2+}]}{h^3}$$
$$= 0.77 + 0.06\ \log\frac{[Fe^{3+}]}{h^3}$$
$$= 0.77 + 0.06\ \log\frac{K_s'}{K_e{}^3}$$



الشكل (2) الرسم المتدرج للمخطّط $E = f(\mathrm{pH})$.

(c) الحدود Fe^{2+}/Fe

(d) الحدود $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$

وأخيراً

$$E^0(\mathrm{Fe(OH)_3}\ /\ \mathrm{Fe^{2+}}) = 0.77 - 0.06\,\mathrm{p}k_s + 0.18\,\mathrm{p}k_e$$

$$E^0(\mathrm{Fe(OH)_3}\ /\ \mathrm{Fe^{2+}}) = 1.01\,\mathrm{V}$$

بالعودة إلى المعادلة (I) وتعويض $E^0(\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe^{2+}})$ بقيمتها نجد، الشكل $(2-(\mathrm{d}))$:

$$E_3 = 1.01 + 0.06 \times 2 - 0.18\,\mathrm{pH} = 1.13 - 0.18\,\mathrm{pH}$$

وعندما $\mathrm{pH} = 7.45$ نجد أنّ $E_3(7.45) = -0.21\,\mathrm{V}$.

4.1.II. الحد الفاصل $\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}$ عندما : $\mathrm{pH} > 7.45$

لنكتب المعادلة النصف الإلكترونية للزوج $\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}$ وكذلك معادلة نرنست الموافقة:

$$\mathrm{Fe(OH)_3 + 3\,H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\,H_2O}$$

$$E = E^0(\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}) + 0.06\ \log[\mathrm{H_3O^+}]$$

$$E_4 = E^0(\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}) - 0.06\,\mathrm{pH}$$

يلزمنا حساب $E^0(\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2})$:

لنفترض أنّ الزوج $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ في توازن مع الزوج $\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}$، فنجد أنّ

$$E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0.06\ \log\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}]} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}) + 0.06\ \log[\mathrm{H_3O^+}]$$

$$E^0(\mathrm{Fe(OH)_3\ /\ Fe(OH)_2}) = E^0(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0.06\ \log\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{H_3O^+}]}$$

$$\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{OH^-}]^3}{[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2[\mathrm{OH^-}][\mathrm{H_3O^+}]} = \frac{K_s'}{K_sK_e}$$

$$\begin{aligned} E^0(\mathrm{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}) &= E^0(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) + 0.06\ \log\frac{K_s'}{K_sK_e} \\ &= 0.77 + 0.06\ \log\frac{10^{-38}}{10^{-15.1}\times 10^{-14}} \\ &= 0.24\,\mathrm{V} \end{aligned}$$

وهكذا نجد أنّ:

$$E_4 = 0.24 - 0.06\,\mathrm{pH}$$

لاحظ الشكل $(2-(\mathrm{e}))$.

ويمكن أن نحسب القيمة E_4 عند $\mathrm{pH} = 14$ فنجد أنّ $E_4(14) = -0.60\,\mathrm{V}$.

5.1.II. الحد الفاصل $\mathrm{Fe(OH)_2/Fe}$ عندما $\mathrm{pH} > 7.45$:

لنكتب المعادلة نصف الإلكترونية للزوج $\mathrm{Fe(OH)_2\ /\ Fe}$ وكذلك معادلة نرنست الموافقة:

$$\mathrm{Fe(OH)_2 + 2e^- + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Fe + 4H_2O}$$

$$E = E^0(\mathrm{Fe(OH)_2\ /\ Fe}) + 0.03\,\log[\mathrm{H_3O^+}]^2$$

$$E_5 = E^0(\mathrm{Fe(OH)_2\ /\ Fe}) - 0.06\,\mathrm{pH}$$

يلزمنا حساب $E^0(\mathrm{Fe(OH)_2\ /\ Fe})$:

يمكن استثمار توازن زوجين Ox/Red كما فعلنا سابقاً، أو أن نقول إنّ المنحنيين $E_2 = f(\mathrm{pH})$ و $E_5 = g(\mathrm{pH})$ يتقاطعان عند $\mathrm{pH} = 7.45$ بالقيمة $E = -0.50\,\mathrm{V}$

ومنه نجد بالتعويض في معادلة E_5 أنّ:

$$-0.5 = E^0(\mathrm{Fe(OH)_2\,/\,Fe}) - 0.06 \times 7.45$$

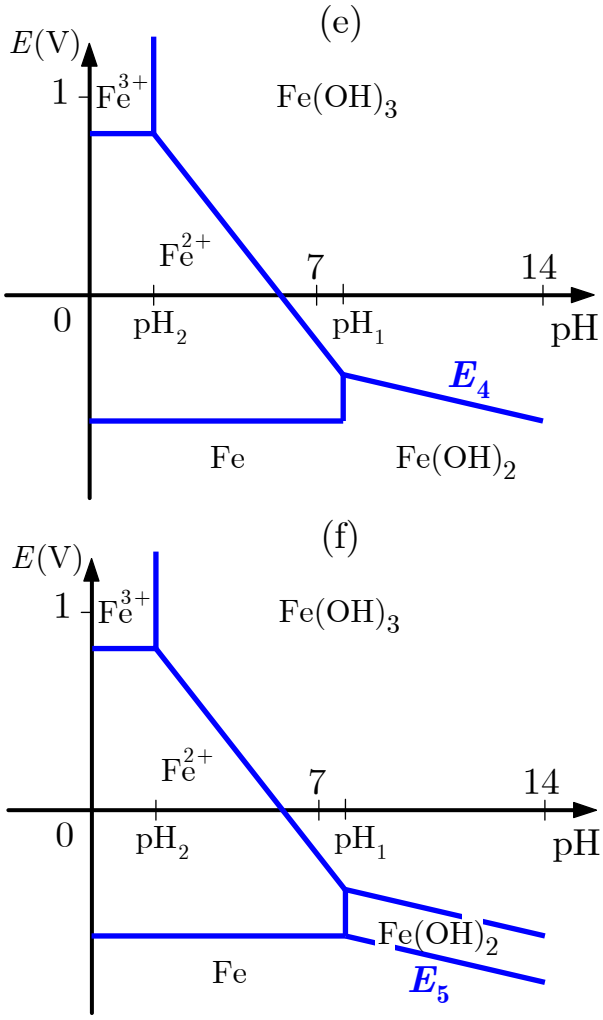
$$E^0(\mathrm{Fe(OH)_2\,/\,Fe}) = -0.05\,\mathrm{V}$$

لاحظ الشكل $(2-(\mathrm{f}))$.

وتصبح المعادلة كما يلي :

$$E_5 = -0.05 - 0.06\,\mathrm{pH}$$

وعند $\mathrm{pH} = 14$ نجد أنّ $E_5(14) = -0.89\,\mathrm{V}$.



الشكل (2) الرسم المتدرج للمخطّط $E = f(\mathrm{pH})$.

(e) الحدود $\mathrm{Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2}$

(f) الحدود $\mathrm{Fe(OH)_2 / Fe}$

2.II. استثمار المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ في حالة الحديد

1.2.II. استقرار مختلف الشوارد والجزيئات:

لمّا كان لكل من Fe، $\mathrm{Fe^{2+}}$، $\mathrm{Fe^{3+}}$، $\mathrm{Fe(OH)_2}$، $\mathrm{Fe(OH)_3}$ منطقة وجود أو رجحان خاصة نستنتج النقاط التالية :

1. يمكن اعتبار كل من الشوارد والجزيئات السابقة مستقرة وبالتالي لا يخضع Fe^{2+} أو $Fe(OH)_2$ إلى تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي.
2. يخضع الحديد بدرجتي الأكسدة 0 و 3، وفق المعادلات التالية، إلى تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي رجعي (retrodismutation)[1]:

- عندما $pH < 2$

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$$

- عندما $2 < pH < 7.45$

$$Fe + 2\,Fe(OH)_3 + 6\,H_3O^+ \rightleftharpoons 3\,Fe^{2+} + 12\,H_2O$$

- عندما $pH > 7.45$

$$2Fe(OH)_3 + Fe \rightarrow 3Fe(OH)_2$$

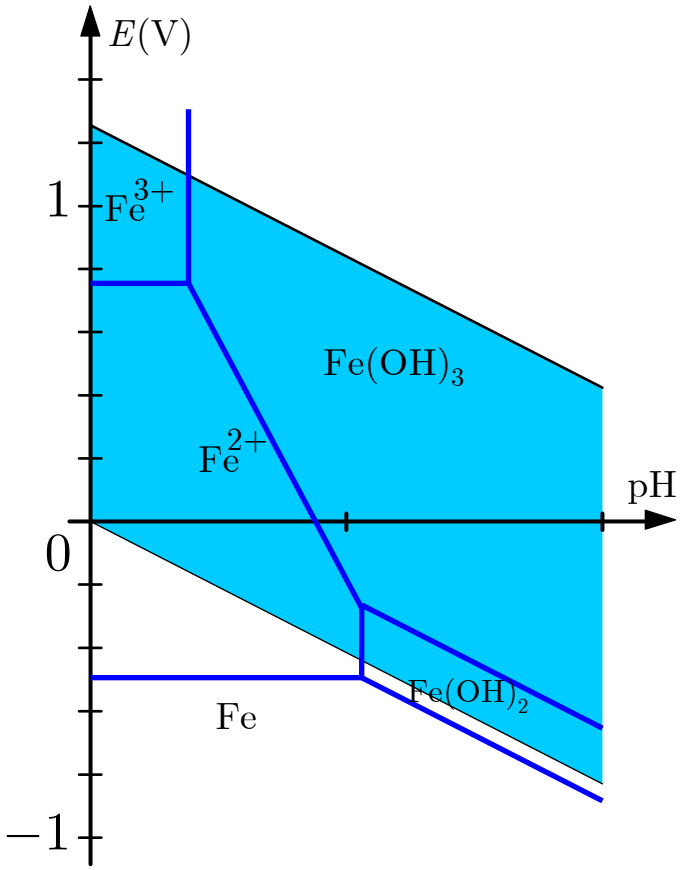
II.2.2. الاستقرار في المحاليل المائية:

إذا رسمنا فوق المخطط السابق مخطط $E = f(pH)$ للماء، الشكل (3)، نجد أنّ:

- للحديد بصفته معدناً مناطقُ وجود واقعة تماماً في المنطقة التي يكون فيها الماء مؤكسداً، وهذا يعني أن قطعة من الحديد مغموسة في الماء سوف تتأكسد. وستتبع طبيعة نواتج الأكسدة pH الوسط وكمية O_2 المنحلة في الماء.
- يكون لكل من الشوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} وكذلك الهيدروكسيدات $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ مناطق استقرار تغطي جزئياً مناطق استقرار الماء H_2O. وبذلك فإنّ المحاليل المائية الناجمة عن انحلال أملاح الحديد الثنائي والثلاثي في الماء النقي يمكن أن تكون مستقرة. في حين أن وجود بعض الأكسجين المنحل في الماء، يؤدي إلى أكسدة الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي أو إلى هيدروكسيد الحديد III تبعاً لقيمة pH المحلول.

