Buffer solution

A buffer is defined as a solution that resists change in pH when a small amount of an acid or base is added or when the solution is diluted.

المحلول المنظم (Buffer solution) هو محلول كيميائي يقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني (pH) عند إضافة كمية صغيرة من حمض أو قاعدة إليه، أو عند تخفيفه.بمعنى آخر، يحافظ المحلول المنظم على درجة حموضة ثابتة نسبيًا حتى عند إضافة مواد أخرى قد تغير من حموضة المحلول.
يتكون المحلول المنظم من(حامض ضعيف + ملحهُ)أو من(قاعدة ضعية + ملحها.)

حمض ضعيف وملحه: مثل $CH_3COOH+CH_3COONa$

قاعدة ضعيفة وملحها: $NH_4Cl + NH_4OH$

معادلة هندرسون-هاسلبالخ (Henderson-Hasselbalch equation): هي معادلة كيميائية تُستخدم لحساب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول منظم. تربط هذه المعادلة بين الرقم الهيدروجيني وقيمة ثابت تفكك الحمض (pKa) ونسبة تركيز الحمض الضعيف إلى قاعدته المرافقة، أو تركيز القاعدة الضعيفة إلى حمضها المرافق.

Acidic buffer	Basic buffer
$\mathbf{pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}}$	$\mathbf{pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}}$
$\mathbf{pH = pK_a + \log\frac{[A-]}{[HA]}}$	$\mathbf{pOH = pK_b + \log\frac{[BH+]}{[B]}}$
الانتباه الىpH يكون اقل من 7	**الانتباه الىpH يكون اعلى من 7**

***Example*(1):-**Calculate the pH of a buffer prepared by adding 10mL of 0.1M acetic acid to 20mL of 0.1M sodium acetate? Ka= $\mathbf{1.75 \times 10^{-5}}$

Solution:

$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+$

اضافة ملح الى حامض تتكون مادة جديد نقوم 1- **نجمع الحجوم 2- نستخرج تركيز الحامض الجديد بعد الاضافة 3- نستخرج تركيز الملح الجديد بعد الاضافة 4- نستعمل معادلة هندرسون**

1- V total= 10+20=30 ml

2- CH_3COOH **M1*V1=M2*V2**

0.1 * 10ml =M2*30 ml

M2 of CH_3COOH=0.033

3- CH_3COONa **M1*V1=M2*V2**

0.1 * 20ml =M2*30 ml

M2 of CH_3COONa=0.066

4-Henderson-Hasselbalch equation:-

$$\mathbf{pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}}$$

$$\mathbf{pH = -\log 1.75 \times 10^{-5} + \log \frac{0.066}{0.033} = 4.76 + \log 2.0 = 5.06}$$

- **انتباه نلاحظ pH اقل من 7 ووجود حامض وملحه اذا الحل صحيح**
- We can use millimoles of acids and salt in place of molarity
- **يمكن استعمال المولات في القانون بدلا عن التراكيز**

***Example* (2):-**Calculate the pH of a solution prepared by adding 25mL of 0.1M sodium hydroxide to 30mL of 0.2M acetic acid (this would actually be a step in a typical titration? Ka= $\mathbf{1.75 \times 10^{-5}}$

Solution:

أن معادلة هندرسون-هاسلبالخ تُستخدم بشكل أساسي لحساب الرقم الهيدروجيني للمحاليل المنظمة. ولكن، في هذا المثال، على الرغم من أننا بدأنا بحمض قوي (NaOH) وحمض ضعيف (CH_3COOH)، فإن التفاعل بينهما ينتج محلولاً منظماً.

عند إضافةNaOH إلى CH_3COOH ، يحدث تفاعل تعادل ينتجCH_3COONa (ملح الحمض الضعيف) والماء... **1- قبل التفاعل: نحسب مولات الحامض والقاعدة والملح 2- بعد التفاعل: نستخرج موات الحامض الزيادة**

Solution:

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$$\mathbf{mmol\ CH_3COOH = 0.2M \times 30mL = 6.0mmol}$$

$$\mathbf{mmol\ NaOH = 0.1M \times 25mL = 2.5mmol}$$

نلاحظ ان مولات الحامض اكبر من القاعدة سيتكون لدينا ملح CH_3COONa وزيادة من ***الحمض*** CH_3COOH وهذا يعتبر محلول بفر

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ ⎫ مولات القاعدة الاقل =

6 mmol + 2.5 mmol ⟶ 2.5 mmol ⎭ مولات الملح

These react as follows:- بعد التفاعل

$$\left.\begin{array}{l}\mathbf{mmol\ CH_3COONa = 2.5mmol} \\ \mathbf{mmol\ CH_3COOH = 6.0 - 2.5 = 3.5mmol}\end{array}\right] \mathbf{after\ reaction}$$

بالمختصر التفاعل يكون كالتالي

	CH_3COOH	+ NaOH	→	CH_3COONa + H_2O
Before reaction	**6mmol**	**2.5 mmol**		**0**
After reaction	**-2.5mmol**	**-2.5 mmol**		**+2.5mmol**
	3.5 mmol	**0**		**2.5mmol**

$$\mathbf{pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} = 4.76 + \log\frac{2.5}{3.5} = 4.61}$$

ملاحظة:

The amount of acid or base that can be added without causing a large change in pH is governed by the buffering capacity (B), the buffering capacity increases with the concentration of the buffering species. The buffering capacity is maximum at $pH=pK_a$.

تشير **السعة التنظيمية (Buffering capacity)** إلى كمية الحمض أو القاعدة التي يمكن إضافتها إلى محلول منظم دون التسبب في تغيير كبير في الرقم الهيدروجيني (pH). بمعنى آخر، هي مقياس لقدرة المحلول المنظم على مقاومة التغيرات في درجة الحموضة .

أقصى سعة تنظيمية عند pH = pKa: تصل السعة التنظيمية إلى أقصى قيمة لها عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول مساويًا لقيمة pKa للحمض الضعيف في المحلول المنظم. عند هذه النقطة، يكون تركيز الحمض الضعيف مساويًا لتركيز قاعدته المرافقة. هذا يوفر أكبر قدرة على امتصاص كل من الأحماض والقواعد المضافة، حيث يكون النظام في حالة توازن مثالية للتعامل مع أي تغيرات. عندما ينحرف الرقم الهيدروجيني عن قيمةpKa ، تبدأ السعة التنظيمية في الانخفاض.

Acidic buffer	Basic buffer
$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$
2. اضافة قاعدة مثل NaOH تزيد الملح وتقلل الحامض $pH = pK_a + \log\frac{[salt] + [OH]}{[acid] - [OH]}$	1. اضافة قاعدة مثل NaOH يزيد القاعدة ويقلل الملح (الشبيه يزيد الشبيه) $pOH = pK_b + \log\frac{[salt] - [OH]}{[base] + [OH]}$
3. اضافة حامض مثل HCl يزيد حامض ويقلل الملح (الشبيه يزيد الشبيه) $pH = pK_a + \log\frac{[salt] - [H]}{[acid] + [H]}$	2. اضافة حامض مثل HCl تزيد الملح وتقلل القاعدة $pOH = pK_b + \log\frac{[salt] + [H]}{[base] - [H]}$

Example (3):- A buffer solution is 0.2M of acetic acid and sodium acetate. Calculate the change in pH upon adding 10 mL of 0.1M hydrochloric acid to 10mL of this solution? Pka= **4.76**

Solution:

$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+$

HCl $\longrightarrow H^+ + Cl^-$

$CH_3COONa + CH_3COOH +$ **HCl**

CH_3COONa **2- نستخرج مولات الملح** CH_3COOH **1- نستخرج مولات الحامض الخليك**
3- نستخرج مولات الحامض HCl المضاف 4- نطبق المعادلة

mmol=M*V

mmol CH3COOH $=0.2\times10=2$mmol

mmol CH3COONa $=0.2\times10=2$mmol

mmol **HCl** $=0.1\times10=1$mmol

pH1 اولا: نطبق معادلة هندرسون بعد اضافة الحامض

$$\mathbf{pH1 = pK_a + \log\frac{[salt]-[H]}{[acid]+[H]}}$$

$$\mathbf{pH1 = pK_a + \log\frac{2-1}{2+1}}$$

$$\mathbf{(pH)_1 = 4.76 + \log\frac{1}{3} = 4.71}$$

ثانيا: نطبق معادلة هندرسون مرة ثانية لكن دون اضافة الحامض HCl للمعادلة pH2

$$\mathbf{(pH)_2 = 4.76 + \log\frac{[0.2]}{[0.2]} = 4.76}$$

$$\mathbf{\Delta pH = (pH)_1 - (pH)_2 = 4.71 - 4.76 = -0.05}$$

The change in pH is (-0.05). This is rather small especially if we consider that had the HCl been added to unbuffered neutral solution the final concentration would have been approximately 10^{-2}M, and the pH would be 2.0.

التغيير في الرقم الهيدروجيني هو (- 0.05). هذا صغير جدًا، خاصة إذا أخذنا في الاعتبار أنه لو تمت إضافة حمض الهيدروكلوريك (HCl) إلى محلول متعادل غير منظم، لكان التركيز النهائي تقريبًا 10^{-2} مولار، ولكان الرقم الهيدروجيني 2.0.

قانون التغير في pH للبفرات
change in pH
نطرح pH بعد اضافة الحامض او القاعدة $(pH)_1$ من البفر وحدة $(pH)_2$
$\Delta pH = (pH)_1 - (pH)_2$

***Example*(4):-**Calculate the volume of concentrated ammonia and the weight of ammonium chloride **NH_4Cl** you would have taken to prepare 100mL of a buffer at pH 10.0 if the final concentration of salt is to be 0.2M? pkb=4.76, concentration of NH_3 calculated from density of NH_3 is 0.9 g/ml and (wt/wt)% is 28%.(MWt of NH_3=17 g/mol, NH_4Cl=53.5 g/mol)

Solution:

اولا: استخراج وزن الملح

$$\mathbf{M_{NH_4Cl} = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V\ mL}}$$

$$\mathbf{0.2 = \frac{wt}{53.5} \times \frac{1000}{100}\ wt = 1.07\ gm\ NH_4Cl}$$

ثانيا: نستخرج تركيز الامونيا المركز من القانون التالي

$$\mathbf{M(NH3)} = \frac{\%\times density\ \times 1000}{M.wt}$$

$$\mathbf{M_{NH3}} = \frac{\frac{28}{100}\times 0.9 \times 1000}{17} = \mathbf{14.8}$$

ثالثا: لدينا قاعدة وملحها **$NH_4Cl + NH_4OH$** لذالك يجب ان نستخرج **pOH** ثم نستخرج تركيز القاعدة بعد إضافة الملح وتكون بفر باستخدام قانون هندرسون

$$\mathbf{pH + POH = 14\ ,\ 10 + POH = 14,} \qquad \mathbf{POH=14-10=4}$$

$$\mathbf{NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-}$$

$$\mathbf{NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-}$$

$$\mathbf{pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}}$$

$$\mathbf{4 = 4.76 + \log\frac{0.2}{[NH_3]}}$$

$$\mathbf{-0.76 = \log\frac{0.2}{[NH_3]}}$$

$$\mathbf{10^{-0.76} = \frac{0.2}{[NH_3]}}$$

$$\mathbf{[NH_3] = \frac{0.2}{10^{-0.76}} = \frac{0.2}{0.173} = 1.15M}$$

رابعا : نستعمل قانون التخفيف للحصول على تركيز القاعدة المخفف

$$\mathbf{M_1V_1 = M_2V_2}$$

$$\mathbf{14.8 \times V_1 = 1.15 \times 100,}$$

$$\mathbf{V_1 = 7.8\ mL}$$

مختصر الحل

$$\mathbf{M_1V_1 = M_2V_2}$$

$$\mathbf{M(NH3)} = \frac{\%\times\mathbf{density}\times 1000}{\mathbf{M.wt}} \times \mathbf{V1} = \mathbf{pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}} \times 100ml$$

$$\mathbf{14.8} \times \mathbf{V1} = \mathbf{1.15M} \times 100ml$$

***Example*(5):-**How many grams ammonium chloride **NH_4Cl** and how many millimilters 3.0M sodium hydroxide **NaOH** should be added to 200 mL water and diluted to 500 mL to prepare a buffer of pH 9.50 with **NH_4Cl** (salt concentrated) of 0.10M? pkb=4.76. (MWt of NH_3=17 g/mol, NH_4Cl=53.5 g/mol)

Solution:

اولا: لدينا قاعدة وملحها **$NH_4Cl + NH_4OH$** لذالك يجب ان نستخرج **pOH** ثم نستخرج تركيز القاعدة بعد إضافة الملح وتكون بفر باستخدام قانون هندرسون

$$\mathbf{pH + POH = 14}\ , \quad \mathbf{9.5 + POH = 14,} \qquad \mathbf{POH=14-9.5 = 4.5}$$

$$\mathbf{NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-}$$

$$\mathbf{NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-}$$

$$\mathbf{pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}}$$

$$\mathbf{4.5 = 4.76 + \log\frac{[NH4Cl]}{[NH_3]}}$$

$$\mathbf{-0.26 = \log\frac{0.1}{[NH_3]},} \qquad \mathbf{10^{-0.26} = \frac{0.1}{[NH_3]}}$$

$$\mathbf{0.549 = \frac{0.1}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = 0.18M}$$

ثانيا : نستخرج الملي مول النهائية للملح والامونيا ثم نجمع المولات

$$\mathbf{mmol\ NH4Cl\ \ in\ final\ solution} = 0.1\text{M} \times 500\text{mL} = 50\ \text{mmol}$$

$$\mathbf{mmol\ NH_3\ in\ final\ solution} = 0.18\text{M} \times 500\text{mL} = 90\ \text{mmol}$$

The NH_3 formed from an equal number of millimoles of NH_4Cl. Therefore,

a total of 50 + 90 = 140 mmol NH_4Cl must be taken.

سبب ظهور فكرة "الجمع الملي مول للملح والامونيا" هو محاولة فهم أن NaOH يحول جزءًا من NH_4Cl إلىNH_3 (يزيد القاعدة ويقلل الملح)...(لو نقارن مثال رقم 4 قمنا باستخراج وزن الملح NH_4Cl مباشرة بالاعتماد على تركيز الملح NH_4Cl دون الحاجة الى جمع المولات مع الامونيا)

ثالثا: نستخرج وزن الملح NH_4Cl بالاعتماد على مجموع المولات

$$\textbf{mmol } \mathbf{NH_4Cl} = \frac{\textbf{wt (mg)}}{\textbf{M. wt (mg/mL)}}$$

$$\mathbf{140} = \frac{\textbf{wt (mg)}}{\mathbf{53.5}} \Rightarrow \mathbf{wt = 7.49\ gm}$$

رابعا: عدد مولات NaOH يساوي عدد مولات NH_3 المتكونة نتيجة التفاعل، وذلك بسبب نسبة التفاعل 1:1 بين OH^- و NH_4^+ **(اضافة NaOH يزيد القاعدة ويقلل الملح NH_4Cl حول الملح الى امونيا)...**

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

The millimoles of NaOH needed are equal to the millimoles of NH_3:

$$\textbf{mmol } \mathbf{NH_3} = \mathbf{M \times V}$$

$$\mathbf{90\ mmol = 3.0M \times V \Rightarrow V = 30mL\ NaOH}$$

Polyprotic acids and their salts:-

Polyprotic acids and their salts:-

الأحماض متعددة البروتونات (polyprotic acids)، وهي الأحماض التي تحتوي على أكثر من بروتون واحد (أيون هيدروجين، H^+) قابل للتأين أو التحرر في المحلول.

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^- \; K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$H_3PO_4 \leftrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-} K_a = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} = 4.0 \times 10^{-22} = \frac{[H^+]3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

The stepwise K_a values of polyprotic acids get progressively smaller as the increased negative charge makes dissociation of the next proton more difficult. We can titrate the first two protons of H_3PO_4 separately. The third is too weak to titrate.

(ثابت تفكك الحمض): هو مقياس لقوة الحمض. كلما زادت قيمة Ka، زادت قوة الحمض وقدرته على التفكك وإطلاق أيونات الهيدروجين (H^+) في المحلول.

الأحماض متعددة البروتونات: مثل حمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، لديها أكثر من بروتون واحد يمكن أن يتأين. يتفكك هذه الأحماض على مراحل، حيث يفقد كل بروتون على حدة.

Ka المتدرجة (stepwise Ka values): لكل مرحلة من مراحل تأين الحمض متعدد البروتونات، يوجد قيمة Ka خاصة بها. تُسمى هذه القيم بـ Ka_1 للمرحلة الأولى، Ka_2 للمرحلة الثانية، وهكذا.

قيم Ka المتدرجة للأحماض متعددة البروتونات تقل تدريجيًا بسبب زيادة الشحنة السالبة، مما يجعل فصل البروتونات اللاحقة أكثر صعوبة. هذا يؤثر على إمكانية معايرة هذه البروتونات، حيث يصعب معايرة البروتونات الضعيفة جدًا.

مثال حمض الفوسفوريك (H_3PO_4):

المرحلة الأولى:(Ka_1) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

المرحلة الثانية: (Ka_2) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

المرحلة الثالثة: (Ka_3) $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

$Ka_1\ (H_3PO_4) \approx \mathbf{1.1 \times 10^{-2}}$

$Ka_2\ (H_2PO_4^-) \approx \mathbf{7.5 \times 10^{-8}}$

$Ka_3\ (HPO_4^{2-}) \approx \mathbf{4.8 \times 10^{-13}}$

لاحظ الانخفاض الكبير في قيم Ka مع كل مرحلة. هذا الانخفاض يوضح سبب صعوبة معايرة البروتون الثالث.

ملاحظة:كلما تزدادKa يصبح المركب اكثر حامضية

***Example* (6):-** The pH of blood is 7.40. What is the ratio of $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ in the blood (assume 25°C)? ka=$\mathbf{7.5 \times 10^{-8}}$

Solution:

$$\mathbf{H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}}$$

$$\mathbf{pH = pK_a + \log \frac{[proton\ accepter]}{[proton\ donor]} = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}}$$

$$\mathbf{7.40 = -\log 7.5 \times 10^{8-} + \log \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}}$$

$$\mathbf{7.40 = 7.12 + \log \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}}$$

$$\mathbf{7.40 - 7.12 = \log \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}}$$

$$\mathbf{10^{0.28} = \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{1.9}{1}}$$

***Example(7)*:-** Calculate the pH of a 2 M H_3PO_4 solution? Note (treat H_3PO_4 as a monoprotic acid)? $\mathbf{K_{a1}} = \mathbf{1.1 \times 10^{-2}}(\mathbf{0.011})$

Solution:

	$\mathbf{H_3PO_4} \leftrightarrow$	$\mathbf{H^+} +$	$\mathbf{H_2PO_4^-}$
Initial	**2**	**0**	**0**
Equilibrium	$\mathbf{2} - \mathrm{x}$	x	x

$$\mathbf{K_{a1}} = \frac{\mathbf{x.x}}{\mathbf{2-x}} = \mathbf{1.1 \times 10^{2-}}$$

لمعرفة طريقة الحل نقسم التركيز على $\mathbf{K_{a1}} = \frac{2}{0.011}$=181

The concentration is 181 times *Ka*, so → x can be neglected

In order to neglect x, **C should be ≥ 100 K_a**, here, **it is 181 times** as large.

$\mathbf{X^2 = 2 \times 0.011 = 0.022}$

$\mathbf{X} = \sqrt[2]{\mathbf{0.022}}$

$\mathbf{X = [H^+] = 0.148}$

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

$\mathbf{PH = -\log 0.148}$

$\mathbf{PH = 0.829}$

المثال التالي يحل بالقانون التالي : المعادلة التربيعية للحل(طريقة الدستور)

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Calcworkshop.com

Example(8):- Calculate the pH of a 0.1M H_3PO_4 solution? Note (treat H_3PO_4 as a monoprotic acid)? $\mathbf{K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}(0.011)}$

Solution:

$$\mathbf{H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-}$$

Initial	**0.1**	**0**	**0**
Equilibrium	**0.1 − x**	**x**	**x**

$$\mathbf{K_{a1} = \frac{x.x}{0.1 - x} = 1.1 \times 10^{2-}}$$

لمعرفة طريقة الحل نقسم التركيز على $\mathbf{K_{a1}} = \frac{0.1}{0.011}$=9

The concentration is only 9 times *Ka* so the quadratic equation is used:

$\mathbf{K_{a1} = \frac{x.x}{0.1-x} = 1.1 \times 10^{2-}}$ ⟹ $\mathbf{X^2=0.011X-0.0011}$ ⟹ $\mathbf{-X^2=0.011X-0.0011}$

In order to neglect x, **C should be ≥ 100 K_a, here, it is only 9 times.** Therefore, use the quadratic equation to solve:$-x^2 + 0.011x - 1.1 \times 10^{3-} = 0$

لكي نهمل x ، يجب أن تكون قيمة $C \geq 100\ Ka$ ، وهنا تكون أكبر بمقدار 10 مرات فقط .لذلك، استخدم المعادلة التربيعية للحل(طريقة الدستور)

$$-x^2 + 0.011x - 0.0011 = 0$$

$$-ax^2 + bx - c = 0$$

a=1

b=0.011

c=-0.0011

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-0.011 \pm \sqrt{(0.011)^2 - 4(-1.1 \times 10^{3-})}}{2}$$

$$= \frac{-0.011 \pm \sqrt{0.000121 - 0.0044}}{2}$$

$$= \frac{-0.011 \pm \sqrt{0.004521}}{2}$$

$$= \frac{-0.011 \pm 0.0672}{2}$$

$= \frac{-0.011 + 0.0672}{2}$ $= \frac{0.0562}{2} = 0.0281$ $pH = -\log[H^+] = -\log 0.028$ $= -0.45 = 1.55$ هذا هو الناتج الصحيح	$= \frac{-0.011 - 0.0672}{2}$ $= \frac{-0.0782}{2} = -0.0391$ $pH = -\log[H^+]$ $= -\log(-0.0391)$ يهمل لايجوز سالب داخل لوغارتم

Salts of polyprotic (acids or bases)

Salts of polyprotic (acids or bases):-

1. Amphoteric salts:-$H_2PO_4^-$ possesses both acidic and basic properties. That is, it is amphoteric. It ionizes as a weak acid and it also is a Bronsted base that hydrolyzes:-

الملح الامفوتيري (Amphoteric salt): هو الملح الذي يمكن أن يتفاعل كحمض أو كقاعدة، أي أنه يمتلك خصائص حمضية وقاعدية في نفس الوقت.

التأين: هو تحرر أيونات الهيدروجين.(H^+)

قاعدة برونشتد (Brønsted base): هي المادة التي تستقبل بروتونًا.(H^+)

بسبب قدرة $H_2PO_4^-$ على التفاعل كحمض وكقاعدة، يُعتبر مادة امفوتيرية. هذا السلوك ناتج عن قدرته على فقدان بروتون ليتحول إلى HPO_4^{2-} (سلوك حمضي)، أو استقبال بروتون ليتحول إلى H_3PO_4(سلوك قاعدي). هذا السلوك مهم جدًا في الأنظمة البيولوجية والكيميائية، حيث يُستخدم $H_2PO_4^-$في تكوين المحاليل المنظمة التي تحافظ على درجة حموضة ثابتة.

$$\mathbf{H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}}$$

$$\mathbf{K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}}$$

$$\mathbf{H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3PO_4 + OH^-}$$

$$\mathbf{K_b = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]} = 9.1 \times 10^{-10}}$$

2. Unprotonated salt in a fairly strong Bronsted base in solution and ionizes as follows:-

الملح غير المُبرتَن (Unprotonated salt): الملح غير المبرتن هو الملح الذي لا يحتوي على أيونات هيدروجين (H^+) قابلة للتأين بشكل مباشر. أيون الفوسفات (PO_4^{3-}) هو مثال على ذلك، حيث أنه الأنيون الناتج عن حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) بعد فقدانه لجميع بروتوناته الثلاثة.

سلوك PO_4^{3-} في الماء: يحدث تفاعل *تحلل مائي*، حيث يتفاعل أيون الفوسفات مع الماء. هذا التفاعل يُنتج أيونات هيدروكسيد(OH^-) ، مما يجعل المحلول قاعديًا.

$$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a3}}$$

Example(9): Calculate the pH of 2.4 M Na_3PO_4 ? Ka= 4.8×10^{-13}

Solution:

	PO_4^{3-}	+ H_2O ↔	HPO_4^{2-}	+ OH^-
Initial	2.4		**0**	**0**
Equilibrium	2.4 – x		x	x

Kw=$K_a \times K_b$

$1\times10^{-14} = 4.8 \times 10^{-13} \times K_b$

K_b=0.02

$$0.02 = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]}$$

$$0.02 = \frac{x^2}{2.4 - x}$$

لمعرفة طريقة الحل نقسم التركيز على K_b =$\frac{2.4}{0.02}$=120

The concentration is 120 times *Kb*, so → x can be neglected

In order to neglect x, **C should be ≥ 100 K_a, here, it is 120 times as large**.

X^2= 0.02× 2.4=0.048

X=$\sqrt[2]{0.048}$

X=[H^+]=0.219

PH=-log[H^+], PH=-log0.219, PH=0.659

Example(10): Calculate the pH of 0.1M Na_3PO_4 ? Ka= $\mathbf{4.8 \times 10^{-13}}$

Solution:

$$\mathbf{PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-}$$

Initial	**0.1**	**0**	**0**
Equilibrium	$\mathbf{0.1 - x}$	x	x

$Kw=K_a \times K_b$

$\mathbf{1\times10^{-14} = 4.8 \times 10^{-13} \times K_b}$

$\mathbf{K_b=0.02}$

$$\mathbf{0.02 = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]}}$$

$$\mathbf{0.02 = \frac{x^2}{0.1 - x}}$$

لمعرفة طريقة الحل نقسم التركيز على K_b = $\frac{0.1}{0.02}$ =5

The concentration is only five 5 times *Kb*, so the quadratic equation is used:

$\mathbf{0.02 = \frac{x.x}{0.1-x}}$ ⇒ $\mathbf{X^2=0.02X-0.002}$ ⇒ $\mathbf{X^2=-0.02X+0.002}$

$$\mathbf{x^2 + 0.02x - 0.002 = 0}$$

$$ax^2 + bx - c = 0$$

a=1

b=0.02

c=-0.002

$$\mathbf{X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}}$$

$$\mathbf{X = \frac{-0.2 \pm \sqrt{(0.02)^2 - 4(-0.002)}}{2} =}$$

$$=\frac{-0.02 \pm \sqrt{0.0004+0.008}}{2}$$

$$=\frac{-0.011 \pm \sqrt{0.0084}}{2}$$

$$=\frac{-0.011 \pm 0.0916}{2}$$

$=\frac{-0.02+ 0.0916}{2}$ $=\frac{0.0716}{2}=0.0358$ $pOH = -\log[OH^{\pm}]$ $= -\log 0.0358$ $= 1.44$ هذا هو الناتج الصحيح PH+POH=14 PH= 12.56	$=\frac{-0.011- 0.0916}{2}$ $=\frac{-0.1161}{2}=-0.058$ $pH = -\log[H^{+}]$ $= -\log(-0.058)$ يهمل لايجوز سالب داخل لوغارتم

Example (11):- The total carbon dioxide content (HCO_3^- + CO_2) in a blood sample is determined by acidifying the sample and measuring the volume of CO_2 evolved with a VanSlyke manomertric apparatus. The total concentration was determined to be 28.5mmol/L. The blood pH at 37°C was determined to be 7.48. What is the concentration of HCO_3^- and CO_2 in the blood? $\mathbf{pK_{a1} = 6.10}$

جهاز فان فان سلايك المانومتري VanSlyke manomertric هو جهاز معملي تاريخي يُستخدم لقياس كميات الغازات في السوائل البيولوجية، وخاصةً في الدم، ويعتمد على استخلاص الغازات وقياس حجمها بدقة باستخدام المانومتر. كان لهذا الجهاز دور كبير في تشخيص اضطرابات التوازن الحمضي القاعدي ومراقبة وظائف الجهاز التنفسي.

Solution:

Total carbon dioxide content (HCO_3^- + CO_2)

$$\mathbf{pH = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}}$$

$$\mathbf{7.48 = 6.10 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 1.38 = \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}}$$

$$\mathbf{10^{1.38} = \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}}$$

$$\mathbf{\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 24}$$

$$\mathbf{[HCO_3^-] = 24[CO_2] \ldots\ldots (1)}$$

$$\mathbf{But,\ [HCO_3^-] + [CO_2] = 28.5 \frac{mmol}{L} \ldots\ldots (2)}$$

$$\mathbf{24[CO_2] + [CO_2] = 28.5}$$

$$\mathbf{25[CO_2] = 28.5}$$

$$\mathbf{[CO_2] = \frac{28.5}{25} = 1.14 mmol/L}$$

$$\mathbf{[HCO_3^-] = 28.5 - 1.14 = 27.4 mmol/L}$$

VanSlyke manomertric apparatus