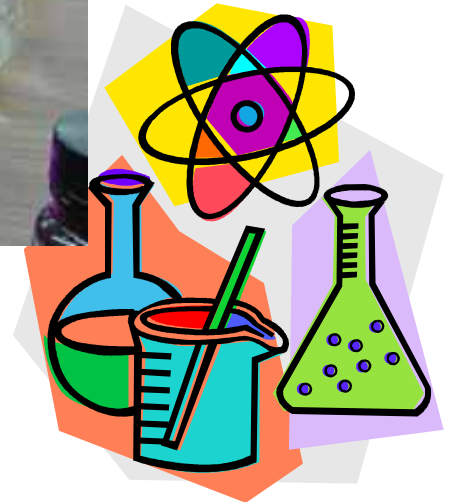




المحالييل المنظمة



محتوى المحاضرة:

- تعريف المحلول المنظم
- مكونات المحاليل المنظمة
- أنواع المحاليل المنظمة
- أمثلة للمحاليل المنظمة
- أهمية المحلول المنظم
- كيفية عمل المحاليل المنظمة
- معادلة هندرسن – هازلباخ
- منحنيات المعايرة لأحماض ضعيفة بقاعدة قوية

تعريف المحلول المنظم

□ المحلول المنظم هو محلول:

1. من مادة أو خليط من المواد.

2. يقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني (pH) للوسط عند

إضافة كميات قليلة من حمض قوي [أيونات الهيدروجين

(H^+) أو قاعدة قوية [أيونات الهيدروكسيد (OH^-)

للمحلول.

■ مثال لمحلول غير منظم

- التغير في الـ pH واضح وملموس



• عند إضافة 1 مل من حامض الهيدروكلوريك درجة تركيزه $M 1,0$ إلى لتر من ماء مقطر ($pH=7$) يتغير الـ pH من 7 إلى 5

• وعند إضافة 1 مل من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $M 01,0$ يتحول الـ pH من 7 إلى 9

• أي أن التغير في الـ pH واضح وملموس .

المحاليل المنظمة

- المحاليل المنظمة, تتغير قيمة الرقم الهيدروجيني لها تغيراً طفيفاً عند إضافة حمض أو قاعدة إليها بكميات قليلة .
- أي أنها تقاوم التغيرات في قيمة الـ PH لها عند إضافة حمض أو قاعدة إليها .

المحاليل المنظمة

- المحاليل المنظمة, تتغير قيمة الرقم الهيدروجيني لها تغيراً طفيفاً عند إضافة حمض أو قاعدة إليها بكميات قليلة.

لماذا؟

- المحاليل المنظمة تقوم بامتصاص جزئي لـ H^+ الحمض القوي أو OH^- القاعدة القوية المضافة للمحلول.

مم تتكون المحاليل المنظمة؟

• تتكون المحاليل المنظمة عادة من:

1- حمض ضعيف + ملح الحمض الضعيف

(حمض مقترن) [القاعدة المرافقة للحمض (القاعدة المقترنة)]

2- قاعدة ضعيفة + ملح القاعدة الضعيفة

(قاعدة مقترنة) [الحمض المرافق للقاعدة (الحمض المقترن)].

• المحلول الذي يحتوي على أي من هذين المادتين المترافقتين في (2و1) هو محلول منظم .

المحلول المنظم

مكونات المحلول المنظم

الحمض المرافق + القاعدة المرافقة

أنواع المحاليل المنظمة

• المحلول المنظم الحمضي:

1. يحتوي على حمض ضعيف + ملح الحمض الضعيف
(الحمض المرافق) (القاعدة المرافقة)

2. $\text{pH} > 7$.

3. يفضل استخدام هذه المحاليل المنظمة في الأوساط الحمضية.

أنواع المحاليل المنظمة

• المحلول المنظم القاعدي:

1. قاعدة ضعيفة + ملح القاعدة الضعيفة
(القاعدة المرافقة) (الحمض المرافق)

2. $\text{pH} < 7$.

3. يفضل استخدام هذه المحاليل المنظمة في الأوساط القاعدية.