[1] تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي رجعي (retrodismutation أو comproportionation) هو تفاعل كيميائي يتفاعل بموجبه مركبان يضمان العنصر نفسه ولكن برقمي أكسدة مختلفين ويشكّلان ناتجاً يضم العنصر برقم أكسدة بين الرقمين السابقين، مثال:

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$$



الشكل (3) : مخطط $E = f(\mathrm{pH})$ للماء والحديد.

تمرينات

1 مخطط $E = f(\mathrm{pH})$ للسيريوم:

ارسم المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ لعنصر السيريوم عندما يكون التركيز الكلي لعنصر السيريوم مساوياً $10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$. علماً أنّ:

$$E^0(\mathrm{Ce^{3+}}/\mathrm{Ce}) = -2.33\,\mathrm{V}\ ،\ E^0(\mathrm{Ce^{4+}}/\mathrm{Ce^{3+}}) = 1.74\,\mathrm{V}\ ،$$

$$\mathrm{Ce(OH)_3} : \mathrm{p}K_{s_2} = 21\ ،\ \mathrm{Ce(OH)_4} : \mathrm{p}K_{s_1} = 50$$

نقتصر في هذه الدراسة على أرقام الأكسدة 0، III، VI لعنصر السيريوم بالأنواع التالية:

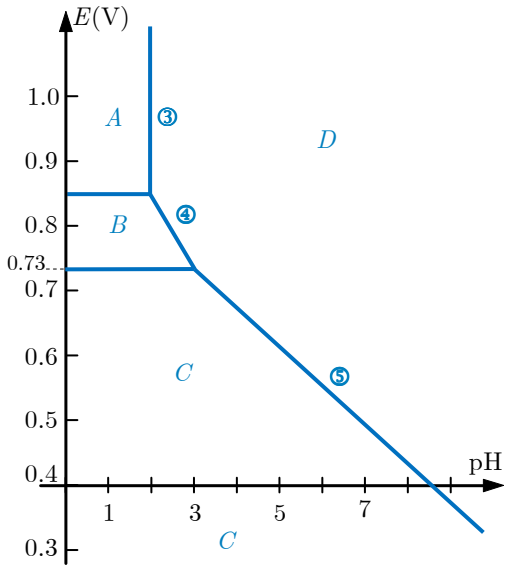
$\mathrm{Ce(OH)_4}$ ، $\mathrm{Ce(OH)_3}$ ، $\mathrm{Ce^{4+}}$ ، $\mathrm{Ce^{3+}}$ ، Ce.

1. احسب $\mathrm{pH_1}$ ، $\mathrm{pH_2}$ الموافقين لظهور الراسبين.
2. استناداً إلى قيمتي pH المحسوبتين سابقاً، ارسم جدولاً تظهر فيه لكل درجة أكسدة للسيريوم مناطق الوجود أو الرجحان للأنواع الموافقة لهذه الدرجة.
3. احسب كلاً مما يلي $E^\circ(\mathrm{Ce(OH)_4}/\mathrm{Ce^{3+}})$ ، و $E^\circ(\mathrm{Ce(OH)_4}/\mathrm{Ce(OH)_3})$ ، و $E^\circ(\mathrm{Ce(OH)_3}/\mathrm{Ce})$.
4. اكتب المعادلات الخمس للحدود الفاصلة بين أنواع السيريوم $E = f(\mathrm{pH})$.

2 قراءة المخطّط $E = f(\mathrm{pH})$ لعنصر الزئبق:

يُظهِر الشكل المرافق المخطط $E = f(\mathrm{pH})$ لعنصر الزئبق عند درجة حرارة $25\,^\circ\mathrm{C}$. وهو مرسوم وفقاً للاصطلاحات التالية:

- يساوي التركيز الكلي C_{tra} محسوباً بالنسبة إلى ذرات الزئبق المنحلّ $10\,\mathrm{mmol.L^{-1}}$ وذلك بغياب الطور الصلب.
- يوافق الحد الفاصل بين الأنواع المنحلّة تَساوي التراكيز بالنسبة إلى ذرات الزئبق.
- لم نأخذ في الحسبان سوى الأنواع الكيميائية الأربعة التالية:
  - ✓ الزئبق المعدني Hg (سائل نقي صرف).
  - ✓ أكسيد الزئبق (II) HgO (جسم صلب نقي).
  - ✓ شاردة الزئبق (II) $\mathrm{Hg^{2+}}$ (في المحلول).
  - ✓ شاردة الزئبق (I) $\mathrm{Hg_2^{2+}}$ (في المحلول).
- افترضنا أنّ $(RT/F)\cdot\ln 10 = 0.06\mathrm{V}$



1. حدّد النوع الذي تعود إليه كل من المناطق $A - B - C - D$. هل يتعلّق هذا بمناطق استقرار أو رجحان للنوع المدروس ؟

فيما يلي نرمز لكل نوع كيميائي باستعمال الحرف الممثّل لمنطقته.

2. حدِّد بمساعدة المخطّط الكمونين المرجعيين E_1° ، E_2° الموافقين للزوجين : $\mathrm{Hg(II)/Hg(I)}$ و $\mathrm{Hg(II)/Hg(0)}$.

