



تعادل های یونی در سیستم های آبی

ظرفیت بافر

ظرفیت بافر قدرت بافر را نشان می دهد یعنی توانایی آن در ثابت نگه داشتن pH در اثر افزایش اسید یا باز

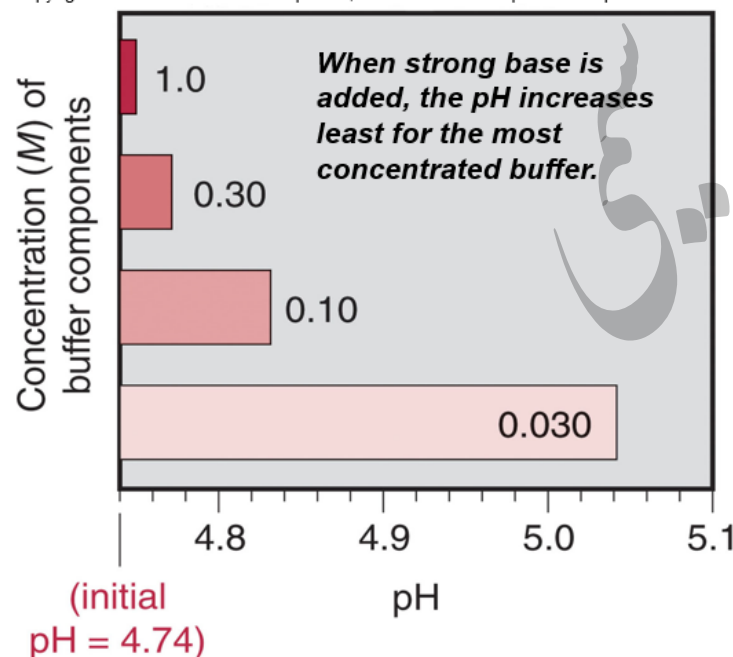
طبق تعریف برابر است با تعداد مول اسید یا باز که لازم است تا به یک لیتر محلول بافر اضافه شود تا pH آن یک واحد تغییر کند.

- هرچه غلظت اجزای بافر کننده بیشتر باشد، ظرفیت بافر بیشتر است.
- هرچه نسبت غلظت اجزای بافر کننده به یک نزدیکتر باشد، ظرفیت بافر بیشتر است.

شکل 19-5: ارتباط بین ظرفیت بافر و تغییر pH (در اثر افزایش باز یا اسید)

Figure 19.5 The relation between buffer capacity and pH change.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



جمع بندی؟

تهیه بافر:

- انتخاب جفت اسید/باز مزدوج مناسب: pH بافر نزدیک pKa اسید باشد.

- محاسبه نسبت اجزای بافر با داشتن pH و pKa در رابطه زیر:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} \right)$$

- تعیین غلظت بافر و محاسبه حجم لازم از محلول های مادر از اجزای بافر یا جرم لازم از آنها.

- مخلوط کردن محلول ها و تنظیم pH

نمونه مسئله 19-3:

Sample Problem 19.3

Preparing a Buffer

PROBLEM: An environmental chemist needs a carbonate buffer of pH 10.00 to study the effects of acid rain on limestone-rich soils. How many grams of Na_2CO_3 must she add to 1.5 L of freshly prepared 0.20 M NaHCO_3 to make the buffer? K_a of HCO_3^- is 4.7×10^{-11} .

PLAN: The conjugate pair is HCO_3^- (acid) and CO_3^{2-} (base), and we know both the buffer volume and the concentration of HCO_3^- . We can calculate the ratio of components that gives a pH of 10.00, and hence the mass of Na_2CO_3 that must be added to make 1.5 L of solution.

