ثابت تفكك (تأين) القاعدة Kb

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_a = \frac{K_b}{K_w}$$

حيث إن K_w = ثابت التأين الذاتي للماء
K_a = ثابت تأين الحامض
K_b = ثابت تأين القاعدة

درجة التأين : Ionization Degree

$$\text{درجة التأين Ionization Degree} = \frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}}$$

النسبة المئوية للتأين : Ionization Ratio

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \text{درجة التأين} \times 100$$

ملاحظات حول المعادلات اللوغاريتمية (الأسية)

(اللوغاريتم هو أس للأساس 10 في الحسابات مثلا" $\log 1=0$, $\log 10=1$, $\log 100=3$ ... وهكذا) .

وبصورة عامة يمكن كتابة المصطلح كالآتي :

$$pX = -\log x$$

وعليه يمكن استخدامها في التعبير عن تراكيز أيونات الفلزات C_m حيث

$$pC_m = -\log C_m$$

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

$[H^+] = 10^{-PH}$

$\log 10^x = x \log 10 = x \times 1 = x$

$\log 10^{-x} = -x \log 10 = -x \times 1 = -x$

$\log 10^{-6} = -6 \times \log 10 = -6 \times 1 = -6$

$\log (x \times y) = \log x + \log y \rightarrow \log(2 \times 3) = \log 2 + \log 36$ or $\log 6$

$- \log (x \times y) = - \log (x + y) = -\log x - \log y$

ex;

$-\log 2 \times 10^{-8} = - (\log 2 + \log 10^{-8}) = - \log 2 - 8 \log 10 = -\log 2 - 8$ …etc

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

$$\log \frac{3}{2} = \log 3 - \log 2$$

مثال// أحسب P^H ، P^{OH} وتركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3} M ؟

$[H^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$5 \times 10^{-3} [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \rightarrow\rightarrow [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-12}$$

$P^H = -\text{Log} [H^+] = -\text{Log } 5 \times 10^{-3} = 2.3$

$P^{OH} = -\text{Log} [OH^-] = -\text{Log } 2 \times 10^{-12} = 11.7$

or $PH + POH = 14$

$2.3 + POH = 14 \rightarrow\rightarrow POH = 14 - 2.3 = 11.7$

مثال// أحسب PH ، POH لما يلي ؟

أ. محلول حامض الخليك 0.01 M ودرجة تأينه 0.135 ؟

ب. محلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز 0.01 M وتأينه بنسبة 0.125 ؟

مثال// احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول (N) 0.1 عياري حامض الخليك إذا علمت إن ثابت تأين الحامض $K_b = 1.85 \times 10^{-5}$ ؟

	$[H^+]$	pH	Example
Acids	1×10^{0}	0	HCl
	1×10^{-1}	1	Stomach acid
	1×10^{-2}	2	Lemon juice
	1×10^{-3}	3	Vinegar
	1×10^{-4}	4	Soda
	1×10^{-5}	5	Rainwater
	1×10^{-6}	6	Milk
Neutral	1×10^{-7}	7	Pure water
Bases	1×10^{-8}	8	Egg whites
	1×10^{-9}	9	Baking soda
	1×10^{-10}	10	Tums® antacid
	1×10^{-11}	11	Ammonia
	1×10^{-12}	12	Mineral lime - $Ca(OH)_2$
	1×10^{-13}	13	Drano®
	1×10^{-14}	14	NaOH

التحلل المائي للأملاح Hydrolysis of Salt

هو تفاعل في حالة توازن ايوني بين الايون الموجب أو الايون السالب أو كليهما مع الماء فيكون المحلول حامضي أو قاعدي أو متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية .

الأملاح:- هي المادة الناتجة من اتحاد ايونات موجبة من القاعدة (فلز أو جذر أمونيوم NH_4^+) مع ايونات سالبة من الحامض .

أنواع الأملاح:-

أملاح ثنائية	أملاح ثلاثية (اوكسجينية)
تتكون من : **ايون لافلزي (سالب) + ايون فلزي (موجب)**	**تتكون من :** **مجموعة لافلزية (سالبة) + ايون فلزي (موجب)**
التسمية / أسم اللافلز + يد + أسم الفلز	**التسمية / أسم المجموعة السالبة للحامض+ أسم الفلز**

أمثلة (أملاح ثنائية) :-

NaCl	**كلوريد الصوديوم**
AgBr	**بروميد الفضة**
CaF_2	**فلوريد الكالسيوم**
CuS	**كبريتيد النحاس**
KI	**يوديد البوتاسيوم**

أمثلة (أملاح ثلاثية) :-

K_2SO_4	**كبريتات البوتاسيوم**
$AgNO_3$	**نترات الفضة**
CH_3COONa	**خلات الصوديوم**
$Ca_3(PO_4)_2$	**فوسفات الكالسيوم**
Na_2CO_3	**كاربونات الصوديوم**

