

Hydrolysis of Salt

التحلل المائي للأملاح

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

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

أنواع الأملاح :-

أملاح ثنائية (أو كسجينية)	أملاح ثنائية
تتكون من : مجموعة لافلزية (سالبة) + أيون فلزي (موجب)	تتكون من : أيون لافلزي (سالب) + أيون فلزي (موجب)
التسمية / أسم المجموعة السالبة للحامض + أسم الفلز	التسمية / أسم اللافلز + يد + أسم الفلز

أمثلة (أملاح ثنائية) :-

كلوريد الصوديوم	NaCl
بروميد الفضة	AgBr
فلوريد الكالسيوم	CaF ₂
كبريتيد النحاس	CuS
يوديد البوتاسيوم	KI

أمثلة (أملاح ثلاثية) :-

كبريتات البوتاسيوم	K ₂ SO ₄
نترات الفضة	AgNO ₃
خلات الصوديوم	CH ₃ COONa
فوسفات الكالسيوم	Ca ₃ (PO ₄) ₂
كربونات الصوديوم	Na ₂ CO ₃

طرق تحضير الأملاح :-

يمكن تحضير الأملاح بالطرق التالية :

1. تفاعل فلز مع لافلز
2. تفاعل حامض مع قاعدة
3. إحلال فلز محل هيدروجين حامض
4. تبادل الجذور

ملاحظة:

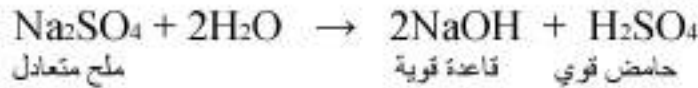
- من القواعد القوية : Ca(OH)₂ , KOH , NaOH
- من القواعد الضعيفة : هيدروكسيد الأمونيوم NH₄OH , هيدروكسيد النحاس Cu(OH)₂ . الاتيلين (مصيفته الكيميائية).

- من الحوامض القوية : HBr , HNO₃ , HCl , H₂SO₄
- من الحوامض الضعيفة : HCN , HF , HCOOH , CH₃COOH

أصناف للأملح :-

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

(أ) **الأملاح المتعادلة** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل NaCl , KCl حيث تتأين تماماً تماماً في الماء (مالانهاية $K_h = 1$) لكونها (الكتروليتات قوية) ويكون محلولها المائي متعادلاً".



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

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

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

**خطوات التحلل المائي :**

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

**ثابت التحلل المائي للملح K_h**

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{Acid}] [\text{Base}]}{\text{unhydrolyzed Salt}}$$

درجة التفكك a
C تمثل تركيز الملح

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

$$K_w = K_h K_a$$

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

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

$$PH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} PK_a + \frac{1}{2} \text{Log } C$$

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 هايوكلوريت الصوديوم NaOCl علماً إن $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ ؟

مثال :

احسب قيمة pK_a لحمض الخليك ، علماً أن قيمة $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟ :

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

$$pK_a = -\log K_a$$

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

$$= 4.75$$

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



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

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

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

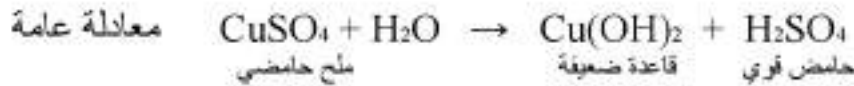
مثال// احسب الأس الهيدروجيني PH و K_h لمحلول سيانيد البوتاسيوم 0.01 M KCN علماً إن $K_a(KCN) = 7 \times 10^{-10}$ ؟

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

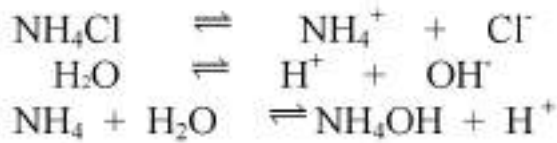
$$PH = 7 + 4.57 - 1 = 10.57$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

(ج) الأملاح الحامضية : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ حيث يكون محلولها المائي حامضياً :-



خطوات التحلل المائي :



$$K_h = \frac{[\text{Base}][\text{Acid}]}{[\text{unhydrolyzed Salt}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

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

$$K_w = K_h K_b$$

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

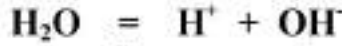
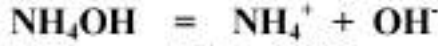
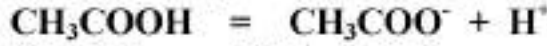
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} \text{PK}_w - \frac{1}{2} \text{PK}_b - \frac{1}{2} \text{Log } C$$

مثال: احسب الأس الهيدروجيني PH وثابت التحلل المائي للملح K_h لمحلول NH_4Cl 0.01 M علماً إن $K_{b\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

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

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



$$PH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} PK_b$$

ملاحظة : يتضح مما سبق ان التناسب عكسي بين $(K_a$ او $K_b)$ مع K_h ; حيث انه كلما كان $(K_a$ او كان $K_b)$ صغيرا" كان K_h كبيرا" والملح يتحلل مانيا" بدرجة اكبر .

مثال // احسب PH و K_h لمحلول فورمات الأمونيوم 0.05 N علما ان $K_a(HCOOH) = 1.77 \times 10^{-4}$ ، $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$ ؟

أسئلة :

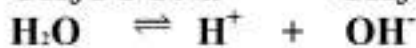
س: ناقش ماذا يحدث عند إذابة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في الماء ؟

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 فيتحلل H^+ أو H_3O^+ فيؤدي الى ان يكون المحلول ذو تأثير حامضي في الدلائل الكيميائية .

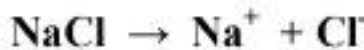


س: لماذا يكون المحلول المائي لخلات الصوديوم CH_3COONa قاعديا" ؟

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



س : لماذا لايتحلل ملح كلوريد الصوديوم NaCl مانيا" ؟



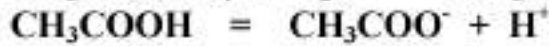
ج:

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

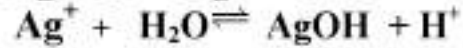
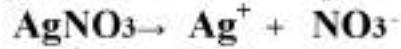
H^+ , OH^- بتركيز متساوية حيث ان $(K_b = K_a)$



س: علل لماذا لا تتغير 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 $\text{P}^{\text{H}}=7$. لذلك يبقى المحلول متعادل ولا تتغير قيمة P^{H} الماء النقي وهي 7 .



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 فتتخفض قيمة P^{H} الى اقل من 7 حيث يتبقى H^+ في المحلول .



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 .

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

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

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

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

$$\text{PH} = \text{Log K} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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

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

مثال // احسب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من حامض البنزويك 0.5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ومحلول بنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ بتركيز 10 g/L علماً إن $\text{PKa} = 4.1$ ؟

$$M_{C_6H_5COONa} = \frac{wt}{M. wt} \times \frac{1000}{Vml}$$

$$M_{C_6H_5COONa} = \frac{10}{144} \times \frac{1000}{1000} = 0.007 M$$

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

ويكمل الحل؟؟

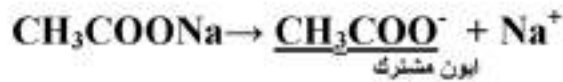
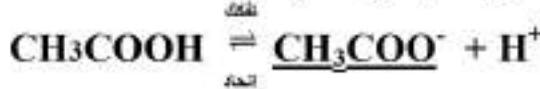
تأثير ظاهرة الايون المشترك في المحاليل المنظمة

قاعدة لي - شاتليه :

(إذا كانت مجموعة مواد في حالة توازن ، فإن التغير الذي يحصل على احد العوامل التي يعتمد عليها التوازن سيؤدي الى تغير في اتجاه التوازن بطريقة ما بحيث يسبب تقليل أو إزالة هذا التغير والعودة الى التوازن).
الايون المشترك :

هو الايون الذي يطلقه الكتروليت قوي ليقفل من تفكك الكتروليت ضعيف وهو يشبه احد نوعي الايونات التي يطلقها الكتروليت الضعيف .
تأثير الايون المشترك :

1. يقلل من حامضية الحامض الضعيف فيزداد الـ P^H مثلا (حامض ضعيف وملحه)

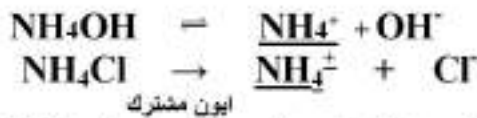


عند إذابة ملح خلات الصوديوم في محلول حامض الخليك سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الخلات المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (تزداد سرعة التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي - شاتليه فيزداد تركيز الحامض الأصلي (غير المتفكك) ويقل تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ فيزداد الـ P^H (تقل الحامضية) .
* أسئلة

س: لماذا تزداد قيمة الـ P^H لحامض النتروز HNO_2 عند إضافة نترات الصوديوم $NaNO_2$ إليه؟

س: ناقش مايلي (تقل درجة تفكك حامض HCN عند إضافة KCN إليه) .

2. يقلل من قاعدية القاعدة الضعيفة (فيزداد الـ P^{OH}) مثلا " قاعدة ضعيفة وملحها



عند إذابة ملح كلوريد الأمونيوم في محلول الأمونيا (هيدروكسيد الأمونيوم) سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الأمونيوم المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (ترجيح التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي -

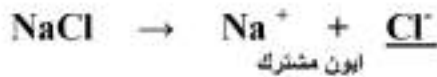
شاتليه فيقل تركيز ايون الهيدروكسيل $[OH^-]$ ويزداد الـ P^{OH} ويقل الـ P^H .

س: ناقش مع المعادلات لماذا يقل P^H محلول البيريدين C_5H_5N عند إذابة ملح كلوريد

البيريدين $C_5H_5NH^+ Cl^-$ فيه ؟

س : بين كيف يمكن تقليل قاعدية محلول NH_4OH ؟

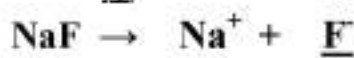
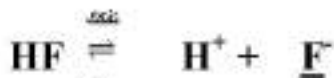
3. يزيد من ترسيب الأملاح شحيحة الذوبان بالماء فتقل قابلية ذوبانها



عند إذابة ملح كلوريد الصوديوم في محلول كلوريد الفضة سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الكلوريد المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (التفاعل الخلفي وهو الترسيب) حسب قاعدة لي - شاتليه فيزداد الترسيب ويقل الذوبان .

س: في ضوء قاعدة لي - شاتليه . فسر لماذا تقل درجة تفكك حامض HF عند إضافة NaF الى محلوله المائي بينما تزداد درجة تفككه عند إضافة الماء إليه ؟

ج : ان إضافة NaF سيزيد من تركيز ايون F⁻ المشترك مما يرجح التفاعل الخلفي حسب قاعدة لي - شاتليه فيقل التفكك وتقل درجة التفكك .



بينما عند إضافة الماء تتباعد الايونات فيقل عددها في وحدة الحجم (يقل تركيز النواتج) مما يرجح التفاعل الأمامي (أي يزداد التفكك) لازالة هذا التأثير والعودة للتوازن حسب قاعدة لي - شاتليه .

كيفية حفاظ المحلول المنظم

على قيمة الـ pH عند إضافة كمية من حامض قوي او قاعدة قوية اليه

ان المحلول المنظم (البفر) هو المحلول الذي يقاوم 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 .

أنواع المحاليل المنظمة
01 حامض ضعيف وملحه

أ. عند إضافة كمية قليلة من حامض قوي إليه

سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروجين [H⁺] فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الخلات مع

ايونات الهيدروجين [H⁺] المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لايتغير تركيز [H⁺]

كثيراً ويكون تغير الـ pH طفيفاً .

وتكون قوائين الـ pH كما يأتي :

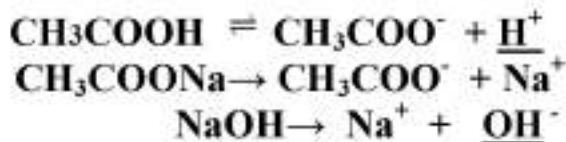
$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

(الأولي)

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

(الجديد)

ب. عند إضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH إليه



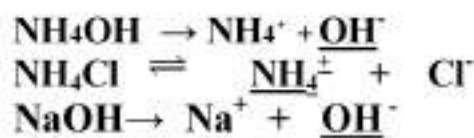
سوف يقل تركيز ايونات الـ $[\text{H}^+]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[\text{H}^+]$ المستهلك حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لا يتغير تركيز $[\text{H}^+]$ كثيرا" ويكون تغير الـ p^{H} طفيفا". وسيكون قانون الـ p^{H} الجديد كما يأتي :

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Base added}]}{[\text{Acid}] - [\text{Base added}]}$$

(الجديد)

02 قاعدة ضعيفة وملحها

أ. عند إضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH إليه



سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الأمونيوم مع ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لا يتغير تركيز ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ كثيرا" ويكون تغير الـ p^{OH} وبالتالي الـ p^{H} طفيفا"

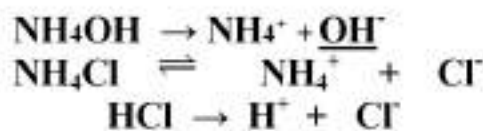
$$\text{p}^{\text{OH}} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

(الاولي)

$$\text{p}^{\text{OH}} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

(الجديد)

ب: عند إضافة كمية قليلة من حامض قوي إليه



سوف يقل تركيز ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[\text{H}^+]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ المستهلك حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لا يتغير تركيز $[\text{OH}^-]$ كثيرا" ويكون تغير الـ p^{OH} وبالتالي الـ p^{H} طفيفا".

$$\text{POH} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

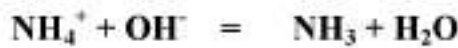
(الجديد)

مثال // احسب تغير PH الذي يحصل نتيجة إضافة 100 ml من 0.5 M HCl و 0.5 M NaOH الى 400 ml من المحلول المنظم المكون من (0.3 M NH₄Cl و 0.20 M NH₄OH) علماً إن $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$ ؟

$$P^{OH} = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

$$P^{OH} = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3}{0.2} = 9.07$$

أ. عند إضافة 100 ml 0.5 M NaOH ؟



فإنه يتحول جزء من الملح الى قاعدة وبنفس الكمية أي إن هنالك زيادة في تركيز القاعدة ونقصان في تركيز الملح بنفس النسبة .

$$P^{OH} = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

$$P^{OH} = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} \frac{0.3 \times 400 - 0.5 \times 100}{500} + \text{Log} \frac{0.2 \times 400 + 0.5 \times 100}{500} = 4.99$$

$$PH = 14 - 4.99 = 9.11$$

$$\Delta PH = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

ب. إضافة 100 ml 0.05 M HCl ؟



سوف يزداد تركيز الملح ويقل تركيز القاعدة بنفس تركيز الحامض المضاف :-

$$POH = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

$$POH = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \frac{100}{0.3 \times 400 + 0.5 \times 500} = 4.98$$

$$\frac{0.2 \times 400 - 0.5 \times 100}{500}$$

$$PH = 14 - 4.98 = 9.02$$

$$\Delta PH = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

قدرة المحلول المنظم **Buffer Capacity** :- تعرف بأنها عدد مكافئات الحامض أو القاعدة القوية اللازمة لتغيير PH لتر واحد من المحلول المنظم بوحدة PH واحدة .