

المحاليل Solutions

إن معظم المواد التي نتعامل معها في حياتنا اليومية هي مزيج من مواد نقية، ومعظم هذه المزائج متجانسة (Homogeneous) وتدعى بالمحاليل (Solutions) مثلاً الهواء هو محلول من مجموعة غازات، والسوائل التي تجري في أجسامنا هي أيضاً محاليل، وسبيكة البرونز المؤلفة من التوتياء والنحاس هي أيضاً محلول. إذن يمكن ان تكون المحاليل غازية، سائلة، أو صلبة، يعتمد الكيميائي على الفرق في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنواع المختلفة لفصلها ومن ثم تحديد كمياتها في العينة المدروسة.

بما أن المادة توجد على ثلاثة أطوار غازية، سائلة وصلبة فان ذلك يعني وجود ثلاثة أطوار للمحاليل يمكن سردها كما يلي:

- 1 – محاليل غازية: أ – محلول غاز في غاز (الأكسجين في الهواء)
ب – محلول سائل في غاز (بخار الماء في الهواء)
ج – محلول صلب في غاز (بخار النفتالين في الهواء)
- 2 – محاليل سائلة: أ – محلول غاز في سائل (الأكسجين في الماء)
ب – محلول سائل في سائل (الغول الإيتيلي في الماء)
ج – محلول صلب في سائل (كلور الصوديوم في الماء)
- 3 – محاليل صلبة: أ – محلول غاز في صلب (الهيدروجين في البلاديوم)
ب – محلول سائل في صلب (ملحمة الزئبق في الفضة)
ج – محلول صلب في صلب (سبيكة النحاس في القصدير)

وتتميز المحاليل السائلة بأنها أكثر انتشاراً في الطبيعة من المحاليل الأخرى كما أنها أكثر أهمية لأن أكثر التفاعلات الكيميائية والحيوية تجري في محاليل سائلة.

تدعى المادة التي توجد بأعلى نسبة في المحلول بالمحل (Solvent) والمواد الأخرى بالمنحلة (Solutes). وبما أن المحاليل السائلة هي الأكثر شيوعاً، وخاصةً المحاليل المائية

للمركبات الشاردية

نظراً لأهميتها الكيميائية ولعلاقتها بحياتنا اليومية. لذلك سنركز على هذا النوع من المحاليل.

تصنيف المحاليل بناءً على حجم دقائق المادة المنحلة:

عند وضع كمية من السكر في قليل من الماء ورج المزيج فإن السكر ينحل، ولا يمكن فصله بالترشيح، ولا بترك المحلول ساكناً تحت تأثير الجاذبية الأرضية وعليه يكون حجم الدقائق (الجزئيات أو الأيونات) متناهية في الصغر ولا يمكن فصلها ولا رؤيتها بالعين المجردة أو المجهر. يسمى مثل هذا النوع من المحاليل بالمحاليل الحقيقية (True Solutions) أما إذا وضع مسحوق كربونات الكالسيوم في كمية من الماء ورج المزيج فإننا نحصل على معلق من الحجر الكلسي في الماء، يمكن رؤية دقائقه إما بالعين المجردة أو المجهر. وإذا ترك المزيج ساكناً فإن دقائق الجسم الصلب المعلقة تتجمع بمرور الوقت في قاع الإناء تحت تأثير الجاذبية الأرضية وعليه يكون هذا المحلول مختلفاً عن الحالة الأولى ويسمى هذا النوع من المحاليل بالمعلقات (المحاليل المعلقة) (Suspensions).

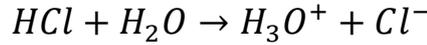
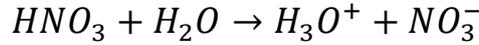
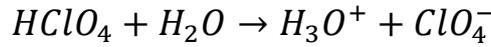
بين هاتين الحالتين (محاليل حقيقية ومعلقات) توجد حالة ثالثة تسمى بالحالة الغروية، يكون حجم الجزيئات (الدقائق) فيها وسطاً ويتراوح نصف قطر هذه الدقائق في أغلب المحاليل الغروية بين $10 - 1000 \text{ \AA}$ وعليه يكون المحلول الحقيقي له دقائق نصف قطرها أصغر من 10 \AA والمعلقات نصف قطرها أكبر من 1000 \AA . ولا يمكن وضع حد معين بين هذه المحاليل، ولكن للمحاليل الغروية خواص محددة تُحتم وضعها في فصيلة خاصة.

تصنيف المحاليل بناءً على درجة توصيلها للتيار الكهربائي:

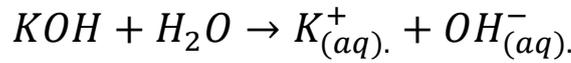
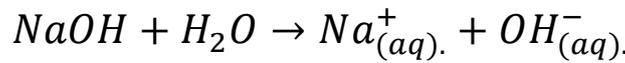
تصنف المحاليل من حيث درجة توصيلها للتيار الكهربائي إلى نوعين:

أ - **المحاليل الكهليلية:** Electrolyte تتكوّن من مادة منحلة لها القدرة على التأين في المحل، وبذلك تكون لها القدرة على توصيل التيار الكهربائي، وتختلف درجة التأين من مادة لها المقدرة على التأين الكلي أو بنسبة عالية، وفي هذه الحالة تسمى **كهليلت قوي** Strong electrolytes مثل بعض محاليل الحموض والأسس والأملاح في الماء، ومادة تتأين جزئياً وتسمى **كهليلت ضعيف**.

ومن أمثلة الحموض القوية حمض فوق الكلور (حمض بيركلوريك)، حمض الأزوت وحمض كلور الماء في الوسط المائي كالاتي:

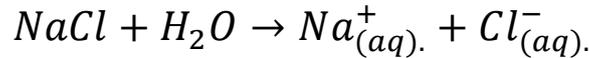


ومن أمثلة الأسس القوية هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

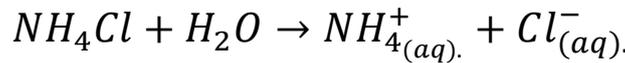


من أمثلة الأملاح التي تتأين بنسبة عالية:

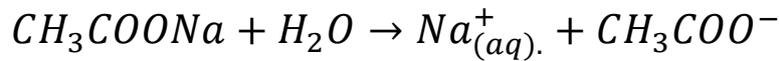
- أملاح تتكون من تفاعل حموض قوية، وأسس قوية، مثل كلوريد الصوديوم NaCl:



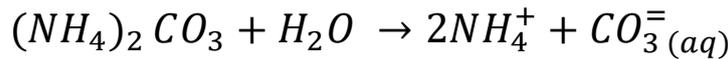
- أملاح تتكون من تفاعل حمض قوي وأساس ضعيف مثل ملح كلوريد الأمونيوم NH₄Cl:



- أملاح تتكون من تفاعل حمض ضعيف وأساس قوي مثل خلات الصوديوم CH₃COONa:

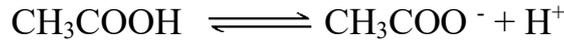


- أملاح تتكون من تفاعل حمض ضعيف وأساس ضعيف مثل ملح كربونات الأمونيوم (NH₄)₂CO₃:

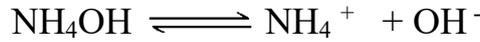


أما الكهليليات الضعيفة (weak electrolytes) فهي التي تتأين جزئياً في محاليلها، وتكون ضعيفة التوصيل للتيار الكهربائي، مثل الحموض والأسس الضعيفة.

مثال لحمض ضعيف: حمض الخل CH_3COOH

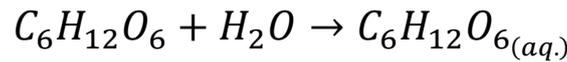


مثال لأساس ضعيف: هيدروكسيد الأمونيوم



وبصورة عامه يتم التمييز بين الكهليليت القوي والكهليليت الضعيف بوضع سهم ذي اتجاه واحد للكهليليت القوي دلالة على التأين التام ووضع سهمين متعاكسين دلالة على عدم التأين الكامل أو الوصول إلى مرحلة التوازن بين الجزيء المتأين وأيوناته في محاليلها المائية.

ب - المحاليل غير الكهليلية: (Non - electrolytes) هي تلك المحاليل التي تتكوّن من مادة منحلة لا تتفكك إلى أيونات في محاليلها ، مثل محلول السكر في الماء ومحلول النشاء في الماء.



تصنيف المحاليل بناءً على نسبة المادة المنحلة للمحل:

تقسم المحاليل إلى ثلاثة أنواع:

أ - المحلول غير المشبع: (Unsaturated Solution) هو المحلول الذي نستطيع حل كميات إضافية من المادة المنحلة، مثلاً عند إذابة 6 gr من كلوريد الصوديوم في كأس من الماء، وبعد تمام الانحلال فإذا أضفنا 2 gr مثلاً من هذا الملح ووجدنا أنها انحلت، عندها نقول إن هذا المحلول لم يكن مشبعاً.