أمثلة لمحاليل منظّمة :

ملح الحمض
الضعيف

الحمض
الضعيف

● محاليل منظمة حامضية

1- (حمض الأسيتيك) CH_3COOH , CH_3COO^-

2- (حمض السيانيد) HCN , NaCN

3- (حمض النيتروز) HNO_2 , KNO_2

4- (حمض الكربونيك) H_2CO_3 , HCO_3^-

5- (حمض الهيوكلوريك) HClO , ClO^-

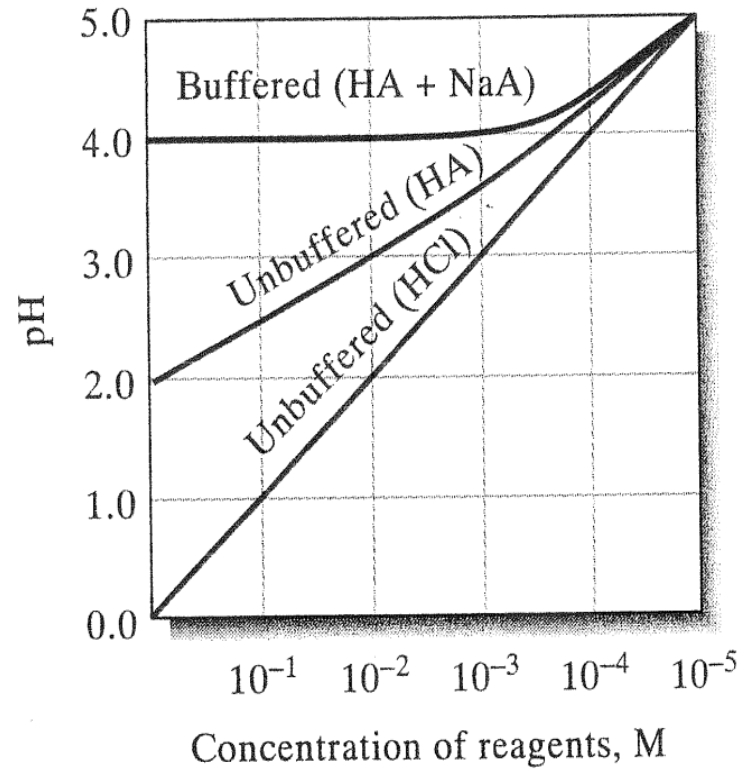
ملح القاعدة
الضعيفة

القاعدة الضعيفة

● محاليل منظمة قاعدية

1- أمونيا و كلوريد الأمونيوم NH_3 , NH_4Cl

خواص المحاليل المنظمة



المحلول المنظم الحمضي

■ محلول منظم حمضي مكوّن من:

1. حمض ضعيف

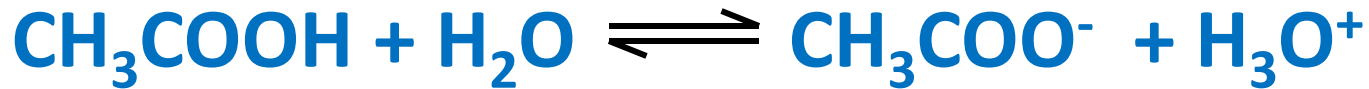
2. قاعدته المرافقة (المادة المكونة لمِلْحُه)

مثال:

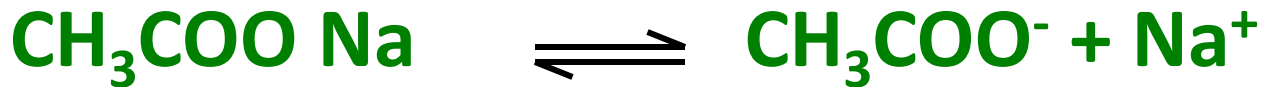
- حمض الأسيتيك (الحمض الضعيف: حمض مرافق)
أسيتات الصوديوم (ملح الحمض الضعيف: قاعدة مرافقة).
محلول منظمّ من الحمض الضعيف وملحه.

المحاليل المنظمة الحمضية

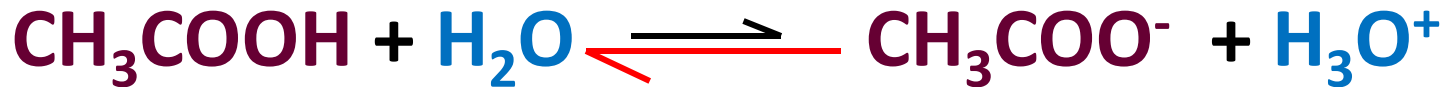
■ معادلة تأين حمض الأسيتيك:



● معادلة تأين القاعدة المرافقة (ملح الحمض) :



إضافة حمض HCl إلى المحلول المنظم



1- إضافة HCl يعني إضافة H^+ وبالتالي زيادة تركيز H_3O^+ في المحلول ← فيختل الاتزان.

2- وفقاً لمبدأ لوتشاتلييه سينزاح التفاعل نحو اليسار بتفاعل H_3O^+ الزائدة مع CH_3COO^- (القاعدة المرافقة) لتكوين المزيد من الحمض الضعيف CH_3COOH . الذي لن يؤثر على قيمة pH لمحلوله المنظم.

