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 – część 2**

 W roztworze buforowym zawierającym *słabą zasadę i jej sól z mocnym kwasem*, równowagę jonową opisuje równanie na stałą dysocjacji słabej zasady.

 (1)

gdzie: cs - analityczne stężenie soli,

 cb - analityczne stężenie słabej zasady

W przypadku gdy cs>>[OH-] i cb>>[OH-], wzór (1) przybiera postać:

 (2)

Ponieważ z iloczynu jonowego wody wynika, że , zatem po wstawieniu tej zależności do powyższego równania otrzymuje się wyrażenie pozwalające obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym typu słaba zasada-sól:

 (3)

lub

 (4)

gdzie: ns - ilość moli soli

 nb- ilość moli słabej zasady,

Po dodaniu nMOH moli mocnej zasady (nMOH<ns)

 (5)

Po dodaniu nHX moli mocnego kwasu (nHX<nb)

 (6)

 W roztworze buforowym zawierającym *dwie sole tego samego słabego kwasu wieloprotonowego* (przykład 2), równowagę jonową opisuje równanie:

 (7)

gdzie: Kan - stała dysocjacji n-tego stopnia słabego kwasu wieloprotonowego

 cs1, cs2 -analityczne stężenia odpowiednio, (n-1) i n - rzędowej soli słabego kwasu

Jeżeli cs1>>[H+] i cs2>>[H+] wzór (7) przybiera uproszczoną postać:

 (8)

Stężenie jonów wodorowych w buforze typu sól-sól można więc obliczyć ze wzoru:

 (9)

lub

 (10)

gdzie: ns1, ns2 - odpowiednio liczba moli (n-1) i n-rzędowej soli słabego kwasu.

Po dodaniu nMOH moli mocnej zasady (nMOH<ns1):

 (11)

Po dodaniu nHX moli mocnego kwasu (nHX<ns2)

 (12)

**Przykłady**

**Uwaga:**

 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.**

 W 0,200 dm3 buforu amonowego znajduje się 0,0200 mola NH4OH i 0,0400 mola NH4Cl. Jak zmieni się pH tego buforu po rozpuszczeniu w nim 0,200 g NaOH I = 1, pKb = 4,33,

pKw = 13,80

Rozwiązanie:

 Dla roztworu o sile sile jonowej I = 1 stała dysocjacji wodorotlenku amonu wynosi
Kb = 4,68.10-5, a iloczyn jonowy wody Kw = 1,58.10-14.

Przed dodaniem wodorotlenku sodu, [H+] w roztworze buforowym obliczamy ze wzoru (4):

 mol/dm3

pH = 9,17

Po dodaniu wodorotlenku sodu do buforu amonowego, zachodzi reakcja:

NH4Cl+ NaOH → NH3·H2O+ NaCl, zatem ilość soli w roztworze maleje, a zasady rośnie.

[H+] obliczamy w otrzymanym roztworze, korzystając ze wzoru (5):





 pH = 9,32

 pH = 9,32 - 9,17 = 0,15

pH buforu amonowego po dodaniu 0,200g NaOH, wzrosło o 0,15 jednostki.

**Przykład 2**

Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych buforu amonowego, jeśli stężenie NH4OH wynosi 0,0150 mol/dm3, a stężenie NH4Cl jest równe 0,0400 mol/dm3. I = 1, pKb = 4,33, pKw = 13,80.

Rozwiązanie

pKb = 4,33, zatem wartość Kb = 10-pKb = 4,67·10-5

pKw = 13,8, zatem wartość Kw = 10-pKw = 1,58·10-14

stężenie jonów wodorowych obliczamy ze wzoru:

= $\frac{1,58∙10^{-14}∙0,04}{4,67∙10^{-5}∙0,015}$ = 9,01·10-10 mol/dm3

pH = -log (9,01·10-10 ) = 9,04.

**Przykład 3**

**7.** Zmieszano 30,0 cm3 roztworu NH4OH o stężeniu 0,150 mol/dm3 i 20,0 cm3 roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,100 mol/dm3. Obliczyć pH otrzymanego roztworu. I = 1, pKb = 4,33, pKw = 13,80.

Rozwiązanie

Obliczamy ilość moli amoniaku (nb) oraz ilość moli kwasu solnego (nHCl) w roztworach wyjściowych.

nb = cb.vb = 0,150 mol/dm3 . 0,0300 dm3 = 4,50.10-3 mol

nHCl = cHCl.VHCl = 0,10 mol/dm3 . 0,0200 dm3 = 2,00.10-3 mol

 Ponieważ ilość moli amoniaku w roztworze wyjściowym jest większa od ilości moli kwasu solnego, po zmieszaniu roztworów kwas przereaguje całkowicie z amoniakiem z utworzeniem równoważnej chemicznie ilości chlorku amonu według reakcji:

NH4OH + HCl = NH4Cl + H2O

Ilość moli soli (ns) będzie równa:

ns = nHCl = 2,0.10-3 mol

 Równocześnie liczba moli amoniaku zmniejszy się o tę ilość, która przereagowała z HCl i będzie wynosić:

nb' = nb - nHCl = 4,5.10-3 – 2,0.10-3 = 2,5.10-3 mol

 Tak więc w wyniku reakcji chemicznej słabej zasady i mocnego kwasu otrzymaliśmy roztwór zawierający słabą zasadę (NH4OH) i jej sól z mocnym kwasem (NH4Cl) czyli roztwór buforowy.

Obliczamy stężenia składników otrzymanego buforu - zasady (cb') i soli (cs)

pKb = 4,33, zatem wartość Kb = 10-pKb = 4,67·10-5

pKw = 13,8, zatem wartość Kw = 10-pKw = 1,58·10-14

stężenie jonów wodorowych obliczamy ze wzoru:

= $\frac{1,58∙10^{-14}∙0,002}{4,67∙10^{-5}∙0,0025}$ = 2,71·10-10 mol/dm3

pH = -log (2,71·10-10 ) = 9,57.

**Zadania do samodzielnego rozwiązania**

1. Obliczyć stężenie bromku amonu w roztworze buforowym o pH = 9,77, jeśli stężenie wodorotlenku amonu w tym roztworze wynosi 2,00.10-2 mol/dm3. I = 1, pKb = 4,33, pKw = 13,80.
2. Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych w roztworze buforowym otrzymanym przez zmieszanie dwu objętości 0,120 mol/dm3 roztworu wodorotlenku amonu z pięcioma objętościami bromku amonu o stężeniu 0,400 mol/dm3. I = 1, pKa = 4,33, pKw = 13,80.
3. Do 0,200 dm3 buforu amonowego, w którym stężenie wodorotlenku amonu wynosiło 0,200 mol/dm3, a stężenie chlorku amonu było równe 0,300 mol/dm3, dodano 1,00 g NaOH. Obliczyć pH buforu amonowego przed i po dodaniu wodorotlenku sodu. I = 1, pKb = 4,33 , pKw =13,80.