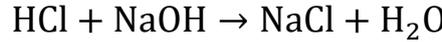
ب - المحلول المشبع: (Saturated Solution) هو المحلول المتجانس الذي يحتوي على أكبر كمية من المادة المنحلة في الشرطين النظامين. وعند إضافة كمية أخرى من المادة المنحلة نجد أنها ستترسب في أسفل الوعاء، عندها نقول إن المحلول مشبع ويمثل حالة توازن، وتجدر الإشارة هنا إلى أنه يمكننا إبعاد المحلول المشبع عن حالة التوازن هذه، وذلك بتغيير الشروط النظامية من حرارة وضغط.

ج - المحلول فوق المشبع: (Super saturated) هو المحلول المتجانس الذي يحتوي على كمية من المادة المنحلة أكبر من الكمية الموجودة في المحلول المشبع ضمن الشروط النظامية.

التفاعلات الكيميائية:

تقسم التفاعلات الكيميائية إلى أربعة أنواع:

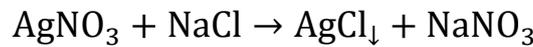
(1) **تفاعلات التعديل:** وهي التفاعلات التي تنتج من تفاعل حمض مع أساس لإنتاج الملح والماء كالتفاعل التالي:



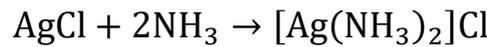
(2) **تفاعلات الأكسدة – الإرجاع:** والتي يتم فيها تفاعل جسم مؤكسد مع جسم مرجع كما يلي:



(3) **تفاعلات الترسيب:** وفيها يتم تفاعل مادة مع مادة أخرى لتشكيل راسب:



(4) **تفاعلات التعقيد:** وهي التفاعلات التي بنتيجتها يتشكل مركب معقد:



تقسم التفاعلات الكيميائية من حيث جريانها إلى قسمين:

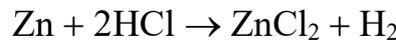
أ- **تفاعلات عكوسة.**

ب- تفاعلات تامة (غير عكوسة).

آلية الانحلال وتغير الطاقة: Solution Mechanism

هناك نوعان من الانحلال، **انحلال كيميائي**، وهو الذي يرافقه تغير في طبيعة المادة عند

انحلالها في المحل، مثل انحلال المعادن في الحموض:



أما النوع الثاني من الانحلال فهو **انحلال فيزيائي**، بحيث لا يحصل تغير في طبيعة المادة

المنحلة عند انحلالها في المحل، فيمكن استرداد المادة بتبخير المحل مثلاً. وسوف نهتم بالنوع

الثاني الذي لا يرافقه تحول كيميائي، وفي هذه الحالة توجد عدة آليات للانحلال، تتعلق بطبيعة

المواد المنحلة والمحلة.

يحل الماء كلور الصوديوم لأن للماء قوى جذب كافية لتجذب شوارد الكلور وشوارد

الصوديوم متغلبةً على قوى التجاذب بين هذه الشوارد في البلورة. وحتى يتشكل محلول مائي من

كلور الصوديوم يجب أن تبتعد جزيئات الماء عن بعضها لتفسح المجال لهذه الشوارد بالتموضع بين جزيئات الماء. لذلك يمكن تصوّر الطاقة الإجمالية لتشكيل محلول ما مؤلفة من مجموع ثلاث عمليات تمر بها عملية الانحلال، الأولى فصل جزيئات المنحل و الثانية فصل جزيئات المحل و الثالثة الفعل المتبادل (Interaction) بين المحل و المنحل وتمثل على التوالي بـ ΔH_2 ، ΔH_3 ، ΔH_1 ويعبّر عن المحتوى الحراري (الانتالبية Enthalpy) لتشكيل المحلول ΔH_{solu} بالمعادلة التالية:

$$\Delta H_{solu} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

من هذه العلاقة يمكن ان نستنتج أن تشكل المحلول قد يكون ماصاً للحرارة أو ناشراً للحرارة.

مثال: ينتج عن انحلال كبريتات المغنيزيوم $MgSO_4$ انتشار حرارة قدرها $\Delta H_{solu} = -91.2 \text{ KJ/mol}$ تؤدي الى تسخين المحلول، وانحلال نترات الأمونيوم NH_4NO_3 ماص للحرارة تؤدي الى تبريد المحلول قدرها $\Delta H_{solu} = +26.4 \text{ KJ/mol}$ ، لذلك تستخدم هاتان المادتان لتشكيل أكياس فورية ساخنة أو باردة في حالة إصابة الرياضيين (يوجد في كل كيس إما كبريتات المغنيزيوم أو نترات الأمونيوم وماء منفصلان عن بعضهما، وبالضغط على الكيس تحدث عملية الانحلال ويسخن الكيس أو يبرد).

1 - التبعر:

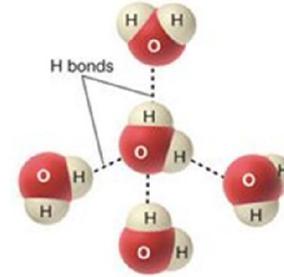
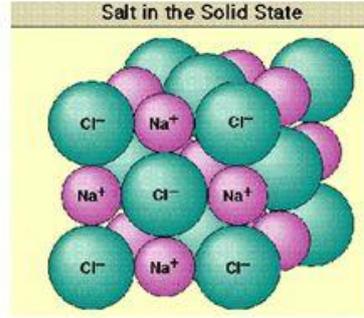
التبعر هو عبارة عن دخول جزيئات المنحل في الفراغات الموجودة بين جزيئات المحل. وترتبط جزيئات المنحل بجزيئات المحل بواسطة قوى فاندر فالس، وتتم هذه الآلية عندما تكون جزيئات المنحل لا قطبية (انحلال الغازات في الماء، انحلال سائل لا قطبي في الماء).

2 - الإماهة:

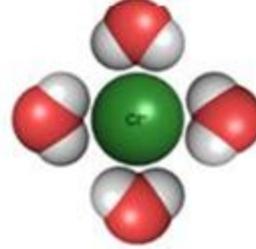
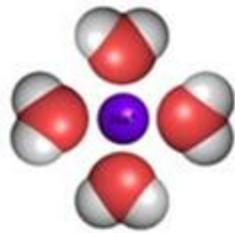
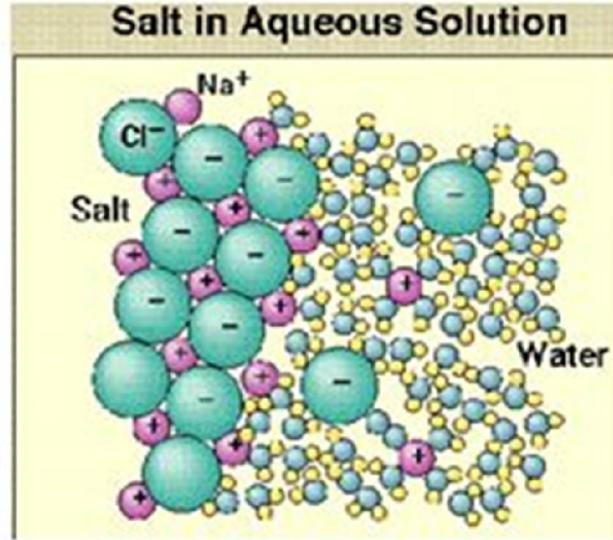
وتتم هذه الآلية عند انحلال مواد قطبية أو شاردية في محلات قطبية، فيحصل تجاذب كهربائي ساكن بين جزيئات المحل القطبي وجزيئات أو شوارد المنحل، فإذا كان الماء هو المحل، فإن جزيئات الماء القطبية تتجه نحو جزيئة المنحل بحيث يتجه القطب السالب للماء إلى الشاردة الموجبة من الجزيئة القطبية، ويتجه القطب الموجب للماء إلى الشاردة السالبة في الجزيئة القطبية. إن تفوق الماء ليكون مُجلاً لعدد كبير من المواد التي تتألف من جزيئات قطبية مثل حمض كلور الماء HCl أو جزيئات شاردية (رابطة شاردية) مثل كلور الصوديوم NaCl يعود إلى:

1- قطبيته العالية polarity

2- استطاعته تشكيل روابط هيدروجينية.