3. اكتب المعادلة المحصّلة للتفاعل $A \longrightarrow D$ وحدّد جداء الانحلال الموافق.

4. ما هو ميل كل من القطعتين المستقيمتين 4 و 5 ؟ تحقق من التطابق مع المخطّط.

5. وازن معادلة الأكسدة والإرجاع $B = C + D$ ، واحسب بمساعدة المخطّط ثابت توازنها.

6. مثّل المستقيمين Δ و Δ' المحدِّدين لمجال استقرار الماء مستعيناً بالاصطلاح $p(\mathrm{H_2}) = p(\mathrm{O_2}) = P^\circ$.

a) هل يتأثّر معدن الزئبق بحمض قوي غير مؤكسِد مثل حمض الكبريت الممدَّد؟

b) هل يوجد نوع كيميائي للزئبق يستطيع أكسدة الماء ؟

c) ما هي الأنواع التي تقبل الأكسدة بأكسجين الهواء؟ اكتب تفاعلات الأكسدة المتوقّعة وذلك عندما $\mathrm{pH} = 5$.

ملحق

الثوابت الترموديناميكية للتوازنات الحاصلة في المحاليل المائية

I. ثوابت الحموضة للأزواج حمض/أساس عند 25^0C

II. كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية عند 25^0C

III. ثوابت تشكّل المعقدات عند 25^0C

IV. جداء الانحلال عند 25^0C

I. ثوابت الحموضة للأزواج حمض/أساس عند الدرجة $25^0\mathrm{C}$

اسم الحمض	الصيغة	$\mathrm{p}K_{\mathrm{A}i}$
حمض الأوكساليك	$H_2C_2O_4$	4.3 ،1.2
حمض ثنائي كلور الخل	$CHCl_2COOH$	1.3
حمض الكبريتات الحامضية	HSO_4^-	1.9
ثنائي أكسيد الكبريت	SO_2	7.6 ،2.0
E.D.T.A.	H_4Y	10.3 ،6.2 ،2.8 ،2.0
حمض الفوسفور	H_3PO_4	12.1 ،7.2 ،2.15
حمض الزرنيخ	H_3AsO_4	11.5 ،7.0 ،2.19
حمض المالونيك	$CH_2(COOH)_2$	5.8 ،2.8
حمض التيليريومي	H_2TeO_3	7.7 ،2.6
حمض كلور الخل	$CH_2ClCOOH$	2.9
حمض التارتريك	$(CH(OH)COOH)_2$	4.3 ،3.0
حمض الليمون	H_3Cit	6.4 ،4.8 ،3.1
حمض الفلور	HF	3.2
حمض الآزوتي	HNO_2	3.3
حمض الأستيل ساليسيلك	$C_8O_2H_7COOH$	3.5
حمض النمل	$HCOOH$	3.8
حمض اللبن	$CH_3CHOHCOOH$	3.9
حمض الأسكوربيك	$C_6H_8O_6$	4.05
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	4.2
حمض الساليسيلك	$C_6H_4OHCOOH$	4.4
شاردة الأنيلينيوم	$C_6H_5NH_3^+$	4.5
حمض الخل	CH_3COOH	4.7
حمض البروبانويك	C_2H_5COOH	4.8
شاردة البيريدينيوم	$C_5H_6N^+$	5.2
شاردة الهيدروكسيل أمونيوم	NH_3OH^+	6.1
ثنائي أكسيد الكربون	CO_2	10.3 ،6.4
حمض كبريت الهيدروجين	H_2S	13.0 ،7.0
حمض تحت الكلور	$HClO$	7.5

اسم الحمض	الصيغة	pK_{Ai}
حمض الزرنيخي	H_3AsO_3	9.1
شاردة الأمونيوم	NH_4^+	9.2
حمض البور	HBO_2	9.2
حمض سيانيد الهيدروجين	HCN	9.3
شاردة ثلاثي ميتيل الأمونيوم	$(CH_3)_3NH^+$	9.9
الفينول	C_6H_5OH	10.0
شاردة الميتيل أمونيوم	$CH_3NH_3^+$	10.7
شاردة ثنائي ميتيل الأمونيوم	$(CH_3)_2NH_2^+$	11.0

II. كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية عند الدرجة 25^0C

$E^0(V)$	المرجِع	المؤكسِد
2.87	F^-	$F_2(g)$
2.08	$O_2(g)$	$O_3(g)$
2.01	SO_4^{2-}	$S_2O_8^{2-}$
1.77	H_2O	H_2O_2
1.71	Ce^{3+}	Ce^{4+}
1.51	Mn^{2+}	MnO_4^-
1.36	Cl^-	$Cl_2(g)$
1.33	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}$
1.23	Mn^{2+}	MnO_2
1.23	H_2O	$O_2(g)$
1.19	$I_2(aq)$	IO_3^-
1.09	Br^-	$Br_2(l)$
0.96	$NO(g)$	NO_3^-
0.91	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}
0.85	$Hg(l)$	Hg^{2+}
0.80	Ag	Ag^+
0.79	$Hg(l)$	Hg_2^{2+}
0.77	Fe^{2+}	Fe^{3+}
0.68	H_2O_2	$O_2(g)$
0.62	I^-	$I_2(aq)$
0.34	Cu	Cu^{2+}
0.17	$SO_2(g)$	SO_4^{2-}
0.15	Sn^{2+}	Sn^{4+}
0.14	H_2S	S
0.09	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
0.05	C_2H_5OH	CH_3COOH
0.00	$H_2(g)$	H^+
-0.13	Pb	Pb^{2+}

