الجلسة التاسعة

الـ PH والمحاليل الدارئة

BUFFER SOLUTION

هدف التجربة :

تهدف هذه التجربة إلى دراسة مفهوم الـ **PH** وتغيراته في الأوساط المختلفة وعلاقته **مع المحاليل الدارئة .**

مقدمة نظرية :

مفهوم الـ PH:

إن مفهوم الـ PH هام جداً في مجال الكيمياء التحليلية وخاصة في التفاعلات التي تجري في العضوية الحية مثل الخلايا النباتية والجرثومية والطفيلية . فمثلاً لا تعمل كل الإنزيمات في نفس الدرجة من الـ PH فالبعض يعمل في وسط معتدل مثل الأميلاز والبعض يعمل في وسط قلوي مثل الفسفاتاز القلوية والبعض الآخر يعمل في وسط حمضي مثل أنزيم الهضمين (الببسين) في المعدة.

يعرف الـ PH بأنه اللوغاريتم العشري السالب لتركيز أيون الهيدروجين ، ويعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$PH = - \log_{10} [H^+]$$

وكذلك فإن :

$$POH = - \log_{10} [OH^-]$$

ومن علاقة الجداء الأيوني للماء : $Kw = [H^+].[OH^-]$

فإن : $POH + PH = 14$

وتعبر قيمة الـ PH عن وسط المحلول إذ تكون المحاليل حمضية عند ما تقل قيمة PH المحلول عن 7 وقلوية عندما تزيد عن 7 ويتصف الوسط بالمعتدل عندما تكون قيمة الـ PH مساوية لـ7 ويتراوح عادة سلم الـPH من (0-14) .

ويمكن تعيين الـ PH حسابياً وعملياً إما بواسطة مشعرات حمضية أساسية (هي أحماض أو أسس عضوية ضعيفة تغير لونها تبعاً لقيمة الـ PH) أو بواسطة أجهزة مزودة بالكترود زجاجي حساس لشوارد الـ PH .

وفيما يلي جدول يبين قيم الـ PH لبعض المحاليل الحيوية :

المحلول	قيم الـ PH
العصارة المعدية	1.0-2.0
العصارة البنكرياسية	8.8
الدم	7.3-7.4
العصارة الصفراوية	7.6
اللعاب	6.8-7.2
البول	8 -5

الماء النقي	7

المحاليل الدارئة أو الموقية (المنظمة) BUFFER SOLUTION

تحتوي الأوساط الحيوية ، نباتية كانت أم حيوانية ، على تراكيز معينة من أيونات الهدروجين والهيدروكسيل . ومع ذلك تستطيع الكائنات الحية تحمل التغيرات الطفيفة فقط في تراكيز الأيونين السابقين . تنتج عمليات الاستقلاب الغذائي الكثير من الأحماض وبعض القلويات ولذا لابد للخلايا من أن تكون مجهزة بآلية خاصة تساعدها على المحافظة على درجة الحموضة ضمن المجال المطلوب وتمنع التغير فيها بشكل كبير حيث يتطلب علم النظم الحيوية بشكل صحيح المحافظة على PH معين لأن العمليات الاستقلابية تشذ عن المسارات المعروفة لها وتغدو غير فعالة خارج حدود معينة من الحموضة. تنشأ هذه الآلية الهامة المشار إليها أعلاه من وجود محاليل موقية أو مايسمى بالمحاليل الدرارئة .

ما هو المحلول الدارئ :

هو محلول لاتتغير فيه (كثيراً) قيمة الـ PH عندما تضاف اليه مقادير صغيرة من حمض أو من قاعدة ، أي أنها هي المحاليل التي تقي الوسط من التغيرات الكبيرة لقيم الـ PH عند إضافة كميات قليلة من حمض قوي أو أساس قوي أو عند تمديد الجملة بالماء .

تتكون الجمل الموقية من مزيج من الأحماض أ والأسس الضعيفة مع أحد أملاحها .

أ- *حمض ضعيف و ملح من أملاحه :*

حمض الخل CH_3COOH و ملح خلات الصوديوم CH_3COONa

ب- *أساس ضعيف و ملح من أملاحه :*

محلول النشادر NH_4OH و ملح كلور الأمونيوم NH_4Cl

أهمية المحاليل الدرائة في السوائل الحيوية :

اللعاب : تقوم جملة البيكربونات بدور الدارئ اللعابي في اللعاب حيث تتشكل هذه الجملة بمساعدة أنزيم كربونيك أنهيدراز الموجود في اللعاب و الغدد اللعابية ويسرع هذا الأنزيم ارتباط ثنائي أكسيد الكربون بالماء وتشكيل حمض الكربون الذي يتفكك إلى أيون الهيدروجين والبيكربونات وبالطبع تعاكس البيكربونات أثر الحموض التي تفرزها الجراثيم الفموية المولدة للنخر السني .

الدم : أما بالنسبة لدم الإنسان فإنه يحافظ على قيمة ثابتة للـ PH فيه تقع بين 7.35 –7.45 حيث أن أداء الدم لوظيفته في نقل الأوكسجين من الرئتين إلى الخلايا تتطلب أن تبقى حموضته مساوية للقيمة السابقة وإلا حدثت اضطرابات خطيرة تؤدي إلى تجلط الدم **ويتم المحافظة على ذلك بفعل العديد من المحاليل الدارئة** :

- أيونات الكربونات الحامضية HCO_3^-
- بروتينات الهيموغلوبين والبلازما
- أيونات الفسفات ثنائية الهدروجين($H_2PO_4^-$)وأحادية الهدروجين(HPO_4^{-2}).

تولد خلايا الجسم غاز ثنائي أكسيد الكربون بعمليات التنفس الهوائي (حيث يتأكسد الغلوكوز لإنتاج الطاقة) . يرتبط هذا الغاز مع الماء في الدم لتكوين محلول يحوي أيونات الهدروجين و أيونات الكربونات الحامضية

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

يجري تحفيز هذا التفاعل أنزيمياً عند مرور الدم في الأوعية الصغيرة حول الرئتين وتتحول الأيونات HCO_3^- سريعاً الى ماء و CO_2 يمر الى الرئتين .

واذا لم يضبط ما ينتجه التفاعل السابق من الأيونات H^+ فإنها تخفض قيمة الـ PH في الدم وتسبب الحماض (وهو نقص المخزون القلوي في الدم وفي سوائل الجسم) الذي يحدث اضطراباً في بعض وظائف الجسم وقد يؤدي أحياناً إلى السبات (الغيبوبة) .

لذلك يعتبر التوازن القائم بين CO_2 والكربونات الحامضة HCO_3^- أفضل نظام دارئ في الدم يعمل على النحو التالي:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

عند ازدياد تركيز الأيون H^+ :

تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار

ترتبط أيونات الهدروجن مع أيونات الكربونات الحامضية لتكوين ثنائي اكسيد الكربون والماء حتى يعود التوازن ويستقر من جديد.

يخفض هذا الارتباط تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة للـ PHفيه .

عند انخفاض تركيز الأيون H^+:

تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين

ترتبط بعض جزيئات الماء مع جزيئات ثنائي اكسيد الكربون لتكون أيونات H^+ و HCO_3^- حتى يعود التوازن ويستقر من جديد يزداد بذلك تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة للـ PH فيه.

مبدأ التجربة :

عندما يربط أحد المركبات الداخلة في تركيب المزيج الموقي أيونات الهيدروجين ويربط المركب الآخر أيونات الهيدروكسيل مشكلاً جزيئات لشوارد ضعيفة لحمض أو ماء أو أساس ، عندها لا تتغير الجملة إلا تغيراً طفيفاً.

مثال : الجملة الموقية التي تتألف من :

$CH_3COOH + CH_3COONa$ (حمض الخل و ملح خلات الصوديوم)

- يلاحظ هنا أنه يدخل أحد مركبي الجملة الموقية في تفاعل مع المادة المضافة بينما يكون المركب الآخر من الجملة الموقية ناتج لهذا التفاعل ويتغير الـ PH الخاص بها بشكل ملحوظ بتغير درجة الحرارة.
- عند إضافة محلول حمضي لهذا المحلول تتحد شوارد الهيدرونيوم المضافة مع شوارد الخلات التي في المحلول المنظم فيتكون حمض الخل :

$$CH3COONa + HCl \longrightarrow CH3COOH + NaCl$$

- وعند إضافة محلول أساسي لهذا المحلول المنظم تتحد شوارد الهيدروكسيل المضافة مع حمض الخل التي في المحلول المنظم فتتكون شوارد الخلات :

$$CH3COOH + NaOH \longrightarrow CH3COONa + H2O$$

يمكن تحضير محاليل موقية ذات قيم **PH** مختلفة تتراوح قيمتها من الصفر وحتى 14.

قائمة بأكثر المحاليل استخداماً حسب PH المطلوب للتحليل:

التركيب	المزيج			
النسبة 1:1	فومارات	اسيتات	فوسفات	امونيوم
تركيز كل منه o.1N	HCOOH HCOONa	CH_3COOH CH_3COONa	NaH_2PO_4 Na_2HPO_4	NH_4OH NH_4CL
PH	3.7	4.7	6.8	9.3

وبهدف توضيح العلاقة التي تربط بين درجة حموضة المحلول الموقي (درجة الـ PH) وتراكيز مكونيه من الحمض والملح أوجد العالم **هندرسن هاسيلبالخ** معادلة عند اي تركيز للحمض الضعيف وملحه وهي :

$$PH = PKa + \log (Cs / Ca)$$

حيث أن :

Pka اللوغاريتم العشري السالب لثابت تأين الحمض الضعيف ($Pka = -\log Ka$)

Cs تركيز الملح

Ca تركيز الحمض

وعندما يتكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة من ملحها فإن معادلة هندرسن هسيلبالخ تصبح على النحو التالي :

$$PH = 14 - PKb + \log (Cs / Cb)$$

حيث أن :

Pkb اللوغاريتم العشري السالب لثابت تأين الأساس الضعيف ($Pkb = -\log kb$)

Cbتركيز القاعدة الضعيفة

Csتركيز الملح

إن قدرة المحلول الواقي على مقاومة تغيرات الـ PH تتناسب طرداً مع تركيز المحلول الموقي . وتبلغ حدها الأقصى عندما يتساوى تركيز الحمض أو القاعدة مع تركيز الملح في المحلول . وفي هذه الحالة فإن نصف تركيز الحمض في حالة تأين والنصف الباقي غير متأين ، وعندها يتساوى PKa للحمض مع PH المحلول حيث :

$$PH = PKa + \log (Cs / Ca) = Pka + \log 1$$

$$PH = Pka$$

العمل المخبري:

1- قياس PH عدة محاليل قلوية وحمضية ومعتدلة بطريقة ورق الـ PH وبطريقة جهاز قياس الالكترود والتأكد من الطريقة الأكثر دقة وضبط.

حضر ثلاثة أنابيب نظيفة وضع فيها كمية معينة من حمض الخل و من هيدروكسيد الصوديوم و من الماء المقطر وقس الـ **PH** في كل منها بواسطة ورق الـ **PH** ثم أعد القياس بواسطة الالكترود الخاص بالـ **PH** وسجل النتائج .هل هناك اختلاف في النتائج ؟ لماذا؟

2- تحضير جملة موقية واحدة وقياس الـ PH الخاص بكل جملة قبل وبعد إضافة الحمض والأساس والماء و التأكد من عدم تغير الـ PH .

- خذ حجماً معيناً من مادة NaH_2PO_4 (9.1غ/ل) و ضعه في بيشر سعة 100مل .
- خذ حجماً معيناً من مادة Na_2HPO_4 (9.5غ/ل) وأضفه إلى البيشر السابق .
- أضف المواد السابقة حسب الحجوم المذكورة في الجدول التالي للحصول على الـ PH الموافق للحجم المضاف

PH	زجاجة-2/مل	زجاجة-1/مل
5.4	3	97
5.6	5	95
5.8	7.8	92.2
6	12	88
6.2	19	81
6.4	27	73
6.6	37	63
6.8	49.2	50.8
7	61.1	38.9
7.2	72	28
7.4	80.8	19.2
7.6	87	13
7.8	91.5	8.5
8	94.5	5.5

- أجري قياس الـ PH على المحلول الذي حضرته وسجل النتيجة.
- أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول وتأكد من عدم تغير الـ PH .
- أضف محلول حمض كلور الماء إلى المحلول وتأكد من عدم تغير الـ PH .
- أضف الماء إلى المحلول وتأكد من عدم تغير الـ PH .

اختبر معلوماتك :

1- ما هي قيمة PH لمحلول تركيز أيون الهيدروجن فيه $2.3 \times 10^{-4}\ mol/dm^3$

2- ما هي قيمة PH لمحلول تركيز الهيدروكسيل فيه هو $4 \times 10^{-4}\ mol/dm^3$

3- يعطى $0.4 mol/dm^3$ خلات الصوديوم مع $0.1 mol/dm^3$ حمض الخل محلولاً له PH =5.36 ما هو PKaلحمض الخل .

4- احسب PH مزيج من $0.1 mol/dm^3$ حمض الخل و $0.2 mol/dm^3$ خلات الصوديوم ، يعطىPKa لحمض الخل 4.76.

5- احسب نسبة تركيز كل من الخلات وحمض الخل اللازمة لعمل محلول موقي له PH=5.30 ويعطى PKa لحمض الخل 4.76.