<u>طرق تحضير الأملاح :-</u>

يمكن تحضير الأملاح بالطرق التالية :

1. تفاعل فلز مع لافلز $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$

2. تفاعل حامض مع قاعدة $Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$

3. إحلال فلز محل هيدروجين حامض $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2 \uparrow$

4. تبادل الجذور $NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$

<u>ملاحظة:</u>

- **من القواعد القوية : $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$**
- **من القواعد الضعيفة : هيدروكسيد الأمونيومNH_4OH،هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ ، الانيلين(ماصيغته الكيميائية).**
- **من الحوامض القوية : H_2SO_4 ، HCl ، HNO_3 ، HBr**
- **من الحوامض الضعيفة: CH_3COOH ، $HCOOH$، HF ، HCN**

أصناف للأملاح :-

تعتمد خواص الأملاح على خواص الايونات السالبة والايونات الفلزية الموجبة فيها بعد تحللها مائيا" وبذلك فان الأملاح تكون على أربعة أصناف:-

(أ) **الأملاح المتعادلة** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل NaCl , KCl حيث تتأين تأيناً تاماً في الماء (مالانهاية = Kh) لكونها (الكتروليتات قوية) ويكون محلولها المائي متعادلا".

$$Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2SO_4$$

ملح متعادل — قاعدة قوية — حامض قوي

$$\mathbf{NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-}$$

$$\mathbf{H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-}$$

$$\mathbf{[H^+] = [OH^-]}$$

$$\mathbf{PH = POH = 7}$$

(ب) **الأملاح القاعدية** : وهي الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية (ويكون محلولها المائي قاعديا")مثل خلات الصوديوم و فورمات الصوديوم:-

$$CH_3COONa + H_2O \rightarrow CH_3COOH + NaOH$$

ملح قاعدي (خلات الصوديوم) — حامض ضعيف (حامض الخليك) — قاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم)

خطوات التحلل المائي :

أ. تأين (تحلل) الملح

$$\mathbf{MA \rightleftharpoons M^+ + A^-}$$

MA: الملح — M^+: الايون الموجب (من القاعدة) — A^-: الايون السالب (من الحامض)

ب. تأين (تحلل أو تفكك) الماء

$$\mathbf{H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-}$$

ج. تفاعل الايون الذي مصدره(القاعدة اوالحامض) الضعيف لكون قرين قوي مع الماء حيث يتبقى H_3O^+ أو H^+ في المحيط الحامضي و OH^- في المحيط القاعدي

$$\mathbf{CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+}$$

$$\mathbf{H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-}$$

$$\mathbf{CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-}$$

ثابت التحلل المائي للملح Kh

$$\mathbf{K_h = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[Acid]\,[Base]}{unhydrolyzed\ Salt}}$$

درجة التفكك a

C تمثل تركيز الملح

$$\mathbf{K_h = \frac{a^2 C}{1 - a}}$$

$$\mathbf{K_w = K_h K_a}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

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

$$PH = \frac{1}{2} PKw + \frac{1}{2} PKa + \frac{1}{2} Log\ C$$

كما أنه في حالة تأين الأحماض أو القواعد الضعيفة فإنه يمكن التعبير عن ثابت التأين K_a , K_b باستخدام المعادلة السابقة كالآتي :

$$pK_a = -\log K_a$$
$$pK_b = -\log K_b$$

مثال واجب// احسب تركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول 0.01 M هايبوكلوريت الصوديوم NaOCl علماً إن $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ ؟

مثال :

احسب قيمة pK_a لحمض الخليك ، علماً أن قيمة $K_a = 1.8\times10^{-5}$ ؟ :

$$K_a = 1.8\times10^{-5}$$
$$pK_a = -\log K_a$$
$$= -\log 1.8\times10^{-5}$$
$$= 4.75$$

مثال// احسب $[OH^-]$ لمحلول الانيلين (0.2M) علماً إن $K_b = 4.2 \times 10^{-10}$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B] - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$4.2 \times 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0.2}$$

$$[OH^-]^2 = 4.2 \times 10^{-10} \times 0.2 \longrightarrow [OH^-] = \sqrt{4.2 \times 10^{-10} \times 0.2}$$

مثال// احسب الأس الهيدروجيني PH و K_h لمحلول سيانيد البوتاسيوم 0.01 M KCN علماً إن $Ka_{(KCN)} = 7 \times 10^{-10}$ ؟

$$PH = (\frac{1}{2} \times 14) + \frac{1}{2} (10 - Log\ 7) + \frac{1}{2} \times -2$$

$$PH = 7 + 4.57 - 1 = 10.57$$

$$Kh = \frac{Kw}{Ka} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

(ج) **الأملاح الحامضية** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl و $(NH_4)_2SO_4$ حيث يكون محلولها المائي حامضيا" :-

معادلة عامة $\underset{\text{ملح حامضي}}{CuSO_4} + H_2O \rightarrow \underset{\text{قاعدة ضعيفة}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{حامض قوي}}{H_2SO_4}$