3- نتيجة انزاح التفاعل نحو اليسار سيزول تقريباً أثر الزيادة في تركيز H_3O^+ الناتجة من إضافة الحمض القوي HCl وبالتالي تبقى قيمة pH للمحلول ثابتة تقريباً.

أثر إضافة قاعدة NaOH إلى المحلول المنظم



1- إضافة قاعدة NaOH يعني إضافة OH^- والتي ستتفاعل مع H_3O^+ مكونة الماء , ذو الأثر المتعادل, في المحلول فيختل الإتزان.

2- وفقاً لمبدأ لوتشاتلييه سينزاح التفاعل نحو اليمين بتفكك المزيد من CH_3COOH فيتم تعويض النقص في H_3O^+ فيبقى تركيزها ثابتاً تقريباً، وبالتالي بدل أن تزداد قيمة الـ pH للمحلول تبقى ثابتة تقريباً (حمضية).

3- حتى إذا انتهت كمية الحمض CH_3COOH الموجود في المحلول, فإن قيمة الـ pH سوف ترتفع.

كيف يعمل المحلول المنظم القاعدي؟

• ثانياً محلول منظم قاعدي:

1. ذو $\text{pH} < 7$

2. مكوّن من قاعدة ضعيفة مرافقة و حمضها المرافق
(ملح القاعدة الضعيفة)

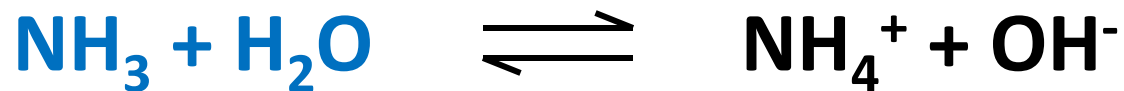


مثال:

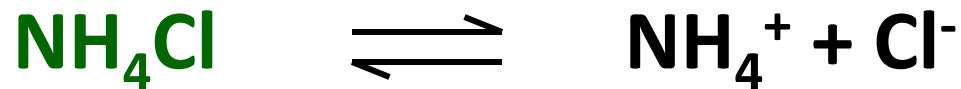
كلوريد الأمونيوم و الأمونيا

المحاليل المنظمة القاعدية

• معادلة تأين القاعدة الضعيفة:



• معادلة تأين ملح القاعدة الضعيفة:



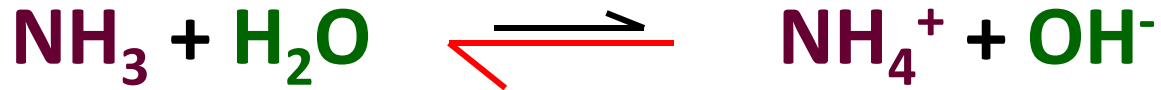
أثر إضافة حمض HCl إلى المحلول المنظم



1- إضافة حمض HCl تعني إضافة H^+ التي ستتفاعل مع OH^- مكونة الماء فيختل الاتزان في التفاعل.

2- وفقاً لمبدأ لو تشاتلييه، سينزاح التفاعل نحو اليمين بتأين المزيد من NH_3 ، لتعويض النقص في OH^- فيبقى تركيز OH^- ثابتاً تقريباً وبالتالي قيمة pH تبقى ثابتة تقريباً بدل من أن تقل.


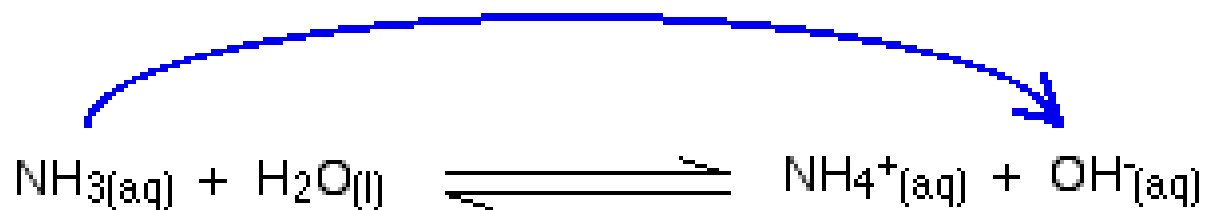
أثر إضافة قاعدة NaOH إلى المحلول المنظم



- 1- إضافة NaOH تعني إضافة OH^- وهذا يعني زيادة في تركيز OH^- في المحلول فيختل الاتزان.
- 2- وفقاً لمبدأ لوتشاتلييه، سينزاح التفاعل نحو اليسار، سيتم التفاعل بين OH^- المضافة مع NH_4^+ الموجودة في المحلول (التي بدورها نتجت من تفكك القاعدة الضعيفة و ملحها) للتخلص من OH^- الزائدة من إضافة القاعدة. وبالتالي تبقى قيمة pH للمحلول ثابتة تقريباً.

أثر إضافة حمض HCl إلى المحلول المنظم

Equilibrium moves to replace
the removed hydroxide ions.



Hydrogen ions combine
with these to make water.

عمل المحاليل المنظمة

ما هي أهمية هذه المحاليل المنظمة فسيولوجيا؟

□ يتلخص عمل المحلول المنظم كما يلي :

- يقوم **حامض الكربونيك** وهو حامض ضعيف ، بالتفاعل مع **أيون الهيدروكسيد** الذي يمثل زيادة القاعدية التي تحصل في الدم ، أي يقوم بمعادلة الكمية الزائدة من أيون الهيدروكسيد .
- يقوم **أيون البيكربونات**، وهو يمثل ملح الحامض الضعيف أو القاعدة المرافقة لحمض الكربونيك الضعيف، بمعادلة زيادة **أيون الهيدروجين** التي تسبب ارتفاع حامضية الدم .
- ويعد حامض الكربونيك مادة جيدة لمسك البروتونات الزائدة لأنه حامض ضعيف ودرجة تأينه قليلة جدا .

المحاليل المنظمة الفسيولوجية

- تحتوي السوائل الموجودة داخل أو خارج الخلية في الكائنات الحية على أزواج الأحماض - القواعد المترافقة لها والتي تسلك سلوك المحاليل المنظمة.

• المحلول المنظم الرئيسي في بلازما الدم هو المحلول

البكربوني المنظم:

الزوج: الحامضي - القاعدي المترافق

حمض الكربونيك (H_2CO_3) البيكربونيت (HCO_3^-)

معادلة تأين حمض الكربونيك



أهمية المحلول المنظم

- هذه المحاليل تستخدم في التجارب الكيميائية الحيوية حيث أن بعض التفاعلات تتطلب أن تكون الـ pH قيمة يتم التحكم بها بدقة.

أهمية المحلول المنظم

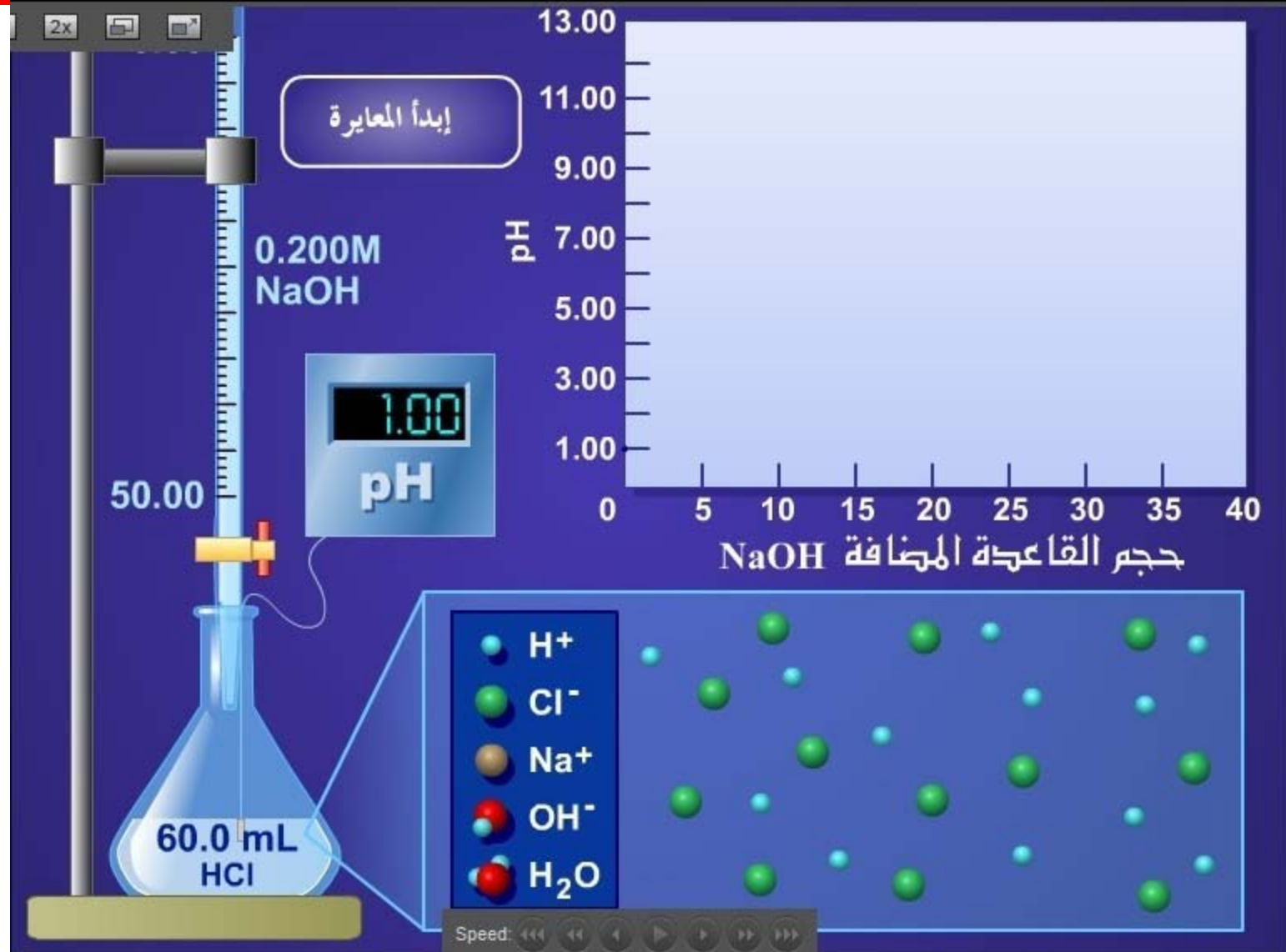
□ تتطلب الكثير من العمليات الكيميائية والحيوية أن لا تتغير قيمة الـ pH لوسط التفاعل كثيراً بل تبقى قريبة من قيمة معينة. ومثال على ذلك:

1. أن الدم في جسم الإنسان لا يمكن أن يقوم بوظيفة نقل الأوكسجين إلى الخلايا إلا أن تكون قيمة $pH = 7.4$.

2. الأنزيمات تحتاج لوسط تكون فيه قيمة الـ pH ثابتة تقريباً لتعمل بنشاط، فإذا تغيرت الـ pH للمحلول فإن هذه الإنزيمات ستفقد أو سيتغير شكلها و ربما تفقد وظيفتها الحيوية.

• معالجة التربة لنمو المحاصيل المختلفة.

المعايرة؟



ما هي المعايرة ؟

- **المعايرة** هي عملية كيميائية يتم بها معرفة تركيز حمض ضعيف (HA) (ذو حجم معلوم) في محلول مائي، و ذلك عن طريق معايرة (إضافة إلى) هذا الحمض الضعيف و ملحه حجم و تركيز معلوم من محلول لقاعدة قوية غالباً تكون NaOH هيدروكسيد الصوديوم.
- تضاف NaOH بكميات صغيرة تدريجياً إلى المحلول حتى تتم معادلة (إستهلاك) كل الحمض الموجود في محلول المعايرة ، ويتم تحديد هذا التغير في الـ pH بواسطة صبغة مرشدة أو بالـ pH ميتر.

منحنى المعايرة

- الرسم البياني للـ pH (المقاسة بواسطة الـ pH)
Meter ضد كمية الـ NaOH المضافة لمحلول
الحمض الضعيف و ملحه يسمى
بمنحنى المعايرة (Titration Curve).

فوائد منحنى المعايرة

■ يستخدم منحنى المعايرة:

(1) **لتحديد تركيز الحمض في محلول معين.**

- لتحديد تركيز حمض ضعيف في محلول مائي (هذا المحلول يجب أن يحتوي أيضا على ملح الحمض) و ذلك بإضافة قاعدة قوية لهذا المحلول، معرفة تركيز هذا الحمض (المعلوم الحجم) يتم معرفته مباشرة من هذا المنحنى.

فوائد منحنى المعايرة

■ يستخدم منحنى المعايرة:

(2) لمعرفة مدى مقاومة محلول منظم ما (Capacity of the Buffer) لالتغيرات التي تحدث في الـ pH عند إضافة حمض أو قاعدة قوية لهذا المحلول.

(3) معرفة متى يكون المحلول المنظم حامضي و متى يكون قاعدي و ذلك يمكن تحديده بواسطة التحكم بكميات القاعدة القوية (أو الحمض القوي) المضافة للمحلول المنظم، و يمكن معرفة ذلك من المنحنى أيضا.

فوائد منحنى المعايرة

■ يستخدم منحنى المعايرة:

- (4) المعرفة المباشرة لقيمة الـ pK_a للحمض الضعيف من المنحنى، حيث أن الـ $pK_a = pH$ عند نقطة منتصف المعايرة (و هذا ما سوف تتنبأ به معادلة هندرسن - هزلباخ)
- حسابيا كما سوف نرى (in next slides).

معادلة هندرسن - هزلباخ

الصورة الحسابية لمنحنى المعايرة

■ معادلة هندرسن - هزلباخ هي الصورة الحسابية لمنحنى المعايرة أي الفوائد التي يقدمه لنا منحنى المعايرة أو ما نستخلصه من معلومات من منحنى المعايرة يمكن معرفته حسابيا من هذه المعادلة.

- للربط الكمي بين الرقم الهيدروجيني (pH) للوسط، القيمة الأسية لثابت تفكك الحمض (pK_a) أو القاعدة (pK_b)، و نسبة القاعدة المقترنة (المرافقة) إلى الحمض المقترن (المرافق) نستخدم

معادلة هندرسن - هزلباخ.

معادلة هندرسن - هزلباخ

الصورة الحسابية لمنحنى المعايرة

معادلة هندرسن - هزلباخ

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

معادلة هندرسن - هزلباخ

- شكل منحنى المعايرة لأي حمض ضعيف يمكن التعبير عنه بواسطة هذه المعادلة ، وهذا مهم لفهم قدرة إتران الحمض – القاعدة كمحلول منظم (Capacity of the Buffer) في الدم وأنسجة الكائنات الحية.

معادلة هندرسن - هزلباخ

- هذه المعادلة وسيلة مفيدة لإعادة التعبير عن ثابت التآين للحمض (Ka) و ذلك يتم بمعرفة قيمة الـ pKa و التي ستساوي قيمة الـ pH عند نقطة منتصف المعايرة و التي سيكون عندها تركيز الحمض الضعيف مساويا لتركيز قاعدته المرافقة (ملحه).

معادلة هندرسن - هزلباخ

نشتق معادلة هندرسن - هزلباخ في حالة الحمض الضعيف كالآتي:

• لتأين حمض ضعيف HA إلى H^+ و A^-



• معادلة هندرسن - هزلباخ يمكن اشتقاقها كالآتي:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a [HA] = [H^+] [A^-]$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

• عند أخذ اللوغاريتم السالب / لكن من الطرفين

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \left[\frac{HA}{A^-} \right]$$

• عند التعويض بالـ PH لـ $-\log [H^+]$ ، و التعويض بالـ PKa لـ $-\log K_a$

$$PH = PK_a - \log \left[\frac{HA}{A^-} \right]$$

• عند قلب $-\log \frac{[HA]}{[A^-]}$ تتغير الإشارة إلى (+)

• ونحصل على معادلة هندرسن - هازلباخ

$$PH = PK_a + \log \left[\frac{A^-}{HA} \right]$$

اشتقاق معادلة
هندرسن - هازلباخ

معادلة هندرسن - هزلباخ

- ويتم التعبير عنها بصورة أخرى

$$PH = PKa + \log \frac{[H^+ \text{ مستقبل}]}{[H^+ \text{ معطى}]}$$

- وأيضاً

$$PH = PKa + \log \frac{[القاعدة المقترنة]}{[الحمض]}$$

- هذه المعادلة صالحة للتعبير عن منحنى المعايرة لكل الأحماض الضعيفة وتساعد على معرفة عدد من العلاقات الكمية المهمة.

معادلة هندرسن - هزلباخ

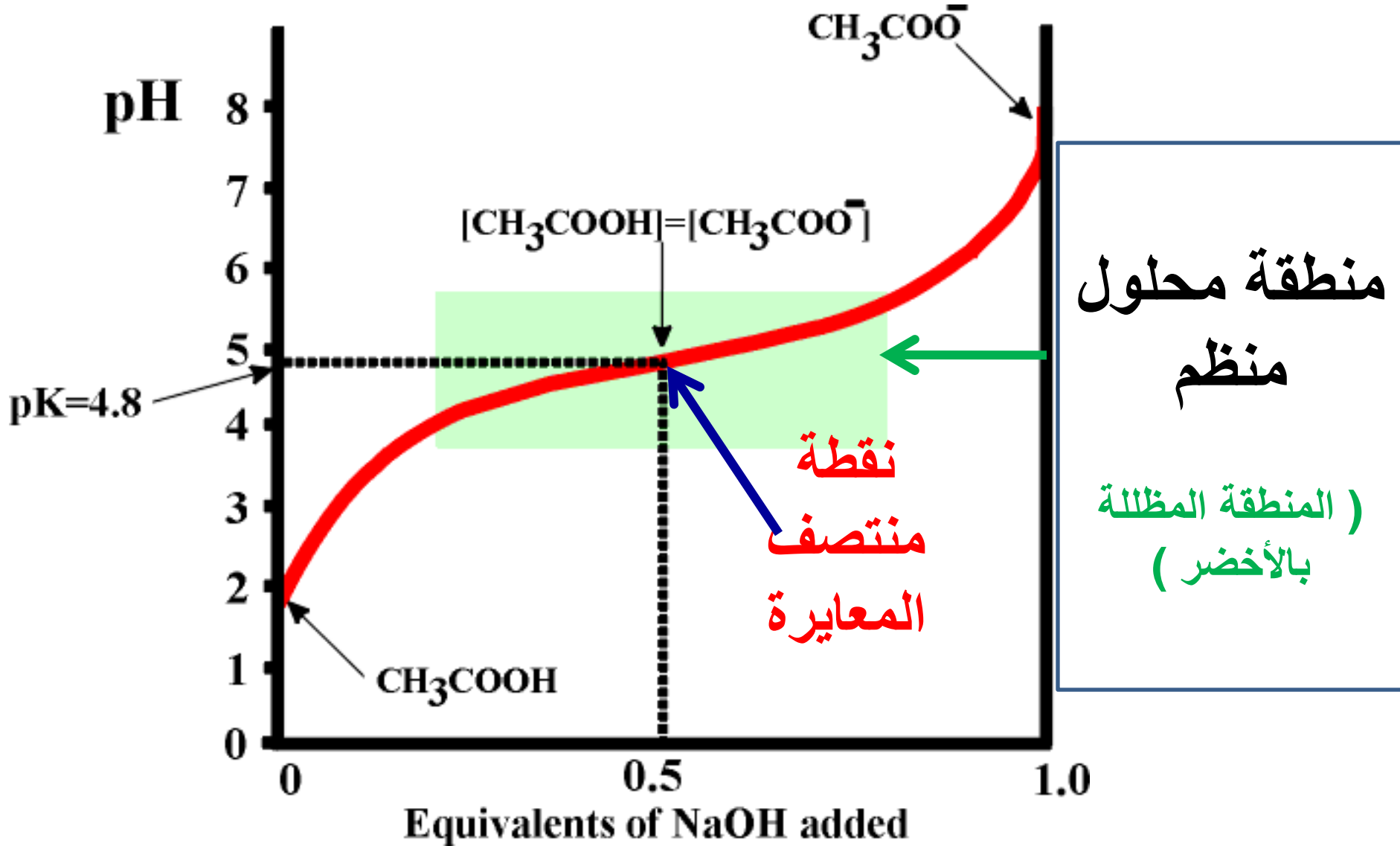
- مثال:
- هذه المعادلة (هندرسن - هزلباخ) تبين لماذا الـ pK_a لحمض ضعيف مساوٍ للـ pH للمحلول عند نقطة منتصف منحنى المعايرة

- عند هذه النقطة $[HA] = [A^-]$ وبالتالي:

$$PH = PK_a + \log 1.0 = PKa + 0 = PKa$$

منحنى المعايرة لحمض الأسيتيك

(حمض أحادي البروتون: عنده H^+ واحد فقط يستطيع أن يفقده ليتحول إلى القاعدة المقترنة)



كيف يفسر منحنى المعايرة تصرف الأحماض الضعيفة مع أملاحها إذا ما تمت معايرتها بقاعدة قوية و كيف تتغير الـ pH للمحلول المنظم من هذه الأحماض الضعيفة و أملاحها أثناء المعايرة

- عند إضافة القاعدة القوية (Titrant) للحمض الضعيف تتحد أيونات الهيدروكسيد OH^- المضافة مع الـ H^+ الطليقة (الناتجة من التآين الضعيف للحمض لينتج الماء).
- وهكذا يتفكك الحامض للمحافظة على تفككه المتوازن وبعد إضافة نصف الكمية المكافئة من القاعدة نصل إلى نقطة منتصف المعايرة حيث يكون الحمض الأصلي قد تفكك نصفه تماماً وهكذا فإن $[\text{A}^-]=[\text{HA}]$ وعند هذه النقطة الوسطية تكون الـ pH للمحلول مساوية لـ pKa للحامض المعيار.

