



الجمهورية العربية السورية
جامعة الملك سعود

كلية العلوم
قسم الكيمياء الحيوية

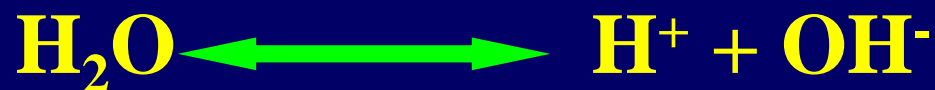
كيمياء حيوية عامة (BCH 101)

الماء - الأحماض والقلويات - المحاليل المنظمة

WATER, ACID-BASE & BUFFERS

H₂O, the secret of life

Water is neutral but it ionizes to a small degree.



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

1 mole H₂O = 18 g

1 liter H₂O = 1000 g

1 Liter H₂O = 1000/18 = 55.56 mole

Since the concentration of **H₂O** is very high (55.56M) relative to that of the [H⁺] and [OH⁻], consideration of it is generally removed from the equation by multiplying both sides by 55.56 yielding a new term, K_w:

$$K_{\text{equilibrium}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}} \times 55.56 = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \times 55.56$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

This term is referred to as the ion product. In pure water, to which no acids or bases have been added:

$$K_{\text{w}} = 1 \times 10^{-14}$$

As K_{w} is constant, if one considers the case of pure water to which no acids or bases have been added:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

This term can be reduced to reflect the hydrogen ion concentration of any solution. This is termed the pH, where:

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

تعريف بالحموض والقواعد وثوابت التفكك
الخاصة بها

**Definition of acids and bases and its
dissociation constants**

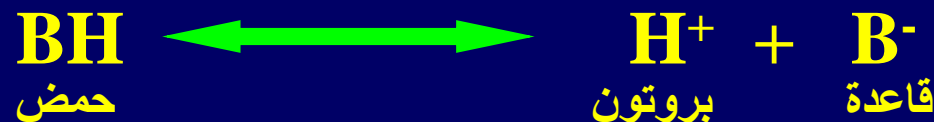
Definition of acids and bases

• تعريف أرهينيوس (1884) *Arrhenius*

الأمحاض هي المركبات التي تأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات هيدروجين H^+ .
القواعد هي المركبات التي تأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات هيدروكسيل OH^- .

• تعريف برونستد – لوري (1923) *Bronsted-Lowry*

الأمحاض هي التي تأين لتعطي بروتونات H^+ .
القواعد هي التي تستقبل بروتونات H^+ .



- كل من الحمض والقاعدة مرافق للآخر Conjugate
- فمثلاً B^- هي القاعدة المرافقة للحمض BH
- و BH هو الحمض المرافق للقاعدة B^- .



يمكن للماء أن يتأين ذاتياً ليعمل كحمض وكقاعدة في نفس الوقت

Autoproteolysis



الأحماض الضعيفة تتأين (تتفكك) بدرجة ضعيفة
الأحماض القوية تتأين كلياً فهي تتميز بميلها الشديد لإعطاء (فقد) بروتونات

القواعد القوية تتميز بميلها الشديد لاستقبال بروتونات

وبحساب ثابت التأيّن للحمض K_a



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

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_a = \frac{[10^{-7}][10^{-7}]}{[55.56]}$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-16}$$

تعتمد قوة الحمض أو القاعدة على قدرة المذيب solvent على الارتباط بأيون الهيدروجين.

فيمكن لحمض أن يكون قوياً في أحد المذيبات وضعيفاً في مذيب آخر.

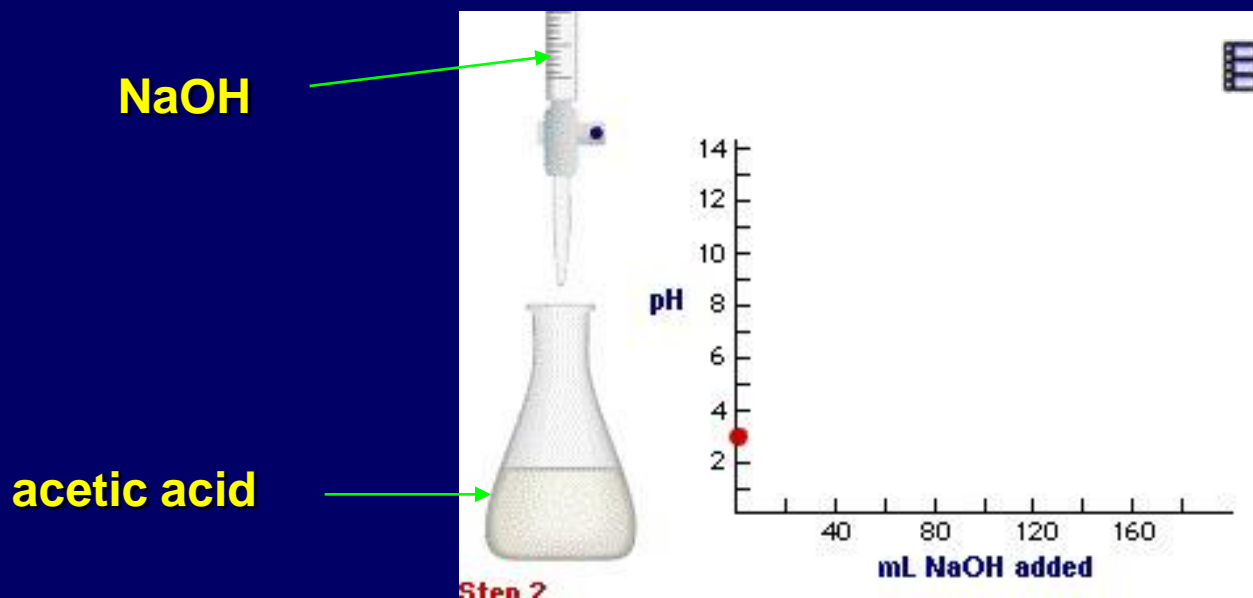
فمثلاً حمض الأسيتيك (الخليك) يكون ضعيفاً في الوسط المائي ويكون قوياً في محلول الأمونيا.