$E^0(\mathrm{V})$	المرجِع	المؤكسِد
-0.14	Sn	Sn^{2+}
-0.26	Ni	Ni^{2+}
-0.40	Cd	Cd^{2+}
-0.44	Fe	Fe^{2+}
-0.49	$\mathrm{H_2C_2O_4}$	$\mathrm{CO_2(g)}$
-0.76	Zn	Zn^{2+}
-1.68	Al	Al^{3+}
-2.26	H^-	$\mathrm{H_2(g)}$
-2.36	Mg	Mg^{2+}
-2.71	Na	Na^{+}
-3.04	Li	Li^{+}

III. ثوابت تشكّل المعقّدات عند 25^0C

الربيطة	المشاردة المركزية	$\log \beta_i$					
		$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$
NH_3	Ag^+	3.3	7.2				
	Co^{3+}	7.2	14.0	19.8	25.3	30.5	34.8
	Cu^{2+}	4.1	7.6	10.5	12.6		
	Hg^{2+}	9.0	18	20			
	Ni^{2+}	2.6	4.8	6.4	7.5	8.1	8.2
	Zn^{2+}	2.2	4.4	6.7	8.7		
CN^-	Ag^+		20	21			
	Cu^{2+}				27.3		
	Fe^{2+}					16	24
	Fe^{3+}						31
SCN^-	Cu^{2+}	1.7	3.6	5.2	6.5		
	Fe^{3+}	3.0	4.3	4.6			
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	Co^{2+}	5.8	10.7	13.9			
	Cu^{2+}	10.6	19.7				
	Fe^{2+}	4.3	7.6	9.6			
	Ni^{2+}	7.5	12.8	16.5			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8.8	13.5				
	Fe^{3+}	2.1	5.0	6.3	6.8		
	Hg^{2+}		29.8	32.3	33.6		
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	2.8	4.6				
	Fe^{3+}	9.4	14.2	20.2			
	Mn^{2+}	3.8	5.3				

الربيطة	المشاردة المركزية	$\log \beta_i$					
		$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$
الأورتوفينانترولين	Fe^{2+}	5.1		21.2			
	Fe^{3+}			14.0			
E.D.T.A. (Y^{4-})	Ba^{2+}	7.8					
	Ca^{2+}	10.7					
	Mg^{2+}	8.7					
	Fe^{2+}	14.3					
	Fe^{3+}	25.1					
	Zn^{2+}	16.3					
SO_4^{2-}	Fe^{2+}	2.3					
	Fe^{3+}	4.2	7.4				
	Ce^{4+}	3.3					
F^-	Ce^{3+}	4.1					
	Fe^{3+}	5.5	9.7	13.7	16.1		
	Al^{3+}	7.1	12.0	15.8	18.5	20.2	20.7
I^-	Hg^{2+}	12.9	23.8	27.6	29.8		

IV. جداء الانحلال عند 25^0C

الصيغة	pK_s
$Mg(OH)_2$	10.7 أبيض
$Ca(OH)_2$	5.2 أبيض
$Ba(OH)_2$	2.3 أبيض
$Cr(OH)_3$	31 أخضر
$Mn(OH)_2$	12.8 زهر
$Fe(OH)_2$	15.1 أخضر
$Fe(OH)_3$	38 بني محمر
$Co(OH)_2$	15.6 أزرق
$Ni(OH)_2$	14.7 أخضر
$Cu(OH)_2$	19.7 أزرق
$Zn(OH)_2$	17.2 أبيض
$AgOH$	7.7 سكّري
$Cd(OH)_2$	14 رمادي
$Hg_2(OH)_2$	23.5 أسود
$Hg(OH)_2$	25.3 برتقالي
$Pb(OH)_2$	15.3 أبيض
$Al(OH)_3$	32 أبيض
$AgCl$	9.7 أبيض
Hg_2Cl_2	17.9 أبيض
$PbCl_2$	4.6 أبيض
$AgBr$	12.3 مائل للصفرة
Hg_2Br_2	22.2 مائل للصفرة
$PbBr_2$	4.4 سكّري
AgI	16.2 أصفر
Hg_2I_2	28.3 أصفر
HgI_2	28.3 أحمر
PbI_2	8.2 أصفر
$Mg(IO_3)_2$	2.5
$Ca(IO_3)_2$	6.2
$Ba(IO_3)_2$	8.8 أبيض
$Mn(IO_3)_2$	6.3

الصيغة	pK_s
$Co(IO_3)_2$	4.0
$Ni(IO_3)_2$	7.8
$Cu(IO_3)_2$	7.1
$Zn(IO_3)_2$	5.4
$AgIO_3$	7.5
$Cd(IO_3)_2$	7.1
$Hg_2(IO_3)_2$	17.9 أبيض
$Hg(IO_3)_2$	18.7 أبيض
$Pb(IO_3)_2$	12.5 أبيض
$Ni(CN)_2$	22.5 أخضر
$Zn(CN)_2$	12.6 أبيض
$AgCN$	15.9 أبيض
$Cd(CN)_2$	8.0
$Hg_2(CN)_2$	39 رمادي
$Hg(CN)_2$	35.1 أبيض
$Cu(SCN)_2$	14.3
$AgSCN$	12.0 أبيض
$Hg_2(SCN)_2$	19.5 رمادي
$Pb(SCN)_2$	4.7
MnS	9.6 زهر
FeS	17.2 أسود
Fe_2S_3	85 أسود
CoS	20.4 أسود
NiS	22 أسود
CuS	35.2 أسود
ZnS	23.8 أبيض
Ag_2S	49.2 أسود
CdS	26.1 أصفر
Hg_2S_2	37 أسود
HgS	52 أسود
PbS	26.6 أسود