تتألف المركبات الشاردية من مجموعة من الشوارد الموجبة والشوارد السالبة موزعة في بلوراتها بشكل منتظم، وبفضل قوى التجاذب والتدافع بينها وبين جزيئات المحل القطبية تتحرر طاقة تسمى طاقة الإماهة التي تقوم بزيادة الطاقة الحركية للشوارد، فتتهتز بقوة حول نقاط الشبكة. فإذا كانت هذه الطاقة أكبر من طاقة الارتباط بين شوارد المادة الصلبة المنحلة فإنها ستكسر الروابط وتسحب هذه الشوارد من الحالة الصلبة إلى المحلول وتنفصل عن الشبكة البلورية وتصبح شوارد مميهة. حيث تحاط بعدد مناسب من جزيئات الماء تمنعها من العودة للارتباط فيما بينها، حينئذ تتحرك شوارد الكلور مع مجموعة جزيئات الماء المحيطة مبتعدة عن الشبكة البلورية ومنتشرة في المحلول وتصبح حينئذ شاردة الكلور مميهة وتكون المجموعة بكاملها سالبة الشحنة. ويحدث الشيء نفسه مع شاردة الصوديوم Na^+ حيث تصبح شاردة الصوديوم مميهة، والمجموعة موجبة الشحنة، وتكون عدد شوارد الكلور المميهة السالبة مساوية إلى عدد شوارد الصوديوم المميهة الموجبة وذلك لأن المحلول معتدل كهربائياً.



فضلاً عن أنه عندما يكبر سطح المادة (أي تزداد درجة تفتت المادة) تزداد قدرتها على الانفصال من الطور الذي توجد فيه، وبالتالي تزداد الانحلالية والفاعلية الكيميائية. ولهذا تتمتع البلورات الصغيرة بانحلالية أكبر من انحلالية البلورات الضخمة.

إذا تركت هذه المحاليل فترة، فإن جزيئات بعض الأملاح تتبلور مع عدد من جزيئات الماء، تسمى هذه الأملاح المتبلورة بالهيدرات. أما الماء فيدعى: بماء التبلور. مثال ذلك: كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. كبريتات الحديد المائية $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

لو القينا نظرة سريعة على الفيتامينين A و C لادرنا لماذا ينحل فيتامين C في الماء (وجود عدد من زمر الهيدروكسيل القادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء). ولماذا لا ينحل فيتامين A في الماء (توجد مجموعة هيدروكسيل واحدة في نهاية السلسلة الهيدروكربونية بحيث تبقى هذه الجزيئة شبه لا قطبية، لذلك يمكن له أن ينحل في المحلات اللاقطبية. وهكذا يُخترن فيتامين A في الحموض الدهنية الموجودة في الجسم).

انحلال الغازات في السوائل وقانون هنري:

إن عملية انحلال الغازات في السوائل تتأثر بشكل كبير بتغير الضغط على عكس انحلال المواد السائلة أو الصلبة في السوائل. فهي تزداد بزيادة الضغط، كعملية صنع العصائر الغازية حيث تتم تحت ضغط لزيادة تركيز غاز CO_2 فيها، وعند فتح العبوة الغازية فإنها تبدأ بفقد كمية من الغاز ما لم يعاد تغطيتها. ويكون المحلول المشبع بالغاز في درجة حرارة وضغط معينين في حالة توازن ديناميكي، حيث يكون عدد جزيئات الغاز المنحل التي تترك المحلول إلى الطور الغازي مساوية إلى عدد الجزيئات التي تترك الطور الغازي وتعود إلى المحلول.

ترجع دراسة تأثير الضغط على كمية الغاز التي تنحل في السوائل إلى العالم هنري، حيث وضع قانونه التالي: تتناسب كمية الغاز التي تنحل في سائل تناسباً طردياً مع الضغط الجزئي للغاز نفسه فوق المحلول في وضع التوازن، وذلك عند درجة حرارة معينة.

ويمكن أن يعبر عنه رياضياً:

$$C \propto P \quad \Rightarrow \quad C = k P$$

حيث أن C كتلة الغاز في المحلول. P الضغط الجزئي للغاز. k ثابت تناسب يسمى بثابت هنري، يعتمد على طبيعة الجملة ودرجة الحرارة.

إن كمية الغاز المنحلة في سائل تتعلق فقط بضغط الغاز نفسه فوق السائل، مثل انحلال الأكسجين في الماء يتعلق بضغط الأكسجين الموجود في الهواء دون ضغط الآزوت والغازات الأخرى.

يُستفاد من قانون هنري أيضاً في معرفة التراكيز المحتملة أو الضغوط المحتملة لتعديل انحلال غاز في سائل وذلك بعملية تناسب بين حالتين أولى وثانية بحيث يكون فيها مجهول واحد، إما أن يكون المطلوب تعديل الضغط أو المطلوب تعديل التركيز.

$$C_1 = k P_1, \quad C_2 = k P_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: ينحل 0.0393 gr من الأكسجين في الماء عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm ، احسب كمية انحلاله عند ضغط جزئي فوق الماء 800 mmHg علماً انه في درجة الحرارة نفسها يكون الضغط الجزئي للماء 24 mmHg .

الحل: نحسب أولاً الضغط الجزئي للأكسجين:

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O} \Rightarrow P_{O_2} = 760 - 24 = 736 \text{ mmHg}$$

ثم نحسب ثابت هنري:

$$C_{O_2} = k_{O_2} \cdot P_{O_2} \Rightarrow k_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}} = \frac{0.0393}{736} = 5 \times 10^{-5} \frac{gr}{L \cdot mmHg}$$

ثم نستخدم قانون هنري لحساب تركيز الأكسجين عند الضغط الجديد:

$$C_{O_2} = k_{O_2} \cdot P_{O_2} = 5 \times 10^{-5} \times 800 = 0.0427 \text{ gr/L}$$

انحلال سائل في سائل وقانون راؤول:

عند إضافة سائل إلى سائل يمكن أن تحدث إحدى الحالات التالية:

- 1 - حالة تمازج كامل وبكل النسب بين السائلين وتشكل طور واحد مثل الغول الإيتيلي والماء.
- 2- حالة تمازج جزئي يتم بسبب معينة بين السائلين كالفينول والماء.
- 3 - عدم حدوث تمازج ويبقى السائلين في طورين منفصلين كرباعي كلور الكربون والماء.

حالة المحاليل المثالية:

إذا حدث أن تشابهت قوى التجاذب بين جزيئات السائل الأول مع قوى التجاذب بين جزيئات السائل الثاني فإن حجم المحلول الناتج يكون المجموع الجبري لحجمي السائلين، بالإضافة إلى أن المحلول الناتج لا ينشر أو يمتص طاقة أي $\Delta H = 0$ ، كمثال على ذلك محلول الغول الميثيلي والماء، ويكون ضغط بخار السائل في المحلول تابعا لقانون راؤول للمحاليل المثالية الذي ينص على أن ضغط بخار سائل ما في محلول مثالي يساوي جداء ضغط بخار هذا السائل في الحالة النقية بالكسر المولي لهذا السائل في المحلول أي:

$$P_i = X_i P_i^0$$

حيث: P_i ضغط بخار السائل i في المحلول، X_i الكسر المولي، P_i^0 ضغط بخار السائل في الحالة النقية.

فإذا كان لدينا محلول مؤلف من سائلين A و B فإن:

$$P_A = X_A P^0 \quad , \quad P_B = X_B P^0$$

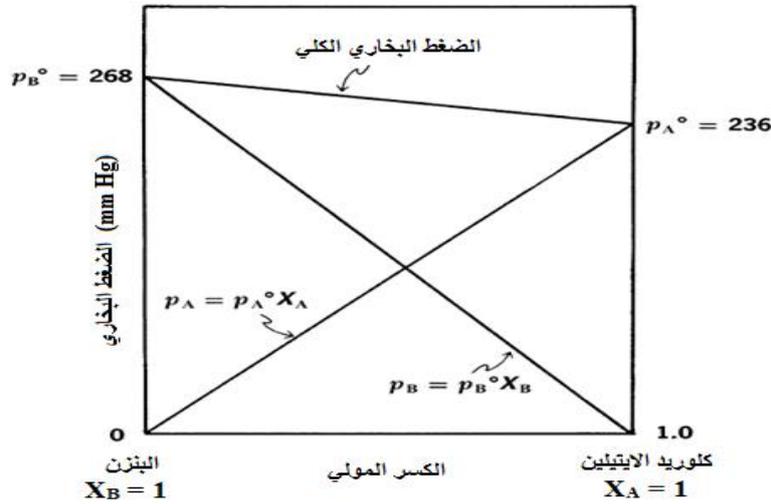
$$P_t = P_A + P_B \quad \text{وبالتالي:}$$

وبما أن مجموع الكسور المولية تساوي الواحد فان:

$$X_B = 1 - X_A$$

$$P_B = (1 - X_A)P_B^0 \quad \text{وبالتعويض:}$$

أي يمكن حساب الكسر المولي لمكوّن من مكونات المحلول من معرفة الضغط الجزئي للمكون الآخر في الحالة النقية وفي المحلول. ويوضح الرسم البياني التالي العلاقة بين الضغوط الجزئية لمكونات المحلول المؤلف من البنزن وكلوريد الإيثيلين في الحالة المثالية الخاضعة لقانون راؤول:



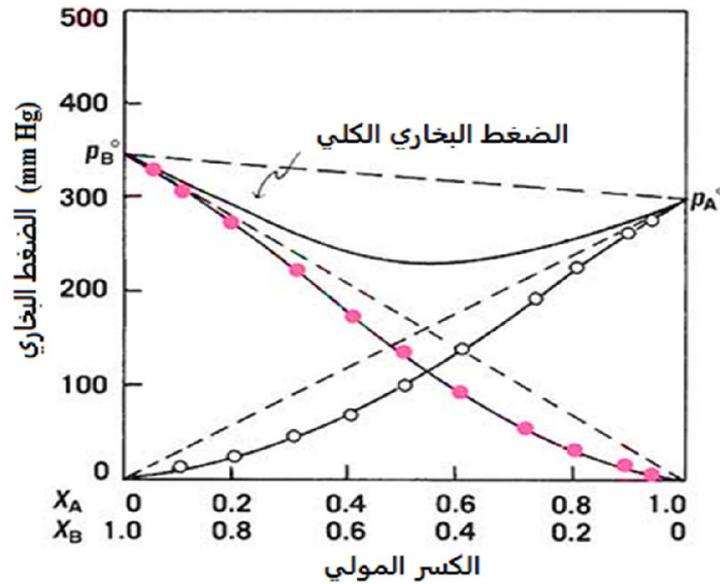
يوضح المخطط تغير ضغط بخار كل من البنزن وكلوريد الإيثيلين فوق المحلول مع تغير نسبة كل منهما، ففي البداية كان المحلول مؤلفاً من 100 % بنزن (mmHg) (74.7) وعند إضافة كلوريد الإيثيلين نلاحظ تناقصاً في ضغط البخار مع تناقص نسبة البنزن في المحلول. كذلك الأمر بالنسبة لكلوريد الإيثيلين فعند تناقص نسبته يتناقص ضغط بخاره فوق المحلول. وبما أن تناقص ضغط بخار المحلول يكون بشكل خطي، يمكن اعتبار المحلول مثالياً.

المحاليل غير المثالية:

لا تخضع المحاليل الحقيقية لقانون راؤول حيث تبدي انحرافاً إما سالباً أو موجباً:

الانحراف السالب عن قانون راؤول:

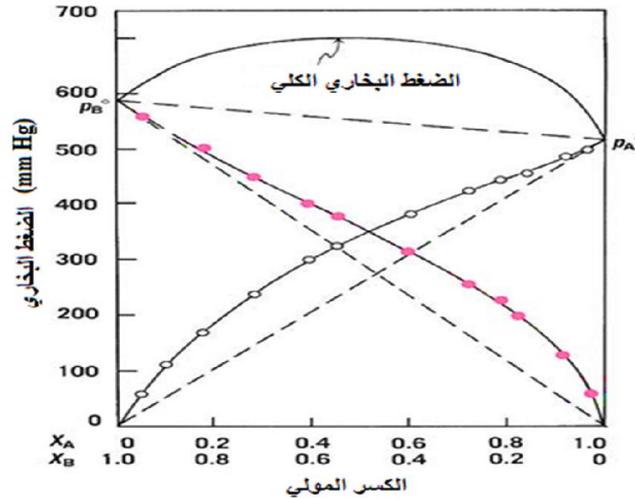
بفرض انه لدينا محلولاً ما يتكوّن من سائلين A و الآخر B فاذا كانت قوى التجاذب بين (B - A) أكبر منها بين (A - A) و (B - B)، فانه يصبح المحلول ذو انحراف سالب. وفي هذه الحالة يكون سرعة التبخر لجزيئات السائلين A و B في المحلول أقل من سرعة تبخرهما وهما في الحالة النقية. ويكون الضغط البخاري لكل سائل في المحلول أقل من الضغط البخاري للسائل النقي. بالإضافة إلى أن الضغط البخاري للمحلول يكون أقل من الضغوط البخارية التي يعطيها قانون راؤول. كذلك نجد أنه في حالة هذه المحاليل حجم المحلول الناتج عن مزج السائلين A و B يكون أقل من مجموع حجميهما، ويفسر ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين في المحلول تكون أكبر منها في حالة السوائل النقية، مما ينتج عنه تقارب الجزيئات نسبياً في المحلول مسببة نقص الحجم. ومن أمثلتها: محلول الكلوروفورم والأسيتون. كما يوضح الشكل التالي:



الانحراف الموجب عن قانون راؤول:

يحدث الانحراف الموجب عن قانون راؤول في حال كانت قوى التجاذب بين جزيئات السائلين بعد المزج أقل مما كانت عليه بين جزيئات كل سائل بمفرده، وبالتالي فان حجم المحلول يصبح أكبر من مجموع حجميهما بالحالة النقية $\Delta V > 0$ ويكون تشكل المحلول ماص للحرارة أي $\Delta H > 0$ ، وضغط بخار السائل في المحلول يكون أكبر من ضغط بخاره في الحالة النقية، ومن أمثلة هذه المحاليل: الإيثانول مع الماء. حيث تكون الروابط بين جزيئات الماء روابط هيدروجينية وكذلك الأمر بين جزيئات الإيثانول، إلا أن الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء أقوى من الروابط بين جزيئات الإيثانول، وبالتالي يؤدي المزيج إلى تشكل

روابط بين الماء والإيثانول أضعف من الروابط القديمة وبالتالي يكون ضغط البخار أعلى والانزياح موجب. ويوضح الشكل البياني التالي هذه الحالة:



مثال: يبلغ ضغط بخار سائل البنزول النقي 119.6 mmHg وضغط بخار سائل التولوين 36.7 mmHg عند درجة الحرارة 30 °C ، فاذا مزجت كمية من البنزول مع كمية مكافئة من التولوين فكم يصبح ضغط بخار كل منهما في هذا المزيج ، وكم يصبح الضغط الكلي علماً أن الكتلة الجزيئية للبنزن 78 gr/mol والكتلة الجزيئية للتولوين 92 gr/mol.

الحل: لنفرض انه أخذنا مول واحد من البنزن أي كتلة 78 gr وكمية مماثلة من التولوين أي 78 gr ومنه نستطيع حساب عدد مولات التولوين:

$$n_{tol} = \frac{W_{tol}}{M_w} = \frac{78}{92} = 0.85 \text{ mol}$$

نحسب الكسور المولية للسائلين:

$$X_{tol} = \frac{n_{tol}}{n_{tol} + n_{ben}} = \frac{0.85}{1 + 0.85} = 0.46$$

$$X_{ben} = \frac{n_{ben}}{n_{tol} + n_{ben}} = \frac{1}{1 + 0.85} = 0.54$$

ثم نطبق قانون راؤول:

$$P_{tol} = X_{tol} \times P_{tol}^0 = 0.46 \times 36.7 = 16.9 \text{ mmHg}$$

$$P_{ben} = X_{ben} \times P_{ben}^o = 0.54 \times 11.6 = 64.7 \text{ mmHg}$$

$$P_t = P_{tol} + P_{ben} = 81.6 \text{ mmHg} \quad \text{والضغط الكلي:}$$

انحلالية الأجسام الصلبة في السوائل:

تتعلق انحلالية الأجسام الصلبة في السوائل بطبيعة المادة المنحلة والمادة المحلّة، فالمواد القطبية مثل الأملاح اللاعضوية تنحل بشكل أفضل في المحلات القطبية كالماء والغول الإيثيلي ولكنها تنحل بشكل ضعيف في المحلات اللاقطبية كرباعي كلور الكربون. والأجسام الصلبة تنحل في السوائل بكمية معينة ومحددة، أما الكمية الزائدة فإنها ترسب في قعر الوعاء، وتحصل حالة التوازن الديناميكي عندما ينحل عدد من الجزيئات الصلبة، بنفس القدر الذي تترسب جزيئات أخرى من المحلول إلى الحالة الصلبة في درجة حرارة محددة. تختلف انحلالية الأجسام الصلبة في السوائل عن بعضها البعض، فمنها ينحل في سائل ولا ينحل في سائل آخر، وبعضها ينحل بكمية كبيرة في سائل وكمية أقل في سائل آخر. وأكثر السوائل شهرة في حل الأجسام الصلبة هو الماء. وبانحلال الأجسام الصلبة في الماء نحصل على نوعين من المحاليل:

النوع الأول ينقل التيار الكهربائي مثل انحلال الأملاح والقلويات والحموض، وتسمى المركبات الكهرلينية. **والنوع الثاني** لا ينقل التيار الكهربائي ويسمى بالمركبات اللاكهرلينية مثل انحلال السكر بالماء.

الخواص الجامعة للمحاليل:

يحدث للمحاليل بعض التغيير في خواصها عما كانت عليه في الحالة النقية عند انحلال مادة صلبة فيها. ونعرف الخواص الجامعة بأنها الخواص التي لا تتأثر بنوع المادة الصلبة المنحلة وإنما تتأثر فقط بعدد الجزيئات أو الشوارد المنحلة في المحلول، منها:

1 – انخفاض ضغط بخار المحلول:

لكل سائل ضغط بخاري خاص بها عند درجة حرارة محددة، وينخفض ضغط بخار السائل عند انحلال مادة غير طيارة فيه (مادة صلبة) وذلك لانخفاض تركيز جزيئات السائل في وحدة الحجم ونقصان عدد الجزيئات المتطايّرة في وحدة الزمن. حيث تحتاج جزيئات السائل الموجودة على السطح لطاقة إضافية للتغلب على قوى التجاذب بينها وبين جزيئات المادة الصلبة المنحلة فيه.