القاعدة المرافقة للحمض القوي تكون ضعيفة والعكس صحيح.

فمثلاً الماء حمض ضعيف ولكن قاعدته المرافقة قوية (الهيدروكسيل OH)
أحماض HCl , HBr , HNO_3 هي أحماض قوية (سريعة التأين) وقواعدها المرافقة ضعيفة Cl^- , Br^- , NO_3^- .

Acid-Base Titrations

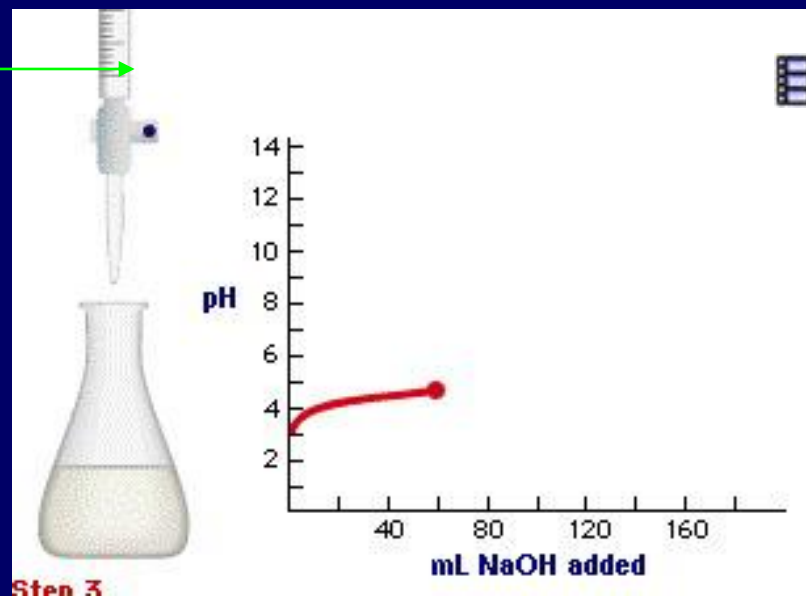
(weak acid + strong base)



In the beginning the pH increases very slowly.

Acid-Base Titrations

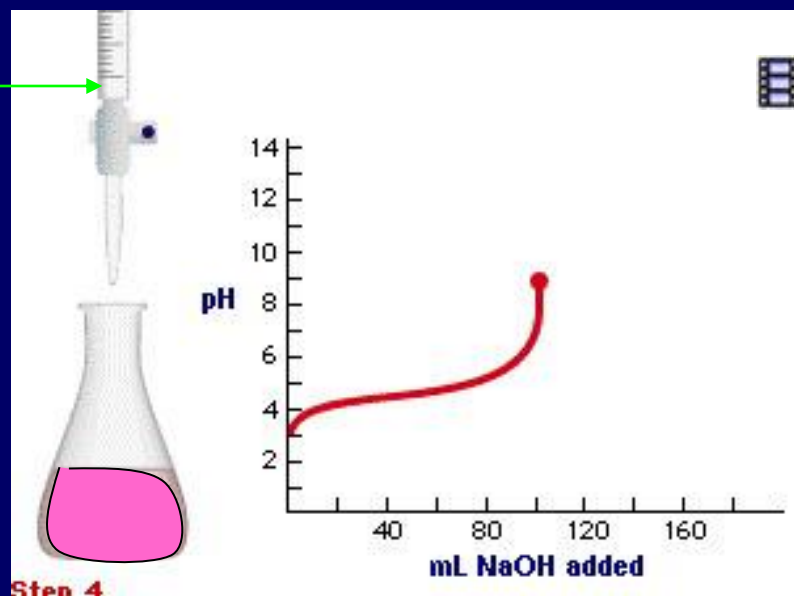
more NaOH



pH rises as equivalence point is approached.

