

Buffer Solutions المحاليل المنظمة

هي المحاليل التي تقاوم التغير في الأس الهيدروجيني عند اضافة كمية قليلة من حمض او اساس قوي او عند التخفيف.

وهو يتكون من حمض ضعيف وملحه او اساس ضعيف وملحه.

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

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

$$Kw = Ka \cdot Kb$$

ثابت تفكك (تأين) الأساس Kb :



$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

مثال:

احسب PH لمحلول يتكون من 0.1M حمض الخل و 0.01M خلات الصوديوم
علما بأن $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

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

$$PH = - \text{Log} Ka + \text{Log} \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = - \text{Log} 1.85 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{[0.01]}{[0.1]} = 3.73$$

مثال:

احسب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من حمض البنزويك C_6H_5COOH
0.5M ومحلول بنزوات الصوديوم C_5H_5COONa بتركيز 10g/L علما ان PKa
? = 4.1

$$M(C_6H_5COONa) = \frac{W}{MW} \times \frac{1000}{V \text{ ml}}$$

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

$$PH = PKa + \text{Log} \frac{[Salt]}{[Acid]} \quad (\text{ثم يتم اكمال الحل})$$

مثال:

احسب PH للمحلول المنظم المكون من 0.1M هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl علما ان $Kb = 1.76 \times 10^{-5}$ ؟

تأثير ظاهرة الأيون المشترك في المحاليل المنظمة Common ion effect :

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 او ازاحة هذا التغير والعودة الى التوازن) .

الأيون المشترك :

هو الأيون الذي يطلقه ألكتروليت قوي ليقفل من تفكك الكتروليت ضعيف ويشبه احد نوعي الأيونات التي يطلقها الألكتروليت الضعيف.

تأثير الأيون المشترك:

1- يقلل من حمضية الحمض الضعيف فيزداد ال PH :مثلا(حمض ضعيف وملحه)



ان CH_3COO^- يعتبر ايون مشترك

عند اذابة ملح خلات الصوديوم في محلول حمض الخل سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الخلات المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (تزداد سرعة التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي-شاتليه فيزداد تركيز الحمض الأصلي (غير المتفكك) ويقل تركيز ايون الهيدروجين $[H^+]$ فتزداد ال PH (تقل الحمضية).

اسئلة-سؤال؟ لماذا تزداد قيمة ال PH لحمض النتروز HNO_2 عند اضافة نترت الصوديوم اليه $NaNO_2$ ؟

سؤال ؟ ناقش مايلي (تقل درجة تفكك حمض HCN عند اضافة KCN اليه ؟

2- يقلل من قلوية الأساس الضعيف (فتزداد ال POH) : مثلا (اساس ضعيف وملحه).



ان NH_4^+ هو ايون مشترك

عند اذابة ملح كلوريد الأمونيوم في محلول الأمونيا (هيدروكسيد الأمونيوم) سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الأمونيوم المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (ترجح التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي-شاتليه فيقل تركيز ايون الهيدروكسيل $[OH^-]$ وتزداد ال POH وتقل ال PH.

سؤال ؟ ناقش مع المعادلات لماذا يقل تركيز البيريدين C_5H_5N عند اذابة ملح كلوريد البيريدين $C_5H_5NH^+Cl^-$ فيه ؟

سؤال ؟بين كيف يمكن تقليل قلوية محلول NH_4OH ؟

3- يزيد من ترسيب الأملاح الشحيحة الذوبان بالماء فتقل قابلية ذوبانها ؟



ان Cl^- هو ايون مشترك

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

سؤال ؟ في ضوء قاعدة لي - شاتليه فسر لماذا تقل درجة تفكك حمض ال HF عند اضافة NaF الى محلوله المائي بينما تزداد درجة تفككه عند اضافة الماء اليه ؟

الجواب / ان اضافة ال NaF سيزيد من تركيز ايون الفلورايد F⁻ المشترك مما يرجح التفاعل الخلفي حسب قاعدة لي - شاتليه فيقل التفكك وتقل درجة التفكك .



