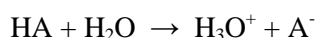


8. ROZTWORY BUFOROWE

Iwona Żak, Paweł Niemiec

Roztwory buforowe posiadają zdolność buforowania, tzn. 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 (np. CH_3COOH i CH_3COONa) lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem (np. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl). Według teorii protonowej roztwory buforowe są układami zawierającymi sprzężoną parę kwas-zasada. Przykładowo, w buforze octanowym kwasem jest kwas octowy, zasadą jony octanowe, natomiast w buforze amonowym zasadą jest amoniak a kwasem jony amoniowe. W buforze będącym mieszaniną **słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą** kwas jest słabo zdysocjowany:



jego stała protolizy wyraża się wzorem:

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

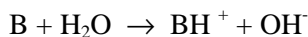
Sól natomiast jest dobrze zdysocjowana, dlatego stężenie anionu $[\text{A}^-]$ równa się całkowitemu stężeniu soli C_s . Stężenie niezdisocjowanego kwasu $[\text{HA}]$ równa się praktycznie całkowitemu stężeniu kwasu C_k , użytego do sporządzenia buforu. Stężenie jonów wodorowych buforu złożonego ze słabego kwasu i jego soli wyraża się równaniem:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_k \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_k \cdot \frac{C_k}{C_s},$$

po zlogarytmowaniu otrzymuje się **równanie Hendersona-Hasselbalcha**:

$$\text{pH} = \text{p}K_k - \lg \frac{C_k}{C_s} = \text{p}K_k + \lg \frac{C_s}{C_k}$$

Wzór na pH buforu, będącego mieszaniną **słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem**, można wyprowadzić analogicznie:



Stała dysocjacji słabej zasady B wynosi:

$$K_z = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad [OH^-] = \frac{K_z \cdot [B]}{[BH^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad , \text{ co po podstawieniu daje } \quad \frac{K_w}{[H_3O^+]} = K_z \cdot \frac{[B]}{[BH^+]}$$

stąd:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w \cdot [BH^+]}{K_z \cdot [B]} = \frac{K_w \cdot C_s}{K_z \cdot C_z}$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku, sól jest dobrze zdysocjowana i stężenie $[BH^+]$ równa się całkowitemu stężeniu soli C_s , natomiast $[B]$ odpowiada stężeniu słabej zasady C_z , użytej do sporządzenia buforu.

Po zlogarytmowaniu powyższego wzoru otrzymuje się:

$$pH = pK_w - pK_z - \lg \frac{C_s}{C_z} \quad \text{lub:}$$

$$pH = 14 - pK_z - \lg \frac{C_s}{C_z} = 14 - pK_z + \lg \frac{C_z}{C_s}$$

Każdy roztwór buforowy charakteryzuje się określonym zakresem pH. W przypadku buforu octanowego (według Walpoe'a) zakres ten wynosi 3,48–6,04, a w przypadku buforu amoniakalnego 7,96–10,52. Z podanych wcześniej wzorów wynika, że pH roztworu buforowego zależy od pK kwasu (lub zasady) oraz od stosunku stężeń soli do kwasu lub zasady. Dowodzą tego następujące przykłady:

PRZYKŁAD 1.

Jakie będzie pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 80 ml kwasu octowego o stężeniu 0,2 mol/l i 20 ml octanu sodu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

Należy obliczyć stężenie molowe kwasu i soli w roztworze buforowym:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 80 \text{ ml}}{80 \text{ ml} + 20 \text{ ml}} = 0,16 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 20 \text{ ml}}{80 \text{ ml} + 20 \text{ ml}} = 0,04 \text{ mol/l}$$

lub można obliczyć liczbę moli kwasu i soli wprowadzoną do roztworu:

$$\text{liczba moli} = C_{\text{mol/l}} \cdot V_1$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 0,08 \text{ l} = 0,016 \text{ mol}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 0,02 \text{ l} = 0,004 \text{ mol}$$

Do obliczania pH roztworu można wykorzystać zarówno stężenie molowe składników, jak i liczbę ich moli, ponieważ w obu przypadkach stosunek ich stężeń pozostaje ten sam, czyli:

$$0,16 \text{ mol/l} / 0,04 \text{ mol/l} = 4, \text{ lub}$$

$$0,016 \text{ mol} / 0,004 \text{ mol} = 4$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK} = -\lg K = -\lg 1,86 \cdot 10^{-5} = -[0,27 + (-5)] = -[0,27 - 5] = -(-4,73) = 4,73$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_k + \lg \frac{C_s}{C_k} = 4,73 + \lg (0,04 \text{ mol/l} / 0,16 \text{ mol/l}) = \\ &= 4,73 - \lg (0,16 \text{ mol/l} / 0,04 \text{ mol/l}) = 4,73 - \lg 4 = 4,73 - 0,6 = 4,13 \end{aligned}$$

Odp. Gdy stosunek soli do kwasu wynosi 1:4, wartość pH buforu octanowego równa się 4,13.

PRZYKŁAD 2.

Jakie będzie pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 50 ml kwasu octowego o stężeniu 0,2 mol/l z 50 ml octanu sodu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 50 \text{ ml}}{50 \text{ ml} + 50 \text{ ml}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 50 \text{ ml}}{50 \text{ ml} + 50 \text{ ml}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5} \quad \text{to} \quad \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg K = 4,73$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{k}} + \lg \frac{C_{\text{s}}}{C_{\text{k}}} = 4,73 + \lg 1 = 4,73$$

Odp. Gdy stosunek soli do kwasu wynosi 1:1, wartość pH równa się wartości $\text{p}K_{\text{k}}$, czyli 4,73.

PRZYKŁAD 3.

Jakie będzie pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 20 ml kwasu octowego o stężeniu 0,2 mol/l z 80 ml octanu sodu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 20 \text{ ml}}{20 \text{ ml} + 80 \text{ ml}} = 0,04 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 80 \text{ ml}}{80 \text{ ml} + 20 \text{ ml}} = 0,16 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{k}} + \lg \frac{C_{\text{s}}}{C_{\text{k}}} = 4,73 + \lg(0,16/0,04) = 4,73 + 0,6 = 5,33$$

Odp. Gdy stosunek soli do kwasu wynosi 4:1, wartość pH buforu octanowego równa się 5,33.

⇒ **Siła jonowa** roztworu ma wpływ na wartość pH buforu, dlatego aby dokładnie obliczyć wartości pH roztworu buforowego należy uwzględnić wartość **współczynnika aktywności f** , wówczas pH buforu oblicza się ze wzoru:

$$\text{pH} = \text{p}K_k + \lg (f \cdot C_s/C_k)$$

Podstawiamy do tego wzoru dane z przykładu 1, dla których wartość f wynosi 0,82. Wartość współczynnika aktywności oblicza się ze wzoru:

$$\log f = -\frac{z_i^2 A \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

gdzie:

f – współczynnik aktywności; C_i – całkowite stężenie molowe roztworu; z_i – ładunek jonu; $A = 0,51$ dla roztworów wodnych o temperaturze 25°C, μ – siła jonowa roztworu.

⇒ **Wartość siły jonowej oblicza się**, korzystając ze wzoru:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 = 0,5 (0,04 \text{ mol/l} \cdot 1^2 + 0,04 \text{ mol/l} \cdot 1^2) = 0,04$$

$$\log f = -\frac{1^2 \cdot 0,51 \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -\frac{0,102}{1,2} = 0,82$$

uwzględniając wartość współczynnika aktywności, pH tego buforu wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg (0,82 \cdot 0,04/0,16) = 4,73 + \lg (0,205) = 4,73 - 0,69 = 4,04$$

Obliczona wartość pH tego buforu, bez uwzględnienia współczynnika aktywności, wynosiła 4,13. W buforze tym różnica wynikająca z obliczeń jest stosunkowo nieznaczna, rzędu 0,09 jednostki pH. W przypadku buforów bardziej rozcieńczonych różnica ta jest jeszcze mniejsza, wówczas wartość współczynnika aktywności w obliczaniu pH roztworu buforowego można pominąć. Bardzo duże różnice dotyczą buforów opartych na solach kwasów wieloprotonowych, np. w buforze fosforanowym. W takich przypadkach, obliczając wartość pH zawsze należy uwzględniać współczynniki aktywności dla obu rodzajów jonów.

Przykłady obliczeń pH roztworu buforowego, będącego mieszaniną słabej zasady i jej soli przedstawiono poniżej.

PRZYKŁAD 4.

Jakie jest pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 90 ml roztworu amoniaku o stężeniu 0,2 mol/l z 10 ml roztworu chlorku amonu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 90 \text{ ml}}{90 \text{ ml} + 10 \text{ ml}} = 0,18 \text{ mol/l}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 10 \text{ ml}}{90 \text{ ml} + 10 \text{ ml}} = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,75 \cdot 10^{-5}, \quad \text{p}K_{\text{NH}_3} = -\lg K_{\text{NH}_3} = 4,75$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_z + \lg \frac{C_z}{C_s}$$

$$\text{p}K_w = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,18 \text{ mol/l}}{0,02 \text{ mol/l}} = 10,2$$

Odp. Gdy stosunek soli do zasady wynosi 1:9, wartość pH buforu amonowego wynosi 10,2.

PRZYKŁAD 5.

Jakie jest pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 50 ml roztworu amoniaku o stężeniu 0,2 mol/l z 50 ml roztworu chlorku amonu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 50 \text{ ml}}{50 \text{ ml} + 50 \text{ ml}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1 \text{ mol/l}}{0,1 \text{ mol/l}} = 9,24$$

Odp. Gdy stosunek soli do zasady wynosi 1:1, wartość pH buforu amonowego wynosi 9,24.

PRZYKŁAD 6.

Jakie jest pH roztworu buforowego otrzymanego ze zmieszania 10 ml roztworu amoniaku o stężeniu 0,2 mol/l z 90 ml roztworu chlorku amonu o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozwiązanie:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 10 \text{ ml}}{10 \text{ ml} + 90 \text{ ml}} = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0,2 \text{ mol/l} \cdot 90 \text{ ml}}{10 \text{ ml} + 90 \text{ ml}} = 0,18 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,18 \text{ mol/l}}{0,02 \text{ mol/l}} = 8,29$$

Odp. Gdy stosunek soli do zasady wynosi 9:1, wartość pH buforu amonowego wynosi 8,29.

⇒ **Pojemność buforowa (β)** jest wielkością charakteryzującą zdolność buforowania przez dany roztwór, czyli przeciwstawiania się zmianom pH po dodaniu do roztworu mocnego kwasu lub zasady. Miarą pojemności buforowej jest stosunek liczby dodanych moli jonów H^+ lub OH^- do zmiany pH w przeliczeniu na 1 litr roztworu buforowego:

$$\beta = \frac{dC \text{ (mol/l)}}{\Delta\text{pH}}$$

gdzie:

dC – stężenie mocnego kwasu lub mocnej zasady (mol/l), które spowodowało zmianę pH roztworu buforowego; ΔpH – zmiana wartości pH roztworu buforowego.

Pojemność buforowa przyjmuje tym większą wartość, im większe jest stężenie buforu, natomiast maleje wraz z rozcieńczaniem buforu. Bufory o tym samym stężeniu mają największą pojemność wówczas, gdy stosunek ich składników sprzężonej pary kwas – zasada jest równy jedności.

PRZYKŁAD 7.

Do 100 ml 0,2 M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,16 mol/l i roztworu octanu sodu o stężeniu 0,04 mol/l dodano: a) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l. Oblicz pojemność buforową roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

ad. a. W 1000 ml znajduje się 0,9 mola HCl, to w 1 ml znajdzie się:

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ ml} & - & 0,9 \text{ mola HCl} \\ 1 \text{ ml} & - & 0,0009 \text{ mola HCl} \end{array}$$

Do 100 ml buforu dodano 0,0009 mola HCl.

Jeśli dodany kwas lub zasadę wyrażamy liczbą moli, to obliczając pH po dodaniu mocnego kwasu lub zasady do określonej objętości buforu, innej niż 1 litr, należy także stężenia składników buforu wyrazić liczbą moli.

W 100 ml buforu jest 0,004 mola CH_3COONa i 0,016 mola CH_3COOH ; pH buforu przed dodaniem do niego kwasu wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,004 \text{ mola}}{0,016 \text{ mola}} = 4,13$$

po dodaniu do niego mocnego kwasu:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,004 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,016 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 3,99$$

$$\Delta\text{pH} = 4,13 - 3,99 = 0,14$$

Stężenie molowe dodanego do roztworu buforowego mocnego kwasu, który spowodował zmianę pH wynosi 0,0089 mol/l, ponieważ:

$$\begin{array}{rcl} 0,0009 \text{ mola} - 101 \text{ ml} \\ x & - & 1000 \text{ ml} \\ x & = & 0,0089 \text{ mol/l} \end{array}$$

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,14} = 0,064$$

ad. b. Stężenie NaOH = 0,9 mol/l, dodano 1 ml, który zawiera 0,0009 mola NaOH.

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ ml} & - & 0,9 \text{ mola NaOH} \\ 1 \text{ ml} & - & 0,0009 \text{ mola NaOH} \end{array}$$

pH buforu po dodaniu do niego zasady wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{0,016 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,004 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 4,24$$

$$\Delta\text{pH} = 4,24 - 4,13 = 0,11$$

Stężenie molowe dodanej do roztworu buforowego mocnej zasady wynosi 0,0089 mol/l.

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,11} = 0,081$$

Odp. Bufor octanowy (0,2 M), w którym stosunek soli do kwasu wynosi 1:4, ma niższą pojemność buforową wobec mocnego kwasu rzędu 0,064, a wyższą pojemność buforową wobec mocnej zasady rzędu 0,081.

PRZYKŁAD 8.

Do 100 ml 0,2M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,1 mol/l i octanu sodu o stężeniu 0,1 mol/l dodano: a) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l. Oblicz pojemność buforową tego roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

W 100 ml buforu znajduje się 0,01 mola CH_3COOH i 0,01 mola CH_3COONa . Gdy stosunek soli do kwasu wynosi 1:1, wartość pH buforu przed dodaniem do niego kwasu lub zasady jest równa wartości $\text{p}K_a$, czyli $\text{pH} = 4,73$

ad. a. pH buforu po dodaniu mocnego kwasu wyniesie:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,01 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,01 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 4,65$$

$$\Delta\text{pH} = 4,73 - 4,65 = 0,08$$

Stężenie molowe dodanego do roztworu buforowego mocnego kwasu wynosi 0,0089 mol/l.

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta pH} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,08} = 0,11$$

ad. b. pH buforu po dodaniu zasady wyniesie:

$$pH = 4,73 + \lg \frac{0,01 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}}{0,01 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}} = 4,81$$

$$\Delta pH = 4,81 - 4,73 = 0,08$$

Stężenie molowe dodanej do roztworu buforowego mocnej zasady wynosi 0,0089 mol/l.

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta pH} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,08} = 0,11$$

Odp. Bufor octanowy, w którym stosunek soli do kwasu wynosi 1:1, ma jednakową pojemność buforową zarówno wobec mocnego kwasu, jak i mocnej zasady, której wielkość jest rzędu 0,11; będąc jednocześnie najwyższą z wszystkich buforów octanowych.

PRZYKŁAD 9.

Do 100 ml 0,2 M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,04 mol/l i roztworu octanu sodu o stężeniu 0,16 mol/l dodano: a) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l. Oblicz pojemność buforową roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

W 100 ml 0,2 M buforu octanowego znajduje się 0,016 mola soli i 0,004 mola kwasu, natomiast pH tego buforu o stosunku soli do kwasu 4:1 przed dodaniem kwasu lub zasady wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,016 \text{ mola}}{0,004 \text{ mola}} = 5,33$$

ad. a. Po dodaniu mocnego kwasu pH wyniesie:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,016 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,004 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 5,22$$

$$\Delta\text{pH} = 5,33 - 5,22 = 0,11$$

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,11} = 0,081$$

ad. b. Po dodaniu mocnej zasady pH wyniesie:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,016 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}}{0,004 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}} = 5,47$$

$$\Delta\text{pH} = 5,47 - 5,33 = 0,14$$

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,14} = 0,064$$

Odp. Bufor octanowy (0,2 M), w którym stosunek soli do kwasu wynosi 4:1, ma wyższą pojemność buforową wobec mocnego kwasu – rzędu 0,081 – a niższą pojemność buforową wobec mocnej zasady, rzędu 0,064.

Maksymalna ilość mocnego kwasu, która może być zbuforowana jest zdefiniowana stężeniem soli obecnej w buforze, natomiast ilość mocnej zasady, która może być zbuforowana zdefiniowana jest stężeniem słabego kwasu, obecnego w buforze. W miarę zwiększania ilości dodawanej zasady lub kwasu pojemność buforowa zmniejsza się i staje się równa zero w momencie, gdy cała zawarta w buforze sól zamieni się w słaby kwas lub cały słaby kwas zostanie przeprowadzony w sól. Dlatego pojemność roztworu buforowego zależy od jego stężenia; wzrasta wraz ze wzrostem stężenia buforu i maleje wraz z jego rozcieńczaniem.

⇒ Rozcieńczanie roztworów buforowych zasadniczo nie wpływa na wartość ich pH. Jeśli rozcieńczamy roztwór np. 10-krotnie, to w tym samym stopniu zmniejsza się zarówno stężenie soli, jak i kwasu (lub zasady). Rozcieńczanie buforów wpływa jednak znacząco na ich zdolność buforowania, czego dowodzą poniższe przykłady.

PRZYKŁAD 10.

10 ml 0,2M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,1 mol/l i octanu sodu o stężeniu 0,1 mol/l rozcieńczono dziesięciokrotnie otrzymując 100 ml roztworu. Następnie dodano do niego: a) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l. Jaka jest pojemność buforowa tego roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

W 100 ml buforu znajduje się 0,001 mola CH_3COOH i 0,001 mola CH_3COONa . pH rozcieńczonego roztworu, przed dodaniem do niego kwasu lub zasady równe jest wartości pK dla kwasu octowego, czyli $pH = 4,73$, wartość ta jest analogiczna z wartością pH tego buforu przed rozcieńczeniem (patrz przykład 8).

ad. a. Po dodaniu mocnego kwasu do rozcieńczonego 10-krotnie buforu jego pH wyniesie:

$$pH = 4,73 + \lg \frac{0,001 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,001 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 3,45$$

$$\Delta pH = 4,73 - 3,45 = 1,28$$

Pojemność buforowa wobec mocnego kwasu wyniesie wtedy:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta pH} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{1,28} = 0,007$$

ad. b. Po dodaniu mocnej zasady do rozcieńczonego 10-krotnie buforu jego pH wyniesie:

$$pH = 4,73 + \lg \frac{0,001 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}}{0,001 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}} = 6,01$$

$$\Delta pH = 6,01 - 4,73 = 1,28$$

Pojemność buforowa wobec mocnej zasady wyniesie wtedy:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta pH} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{1,28} = 0,007$$

Odp. Rozcieńczony dziesięciokrotnie bufor octanowy, ma jednakową pojemność buforową zarówno wobec mocnego kwasu, jak i mocnej zasady, rzędu 0,007. Pojemność rozcieńczonego dziesięciokrotnie buforu jest niemal szesnastokrotnie niższa od pojemności wyjściowego buforu.

PRZYKŁAD 11.

10 ml 0,2M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,16 mol/l i octanu sodu o stężeniu 0,04 mol/l rozcieńczono dziesięciokrotnie, otrzymując 100 ml roztworu. Następnie dodano do niego: a) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l. Oblicz pojemność buforową tego roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

Stężenie składników buforu po rozcieńczeniu wynosi w 100 ml – 0,0016 mola CH_3COOH i 0,0004 mola CH_3COONa . Wartość pH 10-krotnie rozcieńczonego buforu przed dodaniem do niego zasady lub kwasu wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,0004 \text{ mola}}{0,0016 \text{ mola}} = 4,13$$

ad. a. Wartość pH rozcieńczonego roztworu po dodaniu mocnej zasady wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,0004 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}}{0,0016 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}} = 4,99$$

$$\Delta \text{pH} = 4,99 - 4,13 = 0,86$$

Pojemność buforowa wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,87} = 0,01$$

ad. b. Stężenie dodanego HCl rzędu 0,0009 mola, ponad dwukrotnie przekracza zdolność buforowania 10-krotnie rozcieńczonego buforu octanowego ze względu na niewystarczającą ilość soli.

Odp. Rozcieńczony 10-krotnie bufor octanowy o stosunku soli do kwasu 1:4 ma pojemność wobec zasady rzędu 0,01, czyli 8-krotnie niższą od pojemności buforu wyjściowego. Natomiast pojemność buforowa wobec mocnego kwasu została przekroczona.

PRZYKŁAD 12.

10 ml 0,2M roztworu buforowego, będącego mieszaniną roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,04 mol/l i octanu sodu o stężeniu 0,16 mol/l rozcieńczono dziesięciokrotnie, otrzymując 100 ml roztworu. Następnie dodano do niego: a) 1 ml HCl o stężeniu 0,9 mol/l; b) 1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l. Oblicz pojemność buforową tego roztworu wobec mocnego kwasu i mocnej zasady.

Rozwiązanie:

Stężenie składników buforu po rozcieńczeniu wynosi w 100 ml – 0,0004 mola CH₃COOH i 0,0016 mola CH₃COONa;

pH rozcieńczonego buforu przed dodaniem do niego kwasu lub zasady wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,0016 \text{ mola}}{0,0004 \text{ mola}} = 5,33$$

ad. a. Wartość pH 10-krotnie rozcieńczonego buforu, po dodaniu do niego mocnego kwasu wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,0016 \text{ mola} - 0,0009 \text{ mola}}{0,0004 \text{ mola} + 0,0009 \text{ mola}} = 4,46$$

$$\Delta\text{pH} = 5,33 - 4,46 = 0,87$$

Pojemność buforowa po dodaniu mocnego kwasu wynosi:

$$\beta = \frac{dC}{\Delta\text{pH}} = \frac{0,0089 \text{ mol/l}}{0,87} = 0,01$$

ad. b. Po rozcieńczeniu buforu, jego pojemność wobec dodanej mocnej zasady (1 ml NaOH o stężeniu 0,9 mol/l) została przekroczona, skutkiem niewystarczającej ilości kwasu w buforze.

Odp. Rozcieńczony 10-krotnie bufor octanowy o stosunku soli do kwasu wynoszącym 4:1 ma pojemność wobec kwasu rzędu 0,01, czyli 8-krotnie niższą niż bufor wyjściowy. Pojemność buforowa wobec mocnej zasady jest bardzo niska, ponieważ dodana ilość zasady przekroczyła jego zdolności buforowania.

⇒ Wartość pH roztworów buforowych nie zależy od bezwzględnych stężeń jego składników, lecz od ich stosunku, dlatego rozcieńczanie buforów nie wpływa na ich pH. Zależy ono jednak od siły jonowej roztworu, która zmienia się w trakcie rozcieńczania. W rzeczywistości następuje niewielka zmiana pH, wywołana zmianą wielkości współczynnika aktywności f roztworu buforowego w miarę jego rozcieńczania.

PRZYKŁAD 13.

Oblicz pH roztworu buforowego (uwzględniając wartość siły jonowej μ i współczynnika aktywności f), będącego mieszaniną kwasu octowego i octanu sodu o stężeniu: a) 0,1 mol/l CH_3COOH i 0,1 mol/l CH_3COONa ; b) 0,01 mol/l CH_3COOH i 0,01 mol/l CH_3COONa .

Rozwiązanie:

Siła jonowa roztworu nierozcieńczonego wynosi: $\mu = 0,1$ **wartość f** wynosi:

$$\lg f = -\frac{12 \cdot 0,51 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,122 \quad f = 0,75$$

ad. a. pH nierozcieńczonego buforu po uwzględnieniu współczynnika aktywności f wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,75 \cdot 0,1}{0,1} = 4,60$$

Siła jonowa roztworu 10-krotnie rozcieńczonego wynosi: $\mu = 0,01$ **wartość f** wynosi:

$$\lg f = -\frac{12 \cdot 0,51 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,046 \quad f = 0,89$$

ad. b. pH 10-krotnie rozcieńczonego buforu po uwzględnieniu współczynnika aktywności f wynosi:

$$\text{pH} = 4,73 + \lg \frac{0,89 \cdot 0,01}{0,01} = 4,67$$

Odp. Wartość pH roztworu buforowego, będącego mieszaniną kwasu octowego i octanu sodu o stężeniu 0,1 mol/l CH_3COOH i 0,1 mol/l CH_3COONa wynosi po uwzględnieniu wartości współczynnika aktywności 4,60; pH buforu rozcieńczonego 10-krotnie wynosi 4,67. Przykład wskazuje, że rozcieńczenie buforu nieznacznie zmienia wartość pH. Czynnikiem mającym wpływ na tę wielkość jest siła jonowa roztworu i wartość współczynnika aktywności roztworu. Nie uwzględniając jego wartości w obliczeniach (patrz wcześniej), pH tego buforu wynosiło 4,73.