إن ضغط بخار المحل النقي فوق سطح المحلول يخضع لقانون راؤول ويساوي إلى جداء ضغط بخار المحل النقي في الكسر المولي للمحل في المحلول:

$$P_1 = P_1^o X_1 \Rightarrow P_1 = P_1^o (1 - X_2) \Rightarrow P_1 = P_1^o - P_1^o X_2$$

حيث: P_1 : ضغط بخار المحلول، P_1^o : ضغط بخار المحل النقي، X_1 : الكسر المولي للمحل.

X_2 : الكسر المولي للمادة الصلبة المنحلة. نحسب مقدار الانخفاض من العلاقة:

$$\Delta P = P_1^o - P_1$$

وكما زادت كمية المادة المنحلة في المحلول، سيكون الانخفاض في الضغط البخاري أكبر. أي أن انخفاض الضغط البخاري من الصفات الفيزيائية الهامة.

مثال: احسب مقدار انخفاض ضغط بخار المحلول الحاوي على 20 gr سكر الغلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في 70 ماء اذا علمت أن ضغط بخار الماء النقي عند الدرجة $26^\circ C$ هو 25 mmHg.

الحل:

$$n_{glo} = \frac{W}{M_w} = \frac{20}{180} = 0.11 \text{ mol} \quad \text{نحسب عدد مولات السكر المنحلة:}$$

$$n_{H_2O} = \frac{W}{M_w} = \frac{70}{18} = 3.89 \text{ mol} \quad \text{ونحسب عدد مولات الماء:}$$

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{glo}} = \frac{3.89}{0.11 + 3.89} = 0.97 \quad \text{نحسب الكسر المولي للمحل النقي وهو الماء:}$$

$$P_{sol} = P_{H_2O} \cdot X_{H_2O} = 25.2 \times 0.97 = 24.5 \text{ mmHg} \quad \text{والان نحسب ضغط المحلول:}$$

$$\Delta P = P_{H_2O} - P_{sol} = 25.2 - 24.5 = 0.71 \text{ mmHg} \quad \text{وانخفاض الضغط البخاري للمحل:}$$

2 - ارتفاع درجة غليان المحلول:

نحن نعلم أن السائل لا يبدأ بالغليان إلا بعد أن يصبح ضغط بخاره مساوياً للضغط الخارجي. فدرجة غليان الماء النقي هي $100^\circ C$ عند الضغط الجوي النظامي. أما الماء الذي ينحل فيه جسم صلب مثل السكر فضغط بخاره أقل مما كان عليه في الحالة النقية، ولهذا فان درجة غليان المحلول

السكري ستكون أعلى من 100 °C ليصبح ضغط بخار المحلول السكري مساوياً للضغط الجوي المحيط به. فإذا فرضنا أن درجة غليان سائل نقي هي T_0 ، ودرجة غليان المحلول السكري T فإن ΔT هي ارتفاع نقطة غليان المحلول . وبما أن انخفاض ضغط بخار المحلول يتناسب طردياً مع تركيز المحلول حيث أوضحت التجارب أن لا علاقة لطبيعة المادة المنحلة بارتفاع نقطة الغليان فإن:

$$\Delta T_b = k_b m$$

حيث: m التركيز المولالي للمادة المنحلة و k_b ثابت ارتفاع نقطة الغليان

3 - انخفاض نقطة التجمد:

يتناسب مقدار انخفاض درجة التجمد للمحلول طردياً مع تركيز المحلول، وكذلك الأمر لا تأثير لطبيعة المنحل على قيمته. فمن المعروف أن درجة التجمد تحدث عندما يتساوى ضغط بخار المحلول مع ضغط بخار الجليد، لذا لا يختلف قانون انخفاض درجة التجمد عن قانون ارتفاع درجة الغليان إلا بقيمة الثابت أي:

$$\Delta T_f = k_f m$$

حيث: m التركيز المولالي للمادة المنحلة و k_f ثابت انخفاض نقطة التجمد

وفي حال كانت المادة المنحلة متشردة، يجب الأخذ بعين الاعتبار عدد الشوارد المتشكلة في المحلول. فتصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$\Delta T_f = i k_f m$$

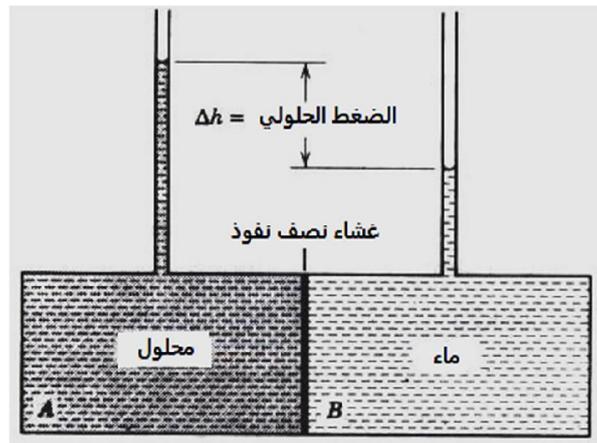
حيث i عامل التشرّد أي عدد الشوارد عندما تكون المادة متشردة، أما بالنسبة للمواد غير المتشردة كالسكر مثلاً فلا وجود له لأنه يساوي الواحد.

4 - الضغط الحلولي:

تحدث عملية الانتشار عندما تتوزع جسيمات مادة ما في وسط مادة أخرى، وهي مشابهة لسعي الغاز للتوزع في أنحاء الوعاء الذي يوجد فيه بشكل متساوٍ. وتعود عملية الانتشار إلى الحركة العشوائية للجسيمات التي تحدث في كل الاتجاهات. وكذلك الأمر، تنتشر في المحاليل جسيمات المادة المنحلة في المادة المحلّة من الأماكن ذات التركيز المرتفع إلى الأماكن ذات التركيز المنخفض

في كل أنحاء المحلول. وتتوقف هذه العملية عندما يصبح التركيز واحداً في كل أنحاء المحلول، ويصبح تركيز جسيمات المحل في وحدة الحجم ثابتاً.

إن وضع غشاء شبه نفوذ بين الجسيمات المنتشرة للمادة المنحلة وجسيمات المحل يؤدي إلى تغير في آلية الانتشار، فالغشاء شبه النفوذ يسمح بمرور جسيمات المحل الصغيرة دون الجسيمات المنحلة الكبيرة، وهي ذات منشأ حيواني أو نباتي أو صناعي كالمثانة البولية وأغشية الخلايا أو السلوفان الصناعي. فإذا وضعنا أنبوب زجاجي في نهايته غشاء شبه نفوذ يحتوي محلولاً سكرياً في وعاء يحوي ماءً نقياً، وجعلنا مستوى السائل في الأنبوب والوعاء واحداً، نلاحظ بعد مرور فترة زمنية أن مستوى السائل في الأنبوب قد ارتفع وذلك نتيجة لدخول جزيئات الماء من الوعاء إلى الأنبوب الزجاجي تحت تأثير ضغط يسمى بالضغط ألولي.



يتوقف ارتفاع السائل في المحلول عند حد معين وذلك لتحقق حالة التوازن الحركي في هذه الجملة، ويعني ذلك أن عدد جزيئات المحل التي تدخل من خلال الغشاء شبه النفوذ في كلا الاتجاهين أصبح واحداً. ويزداد ارتفاع السائل في الأنبوب الزجاجي كلما كان تركيز المحلول في الأنبوب أكبر. نسمي عملية انتشار المادة المحلة من خلال غشاء شبه نفوذ بالحلول. ويقاس الضغط ألولي بفرق ارتفاع مستوى السائل في الأنبوب عن مستوى المحل النقي في الوعاء بعد انتهاء عملية الحلول وتحقق التوازن. ويصبح تركيز المحلول في الأنبوب الزجاجي بعد انتهاء عملية الحلول أقل مما كان عليه، وتبين التجارب التي تجري على عملية الحلول أن جزيئات المحل تنتقل من المحلول ذو التركيز الأقل إلى المحلول ذو التركيز الأعلى أي في اتجاه تعادل تركيزي محلولين يقعان في حالة تماس مع بعضهما بحاجز نصف نفوذ.

