ROZTWORY BUFOROWE

*Roztwory buforowe*, zwane często buforami, są to roztwory, których pH prawie nie zmienia się nawet przy dość znacznych rozcieńczeniach, a dodatek niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady do roztworu buforowego powoduje wielokrotnie mniejsze zmiany stężenia jonów wodorowych niż taki sam dodatek mocnego kwasu lub mocnej zasady do roztworu nie zawierającego buforu.

*Buforem może być roztwór zawierający:*

słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą ( np. CH3COOH i CH3COONa )

słabą zasadę i sól tej zasady z mocnym kwasem ( np. NH4OH i NH4Cl )

dwie sole słabego wieloprotonowego kwasu ( np. NaH2PO4 i Na2HPO4 )

Miarą skuteczności działania danego buforu jest tzw. pojemność buforowa oznaczana symbolem . *Pojemność buforowa* roztworu wyraża się liczbą moli jonów wodorowych lub wodorotlenowych (zwykle liczbą moli HCl lub NaOH), jaką należy dodać do 1 dm3 określonego roztworu buforowego, aby jego wartość pH zmieniła się o jednostkę.

Pojemność buforowa nie zależy od rodzaju buforu, lecz od stężenia jego składników. Im wyższe są stężenia składników buforu, tym wyższa jest jego pojemność buforowa. Rozcieńczanie roztworów, choć praktycznie nie wpływa na wartość pH, jest niekorzystne, gdyż obniża pojemność buforową.

**Równowagi jonowe w roztworach buforowych**

W roztworze buforowym zawierającym *słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą*, równowagę jonową opisuje równanie na stałą dysocjacji słabego kwasu.

HA  H+ + A- (1)

(2)

Na przykład dla buforu: kwas octowy z octanem sodu równania (1) i (2) będą miały postać:

CH3COOH  H+ + CH3COO- (1’)

Ka = (2’)

Jeżeli stężenia składników buforu są wyższe niż 10-6 mol/dm3, można pominąć wpływ jonów pochodzących z dysocjacji wody na ustalającą się równowagę, a stężenia równowagowe składników roztworu są wówczas równe:

[A-] = [A-]s + [A-]a (3)

[HA]= ca - [A-]a (4)

gdzie:

[A-]s - stężenie równowagowe anionów pochodzących z dysocjacji soli KtA (CH3COONa).

[A-]a - stężenie równowagowe anionów pochodzących z dysocjacji słabego kwasu HA (CH3COOH).

ca - stężenie analityczne słabego kwasu (CH3COOH).

W przypadku gdy sól KtA (CH3COONa) jest całkowicie zdysocjowana na jony, stężenie równowagowe anionów pochodzących z dysocjacji soli jest równe analitycznemu stężeniu soli (cs)

[A-]s = cs (5)

Z równania (1) wynika, że podczas dysocjacji elektrolitu HA powstają jednakowe ilości H+ i A-, można więc zapisać:

[A-]a = [H+] (6)

Uwzględniając zależności (5) i (6), równania (3) i (4) możemy zapisać w postaci:

[A-] = cs + [H+] (7)

[HA] = ca - [H+] (8)

Po podstawieniu wyrażeń (7) i (8) do wzoru na stałą dysocjacji kwasu HA otrzymuje się następującą zależność:

 (9)

Jeśli stężenia składników buforu są dużo większe niż stężenie równowagowe jonów wodorowych: ca>>[H+] i cs>>[H+], wówczas wzór (9) można zapisać w uproszczonej postaci:

 (10)

Korzystając z równania (10) można obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą:

 (11)

Ponieważ przy rozcieńczaniu roztworu stosunek stężeń analitycznych jego składników, (np. w roztworze buforowym stosunek ca do cs) nie ulega zmianie, zgodnie więc ze wzorem (11) również nie zmienia się stężenie jonów wodorowych, a tym samym pH buforu. Jest to prawdziwe dopóty, dopóki spełniony jest warunek ca>>[H+] i cs>>[H+]. Przy dość znacznych rozcieńczeniach buforu, gdy stężenia składników roztworu buforowego są porównywalne ze stężeniem jonów wodorowych, należy przy obliczaniu pH buforu korzystać ze wzoru (9). W takich przypadkach obserwuje się nieznaczną zmianę pH roztworu buforowego spowodowaną jego rozcieńczeniem (przykład 1).

Ponieważ: 

gdzie: ns - ilość moli soli

na - ilość moli słabego kwasu

V - objętość roztworu buforowego

wzór (11) można zapisać w postaci:

 (12)

Po dodaniu do roztworu buforowego zawierającego słaby kwas HA i jego sól z mocną zasadą KtA, niewielkiej ilości moli mocnej zasady (nMOH < na), jony wodorotlenowe pochodzące z dysocjacji mocnej zasady przereagują ze słabym kwasem i powstanie sól słabego kwasu i mocnej zasady.

HA + OH- = A- + H2O

W rezultacie zmniejszy się ilość moli słabego kwasu i równocześnie wzrośnie ilość moli jego soli co wywoła tylko nieznaczną zmianę stężenia jonów wodorowych w roztworze.

 (13)

Po dodaniu do buforu typu słaby kwas-sól niewielkiej ilości moli mocnego kwasu (nHX<nS), jony wodorowe pochodzące z dysocjacji mocnego kwasu przereagują z anionami A- z utworzeniem słabo zdysocjowanych cząsteczek HA.

A- + H+  HA

Wzrośnie zatem ilość moli słabego kwasu, zmaleje ilość moli soli, przy czym stężenie jonów wodorowych ulegnie tylko nieznacznej zmianie:

 (14)

Analogicznie można wyprowadzić podobne wzory dla innych typów buforów.

**Przykłady**

**Uwagi do obliczeń**

Wartości stałych dysocjacji słabych elektrolitów wyznaczone w roztworach o stałej sile jonowej (I) regulowanej przez dodatek mocnego elektrolitu nie mającego wspólnych jonów z badanym elektrolitem, i dla stałej określonej temperatury układu, nie zmieniają się ze zmianą stężenia badanych elektrolitów oraz elektrolitów zawierających wspólne jony, jeśli tylko siła jonowa roztworu i temperatura nie ulega zmianie.

W zadaniach, w których podana jest wartość siły jonowej (I), przyjmujemy, że siła jonowa układu nie ulega zmianie, a wszystkie dane występujące w zadaniu zostały wyznaczone dla tej właśnie siły jonowej roztworu.

Wartości stałych równowag podane w zadaniach odpowiadają wartościom stałych wyznaczonych w temperaturze 298 K i przy stałej, odpowiadającej podanej w treści zadania, sile jonowej.

**Przykład 1.**

Bufor mrówczanowy, w którym stężenie kwasu mrówkowego (HCOOH) było równe 0,200 mol/dm3, a stężenie mrówczanu sodu (HCOONa) wynosiło 0,100 mol/dm3, rozcieńczono 100 razy. Obliczyć pH buforu przed i po jego rozcieńczeniu. I = 3, pKa = 3,90 (pKa czyli ujemny logarytm dziesiętny z wartości stałej dysocjacji kwasu mrówkowego).

Rozwiązanie:

W roztworze o stałej sile jonowej I=3 wartość stałej dysocjacji kwasu mrówkowego wynosi Ka = 1,26.10-4.

Obliczamy pH buforu przed rozcieńczeniem.

Zakładamy, że ca>>[H+] i cs>>[H+]. Obliczamy stężenie jonów wodorowych w buforze mrówczanowym, korzystając ze wzoru uproszczonego (11).



Porównując wartości [H+] = 2,52.10-4 mol/dm3, cs = 0,100 mol/dm3 i ca 0,200 mol/dm3, stwierdzamy, że użycie wzoru uproszczonego do obliczenia [H+] było słuszne.

Obliczamy pH buforu mrówczanowego po rozcieńczeniu.

Jeśli roztwór buforowy rozcieńczymy 100 razy to stężenia składników będą 100 razy mniejsze niż przed rozcieńczeniem.



Stężenia składników buforu rzędu 10-3 mol/dm3 przy wartości stałej dysocjacji słabego kwasu rzędu 10-4 wskazują na to, że stężenia jonów pochodzących z dysocjacji słabego kwasu prawdopodobnie będą porównywalne ze stężeniami analitycznymi HCOOH i HCOONa. W takim przypadku przy obliczaniu [H+] korzystamy ze wzoru (9).



Po przekształceniu otrzymujemy:

[H+]2 + 1,126 . 10-3[H+]- 2,52 . 10-7 = 0



[H+]=1,90.10-4 mol/dm3 ; pH = 3,72

Ponieważ, po rozcieńczeniu buforu mrówczanowego, stężenie równowagowe jonów wodorowych ([H+] = 1,90.10-4 mol/dm3) było porównywalne ze stężeniami analitycznymi składników buforu (ca = 2,00.10-3 mol/dm3 i cs = 1,00.10-3 mol/dm3), użycie w tym przypadku, do obliczenia [H+] wzoru (9) było uzasadnione. Po 100 krotnym rozcieńczeniu buforu pH zmieniło się zaledwie o 0,12 jednostki.

**Przykład 2**

W 0,100 dm3 0,0200 mol/dm3 roztworu kwasu octowego rozpuszczono 0,0820g octanu sodu. Uwzględniając współczynniki aktywności obliczyć paH otrzymanego roztworu buforowego. pKa(akt) = 4,76.

Rozwiązanie:

pKa(akt) = 4,76 , Ka(akt) = 10-pKa(akt) = 1,74.10-5

Masa molowa octanu sodu wynosi 82,04 g/mol

Obliczamy stężenie molowe octanu sodu (cs):



Znając stężenie soli obliczamy siłę jonową roztworu.



Współczynnik aktywności jonów octanowych obliczamy z uproszczonej zależności

Debyea‑Hckela:



Zakładamy, że ca>>[H+] i cs>>[H+].

Obliczamy  ze wzoru uproszczonego (11), wstawiając w miejsce stężeń analitycznych składników ich aktywności.



Współczynnik aktywności  można bez większego błędu przyjąć jako równy 1. Zatem:



**Przykład 3**

Zmieszano 20,0 cm3 0,100 mol/dm3 roztworu kwasu octowego i 30,0 cm3 0,0400 mol/dm3 roztworu wodorotlenku sodu. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. I = 1, pKa = 4,55.

Rozwiązanie:

Obliczamy ilość moli kwasu octowego (na) oraz ilość moli wodorotlenku sodu (nNaOH) w roztworach wyjściowych.

na = ca.va = 0,100 mol/dm3 . 0,0200 dm3 = 2,00.10-3 mol

nNaOH = cNaOH.VNaOH = 0,00400 mol/dm3 . 0,0300 dm3 = 1,200.10-3 mol

Ponieważ ilość moli kwasu octowego w roztworze wyjściowym jest większa od ilości moli wodorotlenku sodu, po zmieszaniu roztworów wodorotlenek sodu przereaguje całkowicie z CH3COOH z utworzeniem równoważnej chemicznie ilości octanu sodu według reakcji:

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O

Ilość moli soli (ns) będzie równa:

ns = nNaOH = 1,20.10-3 mol

Równocześnie liczba moli kwasu octowego zmniejszy się o tę ilość, która przereagowała z NaOH i będzie wynosić:

na' = na - nNaOH = 2,00.10-3 - 1,20.10-3 = 8,00.10-4 mol

Tak więc w wyniku reakcji chemicznej słabego kwasu i mocnej zasady (na>nMOH) otrzymaliśmy roztwór zawierający słaby kwas (CH3COOH) i jego sól z mocną zasadą (CH3COONa) czyli roztwór buforowy.

Obliczamy stężenia składników otrzymanego buforu - kwasu (ca') i soli (cs)



Zakładamy, że ca' >> [H+] i cs >> [H+] i obliczamy stężenie jonów wodorowych ze wzoru uproszczonego (11):



pH = 4,72

Ponieważ [H+] = 1,88.10-5 mol/dm3 i jest dużo mniejsze od stężeń analitycznych składników buforu, użycie wzoru uproszczonego do obliczenia stężenia równowagowego jonów wodorowych było słuszne.

**Przykład 4**

Obliczyć stężenie kwasu mrówkowego w roztworze buforowym, jeśli stężenie mrówczanu potasu wynosi 0,100 mol/dm3, a pH rotworu równe jest 3,42. I = 3, pKa = 3,90.

Rozwiąznie:

pH = 3,42, zatem wartość stężenia jonów wodorowych [H+] = 10-pH = 3,80·10-4 mol/dm3.

pKa = 3,90, zatem wartość Ka = 10-pKa = 1,26·10-4

Zakładamy, że ca>>[H+] i cs>>[H+]. Zatem stężenie jonów wodorowych w buforze mrówczanowym można wyrazić korzystając ze wzoru uproszczonego (11).

[H+] = 3,80·10-4 mol/dm3 = Ka = 1,26·10-4

po przekształceniu ca= = 0,301 mol/dm3.

**Przykład 5**

Do 0,100 dm3 roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,500 mol/dm3 dodano 0,100 dm3 1,00 %-go roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,01 g/cm3. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. I = 1, pKa = 4,55.

Rozwiązanie

Obliczamy ilość moli kwasu octowego (na) oraz ilość moli wodorotlenku sodu (nNaOH) w roztworach wyjściowych.

na = ca.va = 0,500 mol/dm3 . 0,100 dm3 = 0,05 mol

nNaOH = = = 0,025 mol

Ponieważ ilość moli kwasu octowego w roztworze wyjściowym jest większa od ilości moli wodorotlenku sodu, po zmieszaniu roztworów wodorotlenek sodu przereaguje całkowicie z CH3COOH z utworzeniem równoważnej chemicznie ilości octanu sodu według reakcji:

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O

Ilość moli soli (ns) będzie równa:

ns = nNaOH = 0,025 mol

Równocześnie liczba moli kwasu octowego zmniejszy się o tę ilość, która przereagowała z NaOH i będzie wynosić:

na' = na - nNaOH = 0,05 - 0,025 = 0,025 mol

Tak więc w wyniku reakcji chemicznej słabego kwasu i mocnej zasady (na>nMOH) otrzymaliśmy roztwór zawierający słaby kwas (CH3COOH) i jego sól z mocną zasadą (CH3COONa) czyli roztwór buforowy.

Obliczamy stężenia składników otrzymanego buforu - kwasu (ca') i soli (cs):

= = = 0,125 mol/dm3.

Zakładamy, że ca' >> [H+] i cs >> [H+] i obliczamy stężenie jonów wodorowych ze wzoru uproszczonego (11):

[H+] = Ka = 2,81·10-5

pKa = 4,55, zatem wartość Ka = 10-pKa = 2,81·10-5

pH = 4,55

Ponieważ [H+] = 2,81.10-5 mol/dm3 i jest dużo mniejsze od stężeń analitycznych składników buforu, użycie wzoru uproszczonego do obliczenia stężenia równowagowego jonów wodorowych było słuszne.

**Przykład 6**

Po zmieszaniu jednakowych objętości 10,0%-go roztworu kwasu mrówkowego i roztworu mrówczanu sodu, pH otrzymanego buforu wynosiło 2,95. Obliczyć gęstość kwasu mrówkowego użytego do sporządzenia tego buforu jeżeli stężenie roztworu mrówczanu sodu w buforze wynosiło 0,250 mol/dm3. I = 3, pKa = 3.90.

Rozwiązanie

Obliczamy ilość moli kwasu mrówkowego (na) ze wzoru (12):

.

pH = 2,95, zatem wartość stężenia jonów wodorowych [H+] = 10-pH = 1,12·10-3 mol/dm3,

pKa = 3,90, zatem wartość Ka = 10-pKa = 1,26·10-4,

Z treści zadania wynika objętość początkowa kwasu jest równa objętości dodanej soli; jednocześnie można założyć, że jest ona równa np., 1 dm3. Stąd można policzyć:

ns = 0,250 mol/dm3·1 dm3 = 0,250 mol.

 = 1,12·10-3 = 1,26·10-4

na = 2,23 mol.

Dalej należy policzyć masę kwasu mrówkowego: ms = na·M = 2,23 mol ·46,03 g/mol = 102,56 g.

Z definicji stężenia procentowego obliczamy masę roztworu kwasu:

mr = = = 1025,6 g.

dalej obliczamy gęstość dla założej wcześniej objętości 1 dm3 czyli 1000 cm3:

d = = = 1,02

**Zadania do samodzielnego rozwiązania**

1. Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych buforu octanowego, jeśli stężenie kwasu octowego wynosi 0,0100 mol/dm3, a stężenie octanu sodu równe jest 0,0200 mol/dm3. I = 1, pKa= 4,55
2. Obliczyć pH roztworu buforowego otrzymanego przez zmieszanie 40,0 cm3 0,100 mol/dm3 roztworu octanu potasu i 50,0 cm3 0,200 mol/dm3 roztworu kwasu octowego. I = 1, pKa = 4,55.
3. Jakie objętości 0,100 mol/dm3 roztworu kwasu octowego i 0,200 mol/dm3 roztworu octanu potasu należy zmieszać ze sobą, aby otrzymać 0,100 dm3 roztworu buforowego o pH = 4,85 I = 1, pKa = 4,55.
4. Do 20,0 cm3 roztworu kwasu octowego dodano 1,64 g CH3COONa i 0,15 g NaOH, a następnie roztwór rozcieńczono wodą do objętości 50,0 cm3. pH tak otrzymanego buforu wynosiło 5,30. Obliczyć stężenie kwasu octowego w roztworze wyjściowym. I = 1, pKa = 4,55.
5. Jak zmieni się pH buforu mrówczanowego zawierającego w objętości 10,0 cm3 1,00.10-3 mola HCOOH i 2,00.10-3 HCOOK po 100 krotnym rozcieńczeniu Siła jonowa roztworu buforowego przed i po jego rozcieńczeniu wynosiła I = 3, pKa = 3,90.