SOLUTION:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10.00} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

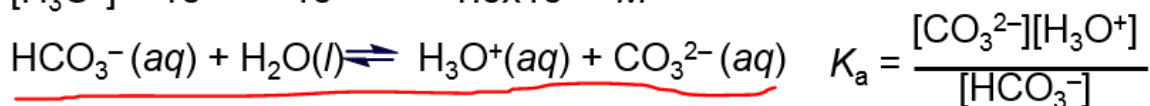


TABLE 14-1

برگرفته از کتاب شیمی تجزیه اسکوگ

Some Important Acid/Base Indicators

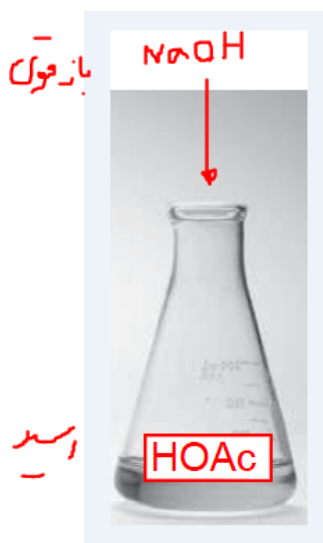
Common Name	Transition Range, pH	pK_a^*	Color Change [†]	Indicator Type [‡]
Thymol blue	1.2–2.8	1.65§	R – Y	1
	8.0–9.6	8.96§	Y – B	
Methyl yellow	2.9–4.0		R – Y	2
Methyl orange	3.1–4.4	3.46§	R – O	2
Bromocresol green	3.8–5.4	4.66§	Y – B	1
Methyl red	4.2–6.3	5.00§	R – Y	2
Bromocresol purple	5.2–6.8	6.12§	Y – P	1
Bromothymol blue	6.2–7.6	7.10§	Y – B	1
Phenol red	6.8–8.4	7.81§	Y – R	1
Cresol purple	7.6–9.2		Y – P	1
Phenolphthalein	8.3–10.0		C – R	1
Thymolphthalein	9.3–10.5		C – B	1
Alizarin yellow-GG	10–12		C – Y	2

*At ionic strength of 0.1.

†B = blue; C = colorless; O = orange; P = purple; R = red; Y = yellow.

‡(1) Acid type: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Base type: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$ §For the reaction $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$ تیتراسیون های اسید/باز:

در تیتراسیون، غلظت اسید یا باز توسط واکنش خنثی شدن آن با محلول استاندارد باز یا اسید اندازه گیری می شود.