Acid-Base Titrations

Excess NaOH



pH increases and the level of added NaOH is beyond the equivalence point.

Strong Acid-Base Titration Curve

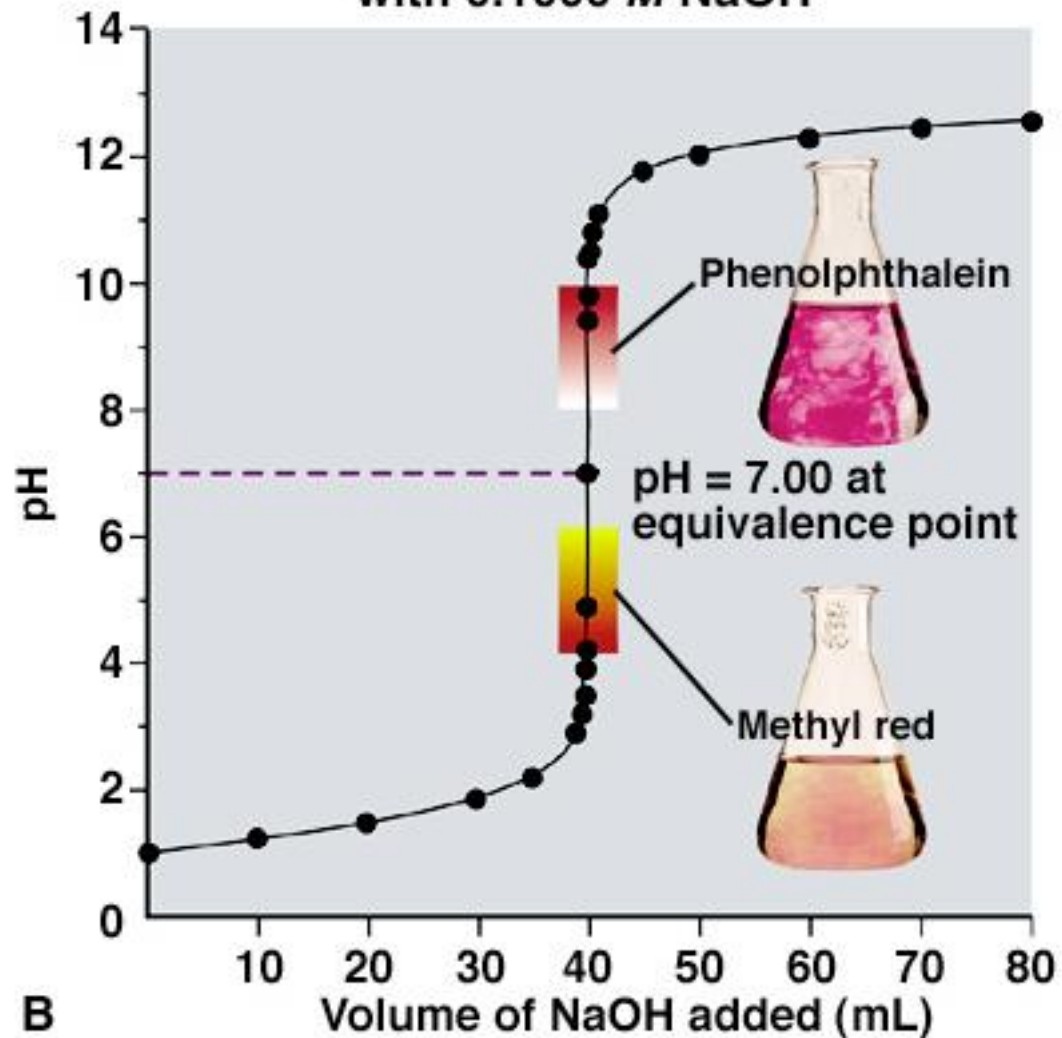
Volume of NaOH

added (mL) pH

