

Roztwory buforowe



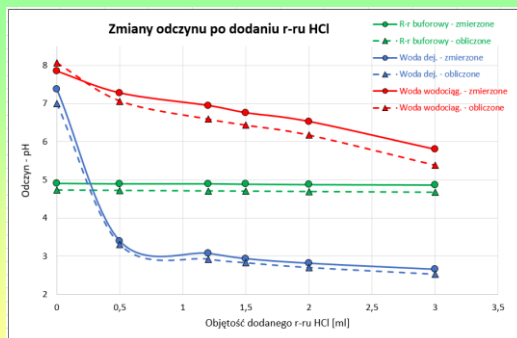
Roztwory, które zachowują stałość odczynu (pH) pomimo rozcieńczania lub dodawania pewnych ilości kwasów lub zasad, noszą nazwę roztworów buforowych.

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

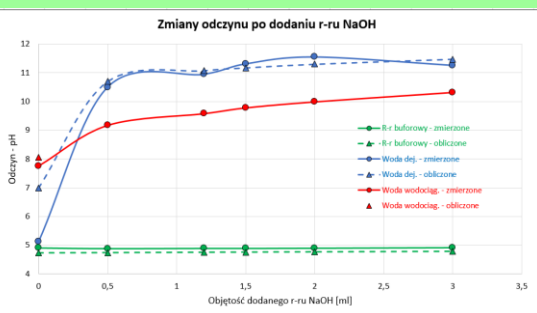
1



2

2

Zmiany odczynu po dodaniu r-ru NaOH



3

3

Odczyn wody



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

pH = -log [H⁺] (Soren Peder Lauritz Sorensen 1909)

[H⁺] – aktywność (stężenie) jonów H⁺ val/dm³

Aktywność jonów wodorowych-zmiana współczynnika aktywności

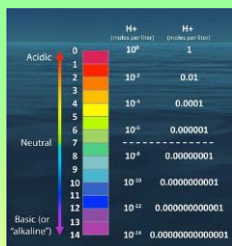
Rozcieńczenie (spadek siły jonowej roztworu)	→	wzrost współczynnika aktywności
Wzrost stężenia innych jonów (Zasolenie)	→	spadek współczynnika aktywności

$$a = f \cdot c$$

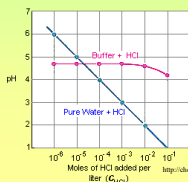
$$f \quad 0 \div 1$$

4

4



pH	H ⁺ (mole per liter)	change in acidity
7.2	6.3 x 10 ⁻⁸	+900%
7.3	5.0 x 10 ⁻⁸	+694%
7.4	4.0 x 10 ⁻⁸	+531%
7.5	3.2 x 10 ⁻⁸	+401%
7.6	2.5 x 10 ⁻⁸	+298%
7.7	2.0 x 10 ⁻⁸	+216%
7.8	1.6 x 10 ⁻⁸	+151%
7.9	1.3 x 10 ⁻⁸	+100%
8.0	1.0 x 10 ⁻⁸	+58%
8.1	7.9 x 10 ⁻⁹	+26%
8.2	6.3 x 10 ⁻⁹	



5

5

$$pX = -\log X$$

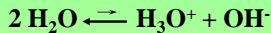
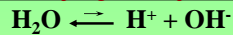
X np. c; K itp.

pC; pK; pCa⁺²; pOH

6

6

Iloczyn jonowy wody



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

dla $T = 22^\circ\text{C}$ $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ (stała dysocjacji)

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 7$$



7

X^- - aniony

X^+ - kationy

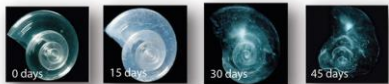
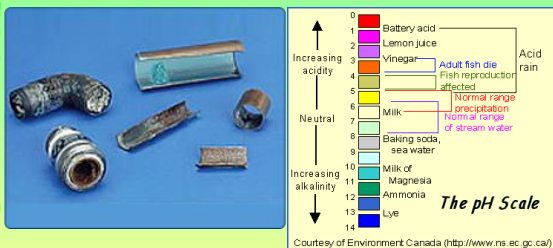
H^+ - jon wodorowy (proton)

H_3O^+ - jon hydroniowy (uwodniony proton)

OH^- - jon wodorotlenowy (hydroksylowy)



8



David Liitschwager/National Geographic Stock



9

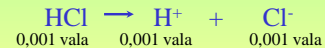
Dodatek mocnego kwasu do czystej wody

1 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³ (stężenie procentowe?) 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 $[\text{H}^+] = 0,001$ val/dm³

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

Zmiana odczynu z $\text{pH} = 7$ na $\text{pH} = 3$

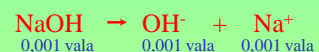


10

Wprowadzenie do 1 dm³ czystej wody ($\text{pH} = 7$) 0,001 wala NaOH (masa NaOH?) 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

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

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

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

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

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

Zmiana odczynu z $\text{pH} = 7$ na $\text{pH} = 11$

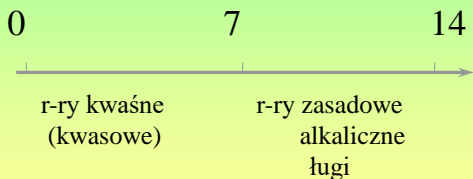


12

11

12

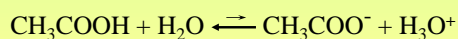
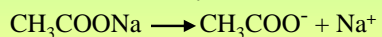
Skala odczynu pH



13

13

Przykładem roztworu buforowego może być bufor octanowy, w skład którego wchodzi kwas octowy i octan sodu. Skutkiem obecności w takim roztworze dużych ilości jonów CH_3COO^- pochodzących z praktycznie całkowitej dysocjacji octanu sodu, równowaga dysocjacji słabego kwasu octowego jest silnie cofnięta w lewo.

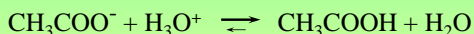


$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \times c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

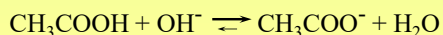
14

14

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



15

15

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

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



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

16

16

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



$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_k$$

$$\alpha \ll 1$$

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

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = c_{s(\text{soli})}$$

17

17

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

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_a \frac{c_k}{c_s}$$

$$\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \lg K_a + \lg \frac{c_k}{c_s}$$

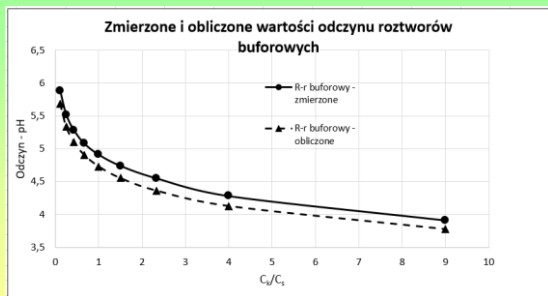
$$-\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg K_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

Równanie Hendersona-Hasselbalcha

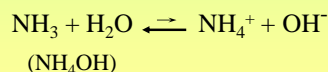
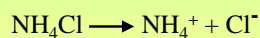
18

18



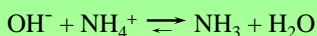
19

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

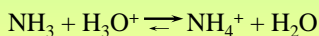


20

Dodanie zasady:



Dodanie kwasu:



21

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

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_w}{c_{\text{OH}^-}}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_w c_s}{K_b c_z}$$

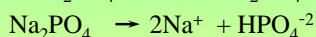
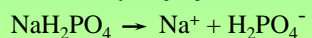
$$-\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg \frac{K_w c_s}{K_b c_z}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{c_z}{c_s}$$

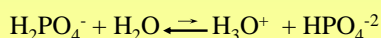


22

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



23

$$K_{a_2} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$


$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_{a_2} \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$



24

23

24




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

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

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

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

25



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 zmieni się w pewnym stopniu odczyn na skutek:

- zmiany wartości współczynników aktywności
- zmiany stopnia dysocjacji

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

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

Aktywność jonów wodorowych-zmiana współczynnika aktywności


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

26

25

26

Czy oranż metylowy zmieni barwę w 1 dm³ roztworu zawierającego 0,2 mola kwasu octowego i 0,2 mola octanu sodowego (jak przygotować taki r-r buforowy?) 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 ?


27

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-Naftolftaleina	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



28

27

28



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


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

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

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

Równanie Hendersona-Hasselbalcha

29



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

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

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

Do obliczeń przyjmijmy

K = 1,86 * 10⁻⁵ pK = 4,73

30

29

30

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



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

$$c_k = c_s$$

$$pH = pK_a$$

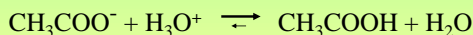
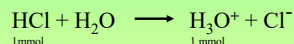
$$pH = -\log(1,86 \times 10^{-5}) = 4,73$$

31

**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 zmieniają 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

32

31

32

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



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

$$c_k = 0,201$$

$$c_s = 0,199$$

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

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

33

**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



34

33

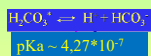
34

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:

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



$$pH = pK_{a_1} - \lg \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{c_{\text{HCO}_3^-}} \longrightarrow \begin{matrix} \text{Kwasowość ogólna} \\ \text{wody} \\ \text{Zasadowość ogólna} \\ \text{wody} \end{matrix}$$

$$pH = 6,37 + \log Z_{og} - \log Kw_{og}$$

35

35