Theory of neutralization titrations in complex systems
الجانب النظري لتسحيحات التعادل في الانظمة المعقدة

Poly equivalent acids, poly basic, poly protonic acids
الحوامض متعددة التكافؤ او متعددة القاعدية او متعدد البروتون

Acids that react with aqueous solvent, giving more than one hydrogen or hydronium ion for one molecule, are called **the polybasic or polyprotonic acids**. Except for sulfuric acid, all these acids are weak, including phosphoric acid.

ان الحوامض التي تتفاعل مع المذيب المائي معطية اكثر من ايون هيدروجين او ايون هيدرونيوم واحد في الجزيئة الواحدة منها تدعى بالحوامض متعددة القاعدية او متعددة البروتون عندما نقول: **متعدد البروتونات**، نحن نركز على عدد البروتونات التي يمكن أن يفقدها الحامض. وعندما نقول **متعدد القاعدية**، نحن نشير إلى عدد مواقع التفاعل القاعدي الممكنة (أي عدد البروتونات التي يمكن للقاعدة أن تنتزعها من الحامض). أما **متعدد التكافؤ** هنا فنعني أن الحامض له أكثر من تكافؤ واحد في التفاعل اي (أكثر من أيون هيدروجين يمكن تحريره)، وباستثناء حامض الكبريتيك (حامض قوي) ، فأن هذه الحوامض على العموم ضعيفة ومنها حامض الفسفوريك.

يعد حامض الكبريتيك حامض متعدد البروتون او متعدد القاعدية قوي، ويكتب تفاعله مع المذيب المائي كما يلي:

$$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{-2}$$

Or: $$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2}$$

مثلا عند حساب الدالة الحامضية لحامض الكبريتيك (نعتبر تأينه تأين تام) لأنه حامض قوي وكما في السؤال التالي :

Ex. Calculate the pH of 0.01 M H_2SO_4 solution.

	H_2SO_4	$\longrightarrow$	$2H^+$	$+ SO_4^{-2}$
Before Ionization	0.01		0	0
After Ionization	0		(2×0.01)	(0.01)

$$[H^+] = 0.02 \text{ mole/L}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 0.02 = 1.699$$

لكن هذه الصيغة تتجاهل الخطوة الوسطية (Intermediate step) وهذا يعني ان حامض الكبريتيك يتفكك بخطوتين وليس بخطوة واحدة وكما في المعادلات التالية :

$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$ $\quad$ Ka_1 infinity (complete ionization)

$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{-2}$ $\quad$ Ka_2 partial ionization

The ionization in the first reaction is complete, just like the case for the strong HCl acid, while the second reaction is incomplete since the acid HSO_4^- is a weak acid compared with H_2SO_4. Therefore, the second reaction will be in equilibrium and have an equilibrium constant of Ka_2.

يعد التأين في التفاعل الاول لحامض H_2SO_4 تأينا تاما كونه حامض قوي، اما التفاعل الثاني فأن تأين الحامض غير تام لان حامض HSO_4^- ضعيف ويمر هذا التفاعل بحالة التوازن الايوني.

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{-2}$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][SO_4^{-2}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2}$$

Polybasic weak acids

الحوامض الضعيفة متعددة القاعدية

Ex: - H_2CO_3 **,** H_3PO_4 **,** H_2S **,** H_2SO_3 **, Oxalic acid** $C_2H_2O_4$

In spite that polybasic weak acids react by steps just like H_2SO_4 but it differs in that reaction steps are not complete in all the steps.

على الرغم من ان الحوامض متعددة القاعدية او متعددة البروتون الضعيفة تتفاعل بخطوات مثل H_2SO_4 الا انها تختلف عنه لأنها تتفاعل بصورة غير تامة في كل خطوات التفكك .

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{-2}$$

وبمعنى آخر :-

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad \text{---------- (1)}$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2} \quad \text{---------- (2)}$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

Ka_1 and Ka_2 are called successive equilibrium constants.

Ka_1 , Ka_2 تسمى بثوابت التوازن التسلسلي او التعاقبي.

Calculation of the pH for the polybasic or poly protonic acids

حساب الدالة الحامضية للحوامض متعددة القاعدة او متعددة البروتون

If the **Ka_1** value is a hundred times bigger than the **Ka_2** value for a weak polybasic acid, then the pH value will **depend only on the concentration of the solution of the acid and the Ka_1 value**. We can neglect the second and third ionization reactions; hence, the calculation will be the same for the **weak monobasic acid**.

اذا كانت قيمة **Ka_1 اكبر بمائة مرة من قيمة Ka_2** لحامض ضعيف متعدد القاعدية فأن تركيز ايون الهيدروجين يعتمد فقط على **تركيز محلول الحامض وقيمة** Ka_1 **ويمكن اهمال تفاعلات التأين الثانية والثالثة لمحلول الحامض ان وجدت**، وبالتالي فأن الحسابات تكون مشابهة بالضبط الى حسابات الدالة الحامضية لمحلول حامض ضعيف احادي القاعدية.

Ex:- Calculate the pH of 0.03 M H_2CO_3 ($Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$)

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

	H_2CO_3	$\rightleftharpoons$	H^+	$+ HCO_3^-$
Before ionization	0.03		0	0
After ionization	0.03 - x		x	x

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\mathbf{4.5 \times 10^{-7} = \frac{(X).(X)}{0.03 - (X)\ (neglected)}}$$

$$X^2 = 1.35 \times 10^{-8} \rightarrow X = \sqrt[2]{1.35 \times 10^{-8}}$$

$$X = [H^+] = 1.162 \times 10^{-4}\ mol/L$$

$$pH = -log[H^+] = -\log 1.162 \times 10^{-4} = 3.9355$$

بما ان : $Ka_1 >> Ka_2$

اذا يعتمد الحل على قيمة تركيز المحلول وقيمة Ka_1 ويمكن اهمال تفاعلات التأين الثانية .

ويمكن تطبيق نفس القاعدة لحساب الدالة الحامضية للحوامض ثلاثية القاعدة **(tri basic acid)**

مثل حامض الفسفوريك **(H_3PO_4) .**

$Ka_1 = 7.1 \times 10^{-3}$, $Ka_2 = 6.3 \times 10^{-8}$, $Ka_3 = 4.5 \times 10^{-13}$

As can be seen, Ka_1 is 100 times bigger than Ka_2. Therefore, the second and third ionization reactions are not complete, contribute small amounts of H^+ ions, and can be neglected.

من الارقام اعلاه نلاحظ ان قيمة Ka_1 اكبر بأكثر من مئة مرة من Ka_2 , Ka_3 وهذا يعني ان تفاعلات التأين الثانية والثالثة لا تساهم الا بقليل في تركيز ايون الهيدروجين ولهذا يمكن اهمالها .

Ex:- Calculate the pH of 0.1 M H_3PO_4

$$Ka_1 = 7.1 \times 10^{-3}$$
$$Ka_2 = 6.3 \times 10^{-8}$$
$$Ka_3 = 4.5 \times 10^{-13}$$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1 \times 10^{-3}$$

	H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	H^+	$H_2PO_4^-$
Before ionization	0.1		0	0
After ionization	0.1 - x		x	x

$$7.1 \times 10^{-3} = \frac{(X).(X)}{0.1-X} \quad , (x) = \text{neglected}$$

$$X^2 = 7.1 \times 10^{-3} \times 0.1$$

$$X^2 = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$X = [H^+]\ 0.027\ mol/L$$

$$pH = -log[H^+] = -log\ 0.027 = 1.569$$

بما ان : $Ka_1 >> Ka_2 >> Ka_3$

يعتمد الحل على قيمة تركيز المحلول وقيمة Ka_1 **ويمكن اهمال تفاعلات التأين الثانية والثالثة .**

Titration of poly basic acids with bases
تسحيح الحوامض متعددة القواعد مع القواعد

1 - Di basic acids H_2A الحوامض ثنائية التكافؤ او ثنائية القاعدة

عند تسحيح الحوامض ثنائية التكافؤ او ثنائية البروتون مثل حامض الكاربونيك **(H_2CO_3)** مع هيدروكسيد الصوديوم **(NaOH)** ، وعلى الرغم من ان التحليل يهتم بمعرفة قيمة الدالة الحامضية عند كل نقطة من نقاط التسحيح الا انه يهتم اكثر بمعرفة قيمة الدالة الحامضية عند نقطة التكافؤ وذلك من اجل ان يكون اختيار الدليل صحيحا ومناسبا .

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2} \qquad Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$$

1. First equivalent point:

There is an equivalent point for each of the two reactions called the first equivalent point and the second equivalent point. pH value at the first equivalent point can be determined if we know the values of Ka_1 and Ka_2.

لكل من هذين التفاعلين اعلاه نقطة تكافؤ اي ان هناك نقطتي تكافؤ هما الاولى والثانية . ويمكن حساب

قيمة الدالة الحامضية عند نقطة التكافؤ الاولى من معرفة قيم Ka_1 , Ka_2

$$[H^+]^2 = Ka_1 \,.Ka_2$$

$$[H^+] = \sqrt{Ka_1 \,.\, Ka_2}$$

القانون اعلاه يستخدم لإيجاد تركيز ايون الهيدروجين عند نقطة التكافؤ الاولى

$$[H^+] = \sqrt{(4.5 \times 10^{-7}) \times (4.7 \times 10^{-11})}$$

$$[H^+] = 4.599 \times 10^{-9} \quad \frac{mole}{L}$$

$$[H^+] = -\log\,[H^+]$$

$$[H^+] = -\log\, 4.599 \times 10^{-9} = 8.337$$

2. Second equivalent point.

وهو تفاعل تحلل مائي hydrolysis reaction ويحسب ثابت التحلل المائي من المعادلة التالية :

$$CO_3^{-2} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$Kh = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{-2}]} = 1.67 \times 10^{-4} \quad , \quad \text{if} \quad Kh = \frac{Kw}{Ka_2}$$

$$\frac{Kw}{Ka_2} = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{-2}]}$$

$$But\ [HCO_3^-] = [OH^-]$$

$$\frac{Kw}{Ka_2} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{-2}]}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{Kw \times [CO_3^{-2}]}{Ka_2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka_2} \,.[CO_3^{-2}]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1.0\times10^{-14}}{4.7\times10^{-11}} . [CO_3^{-2}]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{2.128 \times 10^{-4} . [CO_3^{-2}]}$$

The general equation for hydroxide ion to solution salt of two equivalent acid:-

ان المعادلة العامة لحساب تركيز أيون الهيدروكسيد لمحلول ملح ناتج من حامض ثنائي التكافؤ هي :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka_2} . Cs} = \sqrt{K_{hyd.} Cs}$$

K_w = water hydrolysis constant = 1.0×10^{-14}
Ka_2 = second dissociation constant of acid
Cs = is the formal concentration for salt

Ex:- Calculate the pH of the solution resulting from the titration of 50 mL of 0.1M carbonic acid (H_2CO_3) with 0.1M NaOH at:

1- Initial point (before the addition of NaOH)
2- At first Equivalent Point
3- At the second Equivalent Point. if you know that the concentration of Na_2CO_3 = 0.05 M.

($Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$)

1- Initial point (before addition of NaOH)

في هذه المرحلة قبل اضافة القاعدة نحسب الدالة الحامضية لحامض الكاربونيك

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Before ionization	0.1	0	0
After ionization	0.1-x	x	x

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$4.5 \times 10^{-7} = \frac{(X) . (X)}{0.01 - X \text{ (neglected)}}$$

$$X^2 = 4.5 \times 10^{-8}$$

$$X = [H^+] = 2.121 \times 10^{-4} \, mol/L$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 2.121 \times 10^{-4} = 3.673 \, mol/L$$

$Ka_1 >> Ka_2$

يعتمد الحل على قيمة تركيز المحلول وقيمة Ka_1 ويمكن اهمال تفاعلات التأين الثانية .

2- At the first Equivalent Point

$$[H^+]^2 = Ka_1 \, . Ka_2$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \, . K_{a2}}$$

$$= \sqrt{4.5 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}}$$

$$[H^+] = 4.599 \times 10^{-9} \, mole/L$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 4.599 \times 10^{-9} = 8.337$$

3- At the second Equivalent Point

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka_2} . Cs} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} \times 0.05}$$

$$= \sqrt{2.128 \times 10^{-4} \times 0.05}$$

$$= 3.262 \times 10^{-3} \, mole/L$$

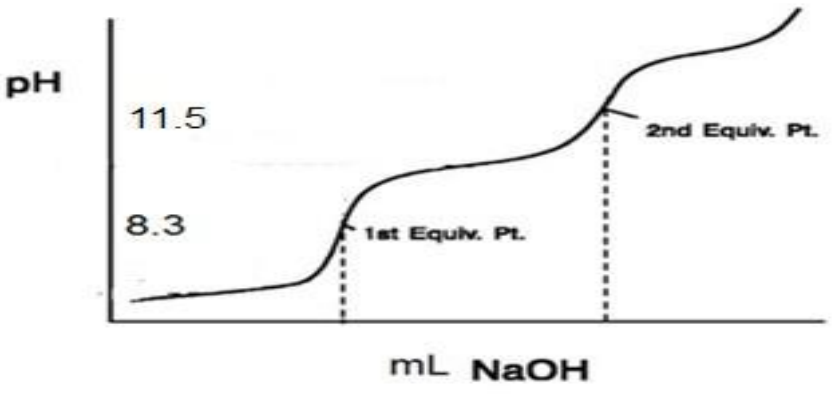
$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 3.262 \times 10^{-3} = 2.487$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 2.487 = 11.513$$



,

Ex: Calculate the pH value of 0.2 M solution of $NaHCO_3$

($Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$)

ملاحظة : لم يعطى اية نقطة تكافؤ لذلك نستخدم قانون نقطة التكافؤ الاولى

$$[H^+]^2 = Ka_1 . Ka_2$$

$$[H^+] = \sqrt{Ka_1 . Ka_2}$$

$$= \sqrt{4.5 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}}$$

$$[H^+] = 4.599 \times 10^{-9}\ mole/L$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 4.599 \times 10^{-9} = 8.337$$

Ex: Calculate the pH value of 1.5×10^{-3} M solution of Na_2CO_3

($Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$)

Na_2CO_3 ملح مشتق من حامض ضعيف ثنائي البروتون هو حامض الكاربونيك وقاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka_2} \times Cs}$$

$$= \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} \times 1.5 \times 10^{-3}}$$

$$= \sqrt{2.128 \times 10^{-4} \times 1.5 \times 10^{-3}}$$

$$= 5.65 \times 10^{-4}\ \text{mole/L}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 5.65 \times 10^{-4} = 3.248$$

$$pH + pOH = 14$$

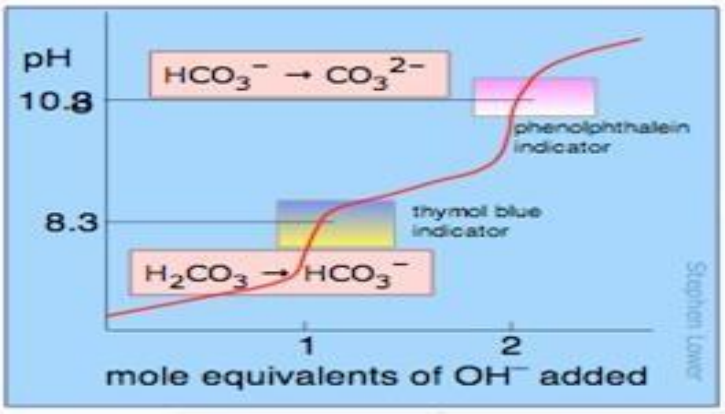
$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 3.248 = 10.752$$

Indicator selection
اختيار الدليل

Thymol blue is a suitable indicator for the first endpoint, while Phenolphthalein is a suitable indicator for the second endpoint.

الثايمول الازرق هو الدليل المناسب لنقطة النهاية الاولى بينما الفينونفثالين هو الدليل المناسب لنقطة النهاية الثانية وكما موضح من الشكل التالي الذي يوضح تسحيح حامض الكاربونيك مع هيدروكسيد الصوديوم



2 -Tri basic acids H_3A

H_3PO_4 is the only inorganic tri basic acid that chemist use. The method that has been used for di basic acids can be employed to calculate pH values at different equivalent points.

الحوامض ثلاثية التكافؤ او ثلاثية القاعدة :

حامض الفسفوريك هو الحامض الاعضوي ثلاثي القاعدة الوحيد الذي يتعامل به الكيميائيين مختبريا. لتعيين قيمة الدالة الحامضية عند نقاط التكافؤ المختلفة يمكن استخدام نفس الخطوات التي استعملت مع الحوامض ثنائية القاعدية .

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ ---------(1), $K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1 \times 10^{-3}$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-2}$ -------(2), $K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.3 \times 10^{-8}$

$HPO_4^{-2} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{-3}$ ----------(3), $K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{-3}]}{[HPO_4^{-2}]} = 4.5 \times 10^{-13}$

1- First equivalent point: نقطة التكافؤ الاولى

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{7.1 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8}}$$

$$[H^+] = 2.115 \times 10^{-5}\ mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -log\ 2.115 \times 10^{-5} = 4.675$$

2- Second equivalent point: نقطة التكافؤ الثانية

When H_3PO_4 is titrated against NaOH, the endpoint can be reached at the same pH value by dissolving Na_2HPO_4 in water, and the calculation of hydrogen ions is carried out in the same way by ignoring the effect of the first and the second ionization effects.

عند تسحيح حامض الفسفوريك مقابل هيدروكسيد الصوديوم يمكن الوصول الى نقطة الانتهاء بإذابة Na_2HPO_4 في الماء وان حساب تركيز ايون الهيدروجين يتم بصورة مشابهة وذلك بغض النظر عن تأثير التأينين الاول والثالث لحامض الفسفوريك .

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = \sqrt{6.3 \times 10^{-8} \times 4.5 \times 10^{-13}}$$

$$[H^+] = 1.684 \times 10^{-10}\ mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -log 1.684 \times 10^{-10} = 9.774$$

3- Third Equivalent Point:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{Ka_3} \times Cs} = \sqrt{K_{hyd.Cs}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-13}} . [PO_4^{-2}]}$$

Ex:- Calculate the pH of the solution resulting from the titration of 0.1 M phosphoric acid (H_3PO_4) with 0.1 M NaOH at:

1- Zero addition of NaOH (Initial point)
2- First Equivalent Point
3- At the second Equivalent Point
4- At the third Equivalent Point (Na_3PO_4 = 0.001M)
5- Draw the approximate titration curve.

($Ka_1 = 7.1\times 10^{-3}$, $Ka_2 = 6.3\times 10^{-8}$, $Ka_3 = 4.5x10^{-13}$)

1 -At zero addition of NaOH

في هذه الحالة لا يوجد سوى حامض الفسفوريك وتحسب الدالة الحامضية له

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ ---------(1)

$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1 \times 10^{-3}$$

	H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	H^+	$H_2PO_4^-$
Before ionization	0.1		0	0
After ionization	0.1 - x		x	x

$$\frac{(X).(X)}{(0.1-X)} = 7.1 \times 10^{-3} \rightarrow X^2 = 7.1 \times 10^{-3}$$ X ignored

$$X = [H^+] = 0.027\ mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -log 0.027 = 1.569$$

$Ka_1 >> Ka_2 >> Ka_3$

يعتمد الحل على قيمة تركيز المحلول وقيمة Ka_1 ويمكن اهمال تفاعلات التأين الثانية والثالثة.

2- First Equivalent Point

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}.K_{a2}} = \sqrt{7.1 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8}}$$

$$[H^+] = 2.115 \times 10^{-5}\ mole/L$$

$$pH = -log\ [H^+] = -log\ 2.115 \times 10^{-5} = 4.675$$

3- At the second Equivalent Point

$$[H^+] = \sqrt{K_{a2}.K_{a3}} = \sqrt{6.3 \times 10^{-8} \times 4.5 \times 10^{-13}}$$

$$[H^+] = 1.684 \times 10^{-10}\ \text{mole/L}$$

$$pH = -log[H^+] = -log 1.684 \times 10^{-10} = 9.774$$

4- At the third Equivalent Point

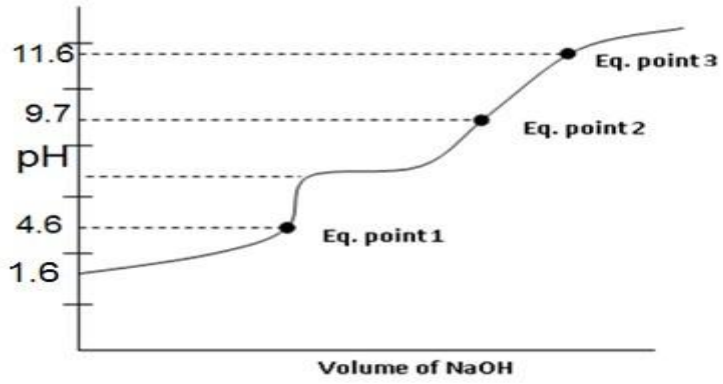
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw}{K_{a3}}.Cs} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-13}} \times 0.001}$$

$$[OH^-] = 4.714 \times 10^{-3}\ \text{mole/L}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 4.714 \times 10^{-3} = 2.327$$

$$pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 14 - 2.327 = 11.673$$

5- Draw the approximate titration curve.



Buffer solutions contain polybasic acids and their derived salts.

المحاليل المنظمة الحاوية على حوامض متعددة التكافؤ والاملاح المشتقة منها

It is possible to prepare buffer solutions from polybasic acids and their derived salts.

يمكن تحضير محاليل منظمة من حوامض متعددة او مشتقاتها من الاملاح، فالايونات

يمكن اعتبارها مشتقات لحامض الفسفوريك $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2} , PO_4^{-3}.

Calculation of pH values

Ex: - Calculate pH value of a buffer solution containing **0.06 N H_3PO_4** and **(0.04 N) $H_2PO_4^-$.**

($Ka_1 = 7.1\times 10^{-3}$, $Ka_2 = 6.3\times 10^{-8}$, $Ka_3 = 4.5x10^{-13}$)

من مراجعة معادلات Ka_1 وKa_2 لحامض الفسفوريك يتبين لنا ان :

يتبين لنا ان Ka_1 يتضمن $[H_3PO_4]$ $[H_2PO_4^-]$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1\times 10^{-3}$$

$$= \frac{[H^+]\times 0.04}{0.06} = 7.1\times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \frac{7.1\times 10^{-3}\times 0.06}{0.04}$$

$$[H^+] = 1.056\times 10^{-2}\ mole/L$$

$$[H^+] = -\log[H^+] = -\log 1.056\times 10^{-2} = 1.973$$

Ex:- Calculate pH value of buffer solution containing **0.3M [$H_2PO_4^-$]** and **0.1M [HPO_4^{-2}].**

($Ka_1 = 7.1\times 10^{-3}$, $Ka_2 = 6.3\times 10^{-8}$, $Ka_3 = 4.5x10^{-13}$)

بالرجوع الى معادلات ثابت التأين لحامض الفسفوريك نلاحظ ان معادلة Ka_2 هي المعادلة الوحيدة التي تحتوي على الايونين $[H_2PO_4^-]$ $[HPO_4^{-2}]$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-2}$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+][HPO_4^-]}{[H_2PO_4^-]} \rightarrow 6.3\times 10^{-8} = \frac{[H^+]\times 0.1}{0.3}$$

$$[H^+] = \frac{6.3\times 10^{-8}\times 0.3}{0.1} = 1.89\times 10^{-7} mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -\log 1.89\times 10^{-7} = 6.724$$

Ex: Calculate the PH value of buffer solution containing 0.2 M succinic acid $H_2C_4H_4O_4$ and 0.15 M $NaHC_4H_4O_4$

($Ka_1 = 6.21 \text{ x } 10^{-5}$, $Ka_2 = 2.31x10^{-6}$)

بالرجوع الى معادلات ثابت التأين لحامض السوكسنيك نلاحظ ان معادلة Ka_1 هي المعادلة الوحيدة التي تحتوي على $H_2C_4H_4O_4$, $HC_4H_4O_4^-$

$$H_2C_4H_4O_4 \rightleftharpoons HC_4H_4O_4^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HC_4H_4O_4^-]}{[H_2C_4H_4O_4]} \quad , \quad 6.21\times 10^{-5} = \frac{[H^+]\times 0.15}{0.2}$$

$$[H^+] = \frac{6.21\times 10^{-5}\times 0.2}{0.15} = 8.28\times 10^{-5} mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -\log 8.28\times 10^{-5} = 4.082$$

Ex: Calculate pH value of buffer solution containing 0.3 M [H_2CO_3] and 0.2 M [$KHCO_3$]. ($Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$, $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$)

بالرجوع الى معادلات ثابت التأين لحامض الكاربونيك نلاحظ ان معادلة Ka_1 هي المعادلة الوحيدة التي تحتوي على HCO_3^- , H_2CO_3

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad , \quad 4.5 \times 10^{-7} = \frac{[H^+] \times 0.2}{0.3}$$

$$[H^+] = \frac{4.5 \times 10^{-7} \times 0.3}{0.2} = 6.75 \times 10^{-7} mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -\log 6.75 \times 10^{-7} = 6.171$$

Ex:- Calculate pH value of buffer solution containing 2.0 M [H_3PO_4] and 1.5 M [NaH_2PO_4].

($Ka_1 = 7.1\times 10^{-3}$, $Ka_2 = 6.3\times 10^{-8}$, $Ka_3 = 4.5x10^{-13}$)

بالرجوع الى معادلات ثابت التأين لحامض الفسفوريك نلاحظ ان معادلة Ka_1 هي الوحيدة التي تحتوي على الايونين H_3PO_4, $H_2PO_4^-$.

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.1 \times 10^{-3}$$

$$\frac{[H^+] \times 1.5}{2.0} = 7.1 \times 10^{-3} \rightarrow [H^+] = \frac{7.1\times10^{-3} \times 2.0}{1.5}$$

$$[H^+] = 9.467 \times 10^{-3} mole/L$$

$$pH = -log[H^+] = -\log 9.467 \times 10^{-3} = 2.024$$