

ROZTWORY BUFOROWE

Roztworami buforowymi nazywamy takie roztwory, w których stężenie jonów wodorowych nie ulega większym zmianom ani pod wpływem rozcieńczenia wodą, ani pod wpływem dodatku nieznaczących ilości mocnych kwasów lub zasad.

Zasada działania roztworów buforowych

Niewielkie dodatki kwasu lub zasady do czystej wody lub obojętnego roztworu soli mocnego kwasu i mocnej zasady powodują duże stosunkowo zmiany stężenia jonu wodorowego, a więc i duże zmiany pH. Te same dodatki kwasu lub zasady do roztworów dostatecznie kwaśnych lub zasadowych wywierają tylko nieznaczny wpływ na pH tych roztworów, gdyż stosunkowe zmiany stężenia jonów H^+ lub OH^- są bardzo niewielkie.

Zmianę pH roztworu w przybliżeniu określa wzór:

$$\Delta pH = -lg \frac{(c_{H^+})_k}{(c_{H^+})_p}$$

W przypadku roztworu obojętnego stosunek końcowego stężenia jonu wodorowego do stężenia początkowego może być np. rzędu tysięcy, a w przypadku roztworów kwaśnych i zasadowych może być niewiele większy od jedności.

Zmiany pH roztworów kwaśnych i zasadowych, spowodowane dodatkami kwasów lub zasad są bardzo niewielkie, gdy roztwór kwaśny ma pH mniejsze od dwóch, a zasadowy - większe od dwunastu.

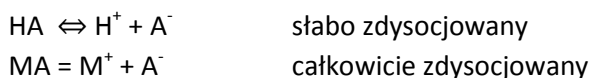
Wartości pH roztworów bliskich obojętności mogą również nie ulegać większym zmianom pod wpływem dodatków kwasów lub zasad, jeżeli w roztworze znajdują się składniki zdolne do wiązania jonów H^+ oraz OH^- . W ujęciu teorii Brönsteda roztwory takie muszą zawierać zarówno kwas, jak i zasadę, protonodawcę i protonobiorcę. Istnienie obok siebie mocnego kwasu i mocnej zasady nie jest możliwe. Składnikami wiążącymi jon wodorowy i wodorotlenowy w roztworze zabezpieczonym przed dużymi zmianami pH mogą być tylko dość słabe kwasy i zasady, współistniejące ze sobą w stanie równowagi proteolitycznej.

Składnikami tymi mogą być: słaby kwas oraz jego sól z mocną zasadą, tj. słaby kwas i jego anion, czyli sprzężona ze sobą para kwas-zasada, protonodawca-protonobiorca, przykład kwas octowy i octan sodu. Wymagane własności posiadają również słabe zasady oraz ich sole z kwasami mocnymi, np. amoniak i chlorek amonu.

Składniki buforujące zawarte w płynach ustrojowych odgrywają wielką rolę w procesach biologicznych, gdyż stwarzają warunki dla przebiegu ze stałą szybkością reakcji katalizowanych przez jon wodorowy. Roztwory buforowe mają zastosowanie w przemyśle, gdy reakcja wymaga stałości pH. Wartość pH roztworu buforowego zależy przede wszystkim od mocy kwasu lub zasady wchodzącego w skład roztworu, a w małym tylko stopniu od stężeń składników buforujących.

Roztwory słabych kwasów i ich soli

Jeżeli roztwór zawiera słaby kwas i sól tego kwasu, to dysocjacja tych składników przebiega następująco:



Stałą dysocjacji słabego kwasu wyraża równanie:

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

Z równania tego możemy obliczyć stężenie jonów wodorowych:

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

W równaniu tym stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu [HA] wobec słabej dysocjacji kwasu, cofniętej jeszcze obecnością jonów A^- pochodzących z dysocjacji soli, można uznać za równe stężeniu kwasu:

$$[\text{HA}] = c_k$$

Stężenie zaś anionów $[\text{A}^-]$, pochodzących prawie całkowicie z dysocjacji soli, można przyjąć za równe stężeniu soli:

$$[\text{A}^-] = c_s$$

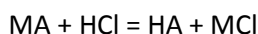
Zatem po podstawieniu otrzymamy równanie na stężenie jonów wodorowych buforu składającego się ze słabego kwasu i jego soli:

$$[\text{H}^+] = K_k \cdot \frac{c_k}{c_s}$$

Stężenie jonów wodorowych zależy więc od stałej dysocjacji kwasu oraz stosunku stężenia kwasu do stężenia soli c_k/c_s . Ponieważ stosunek ten nie zmienia się w czasie rozcieńczania roztworu, zatem nie zmienia się także pH roztworu.

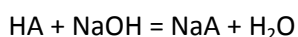
Jeżeli do roztworu o wymienionym składzie dodać pewną niewielką ilość mocnego kwasu lub zasady, to będą one reagowały ze składnikami roztworu w następujący sposób:

- 1) dodatek kwasu, na przykład HCl:



zwiększy się nieco stężenie słabego kwasu HA i mniejszy o tyleż stężenie soli MA;

- 2) Dodatek zasady, na przykład NaOH:



zmniejszy się nieco stężenie słabego kwasu HA i o tyleż wzrośnie stężenie soli tego kwasu NaA

Jeżeli dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady będzie rzeczywiście niewielki, taki, aby nie spowodował większej zmiany stosunku c_k/c_s , to i stężenie jonów wodorowych nie ulegnie większej zmianie.

Inżynieria Środowiska

Poniżej przedstawiono przykładowe obliczenia związane z roztworami buforowymi potrzebne podczas do wykonania ćwiczenia :

Obliczyć:

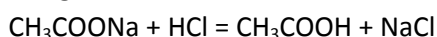
- Stężenie jonów wodorowych i pH roztworu buforowego zawierającego w 1 dm³ roztworu 0,1 mola kwasu octowego i 0,1 mola octanu sodu ($K_k = 1,86 \cdot 10^{-5}$),
- Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych i pH tego buforu po dodaniu doń 1 cm³ HCl o stężeniu 1 mol/dm³
- Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych i pH tego roztworu, jeżeli doda się do niego 1 cm³ 1 molowego roztworu NaOH
- Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych w 1 dm³ wody, jeżeli dodamy do niego kolejno 1 cm³ 1 molowego HCl i 1 cm³ 1 molowego NaOH.

Obliczenia:

- a) Stężenie jonów wodorowych mieszaniny buforowej wynosi:

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$
$$pH = -\log 1,86 \cdot 10^{-5} = 4,73$$

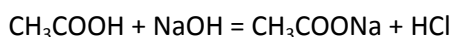
- b) Po dodaniu 1 cm³ 1 molowego HCl



Stężenie kwasu octowego wzrośnie o 0,001 mola, stężenie octanu sodu zmniejszy się o 0,001 mola.

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,101}{0,099} = 1,89 \cdot 10^{-5}$$
$$pH = -\log 1,89 \cdot 10^{-5} = 4,72$$

- c) Po dodaniu 1 cm³ 1 molowego NaOH



stężenie octanu sodu wzrośnie o 0,001 mola, stężenie kwasu octowego zmniejszy się o 0,001 mola.

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,099}{0,101} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$
$$pH = -\log 1,82 \cdot 10^{-5} = 4,74$$

- d) po dodaniu do 1 dm³ wody 1 cm³ 1 molowego HCl:

$$[H^+] = c_k = 0,001$$
$$pH = -\log 1 \cdot 10^{-3} = 3$$

pH czystej wody wynosi 7, a zatem zmniejszyło się o cztery jednostki

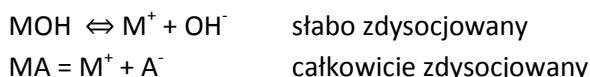
po dodaniu do 1 dm³ wody 1 cm³ 1 molowego NaOH:

$$[OH^-] = c_k = 0,001$$
$$pOH = -\log 1 \cdot 10^{-3} = 3$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$$

pH czystej wody wynosi 7, a zatem zwiększyło się o cztery jednostki

Roztwory słabych zasad i ich soli

Jeżeli roztwór zawiera słabą zasadę i jej sól, to dysocjacja tych składników przebiega następująco:



stałą dysocjacji słabej zasady wyraża równanie:

$$K_z = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

z równania tego możemy obliczyć stężenie jonów wodorowych:

$$[\text{OH}^-] = K_z \cdot \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]}$$

Powtarzając rozumowanie przeprowadzone przy omawianiu buforu składającego się ze słabego kwasu i jego soli, dochodzimy do stwierdzenia że:

$$[\text{MOH}] = c_z \quad [\text{M}^+] = c_s$$

zatem

$$[\text{OH}^-] = K_z \cdot \frac{c_z}{c_s}$$

z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

a zatem:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot c_s}{K_z \cdot c_z}$$

przy rozcieńczaniu roztworu stosunek c_s/c_z pozostaje oczywiście stały, a więc nie zmienia się też pH roztworu buforowego. Dodatek niewielkich ilości kwasu lub zasady powoduje tylko nieznaczną zmianę wartości c_s i c_z tak, że c_s/c_z nie ulega istotnej zmianie, a więc i pH pozostaje w przybliżeniu stałe.