خطوات التحلل المائي :

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$NH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

$$Kh = \frac{[Base]\,[Acid]}{[unhydrolyzed\ Salt]} = \frac{[NH_4OH]\,[H+]}{[NH_4^+]}$$

$$Kh = \frac{a^2\,C}{1 - a}$$

$$Kw = Kh\ Kb$$

$$Kh = \frac{Kw}{Kb}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

$$PH = \frac{1}{2} PK_w - \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} Log\ C$$

مثال: احسب الأس الهيدروجيني PH وثابت التحلل المائي للملح Kh لمحلول NH_4Cl 0.01 M علماً إن $Kb_{NH_4Cl} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

(د) الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف مثل خلات الأمونيوم و فورمات الأمونيوم حيث يكون محلولها المائي أما (متعادلا" إذا كان Ka = Kb) أو أن يكون حامضيا" أو قاعديا" (إذا كان Ka لايساوي Kb) وان Kh لا يعتمد على تركيز الملح C ؟

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

$$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$
$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$
$$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O = H^+ + OH^-$$

$$PH = \frac{1}{2} PKw + \frac{1}{2} PKa - \frac{1}{2} PKb$$

ملاحظة : يتضح مما سبق ان التناسب عكسي بين (Ka او Kb) مع Kh ; حيث انه كلما كان (Ka او كان Kb) صغيرا" كان Kh كبيرا" والملح يتحلل مائيا" بدرجة اكبر .

مثال// احسب PH و K_h لمحلول فورمات الأمونيوم 0.05 N علماً إن $Ka_{(HCOOH)}=1.77 \times 10^{-4}$ ، $Kb = 1.79 \times 10^{-5}$ ؟

أسئلة :

س: ناقش ماذا يحدث عند إذابة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في الماء ؟

ج : يتأين كلوريد الأمونيوم NH_4Cl عند ذوبانه في الماء بعد ذلك يتفاعل ايون الأمونيوم NH_4^+ (حامض قرين قوي لان مصدره قاعدة ضعيفة حسب نظرية برونشتد) مع الماء فيتحرر H_3O^+ أو H^+ فيؤدي الى ان يكون المحلول ذو تأثير حامضي في الدلائل الكيميائية .

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

س:لماذا يكون المحلول المائي لخلات الصوديوم CH_3COONa قاعديا" ؟

ج:المحلول قاعدي لان الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية حيث يبقى ايون OH^- في المحلول

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

س : لماذا لايتحلل ملح كلوريد الصوديوم NaCl مائيا" ؟

ج: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

لان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية NaOH لذلك فان كلا القرينين الناتجين عنهما يكونان ضعيفان فلا يتفاعلان مع الماء .

س : علل لماذا يكون المحلول المائي لخلات الأمونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية؟

ج : ان المحلول المائي لخلات الامونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية وذلك لتخلف OH^- , H^+ بتراكيز متساوية حيث ان (Kb = Ka)

$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$

$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$

$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$

$H_2O = H^+ + OH^-$

س: علل لماذا لاتتغير قيمة P^H الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات البوتاسيوم KNO_3 فيه ؟

ج: ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية KOH لذا فان محلوله المائي متعادل وقيمة $P^H=7$. لذلك يبقى المحلول متعادل ولاتتغير قيمة P^H الماء النقي وهي 7 .

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

س:لماذا تنخفض قيمة قيمة P^H الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات الفضة $AgNO_3$ فيه ؟

ج. ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HNO_3 وقاعدة ضعيفة AgOH لذا فان محلوله المائي حامضي فتنخفض قيمة P^H الى اقل من 7 حيث يتبقى H^+ في المحلول .

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$$

س: ناقش مع المعادلات ماذا يحدث عند إذابة سيانيد البوتاسيوم KCN في الماء ؟

س : علل: لماذا تزداد قيمة PH الماء النقي عند إذابة فلوريد البوتاسيوم KF فيه ؟

المحاليل المنظمة Buffer Solution :-

هي المحاليل التي تقاوم التغير في الأس الهيدروجيني عند إضافة كمية قليلة من حامض أو قاعدة قوية أو عند التخفيف وهو يتكون من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة وملحها .

$$PH = PKa + Log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$POH = PKb + Log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

مثال// احسب PH لمحلول يتكون من 0.1 M حامض الخليك 0.01 M خلات الصوديوم علماً إن $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

$$PH = PKa + Log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$PH = Log\ K + Log \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = -Log\ 1.85 \times 10^{-5} + Log \frac{[0.01]}{[0.1]} = 3.37$$

مثال// احسب PH للمحلول المنظم المكون من 0.1 M هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl علماً إن $Kb = 1.76 \times 10^{-5}$ ؟

مثال// احسب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من حامض البنزويك C_6H_5COOH 0.5 M ومحلول بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa بتركيز 10 g/L علماً إن $PK_a = 4.1$ ؟