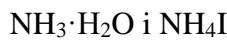
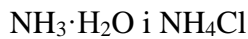


Bufory zasadowe – wstęp teoretyczny

Bufory, roztwory buforowe – roztwory, które mają zdolność do przeciwstawiania się zmianom pH nawet przy znacznych rozcieńczeniach, jak również przeciwstawiania się znacznym zmianom pH po dodaniu do nich niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady.

Buforami są mieszaniny roztworów słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, dwóch soli słabego wieloprotonowego kwasu.

Bufory zasadowe to roztwory zawierające słabą zasadę i sól tej zasady z mocnym kwasem. Najważniejszymi przykładami buforów zasadowych są bufory amonowe, np.:



Niech składniki takiego buforu będą oznaczone ogólnie:

BOH – słaba zasada

BX – sól słabej zasady BOH z mocnym kwasem

Związki - składniki buforu zasadowego - mają zatem taki sam kation (B^+), a różne aniony. Oba składniki buforu są elektrolitami, ale o różnej mocy. Słaba zasada jest elektrolitem słabym i ulega dysocjacji niecałkowitej, podczas gdy sól tej zasady z mocnym kwasem jest elektrolitem mocnym i ulega całkowitej dysocjacji (tabela 1).

Tabela 1. Opis procesu dysocjacji słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem.

Słaba zasada – dysocjacja	Sól słabej zasady i mocnego kwasu – dysocjacja
$\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$	$\text{BX} \rightarrow \text{B}^+ + \text{X}^-$
Stężenie wyjściowe słabej zasady – c_b	Stężenie wyjściowe soli – c_{soli}
Cząstki obecne w roztworze w wyniku dysocjacji: jony B^+ , jony OH^- , niezdysocjowane cząsteczki BOH	Cząstki obecne w roztworze w wyniku dysocjacji: jony B^+ , jony X^-
Stężenia cząstek pochodzących z dysocjacji BOH w roztworze: $[\text{B}^+]_{\text{BOH}}$ $[\text{OH}^-]$ $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+]_{\text{BOH}}$ $[\text{BOH}] = c_b - [\text{OH}^-]$	Stężenia cząstek pochodzących z dysocjacji soli w roztworze: $c_{\text{B}^+} = c_{\text{soli}}$ $c_{\text{X}^-} = c_{\text{soli}} (*)$

Wyprowadzenia wzorów na stężenie jonów wodorowych i pH w buforze zasadowym zaczynamy od wyprowadzenia wzoru na stężenie jonów wodorotlenkowych, a następnie korzystamy z własności iloczynu jonowego wody.

Ze względu na fakt, że jony wodorotlenkowe pochodzą z dysocjacji słabej zasady (dysocjacji wody nie uwzględnia się), wyprowadzenie wzoru na stężenie jonów wodorowych w buforze zasadowym opiera się na równaniu na stałą dysocjacji słabej zasady:

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Jednak w roztworze będącym mieszaniną słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, kationy B^+ pochodzą od tych dwóch związków i należy to uwzględnić w równaniu stałej dysocjacji słabej zasady:

$$K_b = \frac{([B^+]_{BOH} + c_{B^+}) \cdot [OH^-]}{c_b - [OH^-]}$$

Jak po kolei upraszcza się ten wzór i dlaczego?

- (1) W mieszaninie buforowej mamy kationy B^+ pochodzące z dwóch źródeł. Ze względu na typ elektrolitu będzie ich znacząco więcej pochodziło z dysocjacji soli (mocnego elektrolitu) niż z dysocjacji niecałkowitej słabej zasady (słabego elektrolitu), tzn. $c_{B^+} \gg [B^+]_{BOH}$. W liczniku, w sumie, można zatem pominąć stężenie anionów pochodzących z dysocjacji słabego elektrolitu:

$$K_b = \frac{c_{B^+} \cdot [OH^-]}{c_b - [OH^-]}$$

- (2) Wprowadzenie wraz ze solą do układu znaczącej ilości kationów B^+ wpływa na cofnięcie dysocjacji słabej zasady zgodnie z regułą Le Chateliera-Brauna. W związku z tym maleje też stężenie jonów pochodzących z jej dysocjacji, tak że: $c_b \gg [OH^-]$. W mianowniku, w różnicy, można zatem pominąć stężenie anionów wodorotlenowych pochodzących z dysocjacji słabej zasady:

$$K_b = \frac{c_{B^+} \cdot [OH^-]}{c_b}$$

Uwzględniając zależność (*) z tabeli 1 otrzymujemy:

$$K_b = \frac{c_{soli} \cdot [OH^-]}{c_b}$$

Zadaniem było wyprowadzenie wzoru na stężenie jonów wodorowych, dlatego korzystamy z iloczynu jonowego wody:

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

$$K_b = \frac{c_{soli} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}}{c_b}$$

$$K_b = \frac{c_{soli} \cdot K_w}{c_b \cdot [H^+]}$$

Wzór na stężenie jonów wodorowych w buforze zasadowym, uwzględniający stężenia słabej zasady i soli w mieszaninie buforowej, otrzymujemy po przekształceniach:

$$\textcircled{a} [H^+] = \frac{K_w \cdot c_{soli}}{K_b \cdot c_b}$$

Wzór na pH buforu zasadowego, uwzględniający stężenia słabej zasady i soli w mieszaninie buforowej, otrzymujemy po zlogarytmowaniu obustronnym równania:

$$-\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w \cdot c_{soli}}{K_b \cdot c_b}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{c_{soli}}{c_b}\right)$$

$$\text{pH} = -\left(\log \frac{K_w}{K_b} + \log \frac{c_{soli}}{c_b}\right) \quad \text{korzystamy z własności logarytmów: } \log_c(a \cdot b) = \log_c a + \log_c b$$

$$\text{pH} = -\log \frac{K_w}{K_b} - \log \frac{c_{soli}}{c_b}$$

$$\text{pH} = -(\log K_w - \log K_b) - \log \frac{c_{soli}}{c_b} \quad \text{korzystamy z własności: } \log_c\left(\frac{a}{b}\right) = \log_c a - \log_c b$$

$$\text{pH} = -(\log K_w + \text{p}K_b) - \log \frac{c_{soli}}{c_b}$$

$$\text{pH} = -\log K_w - \text{p}K_b - \log \frac{c_{soli}}{c_b}$$

$$\textcircled{a} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{c_{soli}}{c_b}$$

$$\textcircled{b} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{c_b}{c_{soli}} \quad \text{korzystamy z własności logarytmów: } n \log_c m = \log_c(m)^n$$

Wzór na stężenie jonów wodorowych w buforze zasadowym, uwzględniający liczbę moli słabej zasady i soli w mieszaninie buforowej, otrzymujemy podstawiając zamiast stężeń:

$$c_b = \frac{n_b}{V_{\text{buforu}}}$$

$$c_{\text{soli}} = \frac{n_{\text{soli}}}{V_{\text{buforu}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot \frac{n_{\text{soli}}}{V_{\text{buforu}}}}{K_b \cdot \frac{n_b}{V_{\text{buforu}}}} = \frac{K_w \cdot n_{\text{soli}} \cdot V_{\text{buforu}}}{K_b \cdot n_b \cdot V_{\text{buforu}}}$$

$$\textcircled{2} [\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot n_{\text{soli}}}{K_b \cdot n_b}$$

Analogicznie, **wzór na pH buforu zasadowego, uwzględniający liczbę moli słabej zasady i soli w mieszaninie buforowej**, otrzymujemy po zlogarytmowaniu obustronnym równania:

$$\textcircled{3a} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{n_{\text{soli}}}{n_b} \quad \text{lub} \quad \textcircled{3b} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{n_b}{n_{\text{soli}}}$$

Zadaniem, które stawia się buforom i ogólnie powodem ich używania jest to, że mają zdolność do przeciwstawiania się znaczącym zmianom pH po dodaniu do nich niewielkich ilości mocnej zasady lub mocnego kwasu. Inaczej. Dodając takie same ilości mocnej zasady/kwasu do wody i do roztworu buforowego, znacząco mniejsze zmiany pH obserwujemy w przypadku buforu. Wynika to z faktu, że po dodaniu do buforu mocnej zasady lub kwasu, ulegają one reakcji chemicznej ze składnikami buforu i niwelowany jest efekt zmiany pH.

Wzory na stężenie jonów wodorowych oraz pH w roztworze buforu zasadowym po dodaniu małej ilości mocnej zasady MOH

Dodanie do roztworu buforu zasadowego małej ilości mocnej zasady powoduje, że ulega ona reakcji z solą:



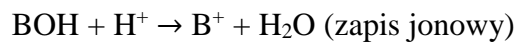
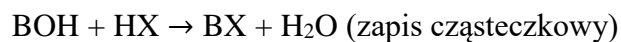
Zatem w roztworze zmniejszy się ilość soli, a wzrośnie ilość słabej zasady. Rozpatrując równania o stechiometrii jak wyżej, można zapisać następujący wzory:

$$\textcircled{4} [\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot (n_{\text{soli}} - n_{\text{MOH}})}{K_b \cdot (n_b + n_{\text{MOH}})}$$

$$\textcircled{5a} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{n_{\text{soli}} - n_{\text{MOH}}}{n_b + n_{\text{MOH}}} \quad \text{lub} \quad \textcircled{5b} \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{n_b + n_{\text{MOH}}}{n_{\text{soli}} - n_{\text{MOH}}}$$

Wzory na stężenie jonów wodorowych oraz pH w roztworze buforu zasadowego po dodaniu małej ilości mocnego kwasu HX

Dodanie do roztworu buforu zasadowego małej ilości mocnego kwasu HX powoduje, że ulega on reakcji ze słabą zasadą:



Zatem w roztworze zmniejszy się ilość słabej zasady, a wzrośnie ilość soli. Rozpatrując równania o stechiometrii jak wyżej, można zapisać następujący wzory:

$$\textcircled{6} [\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot (n_{\text{soli}} + n_{\text{HX}})}{K_b \cdot (n_b - n_{\text{HX}})}$$

$$\textcircled{7a} \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{n_{\text{soli}} + n_{\text{HX}}}{n_b - n_{\text{HX}}} \text{ lub } \textcircled{7b} \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b + \log \frac{n_b - n_{\text{HX}}}{n_{\text{soli}} + n_{\text{HX}}}$$

Bufory zasadowe – przykłady rozwiązań

Zad. 1. Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych buforu amonowego, jeżeli stężenie $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wynosi 0,015M, a stężenie NH_4Cl jest równe 0,04M, $\text{pK}_b = 4,33$, $\text{pK}_w = 13,80$.

Dane:

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,015 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,04 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pK}_b = 4,33$$

$$\text{pK}_w = 13,80$$

Szukane:

$$\text{pH} = ?$$

W treści zadania podane zostały wprost stężenia składników buforu amonowego, dlatego pH możemy obliczyć stosując wzór na wykładnik ze stężenia jonów wodorowych w buforze zasadowym:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{pH} = 13,80 - 4,33 - \log \frac{0,04}{0,015} = 9,04$$

Zad. 2. Obliczyć wykładnik stężenia jonów wodorowych buforu amonowego otrzymanego przez zmieszanie 2 objętości roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 0,12M z 5 objętościami roztworu bromku amonu o stężeniu 0,4M, $\text{pK}_b = 4,33$, $\text{pK}_w = 13,80$.

Należy zwrócić uwagę, że w treści zadania nie podano wprost objętości wyjściowych składników użytych do sporządzenia buforu. W takich jak tutaj przypadkach, gdy pojawia się sformułowanie „objętość” zakłada się stałą wartość bazową. Może to być po prostu niewiadoma x lub konkretna objętość, np. 1 dm^3 . Interpretując treść zadania, 2 objętości roztworu można zapisać jako $2x$ lub 2 cm^3 lub 2 dm^3 , a 5 objętości roztworu jako $5x$ lub 5 cm^3 lub 5 dm^3 .

Szukane:

Dane:

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,12 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2x$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Br}}^{\circ} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{NH}_4\text{Br}}^{\circ} = 5x$$

$$\text{pK}_b = 4,33$$

$$\text{pK}_w = 13,80$$

$$\text{pH} = ?$$

Należy zwrócić uwagę, że podane w treści zadania stężenia zasady i soli nie są stężeniami w roztworze buforowym, tylko stężeniami roztworów przed zmieszaniem. pH buforu można obliczyć stosując wzór:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{c_{\text{NH}_4\text{Br}}}{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

ale należy obliczyć stężenia zasady i soli w roztworze buforowym, wykorzystując w/w dane o stężeniach i objętościach:

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{buforu}}} = \frac{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} \cdot V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{V_{\text{buforu}}}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Br}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Br}}}{V_{\text{buforu}}} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{Br}}^{\circ} \cdot V_{\text{NH}_4\text{Br}}^{\circ}}{V_{\text{buforu}}}$$

$$V_{\text{buforu}} = V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + V_{\text{NH}_4\text{Br}}^{\circ}$$

$$V_{\text{buforu}} = 2x + 5x = 7x$$

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{0,12 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 2x}{7x} = 0,03 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Br}} = \frac{0,4 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 5x}{7x} = 0,29 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = 13,80 - 4,33 - \log \frac{0,29}{0,03} = 8,48$$

Zad. 3. Zmieszano 30 cm³ roztworu NH₃·H₂O o stężeniu 0,15M z 20 cm³ roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1M. Obliczyć pH otrzymanego roztworu, pK_b = 4,33, pK_w = 13,80.

Dane:

$$V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 30 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{HCl}}^{\circ} = 20 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{HCl}}^{\circ} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pK}_b = 4,33$$

$$\text{pK}_w = 13,80$$

Szukane:

$$\text{pH} = ?$$

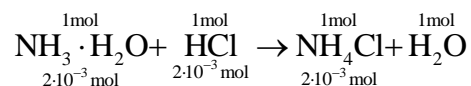
Należy zwrócić uwagę, że w treści zadania nie podano wprost informacji o składnikach buforu, ponieważ informacje dotyczą zasady amonowej i mocnego kwasu, a nie zasady amonowej i jej soli z mocnym kwasem. Tutaj wykorzystujemy fakt, że bufor można również otrzymać, mieszając niestechiometryczne ilości słabej zasady i mocnego kwasu, tzn. w takich ilościach, że kwas przereaguje całkowicie z słabą zasadą tworząc sól, a w roztworze pozostanie część nieprzereagowanej zasady.

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \frac{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \Rightarrow n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} \cdot V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ}$$

$$n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,03 \text{ dm}^3 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_{\text{HCl}}^{\circ} = \frac{n_{\text{HCl}}^{\circ}}{V_{\text{HCl}}^{\circ}} \Rightarrow n_{\text{HCl}}^{\circ} = c_{\text{HCl}}^{\circ} \cdot V_{\text{HCl}}^{\circ}$$

$$n_{\text{HCl}}^{\circ} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,02 \text{ dm}^3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



Zgodnie z równaniem reakcji kwas solny reaguje z wodorotlenkiem amonu w stosunku stechiometrycznym 1:1. Biorąc pod uwagę obliczone liczby moli kwasu i wodorotlenku użytych do reakcji, kwas jest w niedomiarze i przereaguje całkowicie. Obliczenia prowadzimy więc wg substratu będącego w niedomiarze. Zatem 2·10⁻³ mol kwasu solnego przereaguje z 2·10⁻³ mol wodorotlenku sodu i powstanie 2·10⁻³ mol soli – chlorku amonu.

W roztworze pozostanie nieprzereagowany wodorotlenek w ilości wynikającej z pomniejszenia liczby moli wodorotlenku wprowadzonej do układu o ilość wodorotlenku, który uległ reakcji z HCl, tj.:

$$n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Mając wszystkie dane, możemy obliczyć pH roztworu, stosując wzór na pH buforu zasadowego:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{pH} = 13,80 - 4,33 - \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 9,57$$

Zad. 4. Do $0,2 \text{ dm}^3$ buforu amonowego, w którym stężenie wodorotlenku amonu wynosiło $0,2\text{M}$, a stężenie chlorku amonu było równe $0,3\text{M}$, dodano 1 g NaOH. Obliczyć pH buforowego przed i po dodaniu wodorotlenku sodu oraz pojemność buforową tego buforu na zasadę, $pK_b = 4,33$, $pK_w = 13,80$.

Dane:

$$V_{\text{buforu}} = 0,2 \text{ dm}^3$$

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 1 \text{ g}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 39,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$pK_b = 4,33$$

$$pK_w = 13,80$$

Szukane:

$$pH_1 = ?$$

$$pH_2 = ?$$

$$\beta = ?$$

Aby obliczyć pH buforu przed dodaniem wodorotlenku sodu można zastosować wzór:

$$pH_1 = pK_w - pK_b - \log \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$$pH_1 = 13,80 - 4,33 - \log \frac{0,3}{0,2} = 9,29$$

Do obliczenia pH buforu po dodaniu wodorotlenku sodu można zastosować wzór:

$$pH_2 = pK_w - pK_b - \log \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}} - n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaOH}}}$$

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{buforu}}} \Rightarrow n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{buforu}}$$

$$n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,2 \text{ dm}^3 = 0,04 \text{ mol}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{buforu}}} \Rightarrow n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_{\text{buforu}}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,2 \text{ dm}^3 = 0,06 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{1\text{g}}{39,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,025\text{mol}$$

$$\text{pH}_2 = 13,80 - 4,33 - \log \frac{0,06 - 0,025}{0,04 + 0,025} = 9,74$$

Do obliczenia pojemności buforowej na zasadę tego buforu należy wykorzystać wzór:

$$\beta = \left| \frac{dc_{\text{NaOH}} [\text{mol} / \text{dm}^3]}{\Delta \text{pH}} \right|$$

$dc_{\text{NaOH}} [\text{mol} / \text{dm}^3]$ - to po prostu stężenie molowe dodanego wodorotlenku sodu w roztworze buforowym (ponieważ dodano stały wodorotlenek objętość buforu po jego dodaniu nie ulega zmianie)

$$dc_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{buforu}}} = \frac{0,025\text{mol}}{0,2\text{dm}^3} = 0,125 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 9,74 - 9,29 = 0,45$$

$$\beta = \left| \frac{0,125}{0,45} \right| = 0,28$$

Zad. 5. Do 90 cm³ buforu amonowego, w którym stężenie bromku amonu wynosiło 0,3M, a stężenie wodorotlenku amonu było dwa razy mniejsze, dodano 10 cm³ roztworu kwasu solnego. Jakie było stężenie molowe kwasu solnego, jeśli po dodaniu kwasu wartość pH buforu amonowego zmniejszyła się o 0,5 jednostki? Jaka jest pojemność buforowa tego buforu na kwas? pK_b = 4,33, pK_w = 13,80.

Dane:

$$V_{\text{buforu}} = 90 \text{ cm}^3 = 0,09 \text{ dm}^3$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Br}} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} c_{\text{NH}_4\text{Br}} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$V_{\text{HCl}} = 10 \text{ cm}^3$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = -0,5$$

$$\text{pK}_b = 4,33$$

$$\text{pK}_w = 13,80$$

pH₁ = pH buforu przed dodaniem kwasu

pH₂ = pH buforu po dodaniu kwasu

Szukane:

$$c_{\text{HCl}} = ?$$

$$\beta = ?$$

Do obliczenia stężenia molowego kwasu solnego dodanego do buforu należy zastosować wzór:

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{n_{\text{NH}_4\text{Br}} + n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} - n_{\text{HCl}}}$$

ale w pierwszej kolejności należy obliczyć $n_{\text{NH}_4\text{Br}}$ i $n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ oraz pH₁ i pH₂

$$c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{buforu}}} \Rightarrow n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{buforu}}$$

$$n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,09 \text{ dm}^3 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Br}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Br}}}{V_{\text{buforu}}} \Rightarrow n_{\text{NH}_4\text{Br}} = c_{\text{NH}_4\text{Br}} \cdot V_{\text{buforu}}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Br}} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,09 \text{ dm}^3 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{n_{\text{NH}_4\text{Br}}}{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{pH}_1 = 13,80 - 4,33 - \log \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{1,35 \cdot 10^{-2}} = 9,17$$

Aby obliczyć pH_2 należy wykorzystać informację:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = -0,5$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = -0,5 \Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 - 0,5$$

$$\text{pH}_2 = 9,17 - 0,5 = 8,67$$

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{n_{\text{NH}_4\text{Br}} + n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}} - n_{\text{HCl}}}$$

$$8,67 = 13,80 - 4,33 - \log \frac{2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}}}{1,35 \cdot 10^{-2} - n_{\text{HCl}}}$$

$$\log \frac{2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}}}{1,35 \cdot 10^{-2} - n_{\text{HCl}}} = 0,8$$

$$\frac{2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}}}{1,35 \cdot 10^{-2} - n_{\text{HCl}}} = 10^{0,8}$$

$$\frac{2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}}}{1,35 \cdot 10^{-2} - n_{\text{HCl}}} = 6,31$$

$$2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}} = 6,31 \cdot (1,35 \cdot 10^{-2} - n_{\text{HCl}})$$

$$2,7 \cdot 10^{-2} + n_{\text{HCl}} = 0,09 - 6,31 \cdot n_{\text{HCl}}$$

$$7,31 \cdot n_{\text{HCl}} = 0,063$$

$$n_{\text{HCl}} = 8,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{8,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,01 \text{ dm}^3} = 0,862 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Do obliczenia pojemności buforowej na kwas tego buforu należy wykorzystać wzór:

$$\beta = \left| \frac{dc_{\text{HCl}} [\text{mol} / \text{dm}^3]}{\Delta\text{pH}} \right|$$

$dc_{\text{HCl}} [\text{mol} / \text{dm}^3]$ - to po prostu stężenie molowe dodanego kwasu solnego w roztworze buforowym (ponieważ dodano roztwór kwasu objętość buforu po jego dodaniu ulega zmianie o objętość kwasu)

$$dc_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{buforu}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{8,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(0,09 + 0,01) \text{ dm}^3} = 8,62 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$