Pojemność buforowa roztworów

Te same dodatki kwasu lub zasady do określonej ilości różnych roztworów buforowych powodują różne zmiany pH. Miarą niewrażliwości roztworu na dodatki kwasów i zasad jest pojemność buforowa roztworu. Pojemność buforowa jest to stosunek ilości równoważników mocnej zasady, dodanej do jednego litra roztworu, do przyrostu pH spowodowanego przez ten dodatek. Teoretycznie biorąc dodatek powinien być nieskończenie mały

$$\beta = \frac{dR_z}{dpH}$$

Gdzie;

dR_z – dodana ilość równoważników mocnej zasady, albo odpowiadająca jej ilość równoważników powstającej soli,

dpH – zmiana pH roztworu

pojemność buforowa zwana jest również **wskaźnikiem buforowania**. Wskaźnik buforowania jest równy liczbowo ilości równoważników mocnej zasady, jaka byłaby potrzebna do zwiększenia pH jednego litra roztworu o 1, gdyby każda następna porcja zasady powodowała takie same zmiany pH,

tj. gdyby istniała liniowa zależność między ilością dodanej zasady i pH roztworu. Dużą pojemność buforową posiadają roztwory kwaśne i zasadowe, gdy $\text{pH} < 2$ lub $\text{pH} > 12$.

Efekt rozcieńczania roztworu buforowego

Podczas rozcieńczania roztworu buforowego jego wartość pH zmienia się tylko w niewielkim stopniu. Miarą wrażliwości roztworu na rozcieńczanie jest tzw. efekt rozcieńczania. Jest to zmiana pH spowodowana rozcieńczeniem roztworu w stosunku 1:1, stężenie przy tym spada do połowy. Efekt rozcieńczania oznaczany jest symbolem $\Delta\text{pH}_{1/2}$. Jeżeli stężenie początkowe wynosi c , a końcowe $c/2$ to efekt rozcieńczania wynosi:

$$\Delta\text{pH}_{1/2} = \text{pH}_{0,5c} - \text{pH}_c$$

Efekt jest dodatni, gdy następuje wzrost pH, ujemny, gdy następuje zmniejszenie.

Efekt solny

Efekt solnym nazywana jest zmiana pH roztworu, spowodowana przez dodatek soli obojętnej do roztworu. Miarą efektu jest zmiana pH powodowana przez dodatek określonej ilości soli obojętnej do jednego litra roztworu. Efekt jest dodatni, gdy następuje zwiększenie pH, ujemny – gdy następuje jego zmniejszenie. Dodatek soli może nie powodować zmiany pH, wtedy efekt solny jest równy zeru. Efekt solny jest następstwem zmniejszania się współczynników aktywności jonów, jakie towarzyszy wzrostowi mocy jonowej roztworu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia będzie przygotowanie 9 roztworów buforowych ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) o następującym stosunku stężeń składników buforu: 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9. Do dyspozycji otrzymają państwo wyjściowe roztwory CH_3COOH i CH_3COONa o stężeniu 1 mol/dm^3 . Następnie należy zmierzyć pH otrzymanych roztworów buforowych, oraz obliczyć teoretyczną wartość pH.

Do roztworu buforowego o stosunku składników buforu 5:5 oraz do wody destylowanej należy dodać podaną przez prowadzącego ilość 1 molowego HCl oraz 1 molowego NaOH, zmierzyć pH oraz obliczyć pH teoretyczne.

Po wykonaniu ćwiczenia należy przygotować sprawozdanie w którym będą uwzględnione wszystkie przeprowadzone obliczenia

Data wykonania ćwiczenia:

Rok:

grupa:

Osoby przygotowujące sprawozdanie:

pozostali członkowie zespołu:

(tę kartkę należy zostawić u prowadzącego)

stosunek stężeń składników buforu	pH zmierzone
9 : 1	
8 : 2	
7 : 3	
6 : 4	
5 : 5	
4 : 6	
3 : 7	
2 : 8	
1 : 9	

	1M HCl	1M NaOH
Ilość użyta		
	pH zmierzone	pH zmierzone
Bufor 5:5		
Woda destylowana		

Inżynieria Środowiska

Data wykonania ćwiczenia:

Rok:

grupa:

Osoby przygotowujące sprawozdanie:

pozostali członkowie zespołu:

(tę kartkę należy zostawić u prowadzącego)

stosunek stężeń składników buforu	pH zmierzone	pH obliczone
9 : 1		
8 : 2		
7 : 3		
6 : 4		
5 : 5		
4 : 6		
3 : 7		
2 : 8		
1 : 9		

	1M HCl		1M NaOH	
Ilość użyta				
	pH zmierzone	pH obliczone	pH zmierzone	pH obliczone
Bufor 5:5				
Woda destylowana				