إن للضغط ألولي أهمية كبيرة في حياة الكائنات الحية النباتية والحيوانية كالنفوذية الانتقائية للأنسجة لبعض المركبات دون أخرى. يتأثر الضغط ألولي بعوامل عدة، فهو يتناسب طرماً مع ارتفاع درجة الحرارة إذا كان التركيز ثابتاً، وكذلك يتناسب طرماً مع التركيز إذا كانت درجة الحرارة ثابتة. بالإضافة إلى ذلك إن الضغوط ألولوية لعدة محاليل تتساوى إذا كانت تراكيزها المولية متساوية. يبلغ الضغط ألولي لمحلول تركيزه 1 M في درجة 0 C⁰ مقدار 22.4 atm ، وهو يساوي الضغط الناتج عن 1 mol من غاز موجود في وعاء حجمه واحد ليتر . ومنه نلاحظ التشابه بين الضغط ألولي والضغط الناتج عن الغازات، وقد استطاع فانت هوف تطبيق النتائج التي حصل عليها بعض الباحثين من ضغوط حلوليه على قانون الغازات العام:

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

باستبدال التركيز للمواد المنحلة في المحاليل لتصبح العلاقة بالشكل:

$$P = CRT$$

وللتمييز بين ضغط الغاز والضغط ألولي تم استبدال الحرف P بـ π :

$$\pi = CRT$$

التي تسمى بعلاقة فانت هوف.

وإذا استخدمنا التركيز المولي تصبح العلاقة: $\pi = M R T$

تستخدم هذه العلاقة إذا كانت المادة المنحلة غير متشردة أي تتحلل بشكلها الجزيئي مثل السكر في الماء. أما إذا كانت المادة المنحلة قابلة للتشرد إلى عدد محدد من الشوارد فان العلاقة يجب أن تصحح لتشمل عدد الشوارد المتحررة في المحلول:

$$\pi = i M R T$$

حيث: i عدد الشوارد المتشكلة.

مثال: احسب الضغط ألولي لمحلول مائي يحوي 1.75 gr سكروز C₁₂H₂₂O₁₁ في 150 ml ماء عند الدرجة 17 °C .

$$n = \frac{W}{M_w} = \frac{1.75}{342} = 0.0051 \text{ mol} \quad \text{الحل: نحسب عدد مولات السكر المنح:}$$

$$\pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \frac{0.0051}{0.15} \times 0.082 \times (273 + 17) = 0.81 \text{ atm}$$

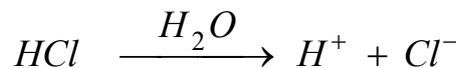
الحموض والأسس

عرفت الحموض منذ زمن بعيد وهي مركبات لها خاصية المذاق الحمضي، ولكن كيميائياً عرف لها خواص أخرى مثل تفاعلها مع بعض المعادن وانطلاق غاز الهيدروجين، بالإضافة إلى ذلك فإن الحموض تتفاعل مع الكربونات مطلقاً غاز ثاني أكسيد الكربون. وتسبب الحموض تغيراً في لون بعض المركبات العضوية التي تسمى المشعرات، حيث أصبحت تستعمل للكشف عن وجود حمض مثل عباد الشمس الذي يغير لونه من الأزرق إلى الأحمر والفينول فتالئين من اللون الأحمر الوردي إلى عديم اللون

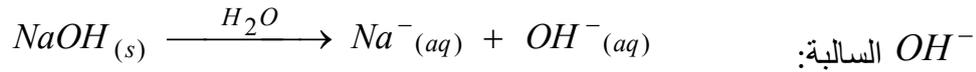
أما القلويات فقد عرفت بداية في رماد النباتات وخاصة نبات القلي التي نسبت إليه التسمية العربية. ومحاليل هذه المركبات لها طعم كالصابون وملمسها دهني، وهي تتفاعل مع بعض الأملاح المعدنية لتشكل هيدروكسيدات غير حوله في الماء وبما أن عمل القلويات يعاكس عمل الحموض، فإنها تؤثر على المشعرات بشكل معاكس حيث تقلب لون عباد الشمس من اللون الأحمر إلى اللون الأزرق والفينول فتالئين من عديم اللون إلى اللون الأحمر الوردي. وإذا تفاعلت القلويات مع الحموض بكميات متكافئة فإنه ينتج محلولاً معتدلاً، إذ لا يؤثر على المشعرات لتغيير لونها، وتنتج الأملاح.

نظريات الحموض والأسس:

نظرية أرينيوس: في نهاية القرن التاسع عشر استطاع أرينيوس أن يطور نظرية تتعلق بسلوك المحاليل الكهرليئية التي تتضمن الحموض والقلويات. وقد عرّف أرينيوس الحمض على أنه المركب الذي يعطي شاردة الهيدروجين H^+ عند انحلاله في الماء. فمثلاً غاز كلور الهيدروجين لا يعتبر حمضاً إلا إذا انحل في الماء حسب المعادلة:



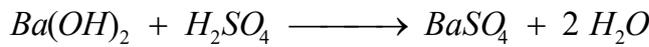
أما مفهوم ارينيوس للأسس فهي عبارة عن مواد تتفكك في الماء لتعطي شوارد هيدروكسيل



وحسب ارينيوس ينتج عن تفاعل التعديل من اتحاد شاردة الهيدروجين مع شاردة



ومن أمثلة تفاعلات التعديل: $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$



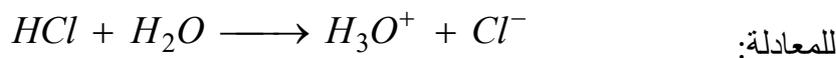
نظرية برونيستيد ولوري للحموض والأسس:

يعتبر تعريف الحموض والأسس على أساس شاردة الهيدروجين وشاردة الهيدروكسيل في الماء مقيداً جداً، لأنه يحصر مناقشة هذه الظاهرة في المحاليل المائية فقط، لذا اقترح العالمان برونيستيد ولوري مفهوماً أكثر شمولاً. فقد عرّفا الحمض بأنه المادة التي تمنح بروتون موجب H^+ إلى مادة أخرى. وعرف الأساس بأنه المادة القادرة على استقبال هذا البروتون من الحمض.

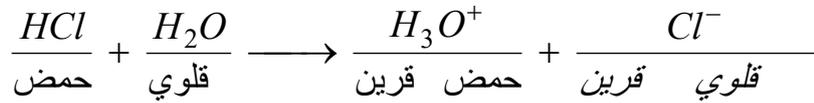
وهذا التعريف لا يتناقض مع نظرية أرينيوس فعند تفاعل حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم فإنه يعطي بروتونا للهيدروكسيد وفق المعادلة:



وحسب نظرية برونيستيد – لوري يعتبر هيدروكسيد الصوديوم أساس لأنه اكتسب بروتون وليس لاحتوائه على شاردة هيدروكسيل. وعندما ينحل غاز كلور الهيدروجين HCl في معظم المحلات غير المائية يعتبر حمضاً ضعيفاً، وناقليته للتيار الكهربائي ضعيفة. أما عند انحلاله في الماء يعطي حمضاً قوياً، وله قدرة عالية على نقل التيار الكهربائي. يتضح من ذلك أن محلول HCl المائي يكون متشرداً إلى درجة كبيرة في الماء. وهذا يدل أن المحل لا يعتبر فقط مكان لتشرد الحمض، وإنما يكون مشاركاً في هذا التفاعل. وفقاً



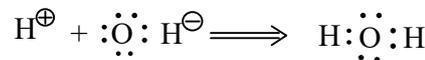
أي أن الماء اكتسب البروتون الذي يمنحه HCl ليكوّن شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ .
ويلعب عندها دور الأساس. ونتيجة لتفاعل HCl مع الماء يتكوّن حمض جديد يسمى بالحمض
القرين، وقلوي جديد يسمى بالقلوي القرين:



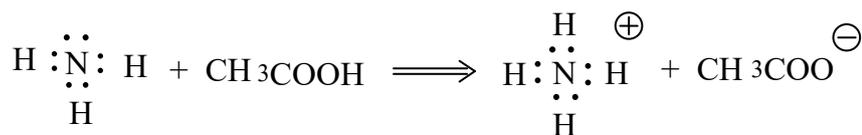
وحسب هذه المعادلة يفقد HCl البروتون ويتحول إلى أساس قرين Cl^- ، ويكسب
الأساس H_2O البروتون ويتحول إلى حمض قرين H_3O^+ . والتفاعل يسير نحو اليمين حتى
النهاية، فلا يوجد جزيئات HCl غير متشردة. وهذا يعني أن التفاعل غير عكوس. وينتمي إلى
هذا النوع من الحموض القوية: حمض الكبريت H_2SO_4 ، حمض الأزوت HNO_3 ، والتي
تنتشر بشكل تام في الماء.