00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

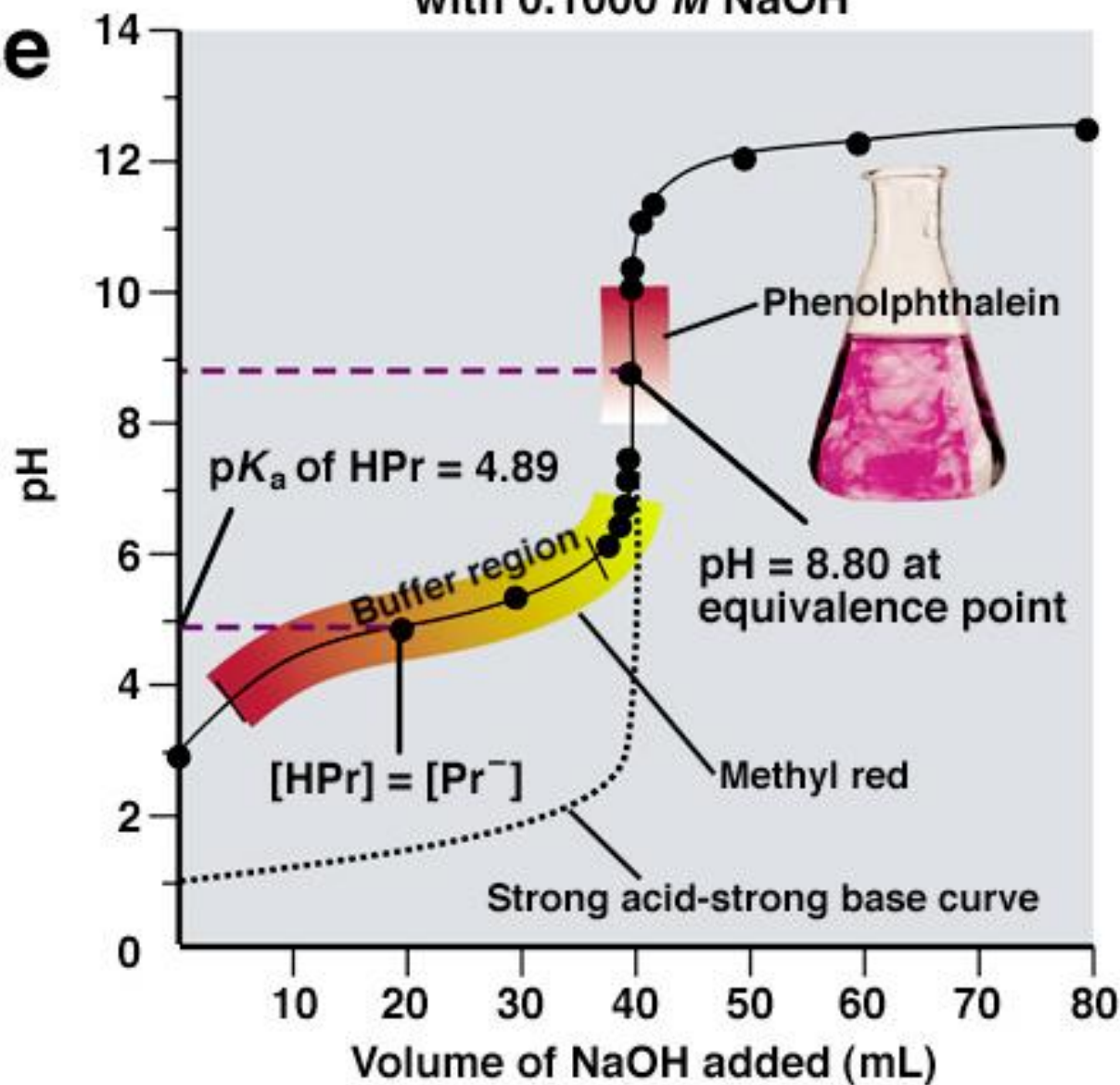
A

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl
with 0.1000 M NaOH



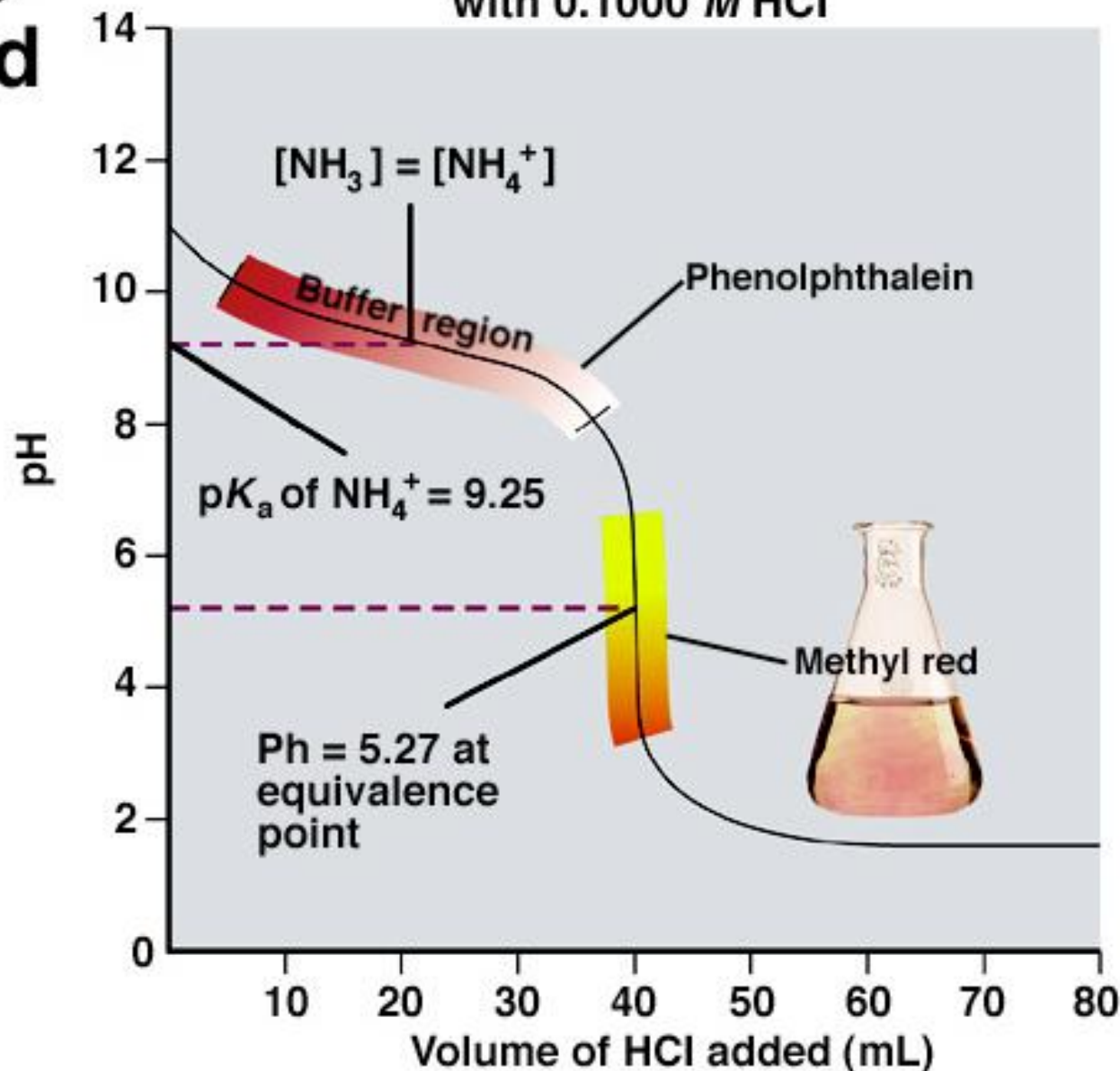
Weak Acid-Strong Base Titration Curve

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HPr with 0.1000 M NaOH



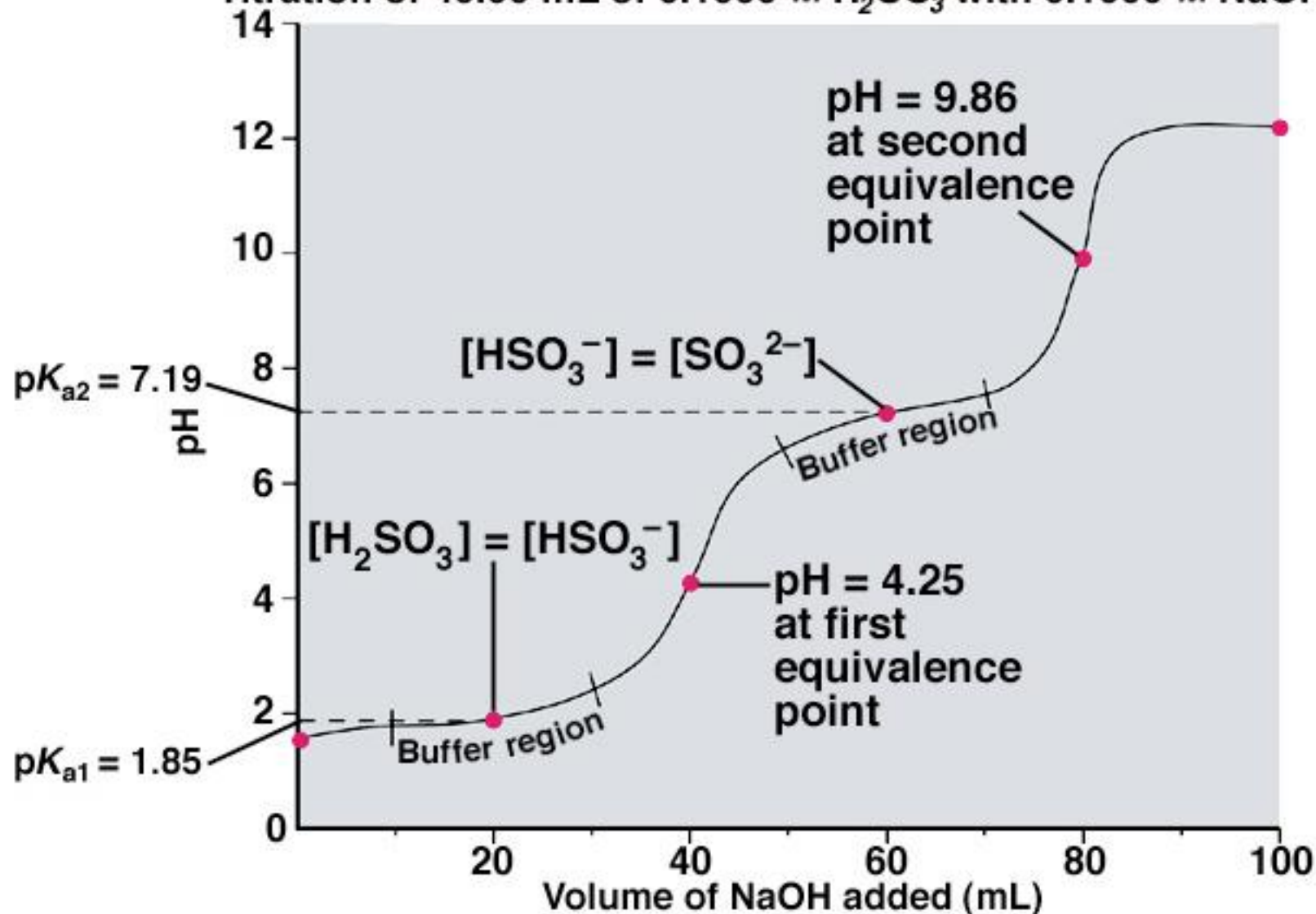
Weak Base-Strong Acid Titration Curve

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M NH_3 with 0.1000 M HCl

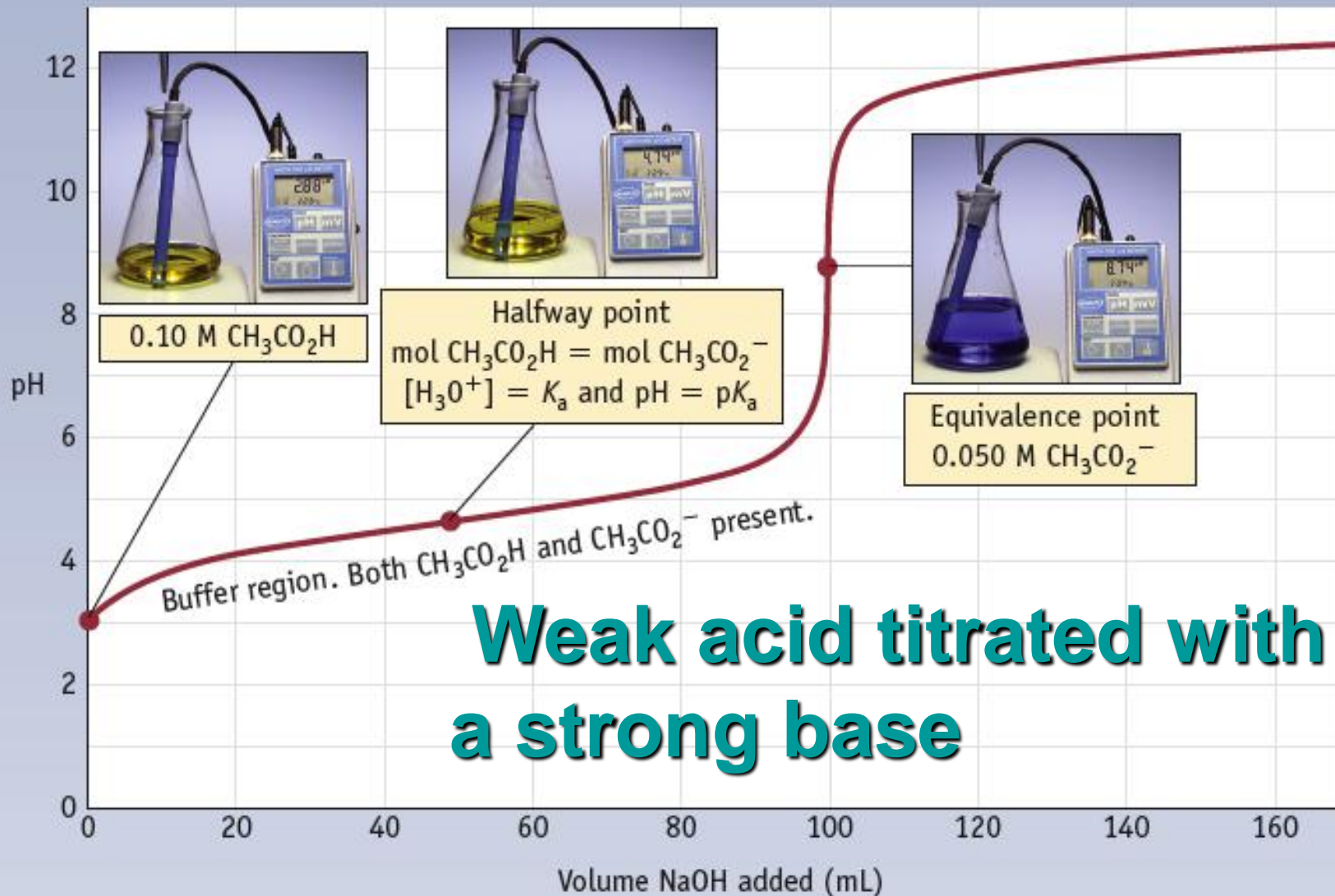


Weak Polyprotic Acid Titration Curve

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M H_2SO_3 with 0.1000 M NaOH



Acetic acid titrated with NaOH



The pH Scale

Definition of pH تعريف الـ pH

اللوغاريتم السالب للتركيز الجزيئي لأيون الهيدرونيوم

the negative logarithm of the molar hydronium-ion concentration.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

often written as :

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

The pH of water at 25°C

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-7} = -(-7) = 7.0$$

Other “p” scales – pOH

بالمثل يمكن تعريف الـ pOH

In the same manner that we defined pH we can also define pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

Problem: What is the pH of buffer solution containing hydrogen ion concentration of 3.2×10^{-4} ?

Solution: Using the equation

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

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log (3.2 \times 10^{-4}) \\ &= -\log (3.2) - \log 10^{-4} \\ &= -0.5 + 4.0 \\ &= 3.5\end{aligned}$$

Problem: What is the pH of buffer solution containing OH⁻ ion concentration of 4.0×10^{-4} ?

Solution: Using the equation

$$[\text{OH}^-] = 4 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log (4.0 \times 10^{-4})$$

$$= -\log (4.0) - \log (10^{-4})$$

$$= -0.6 - (-4) = -0.6 + 4 = 3.4$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 3.4$$

$$\text{pH} = 10.6$$

معادلة هندرسون - هاسلبالخ

Henderson-Hasselbalch Equation

وضعت هذه المعادلة للتعبير عن الأحماض والقواعد الضعيفة

Weak acids and bases in solution do not fully dissociate. Therefore, there is an equilibrium between the acid and its conjugate base



The equilibrium constant or the dissociation constant (K_a) can be calculated as follow:

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

Henderson-Hasselbalch Equation

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

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

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

$$pH = pK - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

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

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

عندما يكون الحمض نصف متأين (يتساوى تركيز الحمض مع تركيز قاعدته المرافقة) يكون:

$$[A^-] = [HA]$$

$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK + \log \frac{1}{1} = pK + 0 = pK$$

$$pH = pK$$

Problem: Calculate the pH of a solution containing 0.20 M CH_3COOH and 0.30 M CH_3COONa

Solution: Using the Henderson-Hasselbalch equation and the value of K_a for $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$ we can find the pH of the solution.

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{conjugate base}]}{[\text{acid}]}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.30M}{0.20M}$$

$$\text{pH} = 4.92$$

Problem: What is the pH of a 1.0 L buffer solution containing 1.00M CH₃COOH and 1.00M CH₃COONa

Solution: Using the Henderson Hasselbalch equation we can calculate the pH of the buffer.

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pK}_a + \log ([\text{base}]/[\text{acid}]) \\ &= 4.74 + \log (1.00/1.00) \\ &= 4.74 + 0 \\ &= 4.74\end{aligned}$$

المحالييل الحيوية المنظمة

Biological Buffer system

المحاليل الحيوية المنظمة

- تعريف المحلول المنظم **Buffer**:
- هي محاليل تتغير قيمة الرقم الهيدروجيني لها تغيراً طفيفاً عند إضافة حمض أو قاعدة إليها بكميات قليلة.
(أي أنها محاليل تقاوم التغيرات في قيمة pH عند إضافة حمض أو قاعدة إليها).

مِمَّ يَتكوَّن المحلول المنظم؟

- يتكوَّن من :
 - 1- حمض ضعيف وقاعدته المرافقة (ملح الحمض)
أو
 - 2- قاعدة ضعيفة وحمضها المرافق (ملح القاعدة)
- أمثلة لمحاليل منظمّة :
 - (CH_3COO^- ، CH_3COOH)
 - (NaCN ، HCN) (NH_4Cl ، NH_3)
 - (NaHCO_3 ، H_2CO_3) (KNO_2 ، HNO_2)

Mechanism of buffering action

يحتوى المحلول المنظم على مواد تتفاعل مع أيونات H^+ ومواد أخرى تتفاعل مع أيونات OH^- المضافة أو الناتجة من أي تفاعل وبذلك يقل تأثير تلك الأيونات على الوسط

- مثال المحلول المتكون من حمض الأسيتيك + أسيتات صوديوم
- يقاوم التغير في الـ pH إذا أضيف إليه حمض قوي مثل HCl لأن الحمض المضاف يتحلل إلى أيونات Cl^- و H^+
 - ترتبط أيونات Cl^- مع الصوديوم مكوناً $NaCl$ لا يؤثر في الـ pH
 - ترتبط أيونات الأسيتات مع H^+ فيتكون حمض الأسيتيك ضعيف التحلل الذي لا يغير بدوره الـ pH

السعة التنظيمية Buffering Capacity

تتناسب قدرة المحلول المنظم على مقاومة التغير في الـ pH طردياً مع تركيز مكوناته
وتبلغ السعة التنظيمية أقصاها عندما يتساوى تركيز الحمض مع قاعدته المرافقة
مثال **acetate buffer**

$$\text{pH} = \text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\log K_a = -\log 1.8 \times 10^{-5}$$

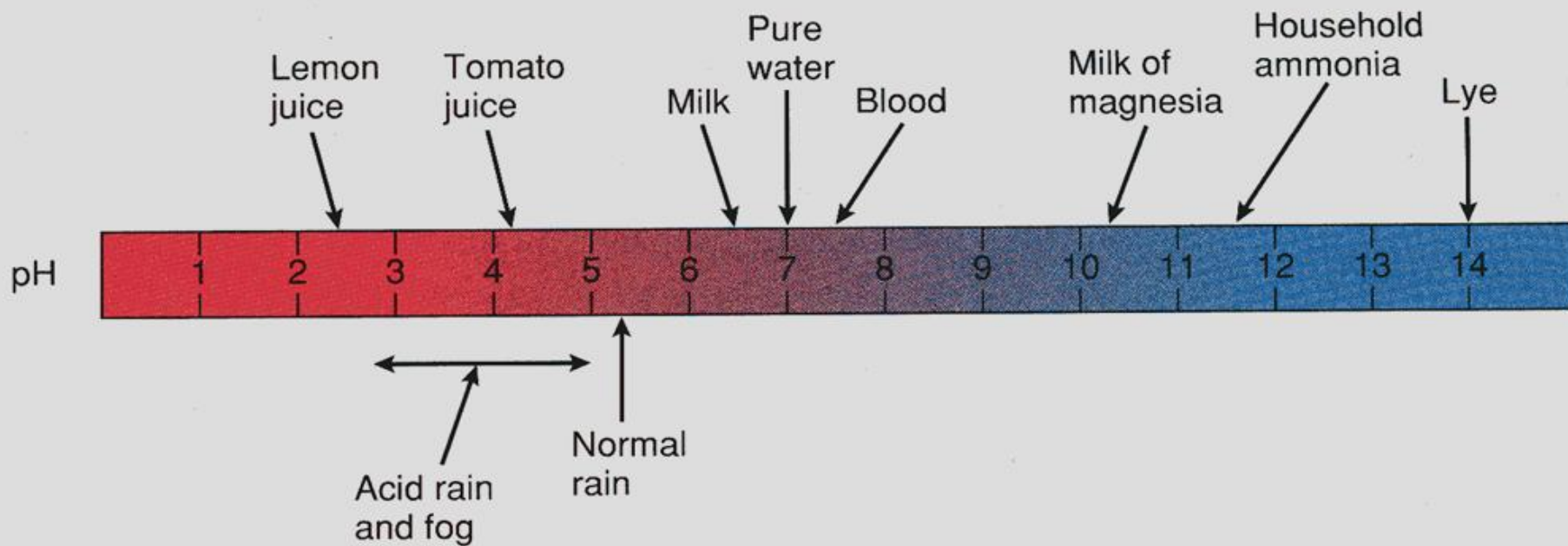
$$= 4.74$$

هذا معناه أن السعة القصوى لهذا المحلول تقع عند $\text{pH} = 4.74$ وتقل القدرة على مقاومة التغير كلما بعدنا عن هذا الرقم في حدود ± 1

أهمية المحلول المنظم

- ضرورة لضمان نشاط الإنزيمات
pH Optima for enzyme activity
- ضرورة لنقل الغازات في الدم
pH optima = 7.4
- تعالج التربة الزراعية بمحاليل منظمة حتى تصبح صالحة
لزراعة محاصيل معينة.

الكاشف	لونه في الوسط القاعدي	لونه في الوسط الحمضي
فينول فتالين Phenol phthaline	وردي	عديم اللون
الميثيل البرتقالي Methyl orange	أصفر	أحمر
المثيل الأحمر Methyl red	أصفر	أحمر
دوار الشمس Litmus paper	أزرق	أحمر



<u>المادة أو المحلول</u>	<u>الأس الهيدروجيني pH</u>
-عصير الليمون	2.2 – 4.0
- الخل	3.0
- عصير الطماطم	4.0
- الجبنة	4.8-6.4
- ماء الشرب	5.5 – 8.0
- ماء البحر	8.3
- بول الانسان	4.8 – 8.4
- حليب الأبقار	6.3 – 6.6
- لعاب الانسان	6.5 – 7.5
- دم الانسان	7.3 – 7.5