

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 محلول المنظم على درجة حموضة ثابتة نسبياً حتى عند إضافة مواد أخرى قد تغير من حموضة محلوله. يتكون محلول المنظم من (حامض ضعيف + ملحه) أو من (قاعدة ضعيفة + ملحها).

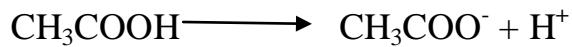


معادلة هندرسون-هاسلبالخ (Henderson-Hasselbalch equation): هي معادلة كيميائية تُستخدم لحساب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول منظم. تربط هذه المعادلة بين الرقم الهيدروجيني وقيمة ثابت تفكك الحمض (pKa) ونسبة تركيز الحمض الضعيف إلى قاعدته المرافق، أو تركيز القاعدة الضعيفة إلى حمضها المرافق.

Acidic buffer	Basic buffer
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$	$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$
الانتباه إلى pH يكون أقل من 7	الانتباه إلى pH يكون أعلى 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? $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

Solution:



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

$$1- V_{\text{total}} = 10 + 20 = 30 \text{ ml}$$

$$2- \text{CH}_3\text{COOH} \quad M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$0.1 \cdot 10 \text{ ml} = M_2 \cdot 30 \text{ ml}$$

$$M_2 \text{ of } \text{CH}_3\text{COOH} = 0.033$$

$$3- \text{CH}_3\text{COONa} \quad M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$0.1 \cdot 20 \text{ ml} = M_2 \cdot 30 \text{ ml}$$

$$M_2 \text{ of } \text{CH}_3\text{COONa} = 0.066$$

4-Henderson-Hasselbalch equation:-

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

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

• انتبه 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

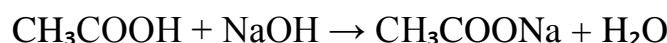
Example (2):- Calculate the pH of a solution prepared by adding 25mL of 0.1M sodium hydroxide to 30mL of 0.2M acetic acid (this would actually be a step in a typical titration? $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

Solution:

أن معادلة هندرسون-هاسيلباخ تُستخدم بشكل أساسى 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 إضافة NaOH إلى CH_3COOH ، يحدث تفاعل تعاوٍ ينتج CH_3COONa (ملح الحمض الضعيف) والماء ... 1- قبل التفاعل: نحسب مولات الحامض والقاعدة والملح 2- بعد التفاعل:
نستخرج موات الحامض الزيادة

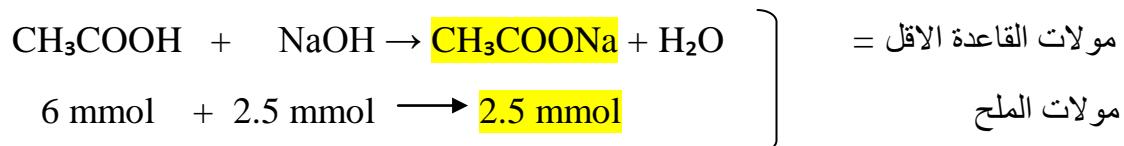
Solution:



$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 0.2\text{M} \times 30\text{mL} = 6.0\text{mmol}$$

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

نلاحظ أن مولات الحامض أكبر من القاعدة سيتكون لدينا ملح CH_3COONa وزيادة من الحمض CH_3COOH وهذا يعتبر محلول بفر



بعد التفاعل:-

$$\begin{array}{l} \text{mmol CH}_3\text{COONa} = 2.5\text{mmol} \\ \text{mmol CH}_3\text{COOH} = 6.0 - 2.5 = 3.5\text{mmol} \end{array} \quad] \text{ after reaction}$$

بالمختصر التفاعل يكون كالتالي



Before reaction	6mmol	2.5 mmol	0
After reaction	-2.5mmol	-2.5 mmol	+2.5mmol
	3.5 mmol	0	2.5mmol

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 4.76 + \log \frac{2.5}{3.5} = 4.61$$

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 $\text{pH}=\text{pK}_a$.

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 محلول المنظم على مقاومة التغيرات في درجة الحموضة.

أقصى سعة تنظيمية عند $\text{pH} = \text{pK}_a$: تصل السعة التنظيمية إلى أقصى قيمة لها عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول مساوياً لقيمة pK_a للحمض الضعيف في محلول المنظم. عند هذه النقطة، يكون تركيز الحمض الضعيف مساوياً لتركيز قاعدته المرافقة. هذا يوفر أكبر قدرة على امتصاص كل من الأحماض والقواعد المضافة، حيث يكون النظام في حالة توازن مثالى للتعامل مع أي تغيرات. عندما ينحرف الرقم الهيدروجيني عن قيمة pK_a ، تبدأ السعة التنظيمية في الانخفاض.

Acidic buffer	Basic buffer
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$	$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$
2. إضافة قاعدة مثل NaOH تزيد الملح وتنقل الحامض $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}] + [\text{OH}]}{[\text{acid}] - [\text{OH}]}$	1. إضافة قاعدة مثل NaOH يزيد القاعدة وينقل الملح (الشبيه يزيد الشبيه) $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{salt}] - [\text{OH}]}{[\text{base}] + [\text{OH}]}$
3. إضافة حامض مثل HCl يزيد حامض وينقل الملح (الشبيه يزيد الشبيه) $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}] - [\text{H}]}{[\text{acid}] + [\text{H}]}$	2. إضافة حامض مثل HCl تزيد الملح وتنقل القاعدة $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{salt}] + [\text{H}]}{[\text{base}] - [\text{H}]}$

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:



- 1- نستخرج مولات الحامض الخليك CH₃COOH
- 2- نستخرج مولات الملح CH₃COONa
- 3- نستخرج مولات الحامض HCl المضاف
- 4- نطبق المعادلة

$$\text{mmol} = M \times V$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 0.2 \times 10 = 2 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol CH}_3\text{COONa} = 0.2 \times 10 = 2 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol HCl} = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$$

اولاً: نطبق معادلة هندرسون بعد اضافة الحامض **pH1**

$$\text{pH1} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}] - [\text{H}]}{[\text{acid}] + [\text{H}]}$$

$$\text{pH1} = \text{pK}_a + \log \frac{2 - 1}{2 + 1}$$

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

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

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

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

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 10⁻²M, and the pH would be 2.0.

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

قانون التغير في pH للbuffers change in pH	
نطاح pH	بعد إضافة الحامض او القاعدة ₁ (pH ₁) من البفر وحدة ₂ (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? $p_{\text{kb}}=4.76$, concentration of NH_3 calculated from density of NH_3 is 0.9 g/ml and (wt/wt)% is 28%. (Mwt of $\text{NH}_3=17$ g/mol, $\text{NH}_4\text{Cl}=53.5$ g/mol)

Solution:

أولاً: استخراج وزن الملح

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{\text{wt}}{M. \text{wt}} \times \frac{1000}{V \text{ mL}}$$

$$0.2 = \frac{\text{wt}}{53.5} \times \frac{1000}{100} \text{ wt} = 1.07 \text{ gm } \text{NH}_4\text{Cl}$$

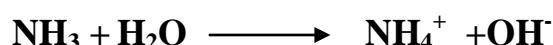
ثانياً: نستخرج تركيز الأمونيا المركز من القانون التالي

$$M(\text{NH}_3) = \frac{\% \times \text{density} \times 1000}{M. \text{wt}}$$

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{\frac{28}{100} \times 0.9 \times 1000}{17} = 14.8$$

ثالثاً: لدينا قاعدة ولملحها $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ لذلك يجب أن نستخرج pOH ثم نستخرج تركيز القاعدة بعد إضافة الملح وتكون بفر باستخدام قانون هندرسون

$$\text{pH} + \text{POH} = 14, \quad 10 + \text{POH} = 14, \quad \text{POH} = 14 - 10 = 4$$



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

$$4 = 4.76 + \log \frac{0.2}{[\text{NH}_3]}$$

$$-0.76 = \log \frac{0.2}{[\text{NH}_3]}$$

$$10^{-0.76} = \frac{0.2}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.2}{10^{-0.76}} = \frac{0.2}{0.173} = 1.15\text{M}$$

رابعاً : نستعمل قانون التخفيف للحصول على تركيز القاعدة المخففة

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$14.8 \times V_1 = 1.15 \times 100,$$

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

مختصر الحل

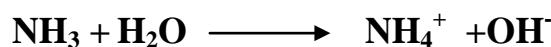
$$\begin{array}{c}
 M_1 V_1 = M_2 V_2 \\
 \swarrow \qquad \searrow \\
 M(\text{NH}_3) = \frac{\% \times \text{density} \times 1000}{\text{M.wt}} \times V_1 = pOH = pK_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \times 100\text{ml} \\
 14.8 \qquad \times \qquad V_1 \qquad = \qquad 1.15\text{M} \qquad \times \qquad 100\text{ml}
 \end{array}$$

Example(5):- How many grams ammonium chloride NH_4Cl and how many milliliters 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? $pK_b = 4.76$. ($MW_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol}$, $\text{NH}_4\text{Cl} = 53.5 \text{ g/mol}$)

Solution:

أولاً: لدينا قاعدة وملحها $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ لذاك يجب أن نستخرج pOH ثم نستخرج تركيز القاعدة بعد إضافة الملح وتكون بفر باستخدام قانون هندرسون

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



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

$$4.5 = 4.76 + \log \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]}$$

$$-0.26 = \log \frac{0.1}{[\text{NH}_3]}, \quad 10^{-0.26} = \frac{0.1}{[\text{NH}_3]}$$

$$0.549 = \frac{0.1}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{NH}_3] = 0.18\text{M}$$

ثانياً : نستخرج الملي مول النهائية للملح والامونيا ثم نجمع المولات

$$\text{mmol NH}_4\text{Cl in final solution} = 0.1\text{M} \times 500\text{mL} = 50 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_3 \text{ in final solution} = 0.18\text{M} \times 500\text{mL} = 90 \text{ mmol}$$

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.

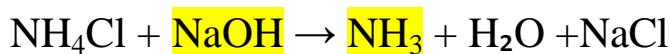
سبب ظهور فكرة "الجمع الملي مول للملح والامونيا" هو محاولة فهم أن NaOH يحول جزءاً من NH_3 إلى NH_4Cl (يزيد القاعدة ويقلل الملح)... لو نقارن مثال رقم 4 فمنا باستخراج وزن الملح مباشرةً بالاعتماد على تركيز الملح NH_4Cl دون الحاجة إلى جمع المولات مع الامونيا (NH_4Cl)

ثالثاً: نستخرج وزن الملح NH_4Cl بالاعتماد على مجموع المولات

$$\text{mmol NH}_4\text{Cl} = \frac{\text{wt (mg)}}{\text{M. wt (mg/mL)}}$$

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

رابعاً: عدد مولات NaOH يساوي عدد مولات NH_3 المتكونة نتيجة التفاعل، وذلك بسبب نسبة التفاعل 1:1 بين OH^- و NH_4^+ (إضافة NaOH يزيد القاعدة ويقلل الملحق حول الملحق NH_4Cl إلى أمونيا)



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

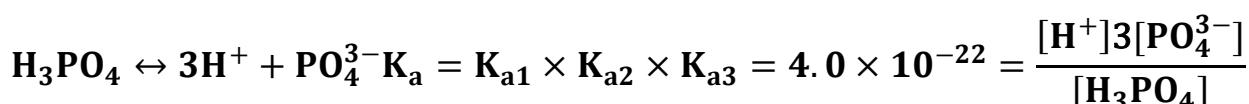
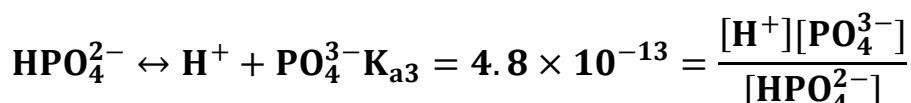
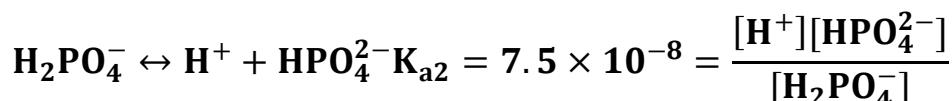
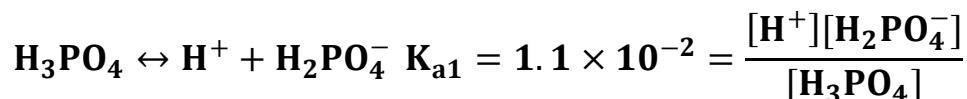
$$\text{mmol NH}_3 = \text{M} \times \text{V}$$

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

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 محلول.



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.

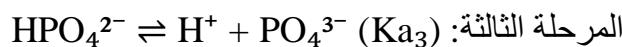
(ثابت تفكك الحمض): هو مقياس لقوه الحمض. كلما زادت قيمة K_a ، زادت قوة الحمض وقدرته على التفكك وإطلاق أيونات الهيدروجين (H^+) في محلول.

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

المتردجة (stepwise K_a values): لكل مرحلة من مراحل تأين الحمض متعدد البروتونات، يوجد قيمة K_a خاصة بها. تُسمى هذه القيم بـ K_{a1} للمرحلة الأولى، K_{a2} للمرحلة الثانية، وهكذا.

قيم K_a المتردجة للأحماض متعددة البروتونات تقل تدريجياً بسبب زيادة الشحنة السالبة، مما يجعل فصل البروتونات اللاحقة أكثر صعوبة. هذا يؤثر على إمكانية معايرة هذه البروتونات، حيث يصعب معايرة البروتونات الضعيفة جداً.

مثال حمض الفوسفوريك (H_3PO_4):



$$\text{Ka}_1 (\text{H}_3\text{PO}_4) \approx 1.1 \times 10^{-2}$$

$$\text{Ka}_2 (\text{H}_2\text{PO}_4^-) \approx 7.5 \times 10^{-8}$$

$$\text{Ka}_3 (\text{HPO}_4^{2-}) \approx 4.8 \times 10^{-13}$$

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

ملاحظة: كلما تزداد Ka يصبح المركب أكثر حامضية

Example (6):- The pH of blood is 7.40. What is the ratio of $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ in the blood (assume 25°C)? $\text{ka}=7.5 \times 10^{-8}$

Solution:



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{proton accepter}]}{[\text{proton donor}]} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7.40 = -\log 7.5 \times 10^{-8} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

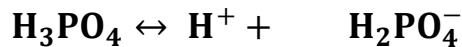
$$7.40 = 7.12 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7.40 - 7.12 = \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$10^{0.28} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{1.9}{1}$$

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

Solution:



Initial	2	0	0
Equilibrium	$2 - x$	x	x

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

لمعرفة طريقة الحل نقسم التركيز على K_{a1}

$$181 = \frac{2}{0.011} = K_{a1}$$

The concentration is 181 times K_a , so $\rightarrow x$ can be neglected

In order to neglect x, C should be $\geq 100 K_a$, here, it is 181 times as large.

$$X^2 = 2 \times 0.011 = 0.022$$

$$X = \sqrt{0.022}$$

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

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

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

$$\text{PH} = 0.829$$

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 H₃PO₄ solution? Note (treat H₃PO₄ as a monoprotic acid)? K_{a1} = 1.1 × 10⁻²(0.011)

Solution:



Initial 0.1 0 0

Equilibrium 0.1 - x x x

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

$$9 = \frac{0.1}{0.011} = K_{a1}$$

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

$$K_{a1} = \frac{xx}{0.1-x} = 1.1 \times 10^{-2} \rightarrow X^2 = 0.011X - 0.0011 \rightarrow -X^2 = 0.011X - 0.0011$$

In order to neglect x, C should be ≥ 100 K_a, here, it is only 9 times. Therefore, use the quadratic equation to solve:-x² + 0.011x - 1.1 × 10⁻³ = 0

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

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

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

$$a=1$$

$$b=0.011$$

$$c=-0.0011$$

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

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

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

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

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

$$= \frac{0.0562}{2} = 0.0281$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log 0.028$$

$$= -0.45 = 1.55$$

هذا هو الناتج الصحيح

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

$$= \frac{-0.0782}{2} = -0.0391$$

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

$$= -\log(-0.0391)$$

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

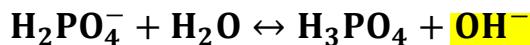
التأين: هو تحرر أيونات الهيدروجين. (H^+)

قاعدة برونشتاد (Bronsted base): هي المادة التي تستقبل بروتوناً. (H^+)

بسبب قدرة H_2PO_4^- على التفاعل كحمض وكقاعدة، يعتبر مادة امفوتييرية. 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 يستخدم في تكوين المحاليل المنظمة التي تحافظ على درجة حموضة ثابتة.



$$K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

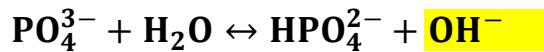


$$K_b = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 9.1 \times 10^{-10}$$

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

الملح غير المبرئن (Unprotonated salt): الملح غير المبرئن 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 محلول قاعدياً.



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

Example(9): Calculate the pH of 2.4 M Na₃PO₄? K_a= **4.8 × 10⁻¹³**

Solution:



Initial	2.4	0	0
---------	-----	---	---

Equilibrium	2.4 - x	x	x
-------------	---------	---	---

$$K_w = K_a \times K_b$$

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

$$K_b = 0.02$$

$$0.02 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

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

$$120 = \frac{2.4}{0.02} = K_b$$

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

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

$$X^2 = 0.02 \times 2.4 = 0.048$$

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

$$X = [\text{H}^+] = 0.219$$

$$\text{PH} = -\log[\text{H}^+], \quad \text{PH} = -\log 0.219, \quad \text{PH} = 0.659$$

Example(10): Calculate the pH of 0.1M Na₃PO₄? K_a= **4.8 × 10⁻¹³**

Solution:



Initial 0.1 0

Equilibrium 0.1 - x x x

$$K_w = K_a \times K_b$$

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

$$K_b = 0.02$$

$$0.02 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

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

$$5 = \frac{0.1}{0.02} = K_b$$

The concentration is only five times K_b , so the quadratic equation is used:

$$0.02 = \frac{x \cdot x}{0.1 - x} \rightarrow X^2 = 0.02X - 0.002 \rightarrow X^2 = -0.02X + 0.002$$

$$x^2 + 0.02x - 0.002 = 0$$

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

$$a=1$$

$$b=0.02$$

$$c=-0.002$$

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

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

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

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

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

$$= \frac{-0.02 + 0.0916}{2}$$

$$= \frac{0.0716}{2} = 0.0358$$

$$\begin{aligned} pOH &= -\log[OH^\pm] \\ &= -\log 0.0358 \\ &= 1.44 \end{aligned}$$

هذا هو الناتج الصحيح

$$PH + POH = 14$$

$$PH = 12.56$$

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

$$= \frac{-0.1161}{2} = -0.058$$

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ &= -\log(-0.058) \\ &\text{يهم لايجوز سالب داخل لوغارتم} \end{aligned}$$

Example (11):- The total carbon dioxide content ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$) in a blood sample is determined by acidifying the sample and measuring the volume of CO_2 evolved with a VanSlyke manometeric 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? $\text{pK}_{a1} = 6.10$

جهاز فان سلايك المانومتری VanSlyke manometeric هو جهاز معملي تاریخي یُستخدم 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 التنفسی.

Solution:

Total carbon dioxide content ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$)

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$7.48 = 6.10 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 1.38 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$10^{1.38} = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 24$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 24[\text{CO}_2] \dots \dots (1)$$

$$\text{But, } [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = 28.5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \dots \dots (2)$$

$$24[\text{CO}_2] + [\text{CO}_2] = 28.5$$

$$25[\text{CO}_2] = 28.5$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{28.5}{25} = 1.14 \text{mmol/L}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 28.5 - 1.14 = 27.4 \text{mmol/L}$$



VanSlyke manomertric apparatus