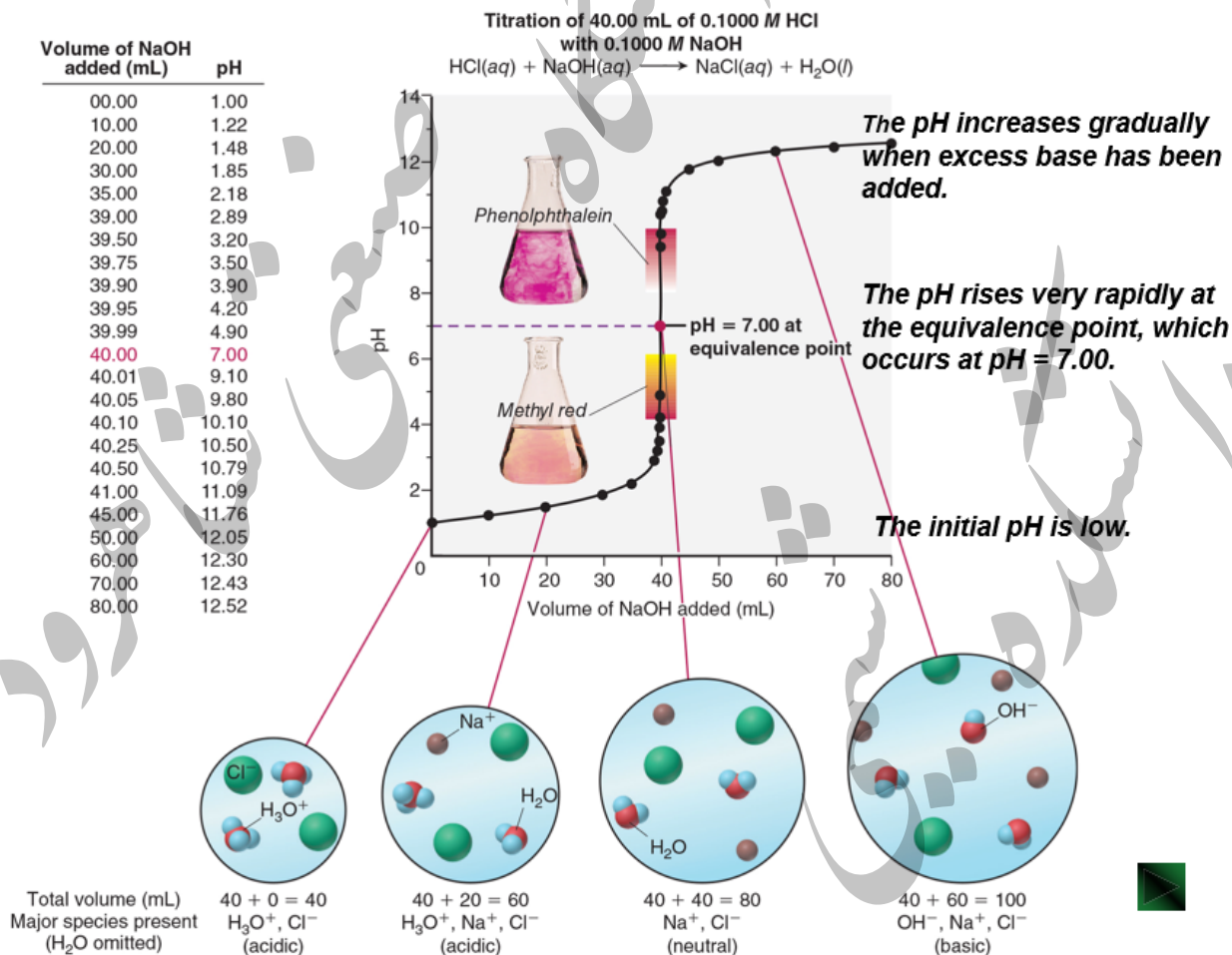
نقطه اکی والان جایی است که تعداد اکی والان اسید و باز با هم برابر می شوند.

نقطه پایان جایی است که شناساگر تغییر رنگ می دهد.

منحنی تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

Figure 19.8 Curve for a strong acid–strong base titration.

Copyright © McGraw-Hill Education. All rights reserved. No reproduction or distribution without the prior written consent of McGraw-Hill Education.



محاسبه pH در طی تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

نقطه شروع

Initial pH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_{\text{init}}$$

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

نقاط قبل از اکی والان (هم ارزی)

pH before equivalence point

$$\text{initial mol H}_3\text{O}^+ = V_{\text{acid}} \times M_{\text{acid}}$$

$$\text{mol OH}^- \text{ added} = V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}$$

$$\text{mol H}_3\text{O}^+_{\text{remaining}} = (\text{mol H}_3\text{O}^+_{\text{init}}) - (\text{mol OH}^-_{\text{added}})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{mol H}_3\text{O}^+_{\text{remaining}}}{V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

pH در نقطه هم ارزی

pH at the equivalence point

pH = 7.00 for a strong acid-strong base titration.

نقاط پس هم ارزی

pH beyond the equivalence point

$$\text{initial mol H}_3\text{O}^+ = V_{\text{acid}} \times M_{\text{acid}}$$

$$\text{mol OH}^- \text{ added} = V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}$$

$$\text{mol OH}^-_{\text{excess}} = (\text{mol OH}^-_{\text{added}}) - (\text{mol H}_3\text{O}^+_{\text{init}})$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mol OH}^-_{\text{excess}}}{V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \text{ and } \text{pH} = 14.00 - \text{pOH}$$

مثال: تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

40.00 mL of 0.1000 M HCl is titrated with 0.1000 M NaOH.

حل: ابتدا بایستی حجم نقطه هم ارزی محاسبه شود $N_1V_1=N_2V_2$

نقطه شروع

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_{\text{init}} = 0.1000 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.1000) = 1.00$$

بعد از اضافه کردن 20 میلی لیتر سود (نقطه پیش هم ارزی)

$$\text{Initial mol of H}_3\text{O}^+ = 0.04000 \text{ L HCl} \times \frac{0.1000 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 4.000 \times 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

$$\text{OH}^- \text{ added} = 0.02000 \text{ L NaOH} \times \frac{0.1000 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

$$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ remaining} = 4.000 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.04000 \text{ L} + 0.02000 \text{ L}} = 0.03333 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.03333) = 1.48$$

در نقطه هم ارزی:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = 7.00$$

پس از اضافه کردن 50 میلی لیتر سود (پس هم ارزی):

$$\text{OH}^- \text{ added} = 0.05000 \text{ L NaOH} \times \frac{0.1000 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

$$\text{OH}^- \text{ in excess} = 5.000 \times 10^{-3} - 4.000 \times 10^{-3} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.04000 \text{ L} + 0.05000 \text{ L}} = 0.01111 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(0.01111) = 1.95$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.95 = 12.05$$

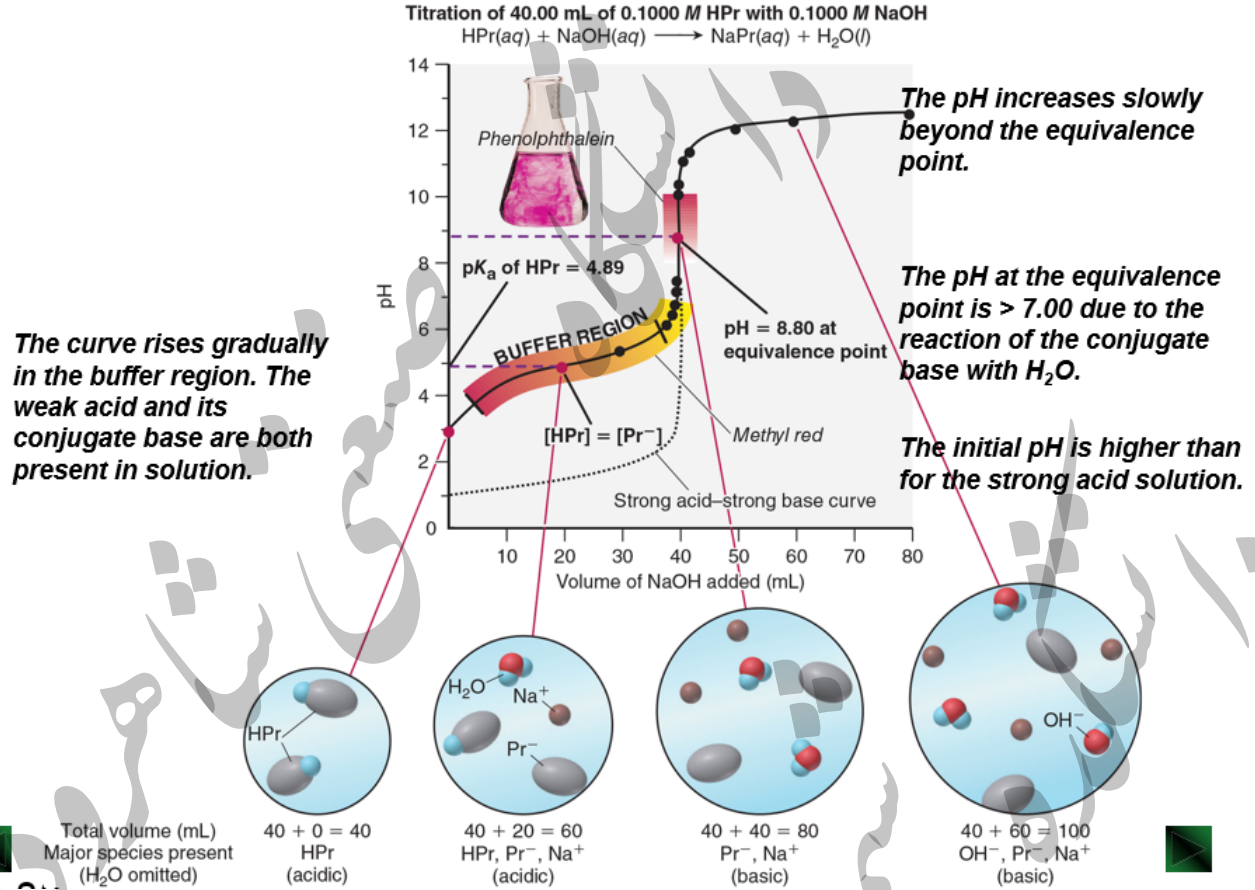
تمرین:

از مسائل آخر فصل 19 سیلبرگ، مسئله 19-40 را در این زمینه حل کنید.

منحنی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

Figure 19.9 Curve for a weak acid–strong base titration.

Copyright © McGraw-Hill Education. All rights reserved. No reproduction or distribution without the prior written consent of McGraw-Hill Education.



محاسبه pH در طی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

نقطه شروع

Initial pH

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HA}]_{\text{init}}}$$

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

نقاط قبل از اکی والان (هم ارزی)

pH before equivalence point

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{or}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} \right)$$

در نقطه هم ارزی

pH at the equivalence point



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [\text{A}^-]}$$

$$\text{where } [\text{A}^-] = \frac{\text{mol HA}_{\text{init}}}{V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}} \quad \text{and } K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{K_w}{\sqrt{K_b \times [\text{A}^-]}} \quad \text{and } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

نقاط پس هم ارزی

pH beyond the equivalence point

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mol OH}^-_{\text{excess}}}{V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

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

Sample Problem 19.4

Finding the pH During a Weak Acid–Strong Base Titration

PROBLEM: Calculate the pH during the titration of 40.00 mL of 0.1000 M propanoic acid (HPr; $K_a = 1.3 \times 10^{-5}$) after adding the following volumes of 0.1000 M NaOH:
(a) 0.00 mL **(b)** 30.00 mL **(c)** 40.00 mL **(d)** 50.00 mL

PLAN: The initial pH must be calculated using the K_a value for the weak acid. We then calculate the number of moles of HPr present initially and the number of moles of OH^- added. Once we know the volume of base required to reach the equivalence point we can calculate the pH based on the species present in solution.

SOLUTION:

(a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HPr}]_{\text{init}}} = \sqrt{(1.3 \times 10^{-5}) (0.100)} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$

$\text{pH} = -\log(1.1 \times 10^{-3}) = 2.96$

Sample Problem 19.4

(b) 30.00 mL of 0.1000 M NaOH has been added.

Initial amount of HPr = 0.04000 L x 0.1000 M = 4.000x10⁻³ mol HPr

Amount of NaOH added = 0.03000 L x 0.1000 M = 3.000x10⁻³ mol OH⁻

Each mol of OH⁻ reacts to form 1 mol of Pr⁻, so



Initial	0.004000	0.003000	0	-
Change	-0.003000	-0.003000	+0.003000	-
Equilibrium	0.001000	0	0.003000	-

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HPr}]}{[\text{Pr}^-]} = (1.3 \times 10^{-5}) \times \frac{0.001000}{0.003000} = 4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$

$\text{pH} = -\log(4.3 \times 10^{-6}) = 5.37$

Sample Problem 19.4

(c) 40.00 mL of 0.1000 M NaOH has been added.

This is the equivalence point because mol of OH^- added = 0.004000
= mol of HA_{init} .

All the OH^- added has reacted with HA to form 0.004000 mol of Pr^- .

$$[\text{Pr}^-] = \frac{0.004000 \text{ mol}}{0.04000 \text{ L} + 0.04000 \text{ L}} = 0.05000 \text{ M}$$

$$\text{Pr}^- \text{ is a weak base, so we calculate } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-5}} = 7.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{K_w}{\sqrt{K_b \times [\text{Pr}^-]}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\sqrt{(7.7 \times 10^{-10})(0.05000)}} = 1.6 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.6 \times 10^{-9}) = 8.80$$

Sample Problem 19.4

(d) 50.00 mL of 0.1000 M NaOH has been added.

Amount of OH^- added = 0.05000 L x 0.1000 M = 0.005000 mol

Excess OH^- = $\text{OH}^-_{\text{added}} - \text{HA}_{\text{init}} = 0.005000 - 0.004000 = 0.001000 \text{ mol}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mol OH}^-_{\text{excess}}}{\text{total volume}} = \frac{0.001000 \text{ mol}}{0.09000 \text{ L}} = 0.01111 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.01111} = 9.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(9.0 \times 10^{-13}) = 12.05$$

تمرین:

از مسائل آخر فصل 19 سیلبربرگ، مسئله 19-41 را در این زمینه حل کنید. همچنین قسمت الف

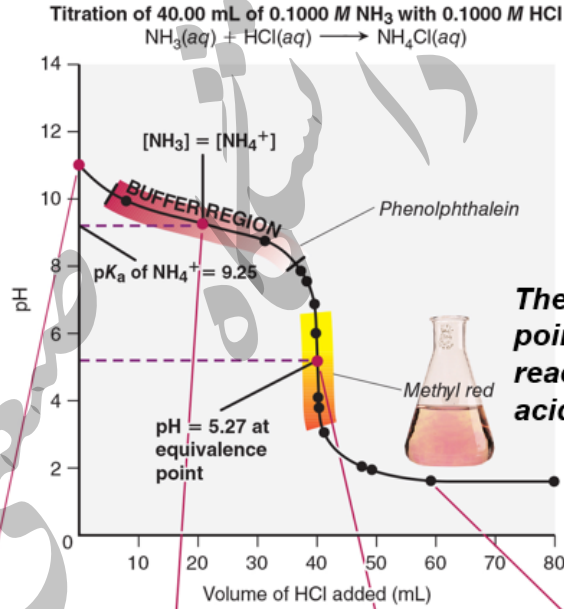
دو مسئله 19-43 و 19-44 را حل نمایید.

منحنی تیتراسیون باز ضعیف با اسید قوی

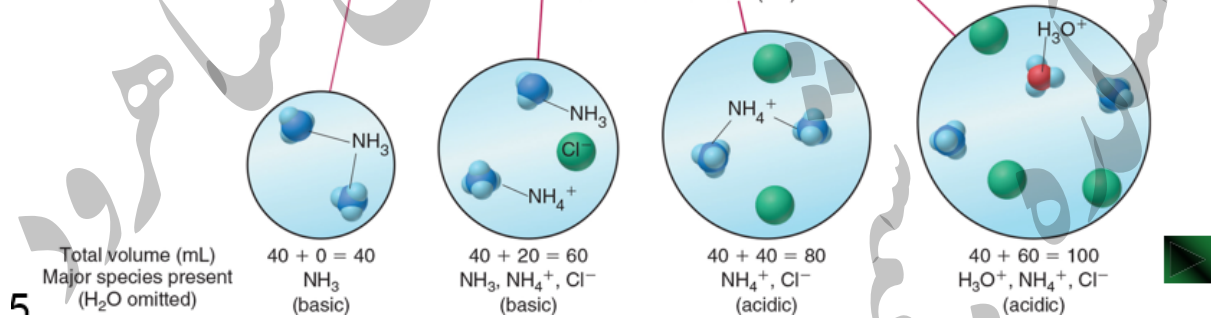
Figure 19.10 Curve for a weak base–strong acid titration.

Copyright © McGraw-Hill Education. All rights reserved. No reproduction or distribution without the prior written consent of McGraw-Hill Education.

The pH decreases gradually in the buffer region. The weak base and its conjugate acid are both present in solution.



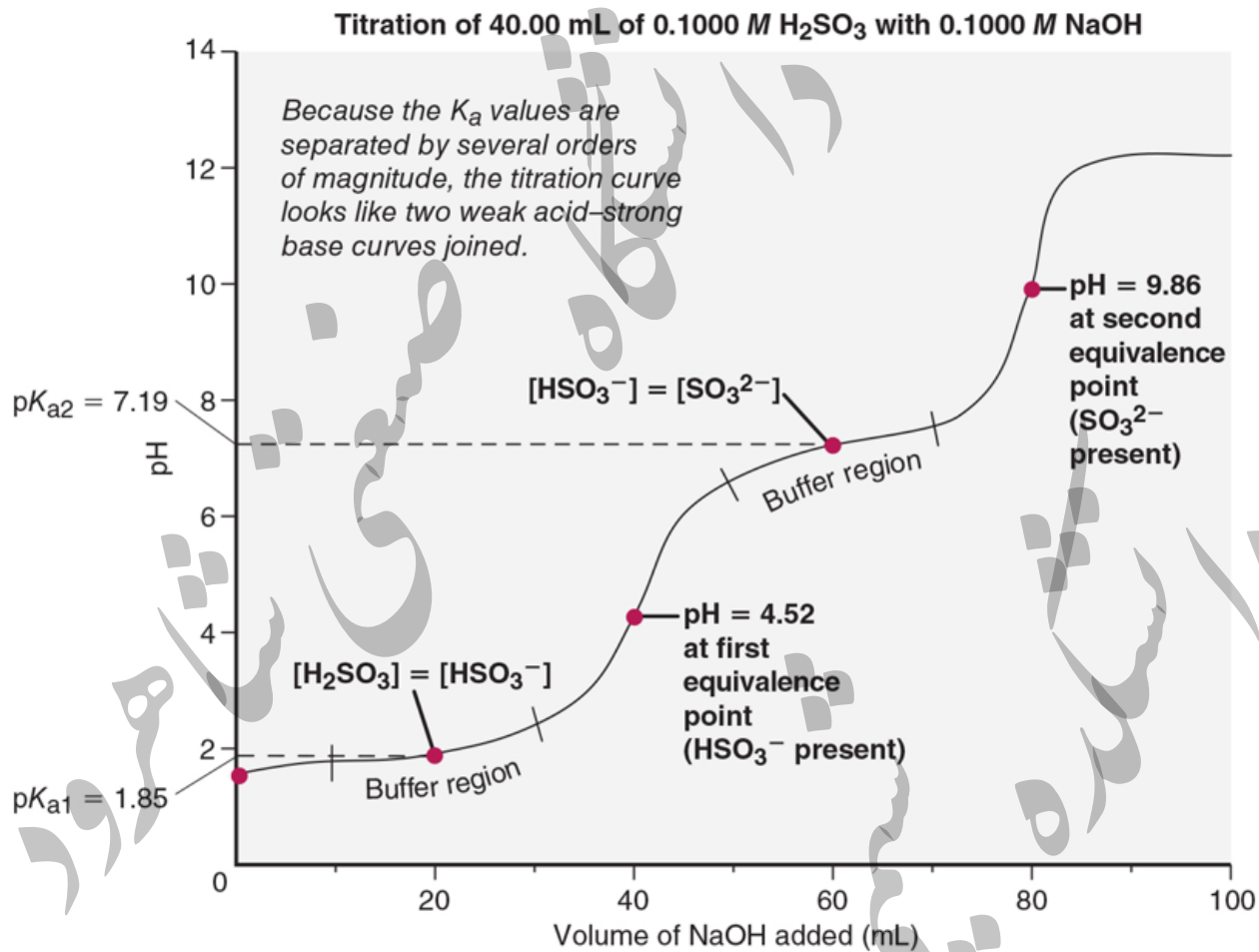
The pH at the equivalence point is < 7.00 due to the reaction of the conjugate acid with H₂O.



سوال: منحنی تیتراسیون باز قوی با اسید قوی چگونه است؟

Figure 19.11 Curve for the titration of a weak polyprotic acid.

Copyright © McGraw-Hill Education. All rights reserved. No reproduction or distribution without the prior written consent of McGraw-Hill Education.



منبع:

فصل 19 کتاب شیمی عمومی تالیف سیلبربرگ

تهیه کننده: مصدرالامور- دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود