الفصل الأول
Chapter One

الرقم الهيدروجيني والمحاليل المنظمة والقوة الايونية للمحاليل

(ph), Buffer Solutions and Ionic Strength

obeikandl.com

المقدمة

يستحسن مراجعة القوانين الآتية لأهميتها في موضوع الرقم الـــهيدروجيني **(ph)** والمحاليل المنظمة والقوة الايونية للمحاليل.

١- عدد مولات المادة يحتسب كالأتي:-

$$A = \frac{W}{MW} \qquad (١-١)$$

حيث إن **A** هو عدد مولات المادة **Number of Moles**.

وإن **W** هو وزن المادة بالغرامات.

وإن **MW** هو الوزن الجزيئي للمادة بالغرامات.

٢- مولارية المحلول تحسب كالآتي:

$$M = \frac{A}{V} \qquad (١-٢)$$

حيث أن **M** هي مولارية المحلول **(Molarity)** بوحدة **mole/ liter**.

وإن **A** هو عدد مولات المادة.

وإن **V** هو الحجم الكلي للمحلول باللتر.

A ولجمع القانونين يحدث الآتي:-

$$M = \frac{W}{MWV} \qquad (١-٣) \quad \text{.....}$$

٣- الوزن المكافئ للمادة يحتسب كالآتي:-

$$EM = \frac{MW}{R} \qquad (١-٤)$$

حيث إن **EW** هو الوزن المكافئ للمادة **Equivalent Weight** بالغرامات.

وإن **MW** هو الوزن الجزيئي للمادة بالغرامات.

وإن **R** هو عدد أيونات الهيدروجين أو الأيونات الهيدروكسيل القابلة للإحلال.

obeikandi.com

٤- معيارية المحلول تحتسب كالآتي:-

$$N = \frac{N_e}{V} \quad \ldots\ldots (١-٥)$$

حيث إن **N** هي عيارية المحلول **Narmality**. **(Normality/ liter)**

وإن **V** هو الحجم الكلي للمحلول باللتر.

وإن N_e هو عدد الأوزان المكافئة للمذاب أو المادة.

كما اشتقت عدة قوانين منها القانون الآتي:-

B- أما عدد الأوزان المكافئة N_e فيحتسب كالآتي:-

$$N_e = \frac{W}{EW} \quad \ldots\ldots (١-٦)$$

حيث أن N_e هو عدد الأوزان المتكافئة للمادة أو المذاب.

وأن **W** هو وزن المذاب بالغرام

وأن **EW** هو الوزن المتكافئ للمذاب بالغرام

كما اشتقت عدة قوانين منها

$$\mathbf{N = M \times R} \quad \ldots\ldots (١-٧)$$

حيث أن **N** هي عيارية المحلول **Normality/ liter**

وأن **M** هي مولارية المحلول **Mole/ liter**

وأن **R** هو عدد أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل القابلة للإحلال وبالاستعاضة عن **M** في القانون (١-٢) يحدث الآتي:-

$$N = \frac{WR}{MWV} \quad \ldots\ldots (١-٨)$$

كما أشتق القانون الآتي:-

$$\mathbf{W_S = V \times D} \quad \ldots\ldots (١-٩)$$

حيث إن W_S وزن المحلول أو الجسم الصلب بالغرامات في المحلول المركز (١٠٠%).

obeikandl.com

وإن **V** هو حجم المحلول بالسم^3.

وإن **D** هي كثافة المحلول (غم/ سم^3).

إما وزن المادة النقية في المحلول المخفف فيحتسب كالآتي:-

$$W_p = V \times D \times \% \quad \ldots\ldots (١-١٠)$$

حيث إن W_p هو وزن المادة النقية بالمحلول المخفف بالغرامات.

وإن **V** هو حجم المحلول بالسم^3.

وإن **D** هي كثافة المحلول غم/ سم^3.

وإن % هي النسبة المئوية لوجود المادة.

C- وعند إجراء التخفيفات أو أجراء المعايرات يراعى الآتي:-

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad \ldots\ldots (١-١١)$$

حيث أن M_1 هو تركيز المحلول الأول بالمولارية أو بالنسبة المئوية أو غيرها وأن M_2 هو تركيز المحلول الثاني بالمولارية أو النسبة المئوية أو غيرها وأن V_1 هو حجم المحلول الأول بالسم^3 أو اللتر. وأن V_2 هو حجم المحلول الثاني بالسم^3 أو اللتر.

وفي تخفيف المحاليل أو عند تحضير المحاليل من الأجسام الصلبة يراعى ما يأتي: إن عدد مولات المادة في أحد الأشكال يساوي عدد مولات المادة نفسها بشكل آخر وبعبارة أخرى:

$$\underset{(\text{liters})^a}{\text{Volume}} \times M_a = \underset{(\text{liters})^b}{\text{Volume}} \times M_b \quad \ldots\ldots (١-١٢)$$

أو أن

$$\underset{(\text{Liters})}{\text{Volume}} \times M = \frac{\text{weight(g)}}{MW} \quad \ldots\ldots (١-١٣)$$

وعند تعادل الحوامض مع القواعد أو بالعكس يكون:-

$$\text{Number of Equivalents of} = \text{Number of Equivalent of} \quad \ldots\ldots (١-١٤)$$

H^+ OH^-

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{H^+} = \text{Volume} \times N_{OH^-} \quad \ldots\ldots (١-١٥)$$

(Liters) (Liters)

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{H^+} = \frac{\text{Weight of solid Base (g)}}{EW} \quad \ldots\ldots (١-١٦)$$

(Liters)

أو أن

$$\text{Volume} \times N_{OH^-} = \frac{\text{Weight of solid Acid (g)}}{EW} \quad \ldots\ldots (١-١٧)$$

(Liters)

الحوامض والقواعد

ومما يجدر ذكره أن الحامض هو أية مادة تهب البروتونات.

(أيونات الهيدروجين) والقاعدة هي أية مادة تتسلم أيونات الهيدروجين.

أي أن:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \ldots (١-١٨)$$

(acid) proton base

كما قد يوجد تعريف آخر للقاعدة وهي المادة التي تعطي أيونات الهيدروكسيل عند تحللها كالآتي:-

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \quad \ldots\ldots (١-١٩)$$

هذا ويمكن عد الماء عند تأينه حامضاً لأنه يهب أيون الهيدروجين كما يمكن عده قاعدة لأنه يكتسب أيون الهيدروجين كالآتي:-

obeikandl.com

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad \text{..... (١-٢٠)}$$

acid

$$H_2 + H^+ \rightleftharpoons H^+_3O \quad \text{..... (١-٢١)}$$

base

ويذكر أن تأين الماء يعتمد على عاملين هما ثابت التحلل

(kd) Dissocitation Constant

ومعامل ثابت الماء **(Kw)**. وحسب المعادلة

(١-١٧) عندما يتأين موا ـاحد من الماء يتكون مول واحد من أيون الهيدروكسيل وبتطبيق قانون فعل الكتلة يحدث الآتي:

$$Kd=\frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \quad \text{.... (١-٢٢)}$$

هذا وقد وجد في الماء النقي أن تركيز أيون الهيدروجين يعادل **(10^{-7} M)** ولذا يكون تركيز أيون الهيدروكسيل يعادل **(10^{-7} M)** أيضا.

أما تركيز الماء فيحتسب من المعادلة المرقمة (١-٢) وهي: $M=\frac{A}{V}$

وبالنسبة لعدد مولات الماء **(A)** فيحتسب من المعادلة (١-١) وهي: $A=\frac{W}{MW}$ وبما أن اللتر الواحد من الماء يزن ١٠٠٠غم وان الوزن الجزيئي للماء يعادل ١٨غم لذا يكون عدد المولات = $\frac{1000}{18}=55.6$ مول.

أما تركيز الماء **(M)** فيكون كالآتي:

$$M=\frac{55.6}{1}=55.6M\,\mathbf{S}$$

وبالتعويض في المعادلة (١-٢٢) يحدث الآتي:

$$Kd=\frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55.6)}=1.8\times10^{-16}$$

أما المعامل الثابت للماء **(Kw)** فهو يجمع كل من ثابت التحلل **(Kd)** وكذلك تركيز الماء **(H_2O)** كالآتي:

$$Kw = Kd \times (H_2O) \qquad (١-٢٣)$$

وبالتعويض يكون:

$$Kw = (1.8 \times 10^{-6})(55.6)$$

$$Kw = 1 \times 10^{-14}$$

وبتعويض المعادلة (١-٢٢) في المعادلة (١-٢٣) يكون:

$$Kw = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \times (H_2O)$$

لذا يكون:

$$Kw = (H^+)(OH^-) \qquad (١-٢٤)$$

وبالقيم الكيمة يكون:

$$Kw = (10^{-7})(10^{-7}) = 10^{-14}$$

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14} \qquad (١-٢٥)$$

تركيز المحاليل Concentration of Solutions

من المعلوم أن الوزن الجزيئي الغرامي لأية مادة هو وزن المادة بالغرامات ومساوي عدديا لوزن المادة بالوحدات الذرية فمثلا أن وزن سكر الكلكوز من مجموع الأوزان الذرية لمكوناته هو ١٨٠ فيكون الوزن الجزيئي الغرامي هو ١٨٠ غرام.

كما أن الوزن الجزيئي لأية مادة يحتوي على ٦,٠٢ × ١٠^{٢٣} جزيئه وهذا العدد يسمى بعدد افوكادرو. هذا ويمكن التعبير عن تركيز المحاليل بإحدى الطرق التالية:

١- محلول المولر Molar Solution

عند إذابة وزن جزيئي غرامي لمادة قابلة للذوبان بالماء في ماء كافي بحيث يكون الحجم النهائي لتر واحد يسمى المحلول الناتج بالمحلول المولر ويرمز له **(M)** وبعبارة أخرى أن محلول **Molar Solution** يحتوي على عدد افوكادرو من الجزيئات

(molecules) للمذاب بينما عدد جزيئات المذيب يكون مختلفا.

٢- محلول المولار Molar Solution

وهو المحلول الناتج من إذابة وزن جزيئي غرامي للمادة المذابة في ١٠٠٠غرام أو (لتر واحد) من الماء وبمعنى آخر أن عدد جزئيات المذاب أو المذيب هي ثابتة تقريبا وقد يكون الحجم النهائي للمحلول الناتج أكثر أو أقل من اللتر الواحد.

٣- جزء بالمليون Part Per million (PPm)

إذا أذبنا ١ملغم من NaCl في لتر ماء يكون تركيز المحلول 1ppm.

٤- محاليل النسبة المئوية Percent Solution وهي أنواع:

أ- النسبة المئوية الوزنية (w/w)

إذا أضيف ١٠غم من ملح الطعام إلى ٩٠غم ماء يتكون لدينا محلول بنسبة ١٠% من ملح الطعام.

ب- النسبة الحجمية (V/V)

إذا أضيف ٩٠سم^3 من الكحول المطلق إلى ١٠ سم^{3}من الماء المقطر يتكون لدينا محلول بنسبة ٩٠% من الكحول.

جـ- النسبة الوزنية الحجمية (W/V)

إذا أضيف ١٠غم من ملح الطعام إلى ٩٠ سم^3 ماء مقطر يتكون لدينا محلول بنسبة ١٠% من ملح الطعام.

٥- المحلول المعياري (Normal Solution)

عند إذابة وزن مكافئ غرامي لأية مادة في لتر واحد يتكون ما يسمى بالمحلول المعياري (1N) وعند إذابة وزنين مكافئين في لتر واحد يتكون عندنا (2N) كما إن الوزن المكافئ

يحسب من المعادلة الآتية:

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافؤ}} \quad \ldots\ldots (١-٢٦)$$

ومن المعلوم أن المكافئ للعنصر أو للمادة هو وزنها بالغرامات التي تتحد مع ١,٠٠٨غم هيدروجين أو ما يعادلها وبعبارة أخرى أن الوزن المكافئ للحامض أو القاعدة هو الوزن الذي يحرر أو يعادل مول واحد من أيونات الهيدروجين فمثلاً:

1M H CI = 1N H CI
1M H_2 SO_4 = 2N H_2 SO_4
1M NaOH = 1N NaOH
1M Ca $(OH)_2$ = 2N Ca $(OH)_2$

1M H_3PO - 3N H_3PO_4 -D
1M Fe $(OH)_3$ = 3N Fe $(OH)_3$
1M Na Cl = 1N NaCl
1M Ca Cl = 2N $CaCl_2$
1M $AlCl_3$ = 3N $AlCl_3$

مثال (١-١) ما هو تركيز الـ **Molar** والـ **Molar** لمحلول ١٠% كالكوز؟

الحـــل ١- ١٠% كالكوز = ١٠ = ١٠٠
١٠٠ ١٠٠٠

أو ١٠٠غم/ اللتر.

٢- الوزن الجزيئي **MW** للكلوكوز = ١٨٠غم.

٣- ∴ تركيز الـ **Molar** يساوى $M=\frac{W}{MWV}=\frac{100}{180\times1}=0.56M$

أما تركيز الـ **Molar** ١٠% كالكوز = ١٠٠ = ١٠٠ = ١٠٠غم
١٠٠+١٠٠٠ ١١٠٠ ١.١ لتر

∴ **molar** = $\frac{W}{MWV}=\frac{100}{180\times101}=0.505\,\text{molar}$

ويذكر أنه عند تفاعل الحامض مع القاعدة وحصول التعادل يكون:

(١-٢٧) .... حجم الحامض × معيارته = حجم القاعدة × عيارتها.

مثال (١-٢). تعادلت **100** سم^3 من **NaOH (0.1 N)** مع **50** سم^3 من H_2SO_4. احسب

أ- عيارية الحامض **(N)**.

ب- مولارية الحامض **(M)**.

الحـــــل: باتباع المعادلة (١-٢٧):

$$50 \times N = 100 \times 0.1$$

$$NH2SO4 = \frac{100 \times 0.2}{50} = 0.2\ N$$

$$MH2SO4 = \frac{0.2}{2} = 0.1M$$

E- الكسر المولي **molar Fractionn** أن الكسر المولي يعادل الآتي:

$$N_w = \frac{n_w}{n_w + n_s} \quad \ldots\ldots (١-٢٨)$$

$$N_s = \frac{n_s}{n_w + n_s} \quad \ldots\ldots (١-٢٩)$$

حيث أن **Nw** هو الكسر المولي للمذيب أو الماء وهو عدد مجـــــرد وأن **Ns** هو الكسر المولي للمذاب (عدد مجرد) وأن **nw** هو عدد مولات المذايب.

وأن n_s هو عدد مولات المذاب.

مثال (١-٣) أذيب **0.1M** فى الكلكوز في لتر ماء سقطر. أحسب الكسر المولي للمذيـــــب والمذاب.

الحـــــل نحسب عدد مولات المذاب (الماء) كالأتي:-

$$Nw = \frac{W\ of,1\ of\ H_2O}{mu\ of\ H_2O} = \frac{1000}{18} = 55.6\ mole$$

$$N_w = \frac{55.6}{55.6+0.1} = \frac{55.6}{55.7}$$

$$N_s = \frac{0.1}{55.6+0.1} = \frac{0.1}{55.7}$$

٢- نحسب عدد مولات المذاب **0.1 m = 0.1 mole / l** بتطبيق القانون (١-٢٨) والقانون (١-٢٩) كما أن مجموع الكسر المولي للمذيب والمذاب يساوى واحد كالآتي:-

Nw + Ns = 10 ....(١-٣٠)

F- مثال (١-٣): حضر محلول **$Ca(OH)_2$** بتركيز **0.25N** وحجم ١٠٠ سم٣.

الحـــل:

١- الوزن الجزيئي لـ **$Ca(OH)_2$** يساوى **40 + 2 ×17 = 74**

٢- $$N = \frac{WR}{MWV}$$

$$0.25 = \frac{W \times 2}{74 \times \frac{100}{1000}}$$

$$0.25 = \frac{W \times 2 \times 10}{74}$$

$$\therefore W = \frac{0.25 \times 74}{2 \times 10} = \frac{18.5}{20} = 0.925 \text{ غم}$$

تذاب في ١٠٠سم٣ماء مقطر.

مثال (١-٤)

ما هي مولارية المحلول المتكون من إذابة **5**غم من **Ca(NO3)2** في **100** سم٣ من الماء. ما هي مكافئات الكالسيوم والنترات في المحلول. أفرض أن **10** سم٣ من المحلول قد خفف إلى لتر فما هي عيارية المحلول. وما عدد الـ **PPm** بالنسبة للكالسيوم.

الحـــل:

١- الوزن الجزيئي لنترات الكالسيوم = **40 + 28 + 96 = 164 g/ mole**

٢- مولارية المحلول $\frac{5 \times 10}{164} = 0.3$ **M**

٣- عدد مكافئات الكالسيوم والنترات 0.3 ∴ 2 = 0.6 equivalent

٤- مولارية المحلول بعد التخفيف 10 × 0.3 = 1000 × M

$$M=\frac{10\times0.3}{1000}=0.003M$$

ب- عدد الـ PPm للكالسيوم

0.3 M = 0.3mole/ liter = 0.3m mole/ ml

0.3 × 10 = 3m mole/ 10ml = 3m mole/ 1000

Ca 40 mg/ m mole

40 × 3 = 120 mg/ 1000

1 PPm = 1 mg/ liter

120 × 1 = 120 PPm

G- مثال (١-٥): حضر المحلول المتكون فى المواد الآتية:

أ- ٢% Nacl.

ب- ١% Sucrose.

جـ- ١,٥% KOH.

د- ٢,٥% NaH2PO4.

الحـــل:

١- توزن المواد الآتية:-

أ- ٢غم Nacl.

ب- ١غم Sucrose.

جـ- ١,٥غم KOH.

د- ٢,٥غم NaH2PO4.

٢- توضع جميع هذه المواد بالترتيب في قنينة حجمية سعته سم١٠٠ سم^3 وتـذوب هـذه المواد بالماء المقطر ويكمل الحجم إلى ١٠٠ سم^3.

obeikandl.com

مثال (١-٦) حضر ١٠٠سم^3 في محلول NaOH بتركيز 0.25M.

الحـــل:

١- الوزن الجزيئي لـ NaOH يساوى

$$23 + 17 = 40$$

٢- حجم المحلول باللتر $\frac{100}{1000}$ =0.1L

$$M=\frac{W}{MWV}\therefore W=0.25\times40\times0.1$$

$$W = 1g$$

تذوب في ١٠٠سم^3 ماء مقطر $0.25=\frac{W}{40\times0.1}$

الرقم الهيدروجيني (pH)

أن الـ pH أو Potential of Hydrogen يعبر عن مدى حامضية المحلول أو قاعديته. أي يعبر عن تركيز أيونات الهيدروجين وهو يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين. أي أن:

$$pH = -\log (H^+) \qquad (١-٣١)$$

أما الـ pOH فيعادل اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروكسيل. أي أن:

$$pOH = -\log (OH^-)$$

(١-٣٢)

وعندما يؤخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة (١-٢٢) يحصل ما يأتي

$$-\log (H^+) + \log (OH^-) = -\log 10^{-14}$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب يحدث ما يأتي:

$$-\log (H^+) - \log (OH^-) = -\log 10^{-14}$$

obeikandl.com

أو أن

$$-\text{Log}\,(H^+) - \text{Log}\,(OH^-) = 14$$

ومن المعادلتين (١-٣١) و(١-٣٢) المتعلقتين بالـ pH والـ pOH حدث ما يأتي:

$$pH + pOH = 14 \qquad (١-٣٣)$$

وكما ذكر أن تركيز أيونات الهيدروجين في لتر واحد من الماء المقطر يعادل (10^{-7}M)

لذا يكون الـ pH للماء المقطر كالآتي:

$$pH = -\text{Log}\,(H^+)$$

$$pH = -\text{Log}\,(10^{-7})$$

$$pH = -(-7)$$

$$pH = +7$$

ومما يذكر أن المحلول ذا الـ pH المعادل 6 يكون تركيز أيون الهيدروجين فيه عشرة مرات أكثر من المحلول ذي الـ pH المعادلة 7.

$$-H$$

مثال (١-٧): ما هو الـpH للمحلول الذي تركيز أيون (OH) فيه يعادل 4×10^{-4}

الحل:

$$POH = -\text{Log}\,(OH^-)$$

$$= -\text{Log}\,(4 \times 10^{-4})$$

$$= -\text{Log}\,4 - \text{Log}\,10^{-4}$$

$$= -\text{Log} + 4$$

$$= 3.4$$

$$pH + POH = 14$$

$$pH = 14 - POH$$

$$pH = 14 - 3.4 = 10.6$$

المحاليل المنظمة Buffer Solutions

أن مع معظم التفاعلات الفسيولوجية الجارية في الأنسجة النباتية تحدث في أوساط أو بيئات تتصف بأنها تشبه المحاليل المنظمة **(Buffers)** لذلك يجب دراسة خواص محاليل المنظمة **Buffers** وكيفية تحضيرها.

أن المحلول المنظم أو الواقي **(Buffer Solution)** هو المحلول الذي يقاوم التغير في الرقم الهيدروجين **pH** لحد ما عند إضافة حاض أو قاعدة بتركيز واطئ. ومن المحاليل المنظمة **(Buffer)** المعروفة هي

1- Acetate Buffer.

2- Phosphate Buffer.

3- Citrate Buffer.

4- Tris- Buffer (Tris- Hydroxymethyl Amino Methane).

ولنفرض أننا أضفنا كمية قليلة من هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول الخلات **(Acetate)** المنظم المكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم لذا فإن أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين **NaOH** سوف تتفاعل مع أيونات الهيدروجين الناتجة من تحليل حامض الخليك.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (٣٤-١)$$

أو بالحالة الأيونية كالآتي:

$$CH_3COO^- + H^+ + Na + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \quad \ldots(٣٤-١)$$

ولهذا لا يتغير الـ**pH** للمحتوى المنظم في أول الأمر وكذلك عند إضافة كمية أخرى من الـ**NaOH** فإن كمية معادلة لها من حامض الخليك تتحلل وتعادل القاعدة ويستمر الحال حتى يتأين كل حامض الخليك، وعندئذ فأن أية إضافة من **NaOH** تسبب ارتفاعاً ملحوظاً في الـ**pH** لعدم وجود ما يعادلها.

أيلان لنفرض ان كمية قليلة من حامض الهيدروليك **HCI** قد أضيفت إلى محلول الخلات **(Acetate)** المنظم بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم **(NaOH)** فأن أيونات الهيدروجين الناتجة من تحلل **HCI** سوف تتحد مع أيونات الخلات لتكون حامض الخليك القليل التأين.

$$HCI + CH_3CONa \rightarrow CH_3COOH + NaCI \quad \text{.....(٣٦-١)}$$

أو بالحالة الأيونية.

$$H^+ + CI^- + CH_3COO^- + Na^+ \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + CI^- \text{.....(٣٧-١)}$$

ولهذا لا يتغير الـ **pH** للمحلول المنظم في أول الأمر وكذلك عند إضافة كمية أخرى من **HCI** للمحلول المنظم فإن كمية أخرى من أيونات الخلات تتحول إلى حامض الخليك ويستمر الحال حتى تستنفذ كل الخلات وتتحول إلى حامض الخليك وبعد ذلك فإن أية إضافة من **HCI** تسبب هبوطاً ملحوظاً في الـ **pH**.

تأثير التخفيف في الـpH لمحلول Buffer

بصورة عامة لا يؤثر التخفيف على قيمة الـ **pH** لمحلول **Buffer** ضمن الحدود المقبول.

الأسس المتبعة في تحضير المحلول المنظم (Buffer)

لنفرض عندنا حامض ضعيف التأين **(HA)** ويتأين حسب المعادلة المرقمة (١-١٥) كالآتي:

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

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة يتكون ما يأتي:

$$Ka = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} \quad \text{... (٣٨-١)}$$

حيث أن K_a هو ثابت **Dissociation Constant**.

وأن **(HA)** هو تركيز مادة التفاعل بوحدة **Mole/ Liter**.

وأن (A^-) و(H^+) هي تركيز المواد الناتجة من التفاعل بوحدة **Mole/ liter**.

وبإعادة ترتيب المعادلة (١-٣٨) يتكون ما يأتي:

$$(H^+)=\frac{(K_a)(HA)}{(A^-)} \quad \text{.....} \quad (١-٣٩)$$

ويمكن إجراء تحوير آخر على المعادلة المرقمة (١-٣٩) كالآتي:

$$(H^+)=(K_a)\frac{(HA)}{(A^-)} \quad \text{.....} \quad (١-٤٠)$$

وعندما يؤخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (١-٤٠) يتكون الآتي:

$$\text{Log}\,(H^+) - \text{Log}\,K_a + \text{Log}\,\frac{(HA)}{(A^-)} \quad \text{.....} \quad (١-٤١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (١- ٤١) يتكون مايأتي:

$$\text{Log}(H^+)=-\text{Log}K_a-\text{Log}\frac{(HA)}{(A^-)} \quad \text{.....} \quad (١-٤٢)$$

ومن تعريف الـ**pH** بأنه يعادل اللوغاريتم السالب لتركيز أيـــون الـــهيدروجين (معادلة ١-٣١) وبالتعويض نحصل على ما يأتي:

$$pH=PK_a-\text{Log}\frac{(HA)}{(A^-)} \quad \text{.....} \quad (١-٤٣)$$

وعندما يقلب الحد $-\text{Log}\frac{(HA)}{(A^-)}$ يتكون لدينا الحد

$+\text{Log}\frac{(A^-)}{(HA)}$ ولهذا تصبح المعادلة (١-٤٣) كالآتي:

$$pH=PK_a+\text{Log}\frac{(A^-)}{(HA)} \quad \text{.....} \quad (١-٤٤)$$

والخلاصة أنه لتحضير محلول **Buffer** يجب أن تلاحظ النقاط الآتية:

١- نوعية المحلول المنظم **(Buffer)**.

obeikandi.com

٢- قيمة الـ**pH** المطلوبة للمحلول المنظم **Buffer**.

٣- تركيز المحلول المنظم **Buffer** المراد تحضيره.

٤- حجم المحلول المنظم **Buffer** المراد تحضيره.

٥- قيمة الـ**Pk_a** لمواد المحلول المنظم **Buffer**. هذا وأن الجدول المرقم (١-١) يوضح قيم الـ**Pk_a** لبعض المواد التي تكون محاليل منظمة **Buffers**.

٦- نوعية المكونات التي سيحضر منها المحلول المنظم **Buffer**.

٧- تحديد الجزء الحامض الضعيف **(HA)** في المحلول المنظم **Buffer** وكذلك تحديد الملح التابع للحامض الضعيف **(A^-)** في المحلول المنظم **Buffer**. والآن لنفرض لدينا قاعدة ضعيفة **BOH** تتأين حسب المعادلة (١-١٩) كالآتي:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة ينتج ما يأتي:

جدول رقم (١-١): قيم الـ**Pk_a** لبعض المواد التي يمكن أن يتكون منها المحلول المنظم. عن: **Segel, 1968**.

Substance		Pk_a
Acetic acid	4.76	
Ascorbic acid	... (1)	4.1
= =	...(2)	11.79
Carbonic acid	...(1)	6.37
= =	...(2)	10.25
Citric acid	...(1)	3.08
= =	...(2)	4.75
= =	...(3)	5.40
Malic acid	...(1)	3.40
= =	...(2)	5.05
Oxalic acid	...(1)	1.19
= =	...(2)	4.21
Phosphoric acid	...(1)	2.13
= =	...(2)	6.80
= =	...(3)	12.32

obeikandl.com

Succinic acid	...(1)	4.29
= =	...(2)	5.57
Tartaric acid	...(1)	3.02
= =	...(2)	4.54
Formic acid		3.75
Fumaric acid	...(1)	3.03
= =	...(2)	4.44
Glycolic acid		3.83
Ammonia (NH^+/ NH_3)		9.26
Creatine		3.28
TRIS Buffer		8.08
Glycine α– COOH		2.40
α– NH^+_3		9.60
Alanine α– COOH		2.35
α– NH^+_3		9.69
Arginine α– COOH		2.17
α– NH^+_3		9.04
Guanidinium – NH^+_3		12.48
Aspartic acid – α COOH		2.09
β – COOH		3.86
α – NH^+_3		9.82
Citrulline	α– COOH	2.34
	α– NH^+_3	9.41
Cysteine	α– COOH	1.71
	α– NH^+_3	8.33
	β– SH	10.78
Cystine	α– COOH	1.65
	α– COOH	2.26
	α– NH^+_3	7.85
	α– NH^+_3	9.85
Glutamic acid	α– COOH	2.19
	γ– COOH	4.25
	α– NH^+_3	9.67
Histidine	α– COOH	1.82

obeikandl.com

	Imidazole– NH^+	
	6.00	
	α– NH^+_3	9.17
Homocysteine	α– COOH	2.22
	α– NH^+_3	8.87
	γ– SH	10.86
Homocystine	α– COOH	1.59
	α– COOH	2.54
	α– NH^+_3	8.52
	α– NH^+_3	9.44
Hydroxyproline	α– COOH	1.92
	α– NH^+_3	9.37
Isoleucine	α– COOH	2.36
	α– NH^+_3	9.68
Ieucine	α– COOH	2.36
	α– NH^+_3	9.60
Lysine	α– COOH	2.18
	α– NH^+_3	8.95
	ε– NH^+_3	10.53
Methionine	α– COOH	2.28
	α– NH^+_3	9.21
Phenylalanine	α– COOH	1.83
	α– NH^+_3	9.13
Proline	α– COOH	1.99
	α– NH^+_3	10.60
Serine	α–COOH	2.21
	α– NH^+_3	9.15
Threonine	α– COOH	2.63
	α– NH^+_3	10.43
Tryptophan	α– COOH	2.38
	α– NH^+_3	9.39
Tyrosine	α– COOH	2.20

obeikandl.com

	$\alpha - NH^+_3$	9.11
	$- OH$	10.07
Valine	$\alpha-$ COOH	2.32
	$\alpha - NH^+_3$	9.26

$$K_b = \frac{(B^+)(OH^-)}{(BOH)} \qquad (٤٥-١)$$

حيث أن **Kb** هو ثابت تحلل القـاعدة **Dissociation Constant**. وأن **(OH^-) (B^+)** هي تراكيز المواد الناتجة من التفاعل بوحدة **Mole/ liter**.

وأن **(BOH)** هو تركيز المادة المتفاعلة بوحدة **Mole/ liter**.

وبإعادة ترتيب المعادلة (١-٤٥) يحدث الآتي:

$$(OH^-) = K_b \frac{(BOH)}{(B^+)} \qquad (٤٦-١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم لطرفي المعادلة (١-٤٦) يتكون ما يأتي:

$$\mathrm{Log}\,(OH^-) = \mathrm{Log}\,K_b + \mathrm{Log}\frac{(BOH)}{(B^+)} \qquad (٤٧-١)$$

وعند أخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة (١-٤٧) يحصل ما يأتي:

$$-\mathrm{Log}\,(OH^-) = -\mathrm{Log}\,K_b - \mathrm{Log}\frac{(BOH)}{(B^+)} \qquad (٤٨-١)$$

ومن تعريف الـ**pOH** حسب المعادلة (١-٣٢) يحصل الآتي:

$$pOH = pK_b - \mathrm{Log}\frac{(BOH)}{(B^+)} \qquad (٤٩-١)$$

ويقلب الحد $\left(-\mathrm{Log}\frac{(BOH)}{(B^+)}\right)$ ينتج الحد $\left(+\mathrm{Log}\frac{(B^+)}{(BOH)}\right)$ وبالتعويض يحدث الآتي

$$pOH = pK_b + \mathrm{Log}\frac{(B^+)}{(BOH)} \qquad (٥٠-١)$$

سعة المحلول المنظم والقوة الأيونية Buffer Capacity and Ionic Strength

أن سعة المحلول المنظم هي قابلية محلول منظم **Buffer** لمقاومة التغيرات في الـ**pH** لحدود معينة عند إضافة الحامض أو القاعدة. ومن المعادلة (١-٤٤) ظهر أن أكثر سعة للمحلول المنظم تحدث عندما يكون تركيز **(A^-)** و**(HA)** متساويين. أي أن:

$$pH = Pk_a \qquad (١-٥١)$$

كما أن سعة المحلول المنظم تعتمد على مجموع تركيز المنظم والقوة الأيونية**Strength Ionic** للمحلول المنظم حيث اتضح أن القوة الأيونية أهم من مجموع تركيز المحلول المنظم. ويذكر أن القوة الأيونية تقاس كالآتي:

$$I = \Sigma i\, Zi2Xi^{\frac{2}{2}} \qquad (١-٥٢)$$

حيث أن **I** هي القوة الأيونية للمحلول المنظم. **Ionic Strength**

وأن **Z** هو حاصل شحنة الأيون.

وأن هو التركيز المولاري **Mole Concentration**.

وأن Σ هي علامة حاصل الجمع.

وإذا وجد محلول منظم يحتوي على أكثر من نوع واحد من الأملاح أو مواد منظمة**Buffer** عندئذ تجمع القوة الأيونية **Ionic Strength** لكل أنواع.

I- مثال (١-٨) احسب تركيز أيون **(H+)** المحلول النهائي عندما يضاف ١٠٠سم٣في محلول **NaOH (0.1 N)** إلى ١٥٠سم٣ من محلول**H2SO4 (0.2M)**.

الحل:

$$0.1 \times \frac{100}{1000} = 0.01\,N\,NaOH$$

$$0.2 \times 2\,\frac{150}{1000} = 0.06\,N\,H_2SO_4$$

acid Semain (not neutralized)

= 0.06 – 0.01 = 0.05 NH2SO4

obeikandl.com

New Cone of H_2SO_4 of (H^+)

$$= \frac{\frac{0.05}{250}}{1000} = 0.05 \times 4 = 0.2N = 0.1M$$

مثال (١-٩):

أضيف **10**سم^3 من محلول **HCI (0.1M)** إلى **9.6** سم^3 من محلـــول **NaOH (0.1M)**. أحسب الـــ**pH** للمحلول الناتج وارسم المنحنى البياني.

الحـــــل يحدث التفاعل كالآتي:

$HCI + NaOH \rightarrow NaCI + H_2O$

ومن المعلوم ان عياري الحامض والقاعدة متساويان لذا فان **9.6** سم^3 مـن **HCI** ستعادل **9.6** سم^3 من **NaOH** ويبقى من الحامض غير المتعادل الآتي:

$10 - 9.6 = 0.4\ cm^3$ unneutralized HCI

$10 + 9.6 = 19.6\ cm^3$

ومجموع الحجم هو $\frac{0.4}{19.6} \times 0.1 = 204 \times 10^{-3}\ M$

∴ تركيز الحامض المتبقي

$pH = -Log\ (H^+)$

$pH = -Log\ (2.04 \times 10^{-3})$

$pH = -Log\ 2.04 - Log\ 10^{-3}$

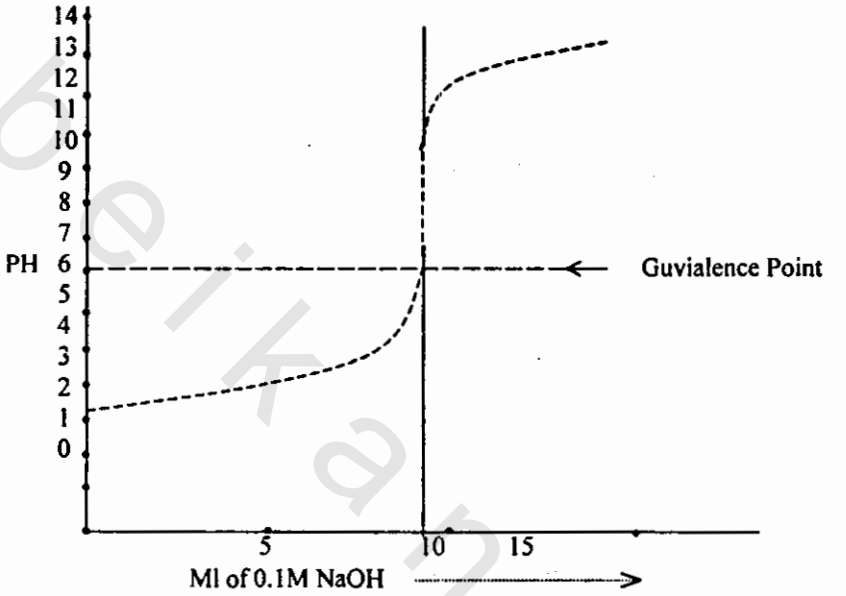
$pH = -0.3 + 3$

$pH = 2.7$

والشكل المرقم (١-١) يوضح تصحيح الحامض القوي**HCI** مع القاعدة القوية **NaOH**.

مثال (١-١٠): أحسب الـpH لمحلول HCI (0.01M).

الحـــل: نظرا لأن **HCI** هو حامض قوي التأين لذا يتأين كليا إلى H^+ و CI^- ويكـون تركيز أيون الهيدروجين **0.01M** أو $10^{-2}M$ وبتطبيق المعادلة



شكل رقم (١-١): تسحيح الحامض القوي (HCI) مع القاعدة (NaOH) والمتساويين في التركيز عن Coon and Stumpf, 1967

$$PH = -\log (H^+)$$

$$PH = -\log (10^{-2})$$

$$PH = -(-2)$$

$$PH = 2$$

مثال (١-١١): أحسب الـpH لمحلول NaOH (0.01M)

الحـــل: نظراً لأن **NaOH** هي قاعدة قوية لذا تأين كليا إلى (OH^-) و (Na^+) وتركيز أيون الهيدروكسيل يعادل **0.01M** أو 10^{-2} M وبتطبيق المعادلة

$$pOH = -\log (OH^-)$$

$$pOH = -\log (10^{-2})$$

$$pOH = -(-2)$$

$$pOH = 2$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 2 = 14$$

الرقم الهيدروجيني

$$pH = 14 - 2$$

$$pH = 12$$

مثال (١-١٢): ما هو الـpH لمحلول 10^{-8} M HCl

الحـل:

$$pH = -\log (H^+)$$

$$(H^+) = 10^{-7}M \text{ (from } H_2O) + 10^{-8} \text{ M (from HCl)}$$

$$(H^+) = 10^{-7}M \text{ (from } H_2O) + 0.1 \times 10^{-7}M \text{ (from HCl)}$$

$$(H^+) = 10^{-7} (1 + 0.1) M$$

$$pH = -\log (10^{-7} (1 + 0.1))$$

$$pH = -\log (1.1 \times 10^{-7})$$

$$pH = -\log 1.1 - \log 10^{-7}$$

$$pH = -0.047 - (-7)$$

$$pH = -0.047 + .$$

$$pH = 6.953$$

مثال (١-١٣): ما هو الـpH لمحلول 10^{-8}M NaOH ؟

الحـــــل:

$$pOH = -\log (OH^-)$$

$$(OH^-) = 10^{-7}M \text{ (from } H_2O) + 10^{-8}M \text{ (from NaOH)}$$

$$(OH^-) = 10^{-7}M \text{ (from } H_2O) + 0.1 \times 10^{-7}M \text{ (from NaOH)}$$

obeikandl.com

$(OH^-) = 10^{-7}(1 + 0.1)\ M$

$(OH^-) = 10^{-7} \times 1.1\ M$

$pOH = -\log (10^{-7} \times 1.1)$

$pOH = -\log 1.1 - \log 10^{-7}$

$pOH = -0.047 - (-7)$

$pOH = -0.047 + 7$

$pOH = 6.953$

$pH + pOH = 14$

$pH = 14 - pOH$

$pH = 14 - 6.953$

$pH = 7.047$

مثال (١- ١٤): احسب الـ**pH** لمحلول **Glycolic acid (0.01M)**.

الحـــــل: يتأين الحامض **Glycolic acid** كالآتي:

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

لنفرض تركيز أيوني (H^+) و (A^-) هو **(X)**

وبتطبيق قانون فعل الكتلة يكون الآتي:

$$Ka = \frac{(A^-)(H^+)}{(HA)}$$

وأن K_a يساوي الآتي:

$pK_a = -\log K_a$

$pK_a = 3.83$

$3.83 = -\log K_a$

$\log K_a = -3.83$

$K_a = -\text{antilog } 3.83$

$$K_a = -4 + 0.17$$

$$K_a = 2 \times 10^{-4}$$

$$2\times10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.01)}$$

$$x^2 = 2 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.4 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log 1.4 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1.4 + 3$$

$$pH = -0.08 + 3$$

$$pH = 2.92$$

مثال (١-١٥): احسب الـ**pH** لمحلول مكون من **0.01M** خـلات الصوديـوم **0.02M** حامض الخليك.

الحـل: بتطبيق المعادلة الآتية:-

$$pH = pKa + \log \frac{base}{acid}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.01}{0.02}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{1}{2}$$

$$pH = 4.76 + \log 1 - \log 2$$

$$pH = 4.76 - 0.3$$

$$pH = 4.46$$

مثال (١-١٦)

احسب مكونات المحلول المنظم **Buffer** ذي التركيز **(0.15 M)** المكون مـن خـلات الصوديوم والـ**Ph** المعادل **5.06** بدرجة حرارة **20**م° وكذلك احسب القوة الأيونية لـهذا المحلول المنظم.

الحـــل:

$$pH = PK_a + Log\frac{(A^-)}{(HA)}$$

$$5.06 = 4.76 + Log\frac{(CHCOO^-)}{(CH_3COOH)}$$

$$5.06 - 4.76 = Log\frac{(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH}$$

$$Log\ \frac{(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)} = 0.3$$

$$\frac{(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)} = Antilog\,0.3$$

$$\frac{(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)} = 2 = \frac{2}{1}$$

مجموع النسب = **2 + 1 = 3**

نسبة الملح **($CH3COO^-$)** هي $\frac{2}{3}$

نسبة الحامض **(CH_3COOH)** هي $\frac{1}{3}$

مجموع تركيز المحلول **Buffer** هو

Total Moles = Volume × Molarity

Total Moles = 1 × 0.15

Total Moles = 0.15 Moles

نسبة مولات الحامض **(CH_3COOH)** هي

0.15 × $\frac{1}{3}$ **= 0.05 Mole**

(CH_3COO^-) هي:

نسبة مولات الملح

$$0.15\times\frac{2}{3}=0.10\,\text{Mole}$$

أما القوة الأيونية لهذا المحلول المنظم فتحتسب بجمع القـــوة الأيونيـــة لحـــامض الخليك والقوة الايونية لخلات الصوديوم وبما أن القوة الايونية لحامض الخليك قليلـــة لان الـــ**pK_a** له قليل جدا **(4.76)** أي أن التركيز يعادل **10^{-5}** لذلك تـــهمل القـــوة الأيونيـــة للحامض. أما بالنسبة للقوة الايونية للخلات فنظرا لان **0.1 Mole** مـــن **CH_3COONa** تتأين إلى **0.1Mole** من **CH_3COO** و**0.1 mole** من **Na^+** لذلك تحتسب القوة كالآتي:

$$I=\frac{1}{2}(1^2\times0.1+1^2\times0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}\times(2\times0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}\times2\times0.1$$

$$I=0.1$$

مثال (١-١٧)

احسب القوة الايونية لمحلول **0.1M** من **Na_2HPO_4**.

الحـــل:

$$I=\frac{1}{2}(1^2\times2\times0.1+2^2\times0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}(1\times2\times0.1+4\times0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}(6\times0.1)$$

$$\mathbf{I=3\times0.1}$$

$$\mathbf{I=0.3}$$

obeikandi.com

مثال (١-١٨):

احسب القوة الايونية لمحلول **0.1M** من Na_3PO_4.

الحـــل:

$$I=\frac{1}{2}(1^2\times 3\times 0.1+3^2\times 0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}(3\times 0.1+9\times 0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}\times 12\times 0.1$$

$$\mathbf{I = 6 \times 0.1}$$

$$\mathbf{I = 0.6}$$

مثال (١-١٩):

احسب القوة الايونية لمحلول مكون من **(0.1M)** من Na_2HPO_4 و**(0.1M)** من **NaCI**.

الحـــل:

$$I=\frac{1}{2}(1^2\times 2\times 0.1+2^2\times 0.1)+\frac{1}{2}(1^2\times 0.1+1^2\times 0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}(1\times 2\times 0.1+4\times 0.1)+\frac{1}{2}(1\times 0.1+1\times 0.1)$$

$$I=\frac{1}{2}(6\times 0.1)+\frac{1}{2}(2\times 0.1)$$

$$\mathbf{I = 3 \times 0.1 + 1 \times 0.1 = 0.3 + 0.1}$$

$$\mathbf{I = 4 \times 0.1}$$

$$\mathbf{I = 0.4}$$

مثال (١-٢٠):

حامض الكبريتيك المركز بنسبة **96%** H_2SO_4 بالوزن وكثافته **1.84**غم/ سم^3. احسب كمية الحامض المركزة لعمل **750**سم^3. من حامض الكبريتيك بعيارية **IN**.

الحـــل:

١- نحسب وزن الحامض المركز

$$1.84 \times \frac{96}{100} \times 1000 = \textbf{1766}$$ غم أو **1760**غم.

٢- نحسب عدد مولات الحامض $$\frac{1760}{98} = 18\ M$$

(الوزن الجزيئي لحامض الكبريتيك = 98)

٣- نحسب عيارية الحامض=

$$\mathbf{2NH_2SO_4 = 1MH_2SO_4}$$

$$\mathbf{N = 2 \times 18 = 36\ N}$$

٤- باتباع القانون الآتي:

$$\mathbf{N_1V_1 = N_2V_2}$$

$$\mathbf{36 \times V_1 = 1 \times 750}$$

$$V_1 = \frac{750}{36} = 20.8\ ml$$

أي أن الحجم **20.8** سم٣ من الحامض المركز يخفف إلى **750** سم٣ ليتكون لدينا حامض بتركيز **1N**.

مثال (١-٢١):

احسب الـ**pH** للمحلول النهائي عندما يضاف **100** سم٣ من محلـول **NaOH (0.1M)** إلى **150** سم٣ من محلول **CH3COOH (0.2M)** وارسم المنحنى البياني للتصحيح.

الحـــل:

مجموع مولات القاعدة = $$0.1 \times \frac{100}{1000} = 0.01\ Mole$$

مجموع مولات الحامض = $$0.2 \times \frac{150}{1000} = 0.03\ Mole$$

obeikandl.com

وحسب التفاعل الآتي:

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

0.01 mole 0.01 mole 0.01 mole .... (١-٥٤)

لذا يبقي من الحامض غير المتفاعل = **0.03 – 0.01 = 0.02 mole**

ويكون تركيز الحامض الجديد = $\frac{0.02}{150+100} = \frac{0.02}{250}$

ويكون تركيز الملح = $\frac{0.01}{250}$

وبتطبيق المعادلة

$$pH = pK_a + Log \frac{salt}{acid}$$

$$pH = 4.74 + Log \frac{0.01/250}{0.02/250}$$

$$pH = 4.74 + Log \frac{0.01}{0.02}$$

$$pH = 4.74 + Log \frac{1}{2}$$

pH = 4.74 + Log 1 – Log 2

pH = 4.74 + 0 – 0.3

pH = 4.74 – 0.3 = 4.44

والشكل رقم (١-٢) يوضح تصحيح الحامض الضعيف مع القاعدة القوية.

مثال (١-٢٢):

حضر لتر واحد من **Phosphate Buffer (0.1M)** ذي الـ**pH (6.7)** من **0.1M** **H3PO4** و**NaOH** مع وجود ثلاثة **Pk_as** لحامض الفوسفوريك وهي:

$2.1 = Pk_a1$

$7.2 = Pk_a2$

$12.7 = Pk_a3$

الحـــل:

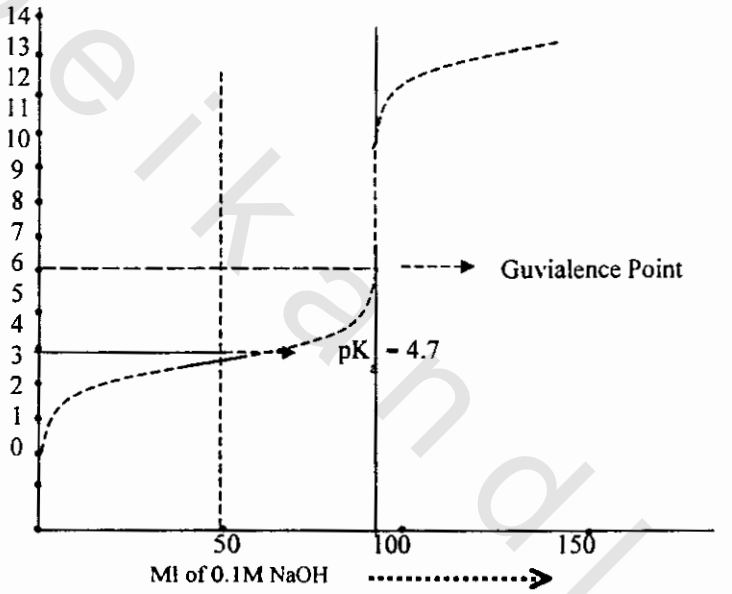
بما أنه توجد ثلاثة أنواع من الـ $Pk_a s$ لحامض الفوسفوريك كالآتي:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO^-_4 + H^+ \quad .....Pk_{a1} \quad (١-٥٥)$$

acid base

$$H_2PO_4 \rightleftharpoons HPO^{-2}_4 + H^+ \quad .....Pk_{a2} \quad (١-٥٦)$$

acid base



شكل (١-٢): تسحيح الحامض الضعيف التأين (CH_3COOH) مع القاعدة التـــأين (NaOH). عـــن:

Segel, 1968

$$HPO^{-2}_4 \rightleftharpoons PO^{-3}_4 + H^+ \quad ...PK_{a3} : (١-٥٧)$$

acid base

وبما أن الـــpH المطلوب قريب من الـــpK الثاني لذا يستعمل الـــ pK_a (7.2) حســـب المعادلة (١-٤٩)

وباستعمال المعادلة

$$pH = PK_a\,2 = Log \frac{HPO^{-2}_4}{H_2PO^{-1}_4}$$

وبالتعويض

$$6.7 = 7.2 + \text{Log}\frac{HPO^{-2}_4}{H_2PO^{-1}_4}$$

$$-0.5 = \text{Log}\frac{HPO^{-2}_4}{H_2PO^{-1}_4}$$

$$+0.5 = \text{Log}\frac{H2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4}$$

$$\frac{H_2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4} = \text{Antilog}0.5$$

$$\frac{H_2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4} = 3.16 = \frac{3.16}{1}$$

$$\frac{3.16}{4.16} = H_2PO^{-1}_4 \quad \text{نسبة}$$

$$\frac{1}{4.16} = HPO^{-2}_4 \quad \text{نسبة}$$

Total Mole = 0.1 × 1 = 0.1 moles

Moles of $H_2PO^{-1}_4$ = 0.1 × $\frac{3.16}{4.16}$ = 0.076 Mole

Moles of HPO^{-2}_4 = 0.1 × $\frac{1}{4.16}$ = 0.024 Mole

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ .....(٥٨-١)

0.1 mole 0.1mole 0.1mole

$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$ .....(٥٩-١)

0.1mole 0.024mole 0.024mole

0.1 − 0.024 = 0.076 mole أي يبقي من **NaH_2Po_4** ما مقداره:

0.1 mole ونحتاج من **H_3PO_4** ما مقداره:

ونحتاج من **NaOH** ما مقداره:

$$0.1 + 0.024 = 0.124 \text{mole}$$

∴ حجم الحامض H_3PO_4 يساوي:

$$\text{Volume of } H_3PO_4 = \frac{0.1}{0.1} = 1 \text{liter}$$

$$\text{Volume of } H_3PO_4 = 1 \times 1000 = 1000 \text{ ml of } 0.1\ MH_3PO_4$$

∴ وزن NaOH

$$\text{Weight} = \text{MW} \times \text{Moles} = \text{NaOH}$$

(g)

$$\text{Weight} = 40 \times 0.124$$

$$\text{Weight} = 5.96 \text{ gram}$$

∴ تخلط 5.96 غرام من NaOH مع 1000 سم^3 من H_3PO_4 (0.1M) ليكون لدينا محلول Buffer حسب المواصفات.

مثال (١-٢٣): حضر ثلاث لترات من Phosphate Buffer (0.1M) ذي pH يعادل 6.61 من Na_3PO_4 (6M) و HCl (2M) علما بان الـ PK_as لحامض الفسفوريك هي:

$$2.21 = Pk_a 1$$

$$7.21 = Pk_a 2$$

$$12.32 = Pk_a 3$$

الحـــل:

$$Na3PO4 + HCl \rightarrow Na2HPO4 + NaCl ...Pka3 \quad \text{.....(١-٦٠)}$$

$$Na2HPO4 + HCl \rightarrow NaH2PO4 + NaCl ...Pka2 \quad \text{.....(١-٦١)}$$

أي أن نظام Buffer سيحتوي على HPO-24 و H2PO-14 بسبب قرب الـ pH من الـ Pka2.

وبتطبيق المعادلة (١-٤٤) يحصل ما يأتي:

$$pH = PK_a 2 + Log \frac{HPO^{-2}}{H_2PO^{-1}_4}$$

$$6.61 = 7.21 + \text{Log}\frac{HpO^{-2}_4}{H_2PO^{-1}_4}$$

$$-0.6 = \text{Log}\frac{HPO^{-2}_4}{H_2PO^{-1}_4}$$

$$+0.6 = \text{Log}\frac{H_2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4}$$

$$\frac{H_2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4} = \text{Antilog}\,0.6$$

$$\frac{H_2PO^{-1}_4}{HPO^{-2}_4} = 4 = \frac{4}{1}$$

مجموع النسب = $1 + 4 = 5$

Total Moles = $3 \times 0.1 = 0.3$ mole

Moles of Acid $(H_2PO^{-1}_4) = 0.3 \times \frac{4}{3} = 0.24$ mole

Moles of Base $(HPO^{-2}_4) = 0.3 \times \frac{1}{5} = 0.06$ mole

نحتاج 0.3mole من Na_3PO_4 كقاعدة ويكون الحجم المطلوب من Na_3PO_4 كالآتي:

$$0.3 = 6 \times V$$

$$V = \frac{0.3}{6} = 0.05 \text{ liter}$$

$$V = 0.05 \times 1000 = 50 \text{ ml of 6 M } Na_3PO_4$$

كما نحتاج 0.3mole من HCI لتحويل كل Na_3PO_4 إلي Na_2HPO_4 ونحتاج أيضا إلـــى 0.24mole من HCI لتحويـــل جـزء مـن Na_2HPO_4 (HPO^{-2}_4) إلى $(H_2PO^{-1}_4)$ لذا يكون مجموع مولات HCI هي NaH_2PO_4:

0.30 + 0.24 = 0.54 mole

أما المتبقي من HPO^{-2}_4 فهو

0.30 – 0.24 = 0.06 mole

$$\text{Volume of HCl} = \frac{\text{moles}}{\text{Molarity}}$$

$$\text{Volume of HCl} = \frac{0.54}{2} = 0.27\text{liter}$$

$$\text{Volume of HCl} = 0.27 \times 1000 = 270 \text{ ml of HCl (2M)}$$

والخلاصة هي مزج **270ml** من **HCl (2M)** مع **Na_3PO_4 (6M)** ويكمل الحجم النهائي إلى ثلاثة لترات.

obeikandl.com

الأسئلة

(١-١) احسب الـpH للمحاليل الآتية:

أ- محلول تركيز ايون الهيدروجين 10^{-4} M .

ب- محلول تركيز ايون الهيدروجين 7×10^{-5}M.

جـ- محلول تركيز ايون الهيدروجين 5×10^{-8}M.

د- محلول تركيز ايون الهيدروجين 3×10^{-11}M.

(١-٢) احسب تركيز ايون الهيدروجين للمحاليل ذات الـpH الآتي:

أ- pH = 2.37.

ب- pH = 5.29.

جـ- pH = 8.65.

د- pH = 11.12.

(١-٣) حامض الهيدروكلوريك المركز بنسبة 37.5 % بالوزن وكثافة 1.19غم/ سم^3 حضر 500 سم^3 من HCl بعبارية 0.2N.

(١-٤) حامض الخليك الثلجي CH_3COOH بنسبة 100 % وكثافة 1.05غم/ سم^3. حضر 300 سم^3 من CH_3COOH بعيارية 0.5N.

(١-٥) احسب تركيز ايون الهيدروجين للمحلول النهائي الناتج من اضافة 100سم^3 من NaOH (0.1M) إلى 150 سم^3 من HCl (0.2M).

(١-٦) احسب الـpH للمحلول النهائي عندما يضاف 100 سم^{3}من NaOH (0.1M) إلى 150 سم^3 من CH_3COOH (0.2M).

obeikandl.com

(١-٧) حضر لتر واحد من Phosphat Buffer ذي pH يعادل 6.7 وبتركيز (0.1(M من NaOH (0.1M) و H_3PO_4 (0.1M).

(١-٨) اضيف 20 سم^3 من محلول HCl (0.1N) إلى 10 سم^3 من محلول NaOH (0.1N). احسب قيمة الـpH للمحلول الناتج.

(١-٩) ما حجم حامض الخليك الثلجي (17.6N) وما وزن خلات الصوديوم (MW136) $CH_3COONa.3H_2O$ اللازمة لتحضير 100 سم^3 من acetat Buffer (0.2M) وpH يعادل 5.06.

(١-١٠) كيف تحضر المحاليل الآتية من مادة NaCl وزنها الجزيئي 58.5.

١. محلول تركيزه 500 جزء بالمليون.

٢. محلول تركيزه 15%.

٣. محلول فوق الاشباع.

٤. 0.1 مولر.

٥. 0.1 مولار.

(١-١١) محلول Acetate ذو القوة الايونية (0.1) احسب عدد مولات خلات الصوديوم اللازمة لتحضير المحلول ذي الـpH المعادل 5.06.

(١-١٢) ماوزن فوسفات البوتاسيوم الاحادية KH_2PO_4 (MW = 136) وفوسفات البوتاسيوم الثنائية K_2HPO_4 (MW = 174) اللازمة لتحضير 100 سم^3 من محلول Buffer بتركيز (0.2M) وpH يعادل 6.92.

(١-١٣) ماوزن كاربونات الصوديوم (MW = 106) وبيكاربونات الصوديوم (MW = 84) اللازمة لتحضير 600 سم^3 من محلول Buffer بتركيز (0.2M) وpH يعادل 10.38.

(١-١٤) ما حجم حامض الهيدروكلوريك وما وزن الـ(MW = 121) (Mydroxymethyl Tris Amino Methane) اللازمة لتحضير 100 سم^3 من محلول Buffer بتركيز (0.2M) وpH يعادل 8.21.

(١-١٥) ماهي قيم الشحنات للأنواع الآتية من المركبات

أ- $HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$

ب- $HOOC - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_3^+}{CH} - COO^-$

جـ- $NH_3^+ - CH_2 - COOH$

د- $NH_2 - C(=O) - CH_2CH(NH_2) - COO^-$

(١-١٦) ماحجم الامونيا (3M) ومـا وزن NH_4Cl (MW = 53.5) اللازمة لتحضير 100سم^3 من محلول Buffer بتركيز(0.3M) وpH يعادل 10.4 وماهي القوة الايونية لهذا المحلول المنظم.

(١-١٧) ماهو الـpH لمحلول KOH (0.1M) وGlycine (0.2M) وماهو عدد الغرامات من الـGlycine. وماهو عدد السنتمترات المكعبة من KOH (0.2M) اللازمة لتحضير 100سم^3 من هذا المحلول المنظم. وماهو تأثير درجة الحرارة إذا ارتفعت أكثر من 20م°.

(١-١٨) كيف تحضر 100سم^{٣} من محلول المنظم Acetate Buffer ذي الـpH المعادل 5.36 والقوة الايونية 0.2 بادئا بخلات الصوديوم وحامض الخليك.

(١-١٩) ما هو وزن كاربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير 100سم^{٣} من محلول Buffer ذي الـpH المعادل 10.08 والقوة الايونية المعادلة 0.5.

(١-٢٠) ماهو عدد الغرامات من الـGlycine (MW = 75) وماهو عدد السنتمرات المكعبة من KOH(1M) اللازمة لتحضير 100سم^{٣} من محلول Buffer ذي الـpH المعادل 9.91 والقوة الايونية المعادلة 0.1. ماهو الـpH للمحلول المنظم إذا انخفضت درجة الحرارة إلى صفر مئوي.

(١-٢١) احسب وزن فوسفات البوتاسيوم الاحادية KH_2OP_4 (MW = 136) وفوسفات البوتاسيوم الثنائية K_2HPO_4 (MW= 228) اللازمة لتحضير 100سم^{٣} من محلول Buffer ذو الـpH المعادل 7 والقوة الايونية المعادلة 0.05 بدرجة حرارة 20 م$^{\circ}$. ماهو التركيز الكلي للفوسفات. ماهو الـpH بعد إجراء التخفيف بنسبة $\frac{1}{100}$.

(١-٢٢) ماهو الـpH والتركيزلمحلول Buffer الناتج من إذابة 3.48غم K_2HPO_4 و2.72غم KH_2PO_4 في 250 سم^{٣} ماء مقطر.

(١-٢٣) محلول Buffer يحتوي على (0.1M) حامض الخليك و(0.1M) خلات الصوديوم. احسب الـpH بعد إضافة 4 سم^{٣} من (0.025N) من HCI إلى 10 سم^{٣} من محلول Buffer.

(١-٢٤) حضر محلول Buffer من الـGlutarate ذي الـpH المعادل 4.2 من (0.1M) NaOH و Glutarate (0.1M) علما بان الـ pK_{a_1} يعادل 4.32 والـ pK_{a_2} يعادل 5.54.

(١-٢٥) قاعدة الـPyridine تتفاعل مع ايونات الهيدروجين لتكون الـPuridine Hydrochloride وتتحل هذه المادة لتنتج الـH^+ بـPk_a يعادل 5.36. حضر محلول Pyridine Buffer ذي الـpH المعادل 5.2 من Phyridine (0.1M) و HCl (0.1M).

(١-٢٦) حضر لتر واحد من محلول المنظم NH_4CI Buffer بتركيز (0.1M) و pH يعادل 9 كلوريد الامونيوم الصلب (Pk_a = 9.26) و NaOH (IM).

(١-٢٧) حضر لتر واحد من محلول NH_4CI Buffer بتركيز (0.1M) و pH يعادل 9 من NH_4OH (IM) و HCl (IM).

(١- ٢٨) ما حجم حامض الخليك الثلجي وماوزن خلات الصوديوم المائية .(CH_3COONa $3H_2O$) اللازمة لتحضير 100سم^3 من Acetate Buffer (0.2M) ذي الـpH المعادل 4.5.

(١- ٢٩) ماوزن كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وبيكاربونات الصوديوم($NaHCO_3$) اللازمة لتحضير 500 سم^3 من محلول Buffer (0.2M) و pH يعادل 10.7 علما بان pK_a لحمض الكاربونيك يعادل 6.1 والـPk_a2 يعادل 10.3.

(١-٣٠) ما حجم حامض الهيدروكلوريك المركز وماوزن الـTris (Hydroxymethyl Amino Methane) اللازمة لتحضير100 سم^{3}من محلول (0.25M) علما بان الـpH_a لمادة Tris Hydrochloride هي 8.

(١-٣١) ماوزن الـ Glycine (Pk_a1 = 2.4 Pk_a2 = 9.6) وما حجم HCl (IN) اللازمة لتحضير100سم^3 من محلول Buffer (0.3M) ذي الـpH المعادل 9.3.

(١-٣٢) حضر لترين من محلول Acetate Buffer ذي التركيز (0.1M) وكان تركيز ايون الهيدروجين في المحلول المنظم يعادل (2×10^{-5}M) من خلات الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك (1M) علما بان الـPk_a لحامض الخليك يعادل 4.7.

(١-٣٣) احسب القوة الايونية للمحاليل الآتية:

أ- 0.25 M KBr.

ب- 0.36 M $ZnCl_2$.

جـ- 0.15 M $AlCl_3$.

د- 0.4 M Na_2SO_4.

هـ- 0.01M H_2SO_4.

و- 0.08M $Cr_2(SO_4)_3$.

ز- 0.016 M CH_3COOH.

ح- 0.30 M Citrate Buffer (pH = 5.56).

ط- 0.025M Glutamate Buffer (pH = 5.1).

(١-٣٤) ان تركيز ايون الهيدروجين في محلول $\frac{Citrate^{-3}}{Citrate^{-2}}$ يعادل(4×10^{-5}M). ماهي نسبة الحامض إلى القاعدة علما بان Pk_a1 لحامض الستريك هو 3.08 وPK_a2 هو 4.75 وPK_a3 هو 5.40.

(١-٣٥) ان الـpH لمحلول $\frac{NH_4Cl}{NH_4OH}$ هو 8.66 ماهي نسبة الحامض إلى القاعدة.

(١-٣٦) ماهو pH المحلول المكون من NH_4Cl بتركيز (0.2M) وNH_4OH بتركيز (0.4M).

(١-٣٧) ماهو pH المحلول المكون من $H_2PO_4^{-1}$ بتركيز (0.3M) و $HPO4^{-2}$ بتركيز (0.1M).

(١-٣٨) محلول Buffer مكون (0.4M) من حامض ضعيف و(0.2M) من قاعدة ضعيفة. ماهي الـPK_a للحامض علما بان الـpH للمحلول Buffer يعادل 8.96.

obeikandl.com

(١-٣٩) ماهو pH المحلول المكون من H_3PO_4 بتركيز (0.5M) و$H_2PO_4^{-1}$ بتركيز (0.5M).

(١-٤٠) إلى لتر واحد من كل من (0.1 M Glycine (b), M Glycine (a) أضيف أما 0.3 mole من HCl أو mole 0.2 من NaOH. احسب الـpH للمحاليل الناتجة.

(١-٤١) ماهو الـpH لمحلول 10^{-9}M HCl ؟

(١-٤٢) ماهو الـpH لمحلول 10^{-9}M NaOH ؟

(١-٤٣) حضر ثلاثة لترات من محلول 0.1M Phosphate bufeer وفيه تركيز أيون الهيدروجين 5×10^{-7}M من HCl (2M) ومن Na_3PO_4.

(١-٤٤) حضر ثلاثة لترات من محلول 0.1 M Phosphate buffer وفيه تركيز أيون (OH^-) يعادل 2×10^{-8}M من Na_3PO_4 ومن HCl (2M).

(١-٤٥) أضف 10سم^{3}من الحامض HA ذو التركيز 12Mm إلى4 سم^3 من القاعدة NaOH ذات التركيز 10mM فكان تركيز ايون الهيدروجين 4×10^{-8}M في المحلول الناتج. أحسب الـKa للحامض.

(١-٤٦) أضف 10 سم^3 من الحامض HA ذو التركيز 12mM إلى 4 سم^3 من القاعدة NaOH ذات التركيز 10mM وأن الـKa للحامض يعادل 2×10^{-8}M. أحسب الـpH لهذا المحلول.

(١-٤٧) أحسب الـpH للمحلول النهائي عندما يضاف 150 سم^3 من CH_3COONa (0.2M) إلى 100 سم^3 من HCl (0.1M) علما بأن pK_a لحامض الخليك هو 4.74.

(١-٤٨) حضر أربعة لترات من Citrate buffer بتركيز (0.45N) وتركيز أيون (OH^-) يعادل 2×10^{-9}M من NaOH وCitric acid (1M).