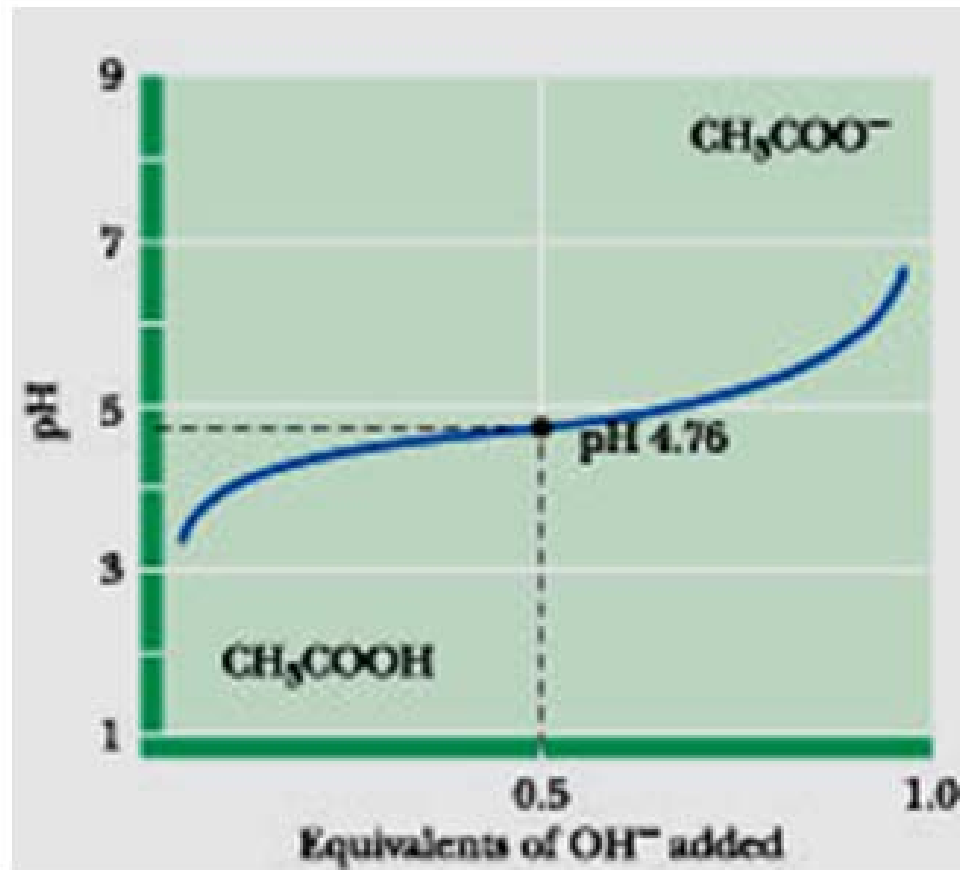
كيف يفسر منحنى المعايرة تصرف الأحماض الضعيفة مع أملاحها إذا ما تمت معايرتها بقاعدة قوية و كيف تتغير الـ pH للمحلول المنظم من هذه الأحماض الضعيفة و أملاحها أثناء المعايرة

- وباستمرار المعايرة بإضافة كميات أخرى من NaOH فإن HA المتبقي يتحول تماماً لـ A^- بواسطة إزالة كل الـ H^+ وتفاعلها مع الـ OH^- المضافة.

منحنى المعايرة للأحماض الضعيفة بقاعدة قوية

- بمعرفة تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول نستطيع حساب ثابت التفكك للحمض المعاير.
- * أقوى هذه الأحماض هو حمض الأسيتيك حيث pK_a له اصغر من الـ pK_a لـ $H_2PO_4^-$ و NH_4^+ .
- - الـ pH لـ $H_2PO_4^-$ عند بداية المعايرة هي 4
- * الـ pH لـ CH_3COOH عند بداية المعايرة هي 2
- - الـ pH لـ NH_4^+ عند بداية المعايرة هي 6
- وبما أن كلما قلت الـ pH لحمض كان تركيز الـ H^+ في هذا المحلول كبيرة، أي أن قوة هذا الحمض ليعطي H^+ كبيرة.
- ترتيب هذه الأحماض الثلاثة من حيث قوتهم (قدرتهم ليعطون بروتونات) هي: CH_3COOH أكبر $H_2PO_4^-$ أكبر NH_4^+

منحنى معايرة حمض الأسيتيك



كيف يعد المحلول المنظم ؟

1. إذا أردنا تحضير محلول منظم حامضي و ذلك ، على سبيل المثال، للمحافظة على بقاء و استمرار تفاعل كيميائي يتطلب حدوثه وجوده في وسط حامضي، و بقاء الـ pH لهذا المحلول شبه ثابتة (أي عند pH ذو قيمة حامضية محددة) عند إضافة حمض أو قاعدة قوية لهذا المحلول.
2. استخدام معادلة هندرسن-هازلباخ لحساب كميات الحمض الضعيف و قاعدته المقترنة المطلوبة لتحضير هذا المحلول المنظم الحامضي.
3. إذا مزجنا الحمض مع قاعدته المرافقة (مِلْحُه) و لم نصل لـ pH المطلوبة فإننا نستطيع إضافة حمض قوي أو قاعدة قوية حتى نصل إلى الـ pH المطلوبة و نستدل على ذلك باستخدام الـ pH ميتر.

How to Prepare a Buffer Solution?

1. Select a buffer 'system' based on the pH you want to maintain, are you going to make a basic or acidic buffer?
2. For example, if you want to prepare an acidic buffer you can use the Henderson-Hasselbalch equation to calculate how much acid and conjugate base you need.
1. Mix a weak acid and its conjugate base together, measure the pH, by the pH Meter, and adjust the pH value with addition of very little amounts of either strong acid or strong base to reach the desired pH.