نظرية لويس للحموض والأسس:

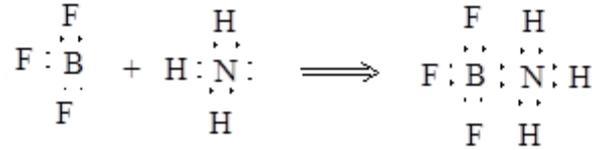
يعتبر لويس من أحد رواد النظرية الإلكترونية للروابط. وقد حدد الأسس على أنها المواد
التي لها قدرة على منح زوج الكتروني لتشكل روابط تساندية وأن الحموض هي التي لها القدرة
على كسب الزوج الإلكتروني. وبالتالي فقد أضافت نظرية لويس عدداً من المواد إلى قائمة
الحموض والأسس. فاتحاد البروتون H^+ مع الهيدروكسيل OH^- لتكوين جزيء ماء، يعتبر
تفاعل أساس مع حمض لأن شاردة H^+ تكسب زوج الكتروني من شاردة OH^- لتكوين رابطة
تساندية:



وفي تفاعل النشادر مع حمض الخل يتم منح النشادر زوج الكتروني لحمض الخل:



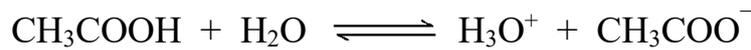
وقد شملت نظرية لويس مركبات لا يجري خلال تفاعلاتها انتقال بروتون هيدروجيني مثل ثلاثي فلوريد البور BF_3 مع النشادر ليعطي معقد ثلاثي فلوريد البور النشادري:



تشرّد الكهربيّات الضعيفة:

تشمل الكهربيّات الضعيفة الحموض والأسس والأملاح ضعيفة التشرّد، وتتواجد محاليل هذه الكهربيّات في حالة توازن بين جزيئاتها المتشرّدة وغير المتشرّدة في محاليلها.

1 – تشرّد الحموض الضعيفة: مثل حمض الخل الذي يتشرّد في الماء حسب المعادلة التالية:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

وعندما يكون المحلول مخففاً، فإن تركيز الماء يبقى ثابتاً لذا يمكن أن نضمه إلى الثابت

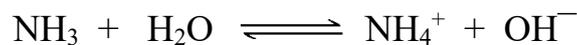
k_{eq} فنحصل على:

$$K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

نسمي الجداء $K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}]$ بـ K_a ويسمى بثابت تشرّد الحمض الضعيف:

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

2 – تشرّد الأسس الضعيفة: مثل هيدروكسيد الأمونيوم الذي يتشرّد وفق المعادلة:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة واعتبار تركيز الماء ثابتاً كما في حالة الحمض الضعيف نحصل على:

$$K_{eq} \times [H_2O] = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

نسمي الجداء هنا $K_{eq} \times [H_2O]$ بـ K_b ويسمى بثابت نشرد الأساس الضعيف:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

تحسب قيم ثوابت التشرّد تجريبياً، وقيمها صغيرة تتراوح بين 10^{-2} و 10^{-10} . ولتسهيل التعامل مع هذه القيم تم استخدام اللوغاريتم العشري:

$$pK_a = -\text{Log } K_a$$

$$pK_b = -\text{Log } K_b$$

وكلما صغرت قيمة K_a أو K_b فإن الحمض أو الأساس يكون أضعف تشرّداً.



المشعرات Indications

المشعرات هي مواد عضوية ضعيفة يتغير لونها تبعاً لتركيز أيونات الهيدروجين الموجبة أو الهيدروكسيد في المحلول، وبمعنى آخر هذه المركبات تظهر لوناً عندما تكون على شكل جزيئات لا متفككة ولوناً آخر مغايراً تتصف به أيوناتها، لذلك هذه المركبات تسلك سلوك الحموض الضعيفة أو الأسس الضعيفة في المحاليل المائية ويرمز لها بـ HIn والتي تتفكك لتعطي أيونات الهيدروجين الموجبة و In^- :



بعض المشعرات المستخدمة في المعايرات الحمضية الأساسية ومدى كل منها:

Indicator	pH Range	Acid Color	Base Color
Thymol blue	1.2-2.8	Red	yellow
2,4-Dinitrophenol	2.4-4	Colorless	Yellow
Methyl yellow	2.9-4	Red	Yellow

Methyl orange	3.1-4.4	Red	Orange
Bromophenol blue	3.0-4.6	Yellow	Blue
Methyl red	4.4-6.2	Red	Yellow
Phenol red	6.4-8.0	Yellow	red
Thymol blue	8.0-9.6	Yellow	Blue
Phenolphthalein	8.0-10.0	Colorless	Red
Alizarins yellow	10.0-12.0	Yellow	Lilac

المحاليل الموقية: Buffer Solution

كثير من الأحيان يحتاج الكيميائي لإجراء التجارب الكيميائية والتي يجب أن يكون فيها قيمة الـ pH ثابتة بالرغم من إضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو أساس قوي إلى جملة التفاعل. ومن المعروف أن معظم العمليات الفيزيولوجية تقريباً تنم في أوساط يكون فيها تركيز شوارد الهيدروجين الحمضية ثابتاً من إتمام التفاعل بشكل صحيح وعدم ظهور نواتج ثانوية. حيث يؤدي انحراف قيمة pH المحلول باتجاه الزيادة أو النقصان إلى تخريب العملية الفيزيولوجية.

فمن المعروف انه نتيجة استقلاب الأغذية في جسم الإنسان تأتي إلى الدم باستمرار نواتج حمضية وأساسية، ولكن على الرغم من ذلك يبقى pH دم الإنسان ثابتاً، ويفسر ذلك على أن الدم يحتوي على منظمات تحافظ على تركيز شوارد الهيدروجين ثابتة تدعى بالمحاليل الموقية.

يعتبر التوازن الشاردي في المحاليل مثل أي توازن كيميائي يمكن إزاحته بتغيير تركيز أي من المواد المتفاعلة أو الناتجة حسب مبدأ لو شاتيليه، فالمحلول الموقية هو المحلول الذي له القدرة على امتصاص كميات صغيرة من شوارد حمض قوي $[H^+]$ أو شوارد أساس قوي $[OH^-]$ عند إضافتها إلى المحلول مع حدوث تغير صغير جداً في قيمة الـ pH أي تظل قيمته شبه ثابتة.

تقسم المحاليل الموقية إلى نوعين:

- 1- محلول من مزيج حمض ضعيف مع أحد أملاحه الناتجة عن أساس قوي.
- 2- محلول من مزيج أساس ضعيف مع أحد أملاحه الناتجة عن حمض قوي.

ومن امثله المحاليل الموقية الأزواج التالية:

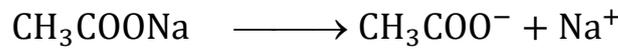
حمض الخل (CH₃COOH) + خلات الصوديوم (CH₃COONa)، فوسفات أحادية الصوديوم (H₂NaPO₄) + فوسفات ثنائية الصوديوم (HNa₂PO₄)، هيدروكسيد الامونيوم (NH₄OH) + كلوريد الامونيوم (NH₄Cl).

آلية عمل المحلول الموقية:

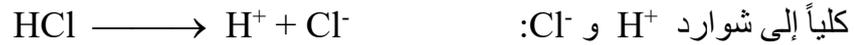
من أجل توضيح آلية عمل المحلول الموقية، سندرس كيفية عمل محلول موقية في الوسط الحمضي مكوّن من حمض الخل وملح خلات الصوديوم، ومحلول موقية في الوسط القلوي مكوّن من هيدروكسيد الأمونيوم وملح كلور الأمونيوم.

1 – آلية عمل محلول موقية في وسط ذو pH < 7 :

لنأخذ مثال عن آلية عمل المحلول الموقية في الوسط الحمضي، حمض الخل وملح خلات الصوديوم، وهذا الحمض ضعيف يتأين بشكل جزئي ليعطي أيونات الخلات وأيونات الهيدروجين، بينما الملح هو كهربي قوي يتأين بشكل كامل ليعطي أيون الخلات وأيون الصوديوم الموجب:



فعند إضافة كمية صغيرة من حمض قوي مثل حمض كلور الماء فان هذا الحمض يتشرد

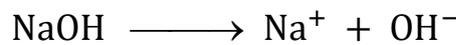


ويتم تعديل شوارد الهيدروجين المضافة بواسطة شاردة الخلات الناتجة عن تفكك



وحمض الخل الناتج ضعيف التشرد، وبذلك تكون قد استهلكت شوارد الهيدروجين المضافة دون تغيير يذكر في قيمة pH المحلول.

أما عند إضافة كمية صغيرة من أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول الموقية، فإنها تتشرد إلى:



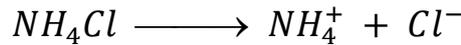
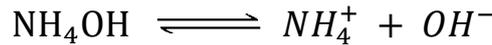
وشوارد OH^- الناتجة عن التشرّد الكلي لـ $NaOH$ تتفاعل مع جزيئات حمض الخل وتعطي الماء وشاردة الخلات :



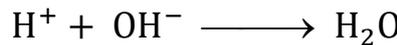
حيث يتشكل ملح خلات الصوديوم والماء وهذا يعني أنّ كمية الحمض اختفت وظهر بدلاً عنها نفس الكمية من الملح، بينما قيمة الـ pH لن تتغير.