الصيغة	pK_s
$MgSO_3$	2.5 أبيض
$CaSO_3$	4.0 أبيض
$BaSO_3$	8.0 أبيض
Ag_2SO_3	13.8 أبيض
$MgSO_4$	2.3 أبيض
$CaSO_4$	4.6 أبيض
$BaSO_4$	9.9 أبيض
Ag_2SO_4	4.8 أبيض
Hg_2SO_4	6.2 أصفر
$PbSO_4$	7.8 أبيض
$AgNO_2$	3.0 أبيض
$CaHPO_4$	6.6 أبيض
$BaHPO_4$	7.6 أبيض
Hg_2HPO_4	12.4
$PbHPO_4$	9.9
$Mg_3(PO_4)_2$	27.2 أبيض
$Ca_3(PO_4)_2$	26.0 أبيض
$Ba_3(PO_4)_2$	29.0 أبيض
$Cr_3(PO_4)_2$	22.0 أبيض
$Mn_3(PO_4)_2$	22.0 أبيض
$FePO_4$	22.0 أصفر
$Zn_3(PO_4)_2$	32.0 أصفر
Ag_3PO_4	15.8 أصفر
$Pb_3(PO_4)_2$	42
$AlPO_4$	18 أبيض
$CaCrO_4$	3.2
$BaCrO_4$	9.9 أصفر
$CuCrO_4$	5.4
Ag_2CrO_4	12 أحمر

الصيغة	pK_s
Hg_2CrO_4	8.7 أحمر
$PbCrO_4$	13.4 أصفر
MgC_2O_4	4.1
CaC_2O_4	8.6 أبيض
BaC_2O_4	7.0
MnC_2O_4	5.3
FeC_2O_4	6.7
CoC_2O_4	5.4
NiC_2O_4	7.0
CuC_2O_4	7.5
ZnC_2O_4	8.8
$Ag_2C_2O_4$	11 أبيض
CdC_2O_4	7.8
$Hg_2C_2O_4$	13
PbC_2O_4	10.5 أبيض
$MgCO_3$	6.0 أبيض
$CaCO_3$	8.2 أبيض
$BaCO_3$	8.3 أبيض
$MnCO_3$	10.7 زهر
$FeCO_3$	10.5 أخضر
$CoCO_3$	12.8 نهدي
$NiCO_3$	8.2 أخضر
$CuCO_3$	9.6 أزرق مخضر
$ZnCO_3$	10.8 أبيض
Ag_2CO_3	11 أبيض
$CdCO_3$	13.6 أبيض
Hg_2CO_3	16 أصفر
$PbCO_3$	13.5 أبيض
$AgCH_3CO_2$	2.7 أبيض

د. شكيب يجرّب تأثير حمض الكبريت
المركّز على معطفه الجديد !
©PAUTENNANT

المراجع

1. "Chimie II, première année PCSI", André Durupthy, André Casalot, Alain Jaubert et Claude Mesnil, Collection H prépa, Hachette Supérieur, Paris, 1996.

2. "Chimie Générale", Maurice Ravaille et René Didier, Collection de Sciences Physiques, J.-B. Baillière, Paris, 1979.

3. "Introduction à la Chimie Organique", Hart & Conia, InterEdition, Paris, 1987.

4. "World of Chemistry", S.S. Zumdahl, S.L. Zumdahl and D.J. DeCoste, McDougal Littell, A Houghton Mifflin Company, USA, 2007.

5. "Chemistry Connection, The chemical basis of everyday phenomena", K.K. Karukstis and J. R. Van Heche, Complementary Science Series, Elsevier Science & Technology, 2007.

6. "Physical Chemistry, Understanding our chemical world", P. Monk, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2004.

مَسْرد المصطلحات العلميَّة

الإنكليزيَّة	العربيَّة	الفرنسيَّة

A

Acid	حمض	Acide
Conjugate Acid	حمض مُرافِق	Acide Conjugué
Weak Acid	حمض ضعيف	Acide Faible
Strong Acid	حمض قوي	Acide Fort
Spectator Acid in Water	حمض شاهِد في الماء	Acide Indifférent dans l'eau
Polyacid	حمض متعدِّد الوظيفة	Polyacide
Acidity	حموضة	Acidité
Amphoteric	متذبذِب حمضي- أساسي (أمفوليت)	Amphotère
Anion	شاردة سالبة- أيون سالب	Anion
Anode	مصعد	Anode
Self-Ionization of Water	التحلّل البروتوني الذاتي للماء- التأيّن الذاتي للماء	Auto-Protolyse de l'eau
Extent of Reaction	تقدُّم التفاعل	Avancement de la Réaction

B

Base	أساس	Base
Conjugate Base	أساس مُرافِق	Base Conjuguée
Weak Base	أساس ضعيف	Base Faible
Strong Base	أساس قوي	Base Forte

Spectator Base in Water	أساس شاهِد في الماء	Base Indifférente dans l'eau
Polybase	أساس متعدِّد الوظيفة	Polybase
Basicity	أساسيَّة (قاعدية)	Basicité

C

Cation	شاردة موجبة– أيون موجب	Cation
Cathode	مهبط	Cathode
Cell	خلية	Cellule
Electrochemical Cell	خلية كهركيميائية	Cellule Electrochimique
Galvanic Cell	خلية غلفانية	Cellule Galvanique
Classification	تصنيف	Classification
Competition	تنافس	Compétition
Competitive Complexations	معقّدات متنافسة	Complexations Compétitives
Competitive Precipitations	رواسب متنافسة	Précipitations Compétitives
Complex	معقَّد	Complexe
Gaseous Compound	مُركَّب غازي	Composé Gazeux
Ionic Compound	مُركّب شاردي	Composé Ionique
Liquid Compound	مُركَّب سائل	Composé Liquide
Solid Compound	مُركَّب صلب	Composé Solide
Concentration	تركيز	Concentration, Titre
Molar Concentration	تركيز مولي	Concentration Molaire
Solution Concentration	تركيز محلول	Concentration de Solution
Constant	ثابت	Constante
Acid Dissociation Constant- Acidity	ثابت الحموضة	Constante d'Acidité

Constant		
Basicity Constant	ثابت الأساسيَّة	Constante de Basicité
Dielectric Constant	ثابت العزل الكهربائي	Constante Diélectrique
Complex Dissociation Constant	ثابت تفكُّك معقَّد	Constante de Dissociation d'un Complexe
Stepwise Dissociation Constant	ثابت تفكُّك تعاقبي	Constante de Dissociation Successive
Cumulative Dissociation Constant	ثابت تفكُّك إجمالي	Constante de Dissociation Globale
Equilibrium Constant	ثابت توازن	Constante d'Equilibre
Complex Formation Constant	ثابت تشكُّل معقّد	Constante de Formation d'un Complexe
Stepwise Formation Constant	ثابت تشكّل تعاقبي	Constante de Formation Successive
Cumulative Formation Constant	ثابت تشكّل إجمالي	Constante de Formation globale
Reaction Constant	ثابت تفاعُل	Constante de Réaction
Complex Stability Constant	ثابت استقراريَّة مُعقَّد	Constante de Stabilité d'un Complexe
Thermodynamic Constant	ثابت ترموديناميكي	Constante Thermodynamique
Coordination	تساند	Coordination
Coordination Compounds	مُركَّبات تساندية	Composés de Coordination
Coordination number	دليل التساند	Indice de Coordination
Couple	زوج	Couple
Conjugate Acid-Base pair	زوج حمض / أساس مترافق	Couple Acido-Basique Conjugué
Redox Couple	زوج مؤكسِد / مُرجِع	Couple Rédox (Ox/Red)

D

Distribution Diagram	مخطط توزيع	Diagramme de Distribution
Dislocation	انخلاع	Dislocation
Dispersion	تشتُّت	Dispersion
Dissolution	انحلال–ذوبان	Dissolution

E

Leveling Effect	مفعول التسوية	Effet de Nivellement
Electrode	مسرى	Electrode
Electrolyte	كهرليت	Electrolyte
Electrolytic Solution	محلول كهرليت	Solution Electrolytique
Electronegativity	كهرسلبيّة	Electronégativité
Equation	معادلة	Equation
Overall Equation	المعادلة المحصِّلة	Equation Bilan
Equation of Matter Conservation	معادلة انحفاظ المادّة	Equation Bilan de Matière
Electrical Neutralization Equation	معادلة الاعتدال الكهربائي	Equation de l'électro-neutralité
Formal Equation	معادلة شكليّة	Equation Formelle
Balancing Chemical Equation	موازنة معادلة كيميائية	Equilibrage d'une Equation Chimique
Equilibrium	توازن	Equilibre
Acid-Base Equilibrium	توازن حمضيّ-أساسيّ	Equilibre Acido-Basique
Chemical Equilibrium	توازن كيميائي	Equilibre Chimique
Precipitation Equilibrium	توازن الترسيب	Equilibre de Précipitation
Oxidation- reduction	توازن الأكسدة والإرجاع	Equilibre

Equilibrium		d'oxydoréduction
Out of Equilibrium System	جملة خارج التوازن	Système Hors Equilibre
Equivalence	تكافؤ	Equivalence
Equivalence Point	نقطة تكافؤ	Point d'Equivalence
Chemical Specie	نوع كيميائي	Espèce Chimique
Qualitative Study	دراسة كيفيّة	Etude Qualitative
Quantitative Study	دراسة كميّة	Etude Quantitative

F

Filtrate	رُشاحة	Filtrat
Filtration	فلترة–ترشيح	Filtration, Filtrage

H

Hydration	إماهة	Hydratation

I

Ion	شاردة– أيون	Ion
Complex Ion	شاردة معقَّدة	Ion Complexe
Hydrated Ion	شاردة منحلَّة في الماء (مميَّهة)	Ion Hydraté
Solvated Ion	شاردة منحلَّة	Ion Solvaté
Major Ion	شاردة غالبة التركيز	Ion Majoritaire
Minor Ion	شاردة مغلوبة التركيز	Ion Minoritaire
Ultramajor Ion	شاردة فائقة الغلبة	Ion Ultramajoritaire
Ultraminor Ion	شاردة نادرة التركيز	Ion Ultraminoritaire

L

Ligand	ربيطة	Ligand
Donor of Ligands	مانح ربيطات	Donneur de Ligands
Acceptor of Ligands	مُتقبّل ربيطات	Accepteur de Ligands
Simulation Programs	برمجيّات محاكاة	Logiciels de Simulation

M

Medium	وسط	Milieu
Acidic Medium	وسط حمضي	Milieu Acide
Basic Medium	وسط أساسي	Milieu Basique
Dipole Moment	عزم ثنائي القطب	Moment Dipolaire

N

Neutralization	تعديل	Neutralisation
Oxidation Number Oxidation State	رقم أكسدة	Nombre d'oxydation

O

Oxidant	مُؤكسد	Oxydant
Oxidation	أكسدة	Oxydation

P

Battery	بطارية	Pile
Daniell Cell	بطارية دانيل– خلية دانيل	Pile Daniell
Polar	قطبي	Polaire
Polar Molecule	جزيء قطبيّ	Molécule Polaire
Potential	كمون	Potentiel
Electrode Potential	كمون مسرى	Potentiel d'électrode

Ability	قدرة	Pouvoir
Ability of Dissociation	قدرة فصْل	Pouvoir Dissociant
Ability of Ionization	قدرة تشريد	Pouvoir Ionisant
Buffer Capacity	قدرة موقية	Pouvoir Tampon
Predominance	رجحان	Prédominance
Diagram of Predominance	مُخطَّط رجحان	Diagramme de Prédominance
Regions of Predominance	مناطق الرجحان	Domaines de Prédominance
Preponderant	راجح	Prépondérant
Precipitation	الترسيب	Précipitation
Precipitation Condition	شرط الترسيب	Condition de Précipitation
Precipitate	راسب	Précipité
Precipitate Existence Diagram	مخطّط وجود راسب	Diagramme d'Existence d'un Précipité
Precipitate Existence Regions	مناطق وجود راسب	Domaines d'Existence d'un Précipité
Ion Product	جداء شاردي	Produit Ionique
Water Ionic Product	الجداء الشاردي للماء	Produit Ionique de l'Eau

R

Reaction	تَفاعُل	Réaction
Acid-Base Reactions	تفاعُلات حمضيّة أساسيّة	Réactions Acido-Basiques
Complete, Quantitative Reaction	تفاعُل كمي تامّ	Réaction Complète, Quantitative, Totale
Complexation Reactions	تفاعلات تعقيد	Réactions de Complexation
Precipitation Reactions	تفاعلات ترسيب	Réactions de

		Précipitation
Oxidation-Reduction Reaction	تفاعلات أكسدة–إرجاع	Réactions d'oxydoréduction
Predominant Reaction	تفاعل راجح	Réaction Prépondérante
Reversible Reactions	تفاعُلات عكوسة	Réactions Réversibles
Irreversible Reactions	تفاعُلات غير عكوسة	Réactions Irréversibles
Reducer	مُرجِع	Réducteur
Reduction	إرجاع	Réduction

S

Saturation	إشباع	Saturation
Soluble	قابل للانحلال	Soluble
Solubilization	انحلال	Solubilisation
Solubility	انحلاليّة	Solubilité
Solubility Product	جداء انحلال	Produit de Solubilité
Slightly Soluble	ضعيف الانحلال	Peu Soluble
Solute	مادّة مذابة	Soluté
Solution	محلول	Solution
Aqueous Solutions	محاليل مائيّة	Solutions Aqueuses
Concentrated Solution	محلول مركّز	Solution Concentrée
Diluted Solution	محلول ممدّد	Solution Diluée
Saturated Solution	محلول مشبَع	Solution Saturée
Buffer Solution	محلول موق	Solution Tampon
Solvent	مُذيب	Solvant
Dispersing Solvent	مُذيب مشتّت	Solvant Dispersant
Ionizing Solvent	مُذيب مشرّد	Solvant Ionisant
Solvatation	تذوّب	Solvatation
Stability	استقراريَّة	Stabilité
Stoichiometry	ستوكيومتريّة، أمثال التفاعل	Stœchiométrie
Out of Equilibrium System	جملة خارج التوازن	Système Hors Equilibre

T

Titration	معايرة	Titrage-Dosage
Acid-Base Titration	معايرة حمضيّة– أساسيّة	Titrage Acido-Basique
Oxidation-reduction titration	معايرة أكسدة– إرجاع	Titrage d'oxydo-réduction

حصلت الدكتورة يمن الأتاسي على الأغرغاسيون في الكيمياء من فرنسا في عام 1992، ثمّ حصلت على شهادة الدراسات المعمّقة والدكتوراه في الكيمياء في اختصاص الكيمياء الفيزيائية الجزيئية من المدرسة العليا لإعداد المدرسين في فرنسا *ENS de Cachan* في عام 1996.

تدرّس الدكتورة يمن الأتاسي مقررات الكيمياء والبوليمرات في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، في الحلقة الأولى وفي إجازة هندسة المواد وفي ماجستير علوم وهندسة المواد، منذ عام 1996. ولقد أشرفت على عدد من رسائل الماجستير والدكتوراه في اختصاص علوم المواد.

يهدف هذا الكتاب إلى عرض المفاهيم الأساسية اللازمة لدراسة التفاعلات الكيميائية في المحاليل المائية، والتي تؤدي دوراً مهماً في المجالات الصناعيّة والبيئية، بدءاً بتحضير خلايا الوقود وانتهاءً بمعالجة المياه وتخليصها من شوارد المعادن الثقيلة.

ISBN 978-9933-9228-6-3

9 789933 922863

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

Higher Institute for Applied Sciences and Technology

www.hiast.edu.sy