

## فصل دوم :

### بافر ها یا تامپون ها:

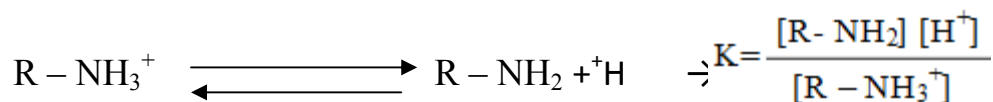
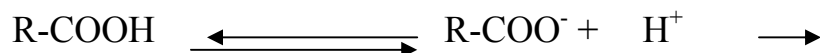
اسیدها و بازهای ضعیف دارای ثابت های تفکیک مشخصی هستند :

در نتیجه یونیزاسیون یک اسید ضعیف، تولید باز (آنیون) مربوطه می شود. مجموع یک اسید ضعیف و باز مربوطه را یک جفت اسید- باز مزدوج (کونژوگه) گویند. برای مثال HA یا  $R-NH_3^+$  را اسید و  $A^-$  یا  $R-NH_2$  حاصل از دیپروتونه شدن آن ها را باز مزدوج نامند. بطور مشابه، ممکن است شکل دیپروتونه (مثل  $A^-$  یا  $R-NH_2$ ) را باز و شکل پروتونه آن (HA یا  $R-NH_3^+$ ) را اسید مزدوج گویند.

بیان کمی قدرت نسبی اسیدها و بازهای ضعیف توسط ثابت تفکیک (K) آن ها صورت می پذیرد که تمایل آنها

به یونیزاسیون را نشان می دهد:

$$K = \frac{[R - COO^-] [H^+]}{[R - COOH]}$$



برای بیان تمایل یک اسید ضعیف به یونیزاسیون از PK استفاده می‌شود:

$$\text{PK} = -\log K$$

میزان یونیزاسیون در مقادیر مختلف PH با معادله هندرسن - هاسلباخ بیان می‌گردد:

این معادله یک رابطه ریاضی برای بیان ارتباط بین PH محیط، PK اسید، [HA] و [A<sup>-</sup>] می‌باشد:

با استفاده از معادله هندرسن - هاسلباخ، وضعیت یونیزاسیون یک اسید ضعیف را می‌توان براساس PK آن و

PH محیط به سه دسته اصلی تقسیم نمود:

(۱) در مقادیر PH کمتر از PK، اسید ضعیف بیشتر به حالت غیر یونیزه می‌باشد:

$$\text{PH} < \text{PK} \rightarrow [\text{HA}] > [\text{A}^-]$$

(۲) در میزان PH برابر PK، غلظت اشکال یونیزه و غیر یونیزه اسید ضعیف برابر می‌باشد:

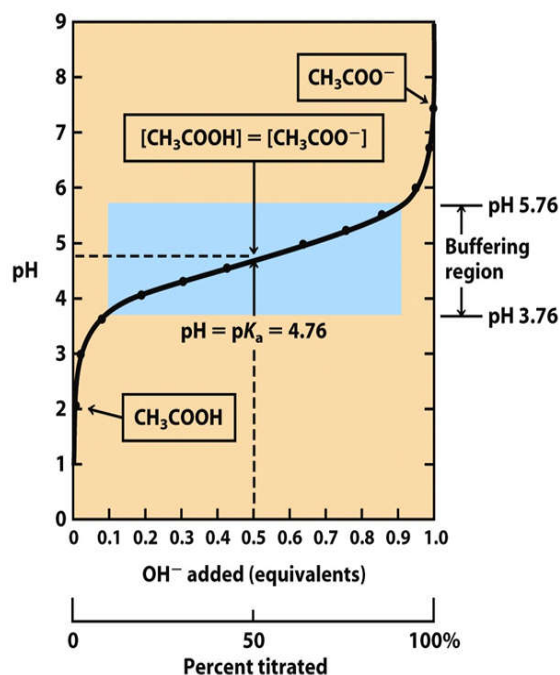
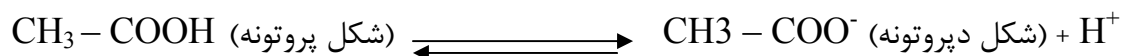
$$\text{PH} = \text{PK} \rightarrow [\text{HA}] = [\text{A}^-]$$

(۳) در مقادیر PH بیش از PK، اسید ضعیف بیشتر به حالت یونیزه می‌باشد:

$$\text{PH} > \text{PK} \rightarrow [\text{HA}] < [\text{A}^-]$$

منحنی تیتراسیون اسیدهای ضعیف راهی برای نمایش میزان یونیزاسیون در PH های مختلف می‌باشد:

این تیتراسیون با افزودن قطره قطره سود ۰/۱N به یک محلول حاوی اسید ضعیف، مثلاً محلول اسید استیک ۰/۱N، و اندازه گیری پیوسته PH صورت می گیرد:



منحنی حاصل سه فاز دارد:

(۱) در PH کمتر از PK شکل پروتونه غالب است و با افزایش تدریجی PH، درصد شکل دپروتونه زیاد می شود.

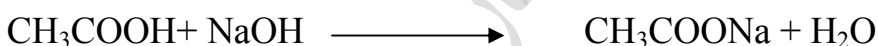
(۲) وقتی PH به PK می رسد، غلظت اشکال پروتونه و دپروتونه برابر می گردد.

(۳) وقتی PH از PK فراتر می رود، به تدریج شکل دپروتونه غالب می شود

## بافر ها یا تامپون ها:

تامپون مخلوطی از یک اسید ضعیف و نمک (شکل دپروتونه) آن می باشد. جزء پروتونه در برابر بازها مقاومت نموده و جزء دپروتونه سبب مقاومت در برابر اسیدها می شود. پس زمانی یک تامپون بخوبی در برابر اسیدها و بازها مقاومت می کند که غلظت هر دو جزء بالا باشد. در  $PH$  برابر  $PK$ ، این دو جزء غلظت برابر دارند و بیشترین مقاومت را نشان می دهند؛ با دور شدن  $PH$  از  $PK$ ، قدرت تامپونی کاهش می یابد. این موضوع را می توان در شیب بسیار کند منحنی در محل  $PK$  (کمترین تغییر  $PH$  با افزودن سود) مشاهده نمود که با دور شدن از  $PK$  افزایش می یابد (تغییر قابل توجه  $PH$  با افزودن سود).

چگونگی مقاومت بافرها در مقابل تغییرات  $PH$  بدین ترتیب است که به طور مثال اگر روی بافر استات که از ترکیب شدن اسیداستیک و سدیم استات حاصل می گردد، محلول  $NaOH$  اضافه شود سدیم با یون استات و  $OH$  با هیدروژن ترکیب می شود و حاصل، به جای یک باز قوی مثل  $NaOH$ ، یک باز بسیار ضعیف یعنی آب خواهد بود و به این ترتیب از تغییر  $PH$  بافر جلوگیری می شود.



از طرف دیگر اگر به این بافر، اسید کلریدریک اضافه شود یون کلر حاصل از یونیزاسیون اسید کلریدریک با سدیم و یون هیدروژن با یون استات ترکیب می شود و حاصل اسید ضعیفی مثل اسید استیک خواهد بود و به این ترتیب از تغییر  $PH$  بافر جلوگیری می شود.



بنابراین نتیجه می شود که محلول تامپون از ترکیب یک اسید ضعیف، با نمک همان اسید به وجود می آید و در مقابل تغییرات  $PH$  مقاوم است.

برای ساختن محلول‌های بافر، علاوه بر استفاده از فرمول هندرسون- هاسلباخ که مقادیر اسید ضعیف و نمک آن را به دست می‌دهد، با انجام آزمایش نیز می‌توان جدولی را برای تهیه تامپون‌های استات با PHهای متفاوت به دست آورد.

### آزمایش ۱: تهیه بافر یا تامپون

#### وسایل و مواد مورد نیاز:

لوله آزمایش، بشر یا ارلن، پیپت و پوآر، محلول‌های ۰/۱ نرمال اسید استیک، ۰/۱ نرمال استات سدیم، ۰/۱ نرمال اسید کلریدریک، ۰/۱ نرمال سود، دستگاه PH سنج

#### روش کار:

محلول‌های ۱ تا ۶ را مطابق جدول زیر تهیه کنید. سپس PH هر یک از محلول‌های فوق را با PH سنج اندازه‌گیری کرده و در ستون PH<sub>1</sub> جدول یادداشت کنید. حال به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های فوق ۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال اضافه کرده مجدداً PH حاصله را تعیین و در ستون PH<sub>2</sub> جدول یادداشت کنید.

سپس به ۲۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های فوق ۲ میلی‌لیتر سود ۰/۱ نرمال اضافه کرده PH حاصله را تعیین و در ستون PH<sub>3</sub> جدول یادداشت کنید.

محلول	اسید استیک ۰/۱ نرمال بر حسب ml	استات سدیم ۰/۱ نرمال بر حسب ml	PH <sub>1</sub>	PH <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>
۱	۱۵	۵			
۲	۳۵	۱۵			
۳	۲۵	۲۵			
۴	۱۵	۳۵			
۵	۵	۴۵			
۶	۰	۵۰			

سوال:

۱. محلول‌های ۱ تا ۶ را با هم مقایسه کنید. آیا تغییرات آن‌ها با یکدیگر برابر است؟ دلیل آن را بنویسید.

تیتراسیون :

اهداف کلی :

شناسایی اسید یا بازی بودن ترکیبات و اندازه‌گیری PH محلول‌ها قدم اول برای آزمایش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی بوده و در این راستا آشنایی با روش‌های مختلف تیتراسیون اهمیت دارد.

تئوری :

یکی از مباحث مهم در شیمی و بیوشیمی، خاصیت اسیدی یا بازی ترکیبات است که با تغییر آنها خصوصیات ترکیبات هم دستخوش تغییر خواهد شد.

طبق نظریه آرینوس<sup>۱۱</sup> اسید جسمی است که  $H^+$  و باز جسمی است که  $OH^-$  تولید می‌کند. بر اساس نظریه برونشتد و لوری<sup>۱۲</sup> اسید پروتون می‌دهد و باز پروتون می‌گیرد.

لوئیس<sup>۱۳</sup> در سال ۱۹۲۳ اسید و باز را چنین تعریف کرد. باز دو الکترون آزاد داشته تا با اربیتال خالی اسید وارد واکنش شده و در نهایت نمک تولید شود.

برای تعیین اسید یا بازی بودن یک ترکیب از پارامتری بنام PH استفاده می‌شود همان طور که می‌دانید وقتی ترکیبی در آب حل شود به اجزاء باردار الکتریکی یا یون تجزیه می‌شود،<sup>۷</sup>  $10^{-7}$  گرم یون هیدروژن تولید می‌کند که این عدد کوچک در محاسبات ایجاد مشکل می‌کرد در نتیجه دانشمندی بنام سورنسن<sup>۱۴</sup> از آن منهای لگاریتم گرفت و آن را PH نامید.

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

برای اندازه گیری PH از دو روش استفاده می‌شود:

۱. کالریمتری: که در آن از کاغذ یا محلول یونیورسال با دامنه PH بسیار بالا استفاده می‌شود.
۲. پتانسیومتری: که در آن از دستگاه PH متر الکتریکی برای اندازه‌گیری دقیق PH استفاده می‌شود. این دستگاه دارای دو الکتروود است الکتروود فلزی یا الکتروود مرجع که دارای کلرور جیوه و کلرور پتاسیم و الکتروود شیشه‌ای دارای کلرور نقره و اسید کلریدریک می‌باشد. اختلاف پتانسیل دو سر این الکتروودها در محلول نشان

<sup>11</sup> Arrhenius

<sup>12</sup> Bronsted-Lowry

<sup>13</sup> Lewis

<sup>14</sup> Sorensen

دهنده PH آن محلول می‌باشد.

### تیترا کردن :

تیترا کردن از روش‌های تجزیه حجمی است. در تجزیه حجمی ابتدا جسم را حل کرده و حجم معینی از محلول آن را با محلول دیگری که غلظت آن مشخص است که همان محلول استاندارد نامیده می‌شود، می‌سنجند. در تیتراسیون محلول استاندارد به‌طور آهسته از یک بورت به محلول حاوی حجم مشخص یا وزن مشخص از ماده حل شده اضافه می‌شود. افزایش محلول استاندارد ، آنقدر ادامه می‌یابد تا مقدار آن از نظر اک‌ی‌والان برابر مقدار جسم حل شده شود.

در طی عمل تیتراسیون تغییرات PH به وسیله دستگاه PH سنج اندازه‌گیری می‌شود و با قرار دادن تغییرات PH در محور عمودی و قرار دادن مقدار باز یا اسید اضافه شده به محیط در محور افقی، منحنی تیتراسیون به دست می‌آید.

### تشخیص نقطه اک‌ی‌والان :

نقطه اک‌ی‌والان نقطه ای است که در آن ، مقدار محلول استاندارد افزوده شده از نظر شیمیایی برابر با مقدار حجم مورد نظر در محلول مجهول است. این نقطه را نقطه پایان عمل از نظر تئوری یا نقطه هم ارزی نیز می‌گویند. نقطه اک‌ی‌والان در عمل بوسیله تغییر فیزیکی ( مثلاً تغییر رنگ ) شناخته می‌شود. نقطه ای که این تغییر رنگ در آن روی می‌دهد، نقطه پایان تیترا کردن است. در تیتراسیون اسید و باز شناساگرها برای تعیین زمان حصول نقطه اک‌ی‌والان بکار می‌روند. تغییر رنگ معرف ، نشانگر نقطه پایانی تیتراسیون می‌باشد.



معرف	اسیدی	بازی	دامنه PH
فنل فتالین	ارغوانی	ارغوانی	۸/۲-۱۰
هلیانتین	زرد	زرد	۳/۱-۴/۴
تورنسل	آبی	آبی	۴/۵-۶/۳

### روش های تیتراسیون :

بر حسب واکنش هایی که بین محلول تیتر شونده و استاندارد صورت می گیرد، تجزیه های حجمی (تیتراسیون) به دو دسته تقسیم می شوند:

۱. روش هایی که بر اساس ترکیب یون ها هستند. این روش ها عبارت اند از:

- واکنش های خنثی شدن یا واکنش های اسید و باز
- واکنش های رسوبی
- واکنش هایی که تولید ترکیبات کمپلکس می کنند.

۲. روش هایی که بر اساس انتقال الکترون هستند؛ مانند واکنش های اکسایش و کاهش

### آزمایش ۱: تیتراسیون اسید ضعیف و باز قوی

#### وسایل و مواد مورد نیاز :

اسید استیک ، محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، آب مقطر ، معرف فنل فتالین ، محلول آبی بروموفنل، ترازو ، ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ، پیپت ، پوآر ، بشر ، بورت ، گیره ، پایه ، آبفشان .

## روش کار :

ابتدا بورت را به کمک گیره به پایه متصل کرده ، ابتدا با آب مقطر شستشو داده و سپس با محلول سود ۰/۱ نرمال شستشو داده و پر کنید. توسط پیپت ۲۵ میلی لیتر از محلول اسید مجهول را داخل ارلن ریخته و دو قطره فنل فتالین به آن اضافه کرده و ارلن مایر را زیر بورت قرار داده تا قطره قطره محلول سود به محلول اسید اضافه شود این عمل را ادامه دهید تا هنگامی که با افزودن قطره ای سود رنگ ارغوانی در محلول داخل ارلن ایجاد شود، شیر بورت را بسته و حجم سود مصرفی را بخوانید و با استفاده از فرمول زیر نرمالیت اسید را محاسبه کنید.

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

آزمایش ۲: تیتراسیون اسید ضعیف و باز قوی با PH سنج

### وسایل و مواد مورد نیاز :

اسیداستیک ۰/۱ نرمال، سود ۰/۱ نرمال، دستگاه PH سنج، پیپت و پوآر، بالن ژوژه ۲۵۰ CC ، آب مقطر

**روش کار:** ۵۰ میلی لیتر اسیداستیک را در بشر ریخته و PH آن را به وسیله دستگاه PH سنج اندازه بگیرید، پس از افزودن ۵ میلی لیتر سود ۰/۱ نرمال و به هم زدن آن، دوباره PH را اندازه بگیرید و این کار را ادامه داده و هر بار مقدار سود اضافه شده و PH حاصله را اندازه گیری و یادداشت کنید . به همین ترتیب تا PH حدود ۱۱ تا ۱۲ ادامه دهید و از نتایج بدست آمده منحنی تیتراسیون را رسم نمایید .