2 - آلية عمل محلول موقّي في وسط ذو $pH > 7$:

وكمثال عن آلية عمل المحلول الموقّي في الوسط القلوي، هيدروكسيد الأمونيوم وملح كلور الأمونيوم، وهذا الأساس ضعيف يتأين بشكل جزئي ليعطي النشادر والماء، بينما الملح هو كهربيّ قوي يتأين بشكل كامل ليعطي أيون الأمونيا وأيون الكلور السالب حسب المعادلات التالية:

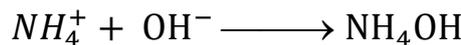


فعند إضافة كمية صغيرة من حمض قوي مثل حمض كلور الماء فان شاردة الهيدروجين الناتجة تتفاعل مع شاردة الهيدروكسيل الناتجة عن تشرّد هيدروكسيد الأمونيوم حسب التفاعل:



والماء الناتج ضعيف التشرّد وبالتالي تكون شارّد الهيدروجين الحمضية المضافة قد استهلكت دون تغيير في pH الوسط.

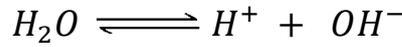
أما عند إضافة كمية صغيرة من أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول الموقّي، فان شاردة الهيدروكسيل الناتجة تتفاعل مع شارّد الأمونيا الناتجة عن تشرّد ملح كلور الأمونيوم حسب التفاعل التالي:



إذ يتشكل نتيجة التفاعل السابق هيدروكسيد الأمونيوم ضعيف التشرّد، وبالتالي نكون قد تخلصنا من الأساس القوي المضاف دون تغيير يذكر بقيمة pH الوسط.

الجداء الشاردي للماء ومفهوم الـ pH:

يعتبر الماء كهربيًا ضعيفاً إذ يتفكك بشكل ضعيف جداً إلى شوارد كما يلي:



إن تشرّد الماء في الواقع ضعيف جداً لدرجة أننا نفترض عادة أنه يوجد على شكل جزيئي. وفي الواقع فإن قيمة ثابت التوازن للماء يساوي $K_{eq} = 1.98 \times 10^{-16}$ وتبين الدراسات أنه من بين كل 555.5 مليون جزيء ماء يتشرّد جزيء واحد فقط معطياً شاردة هيدروجين واحدة وشاردة هيدروكسيل واحدة. فإذا طبقنا قانون فعل الكتلة على توازن الماء السابق نحصل على:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ويعطى تركيز جزيئات الماء $[H_2O]$ في هذه العلاقة بعدد مولاته في اللتر 1000 (gr):

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.555 M$$

وبتعويض هذه القيم في علاقة ثابت التوازن:

$$1.98 \times 10^{-16} = \frac{[H^+][OH^-]}{55.55} \Rightarrow$$

$$[H^+][OH^-] = 1.98 \times 10^{-16} \times 55.55 = 10^{-14}$$

نسمي الجداء $[H^+][OH^-]$ الجداء الشاردي ونرمز له بـ K_W ومنه تصبح العلاقة:

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

فالثابت K_W ، الذي يدعى الجداء الشاردي للماء، على غاية كبيرة من الأهمية في جميع مسائل الحموض والأسس. ويتأثر بدرجة الحرارة حيث يزداد بازدياد درجة الحرارة.

يلاحظ من معادلة تفكك الماء أن عدد شوارد الهيدروجين الناجمة عن التفكك يتساوى مع عدد شوارد الهيدروكسيل، ففي الماء النقي تماماً يكون:

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

يسمى المحلول الذي يكون فيه تركيز شوارد الهيدروجين مساوية لتركيز شوارد الهيدروكسيل بالمحلول المعتدل. أما إذا كان تركيز شوارد الهيدروجين أكبر من تركيز شوارد الهيدروكسيل أي أكبر من 10^{-7} فنقول عن المحلول انه حمضي. ويكون المحلول قلويًا إذا أصبح تركيز شوارد الهيدروكسيل أكبر من تركيز شوارد الهيدروجين، ويجب أن يبقى دوماً قيمة الجداء الشاردي ثابتاً أي: إذا ازداد تركيز شوارد الهيدروجين ينقص بالمقابل تركيز شوارد الهيدروكسيل بحيث تبقى العلاقات التالية محققة:

$$[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]} \quad ; \quad [OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$$

وبسبب صعوبة التعامل بهذه القيم الصغيرة، فقد اقترح أن يُعبّر عن تركيز الشوارد بلوغاريتها العشري السالب الذي يدعى الأس الشاردي، ويرمز له بالحرف p ومن هنا أتى مفهوم الـ pH الذي هو تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول معبراً عنه بالأس الشاردي، أي:

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

وكذلك الأمر بالنسبة لشاردة الهيدروكسيل:

$$pOH = -\text{Log} [OH^-]$$

ومنه يمكن كتابة علاقة الجداء الشاردي للماء بالشكل:

$$pk_w = pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH \quad \text{و} \quad pH = 14 - pOH \quad \text{وبالتالي:}$$

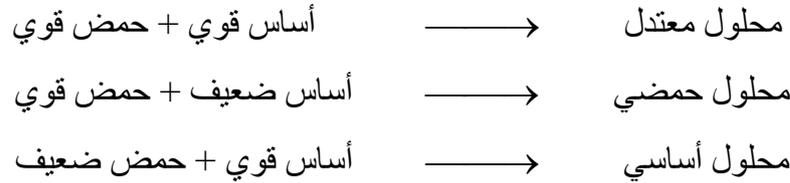
إذا كان $pH < 7 < pOH$ فالمحلول حمضي

إذا كان $pH > 7 > pOH$ فالمحلول قلوي

إذا كان $pH = 7 = pOH$ فالمحلول معتدل

تفاعلات الحموض والأسس:

تسمى تفاعلات الحموض والأسس بتفاعلات التعديل **Neutralization**، حيث يتفاعل الحمض مع الأسس لإعطاء مركبات أيونية تسمى الأملاح **Salts**. يمكن لمحاليل الأملاح أن تكون معتدلة أو حمضية أو أساسية وذلك تبعاً للخواص الحمضية- الأساسية لمكونات الملح والتي هي الشق الموجب والشق السالب (الكاتيون والأنيون). وكقاعدة عامة تكون محاليل الأملاح الناتجة من تعديل حمض قوي مع أسس قوي معتدلة، وتكون محاليل الأملاح الناتجة من تعديل حمض قوي مع أسس ضعيف حمضية، وتكون محاليل الأملاح الناتجة من تعديل حمض ضعيف وأسس قوي أساسية، أما محاليل الأملاح الناتجة من تعديل حمض ضعيف بأسس ضعيف فتعتمد على القوة النسبية لكل من الحمض والأسس.



تسمى تفاعلات شرجبات وشرسبات الأملاح مع الماء لإعطاء H_3O^+ و OH^- بتفاعلات حلمهة الأملاح **Salts hydrolysis reaction**.

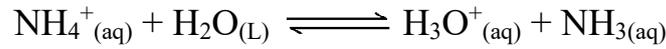
- الأملاح التي تعطي محاليل معتدلة:

إن الأملاح مثل $NaCl$ الناتجة عن حمض قوي (في مثالنا HCl) و أسس قوي ($NaOH$) تعطي محاليلاً معتدلة لأن كل من الكاتيون (Na^+) والانيون (Cl^-) لا يتفاعلان مع الماء لإعطاء H_3O^+ أو OH^- . لا يملك الأسس القويين الضعيف Cl^- للحمض القوي HCl أي ميل لنزع بروتون الماء و جعل المحلول قلوياً، كذلك لا يمكن للحمض القويين الضعيف Na^+ أن يقدم للماء بروتون عن طريق تفاعله مع جزيئة ماء أخرى لتشكل $NaOH$ وجعل المحلول حمضياً.

- الأملاح التي تعطي محاليل حمضية:

إن الأملاح مثل NH_4Cl المشتقة من أسس ضعيف (NH_3) وحمض قوي (HCl) تعطي محاليلاً حمضية. وبما أن Cl^- هو الأسس الضعيف المرافقة للحمض القوي HCl

فهو لا يملك أي ميل للتفاعل مع الماء، أما الكاتيون NH_4^+ فهو الحمض المرافق القوي للأساس الضعيف NH_3 وهو يخضع للتوازن التالي مع الماء معطياً محلولاً حمضياً:



- الأملاح التي تعطي محاليلاً أساسية:

إن الأملاح مثل سيانيد الصوديوم NaCN المشتقة من أساس قوي (NaOH) وحمض ضعيف (HCN) تعطي محاليلاً أساسية. وفي هذه الحالة لا يسلك الكاتيون (Na^+) سلوكاً حمضياً أو أساسياً كما رأينا، أما الأنيون فهو أساس قرين قوي لحمض ضعيف يمكن أن ينزع بروتون من جزئ الماء، لتتحرر شاردة OH^- في المحلول معطيةً وسطاً أساسياً، وفقاً للتفاعل التالي:

