

Roztwory buforowe



Roztwory, które zachowują stałość odczynu (pH) pomimo rozcieńczania lub dodawania pewnych ilości kwasów lub zasad, noszą nazwę roztworów buforowych.

Roztwory takie zawierają słaby kwas oraz jego sól z mocną zasadą, bądź słabą zasadę i jej sól z mocnym kwasem.

Duże znaczenie mają także roztwory buforowe zawierające wodorosole np. NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4

1

Odczyn wody



Odczyn roztworu określa stężenie, a ściślej **aktywność, jonów wodorowych** wyrażoną w gramorównoważnikach (molach) na litr

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (\text{Soren Peder Lauritz Sorensen 1909})$$

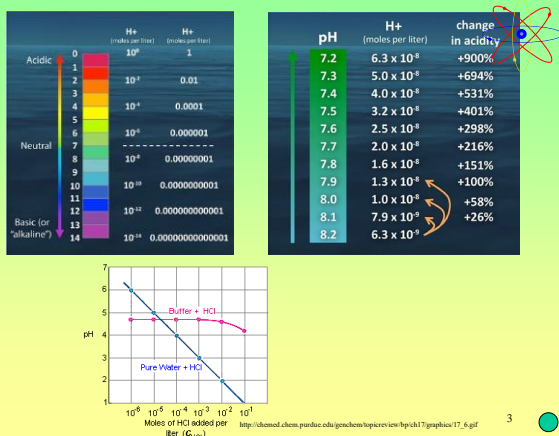
$[\text{H}^+]$ – aktywność (stężenie) jonów H^+ val/dm³

Aktywność jonów wodorowych-zmiana współczynnika aktywności		
Rozcieńczenie (spadek siły jonowej roztworu)	→	wzrost współczynnika aktywności
Wzrost stężenia innych jonów (Zasolenie)	→	spadek współczynnika aktywności

$$a = f * c$$

$$f = 0 \div 1$$

2



3

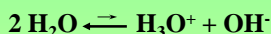
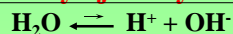
$$\text{pX} = -\log X$$

X np. c; K itp.

pC; pK; pCa⁺²; pOH

4

Iloczyn jonowy wody



stopień dysocjacji $\alpha = 1,4 * 10^{-9}$

dla T=22 °C $K = 1,8 * 10^{-16}$ (stała dysocjacji)

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$

$[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = K * [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ (przy danej T)

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ [g/dm}^3\text{]} / 18 \text{ [g/mol]} = 55,56 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 1,8 * 10^{-16} * 55,56 = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

5

X⁻ - aniony

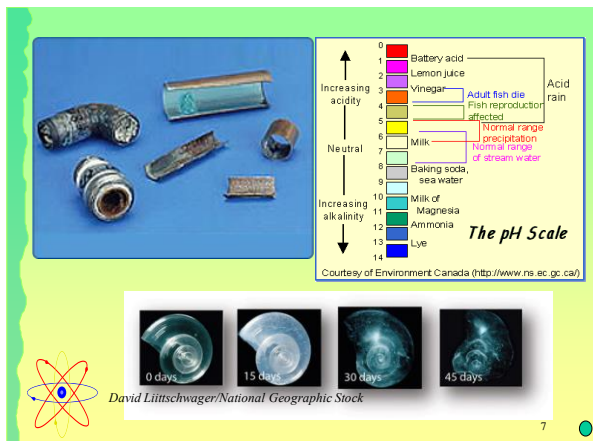
X⁺ - kationy

H⁺ - jon wodorowy (proton)

H₃O⁺ - jon hydroniowy (uwodniony proton)

OH⁻ - jon wodorotlenowy (hydroksylowy)

6



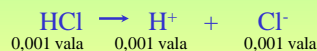
Dodatek mocnego kwasu do czystej wody

1 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³ dodawany do 1 dm³ wody

1 litr - 1 mol kwasu

1 ml - 1 mmol kwasu (10⁻³ mola - 0,001 mola)

Przy dodaniu 1 ml roztworu kwasu do 1 litra wody zmianę objętości można praktycznie pominąć

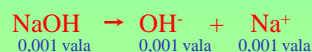


stężenie jonów wodorowych [H⁺] = 0,001 val/dm³

$$\text{pH} = -\log(0,001) = 3$$

Zmiana odczynu z pH = 7 na pH = 3

Wprowadzenie do 1 dm³ czystej wody (pH = 7) 0,001 wala NaOH (ok. 0,04 g) spowoduje powstanie r-ru zasady o stężeniu 0,001 n. Mocne zasady, w rozcieńczonych roztworach ulegają całkowitej dysocjacji. W efekcie dysocjacji 0,001 wala NaOH powstanie 0,001 wala jonów wodorotlenowych.



stężenie jonów wodorotlenowych

$$[\text{OH}^-] = 0,001 \text{ val/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log(0,001) = 3$$

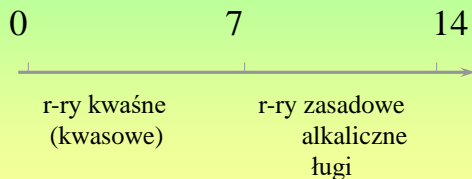
$$[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

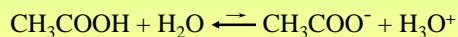
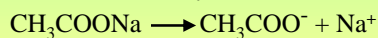
$$\text{pOH} = 3 \rightarrow \text{pH} = 11$$

Zmiana odczynu z pH = 7 na pH = 11

Skala odczynu pH

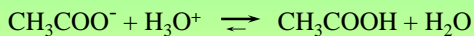


Przykładem roztworu buforowego może być bufor octanowy, w skład którego wchodzi kwas octowy i octan sodu. Skutkiem obecności w takim roztworze dużych ilości jonów CH₃COO⁻ pochodzących z praktycznie całkowitej dysocjacji octanu sodu, równowaga dysocjacji słabego kwasu octowego jest silnie cofnięta w lewo.

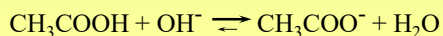


$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \times c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Próba zmiany pH tego buforu przez dodanie z zewnątrz kwasu nie odniesie zamierzonego skutku, ponieważ dodawane jony H_3O^+ są wiązane przez aniony CH_3COO^- soli, działające jako zasada.



Podobnie, dodanie z zewnątrz zasady nie pociągnie za sobą większej zmiany pH buforu, gdyż dodawane jony wodorotlenowe tej zasady są wiązane przez obecny w roztworze kwas octowy w reakcji zobojętniania



13

Podstawą obliczeń pH roztworu buforowego tego typu jest równanie na stałą dysocjacji kwasu

$$K_a = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}}$$

$$c_{H_3O^+} = K_a \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COO^-}}$$

14

Wskutek cofniętej dysocjacji kwasu octowego stężenie niezdisocjowanej części tego kwasu równa się, praktycznie biorąc, jego całkowitemu stężeniu oznaczonemu przez c_k

$$c_{CH_3COOH} = c_k$$

$$\alpha \ll 1$$

Tak więc prawie wszystkie jony octanowe pochodzą z dysocjacji soli, czyli

$$c_{CH_3COO^-} = c_{s(soli)}$$

15

$$c_{H_3O^+} = K_a \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COO^-}}$$

$$c_{H_3O^+} = K_a \frac{c_k}{c_s}$$

$$\lg c_{H_3O^+} = \lg K_a + \lg \frac{c_k}{c_s}$$

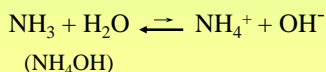
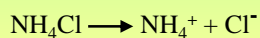
$$-\lg c_{H_3O^+} = -\lg K_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

Równanie Hendersona-Hasselbalcha

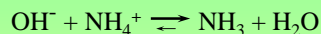
16

Drugim typem roztworów buforowych są roztwory wodne słabych zasad i ich soli z mocnymi kwasami np. bufor amonowy zawierający amoniak i chlorek amonowy. Pod wpływem znacznego stężenia jonów amonowych NH_4^+ , pochodzących z praktycznie całkowitej dysocjacji NH_4Cl równowaga dysocjacji jest silnie cofnięta w lewo

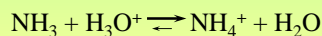


17

Dodanie zasady:



Dodanie kwasu:



18

$$c_{OH^-} = K_b \frac{c_z}{c_s}$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_w}{c_{OH^-}}$$

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_w c_s}{K_b c_z}$$

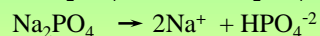
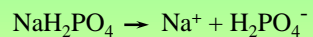
$$-\lg c_{H_3O^+} = -\lg \frac{K_w c_s}{K_b c_z}$$

$$pH = pK_w - pK_b + \lg \frac{c_z}{c_s}$$

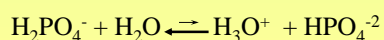


19

Jeżeli roztwór buforowy zawiera wodorosole np. NaH_2PO_4 i Na_2PO_4 to ulegają one całkowitej dysocjacji



a stężenie jonów wodorowych obliczymy na podstawie drugiego stopnia dysocjacji kwasu ortofosforowego



20

$$K_{a_2} = \frac{c_{H_3O^+} c_{HPO_4^{2-}}}{c_{H_2PO_4^-}}$$

$$c_{H_3O^+} = K_{a_2} \frac{c_{H_2PO_4^-}}{c_{HPO_4^{2-}}}$$



21

$$c_{H_2PO_4^-} = c_1$$

$$c_{HPO_4^{2-}} = c_2$$

$$c_{H_3O^+} = K_{a_2} \frac{c_1}{c_2}$$

$$pH = pK_{a_2} - \lg \frac{c_1}{c_2}$$



22

Wynikająca z wyprowadzonych wcześniej równań niezależność odczynu (pH) roztworu buforowego od stopnia rozcieńczenia ($c_1/c_2 = \text{const}$):

w praktyce nie zawsze jest dokładnie spełniona.

W dokładniejszej postaci równań należy uwzględnić aktywności a nie stężenia poszczególnych składników r-rów buforowych.

Wtedy uwidoczni się fakt, że podczas rozcieńczania (lub zasolenia) r-ru buforowego zmienia się w pewnym stopniu odczyn na skutek:

- zmiany wartości współczynników aktywności
- zmiany stopnia dysocjacji

Aktywność jonów wodorowych-zmiana współczynnika aktywności		
Rozcieńczenie (spadek siły jonowej roztworu)	→	wzrost współczynnika aktywności
Wzrost stężenia innych jonów (zasolenie)	→	spadek współczynnika aktywności

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_1}{c_2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad a = f \cdot c$$

23

Czy oranż metylowy zmieni barwę w 1 dm³ roztworu zawierającego 0,2 mola kwasu octowego i 0,2 mola octanu sodowego po dodaniu do niego 1 cm³ r-ru HCl o stężeniu 1 M (mol/dm³) ?



Czy zmiana barwy nastąpi w przypadku dodania takiej ilości HCl do 1 dm³ czystej wody ?

24

Wzkaźnik	Barwa w	roztworze	pK _{ind}	Zakres pH zmiany barwy
	kwaśnym	zasadowym		
Błękit tymolowy	czerwona	żółta	1,7	1,2 - 2,8
Błękit bromofenolowy	żółta	niebieska	4,0	2,8 - 4,6
Oranż metylowy	czerwona	żółta	3,7	3,1 - 4,4
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	5,1	4,2 - 6,3
Błękit bromotymolowy	żółta	niebieska	7,0	6,0 - 7,6
Czerwień fenolowa	żółta	czerwona	7,9	6,8 - 8,4
β-Naftoftaleina	różowa	zielona	8,9	7,3 - 8,7
Fenoloftaleina	bezbarw.	czerwona	9,6	8,3 - 10,0
Tymolftaleina	bezbarw.	niebieska	9,2	9,3 - 10,5

Oranż metylowy
poniżej
pH 3.1

3,7

powyżej
pH 4.4

3.1 ← 4.4



26

$$c_{H_3O^+} = K_a \frac{c_k}{c_s}$$

$$\lg c_{H_3O^+} = \lg K_a + \lg \frac{c_k}{c_s}$$

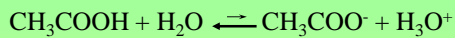
$$-\lg c_{H_3O^+} = -\lg K_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

Równanie Hendersona-Hasselbalcha



26



$$K_a = \frac{c_{H_3O^+} c_{A^-}}{c_{HA}}$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{c_{H_3O^+} c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = 1,6 \div 1,9 \cdot 10^{-5}$$

Do obliczeń przyjmijmy

$$K = 1,86 \cdot 10^{-5} \quad pK = 4,73$$



27

Odczyn roztworu zawierającego w 1 dm³
0,2 mola kwasu octowego i
0,2 mola octanu sodowego

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$c_k = c_s$$

$$pH = pK_a$$

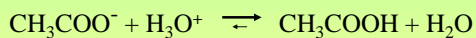
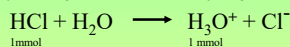
$$pH = -\log(1,86 \times 10^{-5}) = 4,73$$



28

**Dodanie do roztworu buforowego
1 cm³ r-ru HCl o stężeniu 1 m (mol/dm³)**

1 litr - 1 mol kwasu
1 ml - 1 mmol kwasu (10⁻³ mola - 0,001 mola)
Mocny kwas jest całkowicie zdysocjowany



Zgodnie z reakcją, której równowaga jest mocno przesunięta na prawą stronę, dodatek 0,001 mola H⁺ spowoduje zmniejszenie o 0,001 mola ilości jonów octanowych i zwiększenie o 0,001 mola ilości kwasu octowego. Ponieważ objętość roztworu wynosi 1 dm³ tak samo zmienia się stężenia. Stężenie jonów octanowych (c_s) zmniejszy się do 0,2-0,001=0,199 mol/dm³, a stężenie kwasu octowego (c_k) zwiększy się do 0,2+0,001=0,201 mol/dm³



29

**Odczyn r-ru buforowego po dodaniu
1 cm³ r-ru HCl o stężeniu 1 m (mol/dm³)**

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$c_k = 0,201$$

$$c_s = 0,199$$

$$pH = 4,73 - \lg \frac{0,201}{0,199} = 4,73 - \lg 1,010 =$$

$$= 4,73 - 0,004 \approx 4,73$$



30

1 dm³ roztworu zawierającego 0,2 mola kwasu octowego i 0,2 mola octanu sodowego po dodaniu do niego 1 cm³ r-ru HCl o stężeniu 1 m (mol/dm³)



	Po dodaniu kwasu	Przed dodaniem kwasu
Woda	3	7
Bufor	4,73	4,73

Oranż metylowy

poniżej pH 3,1 3,7 powyżej pH 4,4

3.1 ↔ 4.4

31



W przyrodzie jednym z podstawowych układów buforujących jest węglanowy układ buforowy zawierający kwas węglowy H₂CO₃ i jony wodorowęglanowe HCO₃⁻.



Zgodnie z równaniem Hendersona-Hasselbalcha pH buforu węglanowego określa zależność:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_k}{C_s}$$

$$pH = pK_{a_1} - \lg \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3^-}}$$

→ Kwasowość ogólna wody
 → Zasadowość ogólna wody

32

