

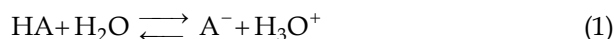
Maria Bełtowska-Brzezinska

ROZTWORY BUFOROWE

Zagadnienia: Prawo równowagi chemicznej, termodynamiczna stała równowagi. Systemy aktywności. Potencjał chemiczny. Średnia aktywność elektrolitu. Dysocjacja elektrolityczna. Elektrolity mocne i słabe. Teoria Brönsteda i Lewisa kwasów i zasad. Iloczyn jonowy wody. Skala i pomiar pH. Roztwory buforowe i mechanizm ich działania.

Roztwory buforowe to takie roztwory, które zachowują praktycznie stałą wartość pH, pomimo rozcieńczania lub dodawania pewnych ilości mocnego kwasu względnie mocnej zasady. Najprostsze układy zachowujące się w taki sposób zawierają: słabą zasadę i sól tej zasady z mocnym kwasem lub słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą. W dalszych rozważaniach zajmujemy się tym drugim przypadkiem.

Termodynamiczną stałą reakcji dysocjacji słabego kwasu w roztworach wodnych:



zgodnie z prawem równowagi chemicznej można opisać za pomocą skróconego wyrażenia:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (2)$$

gdzie $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{A^-} i a_{HA} to równowagowe aktywności molowe odpowiednio jonów H_3O^+ i A^- oraz cząsteczek HA odniesione do stężenia standardowego ($c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) i zatem wielkości bezwymiarowe (patrz ćwiczenie pt. „Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu”).

Po przeprowadzeniu logarytmowania równania (2) i przekształceniu otrzymujemy:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{a_{A^-}}{a_{AH}} \quad (3)$$

gdzie $\text{p}K_a = -\log K_a$.

Jeżeli roztwór buforowy zawiera słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą, to obecność anionów (A^-) pochodzących z całkowicie zdysocjowanej soli powoduje przesunięcie równowagi reakcji (1) w lewo. Słaby kwas w roztworze buforowym występuje więc praktycznie całkowicie w postaci niezdisocjowanych cząsteczek (HA).

Przy niezbyt wysokim stężeniu składników ($\leq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) w mieszaninie buforowej, ich średnie molowe współczynniki aktywności są bliskie jedności ($\gamma_{\pm} \approx 1$). Można więc nie popełniając większego błędu zastąpić aktywność słabego kwasu jego stężeniem ($a_{HA} = c_k$), a w miejsce aktywności anionów wprowadzić stężenie soli ($a_{A^-} = c_s$). Z równania (3) otrzymujemy wtedy:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_k} \quad (4)$$

Zauważamy, że pH roztworu buforowego zależy jedynie od stosunku stężenia soli i kwasu, a nie od ich bezwzględnej wartości. Ponieważ iloraz (c_s / c_k) występuje we wzorze pod logarytmem, to nawet przy stukrotnej zmianie stosunku stężeń, od 1:10 do 10:1, wartość pH zmienia się tylko o 2 jednostki.

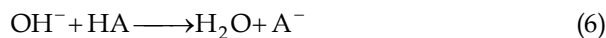
Tabela 1. Zależność pH roztworu buforowego od stosunku stężenia soli i kwasu

$c_s : c_k$	pH
1:10	$\text{p}K_a + \log 0,1 = \text{p}K_a - 1$
1:1	$\text{p}K_a + \log 1 = \text{p}K_a$
10:1	$\text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1$

Dodanie do rozważanego roztworu buforowego pewnej ilości mocnego kwasu powoduje wzrost stężenia słabego kwasu w roztworze (c_k) i równoczesne zmniejszenie stężenia soli (c_s) w wyniku reakcji:



Z kolei dodatek mocnej zasady powoduje odwrotny skutek, ponieważ zachodzi wówczas reakcja:



W obu przypadkach następuje jedynie pewna nieznaczna zmiana pH buforu. Nie jest ona jednak związana z wprowadzeniem jonów H_3O^+ lub OH^- , które zostają zobojętnione, lecz ze zmianą stosunku stężeń c_s/c_k .

Istotnym jest, że chociaż liczba moli mocnego kwasu lub mocnej zasady dodanych do omawianego typu roztworu buforowego wywołuje zmianę zarówno c_k jak i c_s , to całkowite (łączne) stężenie tych składników c_c pozostaje stałe:

$$c_c = c_k + c_s \quad (7)$$

Po podstawieniu $c_k = c_c - c_s$ do równania (4), z jednoczesną zamianą logarytmów dziesiętnych na naturalne otrzymujemy:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + 0,4343 \ln \frac{c_s}{c_c - c_s} \quad (8)$$

Powyższe równanie przedstawia zależność pH roztworu buforowego od stężenia soli (c_s), przy danym sumarycznym stężeniu składników buforujących (c_c). Po zróżniczkowaniu względem stężenia soli i przedstawieniu wyniku w formie odwrotności otrzymujemy¹:

$$\frac{dc_s}{d(\text{pH})} = \frac{1}{0,4343} \cdot \frac{c_s(c_c - c_s)}{c_c} \quad (9)$$

Wyrażenie po lewej stronie równania jest określane jako **pojemność buforowa** (β), będąca miarą odporności buforu na zmiany pH pod wpływem dodatku mocnego kwasu lub mocnej zasady. Pojemność buforową definiujemy jako liczbę moli jonów wodorowych lub wodorotlenowych, jaką należy dodać do 1 dm³ buforu, aby zmienić pH roztworu o jednostkę. Ponieważ dodanie jonów H_3O^+ powoduje zmniejszenie stężenia anionów pochodzących z soli słabego kwasu, zaś dodatek jonów OH^- powoduje ich odpowiedni wzrost, w praktyce pojemność buforowa wyrażana jest często stosunkiem skróconej zmiany stężenia soli (Δc_s) do odpowiedniej zmiany (ΔpH) roztworu buforowego przy dodaniu mocnego kwasu lub mocnej zasady²:

$$\beta = \frac{dc_s}{d(\text{pH})} \cong \frac{\Delta c_s}{\Delta(\text{pH})} \quad (10)$$

Z połączenia równania (9) i (10) wynika:

$$\beta = \frac{1}{0,4343} c_s \frac{c_c - c_s}{c_c} = 2,303 \cdot c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_c} \right) \quad (11)$$

Aby znaleźć maksimum funkcji $\beta = f(c_s)$ różniczkujemy równanie (11), skąd:

$$\frac{d\beta}{dc_s} = 2,303 \left(1 - \frac{2c_s}{c_c} \right) \quad (12)$$

Łatwo można stwierdzić, że $\frac{d\beta}{dc_s} = 0$ wtedy, kiedy $1 - \frac{2c_s}{c_c} = 0$, a więc dla $c_s = \frac{c_c}{2}$. Przy uwzględnieniu równości (7) oznacza to, że maksymalną pojemność buforową wykazuje roztwór buforowy zawierający kwas i sól o jednakowych stężeniach ($c_s = c_k$). Wartość maksymalnej pojemności buforowej ($\beta_{\max}$) obliczymy zatem podstawiając $c_s = 0,5 \cdot c_c$ do równania (11):

$$\beta_{\max} = 2,303 \cdot 0,5 \cdot c_c \left(1 - \frac{0,5 \cdot c_c}{c_c} \right) = 0,576 \cdot c_c \quad (13)$$

Z kolei po podstawieniu $c_s = 0,5 \cdot c_c$ do równania (8) otrzymujemy wartość pH roztworu o maksymalnej pojemności buforowej:

$$\text{pH}_{\beta_{\max}} = \text{p}K_a \quad (14)$$

Podsumowując można stwierdzić, że pojemność buforowa mieszaniny wzrasta wraz ze wzrostem sumarycznego stężenia składników buforujących (c_c). Im bardziej bowiem stężony jest roztwór, tym mniejsze są względne zmiany stężenia słabego kwasu i soli wskutek dodatku jednakowych ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady. Stąd rozcieńczanie buforu, choć praktycznie nie wywołuje zmiany pH, to jednak zmniejsza jego pojemność buforową. Działanie buforu jest efektywne wtedy, gdy jego pH znajduje się w zakresie $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$, tzn. gdy stosunek stężenia soli do kwasu wynosi od 0,1 do 10. W celu przygotowania roztworu buforowego o zadanym pH należy wybrać układ, dla którego $\text{p}K_a$ jest bliskie żądanej wartości pH i na podstawie równania (4) obliczyć stosunek stężenia soli i kwasu w roztworze. W praktyce stosuje się roztwory o maksymalnym całkowitym stężeniu (c_c) rzędu 0,1 - 0,2 mol dm^{-3} , dla których współczynniki aktywności niewiele odbiegają od jedności.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie zależności pojemności buforu octanowego ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) od jego składu, na podstawie pomiarów pH przed i po dodaniu jednakowej ilości mocnego kwasu do serii roztworów buforowych o stałym sumarycznym stężeniu składników buforujących, lecz zmiennym stosunku stężenia soli i kwasu.

Kalibracja pH-metru

Przystępując do wykonania ćwiczenia przeprowadzamy kalibrację pH-metru, mającą na celu wzajemne dopasowanie charakterystyki przyrządu i zastosowanej elektrody pomiarowej. Kalibrację przeprowadza się z wykorzystaniem wzorcowych roztworów buforowych o znanym pH.

Po podłączeniu pH-metru do sieci i włączeniu zasilania przyrządu należy:

- 1) w zależności od typu pH-metru wcisnąć przycisk „pH” lub ustawić przełącznik zakresów w pozycji „pH 0...14”,
- 2) podłączyć do pH metru kombinowaną elektrodę szklaną (zespoloną z elektrodą odniesienia), względnie osobno elektrody: szklaną i odniesienia,
- 3) kilkakrotnie przemyć końcówki elektrod wodą destylowaną, zmieniając około 5 razy wodę destylowaną w czystej zlewce i za każdym razem poruszając elektrodami w pionie i poziomie (postępujemy tak po każdej zmianie roztworu wzorcowego lub badanego!). Po osuszeniu bibułą umieścić elektrody w naczyniu zawierającym roztwór wzorcowy o $\text{pH} \approx 7$, poruszając kilkakrotnie (w pionie i poziomie) w tym roztworze w celu wyrównania stężeń. Następnie potencjometrem „Kalibracja” ustawić w polu odczytowym wartość równą pH roztworu wzorcowego,
- 4) z kolei po opłukaniu i przeniesieniu elektrody do roztworu wzorcowego o $\text{pH} = 4$ (jeśli pomiary mają być prowadzone w środowisku kwaśnym) lub $\text{pH} = 9$ (przed pomiarami w środowisku o $\text{pH} > 7$) potencjometrem „Nachylenie” ustawić wartość pH tego roztworu,
- 5) powtórzyć czynności opisane w punktach 3 i 4, sprawdzając poprawność wskazań przyrządu,
- 6) po wykonaniu czynności 1-5 można przystąpić do pomiarów pH w kolejnych roztworach badanych.

Metodyka

Przy ćwiczeniu znajdują się roztwory CH_3COOH o stężeniu $c_k^p = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ i CH_3COONa o stężeniu $c_s^p = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, które służą do sporządzenia po 25 cm^3 trzynastu badanych roztworów buforowych (patrz tabela 2).

Wymienione w tabeli 2 objętości roztworu kwasu octowego (V_k) i roztworu octanu sodu (V_s) wprowadzamy do 13 zlewek bezpośrednio z biurety, a w tabeli zamieszczamy obliczone wartości stężenia CH_3COOH w danym roztworze buforowym: $c_k = c_k^p \cdot V_k / (V_k + V_s)$ oraz odpowiednie stężenie CH_3COONa : $c_s = c_s^p \cdot V_s / (V_k + V_s)$.

W zlewce zawierającej 25 cm^3 pierwszego z badanych roztworów

buforowych umieszczamy mieszadło magnetyczne oraz elektrodę szklaną kombinowaną z elektrodą kalomelową (po opłukaniu wodą destylowaną, patrz wyżej p.3) i po ustaleniu się wartości pH odczytujemy jego wartość (pH_0).

Następnie przy pomocy pipety automatycznej do badanego roztworu buforowego dodajemy $V_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ cm}^3$ roztworu HCl o stężeniu $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Zachodzi reakcja opisana równaniem 5. Po dokładnym wymieszaniu roztworu (mieszadło magnetyczne) czekamy około 30 - 60s celem uzyskania warunków stacjonarnych i odczytujemy wartość pH_i .

W tabeli 2 należy zamieścić obliczoną bezwzględną wartość zmiany (zmniejszenia się) stężenia jonów CH_3COO^- (Δc_s) pochodzących z dysocjacji soli CH_3COONa , zachodzącą w wyniku dodania HCl do objętości $V_c = V_k + V_s$ roztworu buforowego: $\Delta c_s = (V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}) / (V_c + V_{\text{HCl}})$.

W taki sam sposób postępujemy w przypadku wszystkich kolejnych badanych roztworów buforowych.

Tabela 2. Wyniki pomiarów

l.p.	V_s [cm ³]	V_k [cm ³]	c_s	c_k	c_s / c_k	pH_0	pH_i	$\Delta \text{pH} =$ $ \text{pH}_i - \text{pH}_0 $	$ \Delta c_s $	β
1	3,5	21,5								
2	5,0	20,5								
3	6,5	18,5								
4	8,5	16,5								
5	10,5	14,5								
6	12,5	12,5								
7	14,5	10,5								
8	16,5	8,5								
9	18,5	6,5								
10	20,0	5,0								
11	21,5	3,5								
12	23,0	2,0								
13	23,5	1,5								

Poprawność przeprowadzonych pomiarów można sprawdzić porównując wartości pH zmierzone dla dwóch skrajnych roztworów buforowych (przed dodaniem kwasu solnego) z wartościami obliczonymi na podstawie równania (4). Wiadomo, że dla CH_3COOH w temperaturze $T = 298\text{K}$ $K_a = 1,810^{-5}$, przy $a^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Obliczenia

Na podstawie danych eksperymentalnych zamieszczonych w tabeli 2, obliczamy ze wzoru (10) pojemność buforową kolejnych badanych roztworów buforowych i sporządzamy wykres zależności β od pH. Odczytaną z wykresu wartość $\beta_{\max}$ należy porównać z wartością obliczoną według równania (13). Ponadto, uwzględniając równanie (14) należy porównać wartość pH odpowiadającą $\beta_{\max}$ (odczytaną z tego samego wykresu) z teoretyczną wartością pK_a .

Dodatek

$$1) \frac{c_s}{c_c - c_s} = u$$

$$\text{pH} = pK_a + 0,4343 \ln u \quad \text{oraz} \quad \frac{d(\text{pH})}{dc_s} = \frac{d(\text{pH})}{du} \cdot \frac{du}{dc_s}$$

Podstawiając do ostatniego równania pochodne

$$\frac{d(\text{pH})}{du} = \frac{0,4343}{u} \quad \text{i} \quad \frac{du}{dc_s} = \frac{c_c}{(c_c - c_s)^2}$$

otrzymujemy równanie (10).

$$2) \frac{d\beta}{dc_s} = 2,303 \left(1 - \frac{c_s}{c_c} \right) + 2,303 c_s \left(-\frac{1}{c_c} \right) = 2,303 \left(1 - \frac{2c_s}{c_c} \right)$$