بينما عند اضافة الماء تتباعد الأيونات فيقل عددها في وحدة الحجم (يقل تركيز النواتج) مما يرجح التفاعل الأمامي (اي يزداد التفكك) .

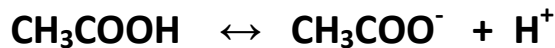
لأزالة هذا التأثير والعودة للتوازن حسب قاعدة لي- شاتليه .

كيفية حفاظ المحلول المنظم على قيمة ال PH عند اضافة كمية من حمض قوي او اساس قوي اليه :

ان المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في الأس الهيدروجيني عند اضافة كمية قليلة من حمض او اساس قوي او عند التخفيف وهو يتكون من حمض ضعيف وملحه او قاعدة ضعيفة وملحها .

انواع المحاليل المنظمة :

1- حمض ضعيف وملحه :



(أ) عند اضافة كمية قليلة من حمض قوي اليه $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

سوف يزداد تركيز ايون الهيدروجين $[H^+]$ فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الخلات مع ايونات الهيدروجين المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لا يتغير تركيز $[H^+]$ كثيرا ويكون تغير ال PH طفيفا.

وتكون قوانين ال PH كما يلي:

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

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

ب) عند اضافة كمية قليلة من اساس قوى NaOH اليه .



سوف يقل تركيز ايونات ال $[H^+]$ وذلك لأتحادها مع ايونات ال $[OH^-]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات ال $[H^+]$ المستهلك حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لا يتغير تركيز ال (H^+) كثيرا ويكون تركيز ال PH طفيفا . وسيكون قانون ال PH الجديد كما يلي :

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

2- اساس ضعيف وملحه :

أ) عند اضافة كمية قليلة من اساس قوى NaOH اليه .



سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروكسيل (OH^-) فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الأمونيوم مع ايونات الهيدروكسيل المضافة فيقل تركيزها حسب

قاعدة لي – شاتلية وبذلك لا يتغير تركيز ايونات الهيدروكسيل كثيرا ويكون تغير ال POH طفيفا وبالتالي ال PH طفيفا .

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

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

ب- عند اضافة كمية قليلة من حمض قوي اليه.



سوف يقل تركيز ال OH^- وذلك لاتحاديها مع ايونات H^+ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات ال OH^- المستهلك حسب قاعدة لي – شاتلية وبذلك لا يتغير تركيز OH^- كثيرا ويكون تغير ال POH طفيف ويكون تغير ال PH طفيفا .

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

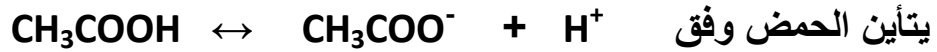
قدرة المحلول المنظم : Buffer Capacity

تعرف بأنها عدد مكافئات الحمض او الأساس القوية اللازمة لتغيير ال PH لتر واحد من المحلول المنظم بوحدة PH واحدة .

حساب درجة PH المحلول المنظم:

مثال: محلول منظم الخل:

حمض الخل + خلل الصوديوم



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

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

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

نضرب ب (1-)

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

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

بما ان ملح خلات الصوديوم يتأين بشكل كلي على عكس الحمض الذي يتأين بشكل جزئي وبنسبة لا تتجاوز 1% .

نستطيع القول ان :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$$

تركيز الملح = تركيز الخلات

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{(\text{Concentration of salt})}{(\text{Concentration of acid})}$$

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{C_s}{C_a}$$

C_s = تركيز الملح

C_a = تركيز الحمض

تسمى هذه العلاقة ب علاقة هندرسون- هاسلبالش (أهم العلاقات في الصيدلة).

وبتعميم العلاقة لتشمل الحمض والأساس :

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{(\text{non protonated species})}{(\text{protonated species})}$$

$$PH = PKa + \text{Log} \frac{\text{(الشكل غير المبرتن)}}{\text{(الشكل المبرتن)}}$$

(المبرتن اي يحوي بروتون)

$$PH = PKa + \text{Log} \frac{(A^-)}{(HA)} \quad \text{حمض ضعيف مع ملحه:}$$

$$PH = PKa + \text{Log} \frac{(B)}{(BH^+)} \quad \text{اساس ضعيف مع ملحه:}$$

حالة خاصة: $Ca = Cs$ تركيز الحمض يساوي تركيز الملح

$$\rightarrow PH = PKa$$

$$\rightarrow [H^+] = Ka$$

وهنا يكون المحلول المنظم في حالة فعالية قصوى ويعمل بأعلى سعة وقائية .

آلية عمل المحلول المنظم : Mechanism of Action

خلات الصوديوم مع حمض الخل: CH_3COONa ، CH_3COOH .

عند التعرض لهجوم حمضي ينتج شوارد الهيدروجين:



تتصدى شاردة الخلات لشوارد الهيدروجين وتحولها الى حمض الخل.



يزداد حمض الخل (احد مكونات المحلول المنظم) ، وبما ان العلاقة لوغاريتمية يكون التغير في ال PH طفيفة وبسيطة .

اذا : تحول الحمض القوي HCl الى حمض ضعيف CH_3COOH .

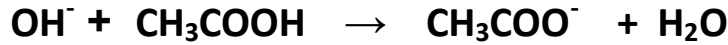
$$Ca \uparrow \rightarrow \text{Log} \frac{Cs}{Ca}$$

تغير طفيف جدا very little change

عن التعرض لهجوم اساسي تنتج شاردة الهيدروكسيل :



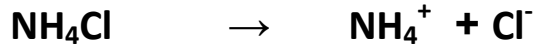
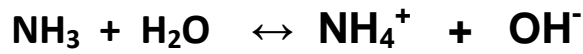
يتصدى حمض الخل لشوارد الهيدروكسيل ويحولها الى شاردة الخلات :



وتزداد الخلات (احد مكونات المحلول المنظم) ويكون التغير في ال PH طفيف وبسيط.



النشادر + كلور النشادر: $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$



عند التعرض لهجوم حمضي :



يتحول الحمض القوي HCl الى ماء H_2O .

عند التعرض لهجوم قلوي:



يتحول الأساس القوي NaOH الى اساس ضعيف NH_3 .



very little change

ملاحظة: انا المحاليل المنظمة لا تحافظ على ال PH الوسط بشكل مطلق 100%، ولكن يكون هناك تغيرات بسيطة جدا عند اضافة كميات صغيرة من الحمض او الأساس .

يوجد في دم الإنسان مجموعة من المحاليل المنظمة (حوالي 4) وهي التي تحمي الإنسان من تغيرات ال PH وتجعل القيمة تكون محدودة بين (7.35 - 7.45)
واهم هذه المحاليل هو حمض الكربون / البيكربونات H_2CO_3/HCO_3^- :

وهو يقي الإنسان من اي حالة تؤدي الى تغير PH الدم .

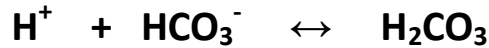
حيث تعطي قيمة PH الدم بالعلاقة (هندرسن – هاسلبالش) :



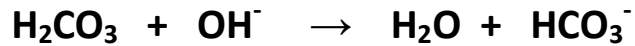
$$PH = 6.10 + \text{Log} \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

آلية العمل :

عند اضافة حمض وليكن HCl (شوارد H^+) يتصدى له HCO_3^- :



وعند اضافة قلوي (شوارد OH^-) يتصدى لها H_2CO_3 :



ملاحظة:

ان علاقة هندرسن – هاسلبالش تستخدم في المجالات الصيدلانية في تحضير
المحاليل المنظمة .

انتهت المحاضرة