

## 7.8. Roztwory buforowe

**Roztworami buforowymi** (albo buforami) nazywamy roztwory zachowujące w przybliżeniu stałą wartość pH podczas dodawania do nich niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad albo podczas rozcieńczania ich wodą (czyli są to roztwory wykazujące właściwości stabilizacji pH), np.: jeśli do 1 dm<sup>3</sup> wody dodamy 0,1 mola mocnego kwasu to pH roztworu zmaleje około 6 jednostek; ta sama ilość moli kwasu dodana do 1 dm<sup>3</sup> buforu octanowego zawierającego po 0,2 mola kwasu octowego i octanu sodu spowoduje zmianę pH o około 0,5 jednostki.

W terminologii Brønsteda roztwory buforowe stanowią **mieszaninę słabych protolitów oraz ich sprzężonych partnerów** (oba składniki sprzężonej pary mogą być jonami) czyli składnikami takich roztworu mogą być:

1. mieszanina słabego kwasu i sprzężonej z tym kwasem zasady, np. kwas octowy–anion octanowy,
2. mieszanina słabej zasady i sprzężonego z tą zasadą kwasu, np. amoniak–kation amonu.

Powyższy podział zrobiono tylko po to by pokazać podobieństwo pomiędzy terminologią Brønsteda i Arrheniusa. Używając terminologii wcześniejszej (Arrheniusa) – roztwory buforowe są mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem.

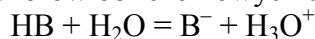
Roztwory buforowe można sporządzać na kilka sposobów:

1. mieszanie (stałych lub ciekłych) składników i rozpuszczenie ich w określonej ilości wody (zazwyczaj sporządzamy roztwór buforowy w kolbie miarowej, a więc dodajemy wody do określonej objętości),
2. mieszanie określonych objętości dwóch roztworów zawierających znane stężenia składników roztworu buforowego,
3. niekompletne reakcje zobojętniania słabych kwasów przez mocne zasady lub słabych zasad przez mocne kwasy,
4. reakcje wypierania słabych kwasów z ich soli przez mocne kwasy lub słabych zasad z ich soli przez mocne zasady.

We wszystkich przypadkach należy obliczyć końcowe stężenia składników roztworów i policzyć siłę jonową roztworów uwzględniając wszystkie mocne elektrolity w roztworze.

Działanie roztworu buforowego polega na równowagowym procesie przenoszenia protonu z kwasu na sprzężoną z nim zasadę. Dobierając odpowiednio stosunek stężeń sprzężonej pary (kwasu i zasady) możemy uzyskać określoną wartość pH roztworu, którą można obliczyć ze stałej równowagi protolizy kwasu Brønsteda wchodzącego w skład tego roztworu.

Jeśli większą wartość od stałej protolizy  $K_b$  zasady Brønsteda  $B^-$  ma stała protolizy  $K_a$  kwasu  $HB$  to do wyprowadzenia wzorów obliczeniowych używamy stałej protolizy kwasu.



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]}$$

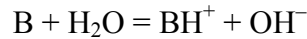
Z tego wyrażenia można wyprowadzić wzór na stopień dysocjacji słabego kwasu wobec wspólnego jonu lub obliczyć stężenie jonu oksoniowego  $H_3O^+$  (a dalej pH roztworu). Stężenia równowagowe kwasu Brønsteda  $[HB]$  i sprzężonej z nim zasady  $[B^-]$  przybliżamy ich stężeniami początkowymi  $c_{HB}$  i  $c_{B^-}$  (efekt wspólnego jonu powoduje, że błąd tego przybliżenia jest znikomy). W obliczeniach zawsze pomijamy równowagę autoprotolizy wody, nawet gdy pH roztworu buforowego jest bardzo bliskie 7.

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HB}}} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{K_a}{[\text{B}^-]} \approx \frac{K_a}{c_{\text{B}^-}} \quad (7.45)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}} \quad (7.46)$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}^-}}\right) \quad (7.47)$$

Jeśli w roztworze buforowym stała protolizy  $K_b$  zasady Brønsteda  $\text{B}$  ma większą wartość od stałej protolizy  $K_a$  kwasu  $\text{HB}^+$  to do wyprowadzenia wzorów obliczeniowych używamy stałej protolizy zasady.



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

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{B}}} \approx \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{K_b}{[\text{BH}^+]} \approx \frac{K_b}{c_{\text{HB}^+}} \quad (7.48)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}} \quad (7.49)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \approx K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{B}}} \quad (7.50)$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{B}}}\right) \quad (7.50)$$

Na podstawie wzorów do obliczania stopnia protolizy słabych elektrolitów w roztworach buforowych (7.45) i (7.48) można stwierdzić, że w tym przybliżeniu stopnie protolizy kwasów i zasad w roztworach buforowych praktycznie nie zależą od ich stężeń, a zależą od stężeń ich sprzężonych partnerów. Porównując wzory do obliczania stopnia protolizy słabych kwasów i zasad bez obecności wspólnego jonu i w jego obecności można stwierdzić, że w pierwszym przypadku zależy on od pierwiastka z  $K/c$ , a w drugim – od stosunku  $K/c$  w pierwszej potęgze.

Roboczy zakres skutecznego działania roztworu buforowego wynosi około  $\pm 1$  jednostki pH w pobliżu  $\text{p}K_a$ , co odpowiada zakresowi stosunków stężeń kwasu do sprzężonej z nim zasady od 1:10 do 10:1. Biochemicy używając niezbyt stężonych roztworów buforowych (o sumarycznym stężeniu składników roztworu buforowego w granicach 0,05÷0,1 M) zawężają ten przedział do około  $\pm(0,7\div 0,8)$  jednostki pH, co odpowiada zakresowi stosunków stężeń kwasu do sprzężonej z nim zasady od około 1:5 do 5:1.

Obliczenia dla roztworów buforowych wykonuje się w następujących etapach:

1. **Obliczenie stężeń obu składników w roztworze** (kwasu Brønsteda oraz sprzężonej z nim zasady) z uwzględnieniem ewentualnych reakcji chemicznych zachodzących w roztworze oraz rozcieńczenia (czasem warunki zadania są tak sformułowane, że ten etap można pominąć).
2. **Obliczenie siły jonowej** roztworu pochodzącej od elektrolitów mocnych tworzących roztwór buforowy oraz ewentualnych mocnych elektrolitów nie posiadających wspólnych jonów z układem buforowym – **siła jonowa jest sumą sił jonowych wszystkich mocnych elektrolitów obecnych w roztworze**. W niewielkiej części na początku obliczeń zadań nie można określić siły jonowej – w takim przypadku liczymy zadanie stosując termodynamiczną stałą protolizy (dokładniejsze wyniki dla tych zadań można uzyskać metodą iteracyjną).

3. Dla tak obliczonej siły jonowej należy odczytać z tabeli odpowiednie wartości stężeniowej stałej protolizy (lub stałej termodynamicznej, jeśli siła jonowa  $I \leq 0,025$  M) oraz współczynnika aktywności jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Stałe protolizy kwasów Brønsteda podano w tabeli jako wartości  $\text{pK}_a$  ( $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$ ). W zadaniach kontrolnych najczęściej stężenia elektrolitów będą tak dobrane, aby wartość siły jonowej pokrywała się z punktami w tabeli (jeżeli siła jonowa nie będzie dokładnie odpowiadała wartościom z tabeli, bierzemy z tabeli wartości najbliższe – tylko w kilku zadaniach przeznaczonych dla dociekliwych studentów podano również odpowiedź uwzględniającą interpolację liniową wartości  $\text{pK}$  stałych stężeniowych i współczynnika aktywności jonów oksoniowych dla faktycznych wartości sił jonowych; efekt interpolacji poprawi wartość pH zaledwie o kilka setnych jednostki). Do obliczania stopnia protolizy (dysocjacji) słabego elektrolitu w roztworze buforowym współczynnik aktywności jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  nie jest potrzebny. Natomiast w przypadku obliczania stopnia protolizy zasady należy obliczyć stałą protolizy zasadowej  $K_b$ . ( $K_a \cdot K_b = K_w$ ).
4. Stężeniowa stała protolizy kwasu  $K_a$  pozwala obliczyć równowagowe stężenie jonów oksoniowych  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Aktywność jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  otrzymuje się mnożąc stężenie jonów oksoniowych przez współczynnik aktywności dla danej siły jonowej ( $\{\text{H}_3\text{O}^+\} = f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ ); następnie pozbywamy się jednostek z wyrażenia logarytmowanego (przez dzielenie  $\{\text{H}_3\text{O}^+\}$  przez aktywność jednostkową  $\{1\}$  – **praktycznie oznacza to pozostawienie liczbowej wartości stężenia molowego**), a po obliczeniu logarytmu aktywności i zmianie znaku (co wynika z definicji pH), otrzymujemy poszukiwaną wartość **pH** roztworu buforowego.
5. Prawie wszystkie zadania dotyczące roztworów buforowych liczymy **przy uproszczeniu zakładającym, że równowagowe stężenia kwasu i zasady są równe ich stężeniom bilansowym**. Jest to uproszczenie zupełnie wystarczające dla wszystkich kwasów o  $\text{pK}_a > 2$ . Dopiero poniżej tej wartości  $\text{pK}_a$  należy uwzględniać w obliczeniach stężenia równowagowe.

Sposób liczenia pH roztworu buforowego można przedstawić jednym ogólnym wzorem dla wszystkich roztworów buforowych (z wyjątkiem tych wymienionych powyżej w punkcie 5).

$$\text{pH} = -\log \left( f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_a \cdot \frac{[\text{kwas Brønsteda}]}{[\text{zasada Brønsteda}^*]} \right)$$

Wyniki obliczeń stopnia protolizy (dysocjacji) słabego elektrolitu w roztworze buforowym z uwzględnieniem lub bez uwzględnienia wpływu siły jonowej mogą różnić się od siebie nawet o kilkadziesiąt procent. Uwzględnienie wpływu siły jonowej zawsze zwiększa stopień dysocjacji. Powyższe uwagi dotyczą siły jonowej nie przekraczającej 1 M oraz przypadków, kiedy w roztworze buforowym można, bezpiecznie dla jakości obliczeń, pominąć inne równowagi.

Wyniki obliczeń pH roztworów buforowych zawierających tylko elektrolity typu 1-1 przeprowadzone przy użyciu termodynamicznej stałej protolizy kwasu bez uwzględnienia wpływu siły jonowej nie powinny różnić się więcej niż 0,2 jednostki pH od wyników z uwzględnieniem tego wpływu. Jeśli składnikami roztworu buforowego są elektrolity innych typów – błąd pH może być dużo większy – tym większy im większa jest siła jonowa (dla niezbyt stężonych roztworów buforów fosforanowych pominięcie wpływu siły jonowej daje błąd pH około 0,5 jednostki).

W przypadku przeliczania zadań z różnych zbiorów nie uwzględniających wpływu siły jonowej na pH roztworu należy zadania policzyć ze stałą termodynamiczną i sprawdzić odpowiedź, a następnie przeliczyć je ze stałymi stężeniowymi (zgodnie ze stosowanymi

w tym skrypcie zasadami). W ten sposób, wiedząc w jakim mniej więcej zakresie wyniki mogą się różnić od siebie (patrz poprzedni akapit) można doskonalić swoje obliczenia nie licząc zadań z tego skryptu.

Zakres skutecznego działania roztworu buforowego wiąże się z właściwością roztworu buforowego nazywaną **pojemnością buforową** (lub buforującą). Powszechnie stosowana praktyczna definicja pojemności buforowej – **liczba moli mocnego kwasu lub zasady dodana do 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego wywołująca zmianę pH o jedną jednostkę** - kłóci się istotnie z logiką jej matematycznego wyprowadzenia (Kolthoff w 1937 roku odróżnił pojemność buforową wyrażoną powyższą definicją od **indeksu buforu** (buffer index) przedstawionego wzorem wyprowadzonym przez Van Slyke'a w 1922 roku – obliczenia wg powyższej definicji i wzoru Van Slyke'a dają zbieżne wyniki tylko przy dodaniu do roztworu buforowego bardzo małych ilości kwasu lub zasady). Jeśli zdefiniujemy roztwór buforowy jako mieszaninę kwasu **HB** (o stałej protolizy **K<sub>a</sub>**) i jego soli zawierającej sprzężoną z tym kwasem zasadę **B<sup>-</sup>** o sumarycznym stężeniu obu składników roztworu **c = [HB] + [B<sup>-</sup>]**, to jego pojemność buforową **β** definiujemy różniczkowo jako stosunek liczby moli jednoprotonowego mocnego kwasu lub jednoprotonowej zasady **d(C)** dodanej do roztworu buforowego do wywołanej tym dodatkiem zmiany pH **d(pH)**, czyli przy zmianach dążących do zera:

$$\beta = \frac{d(C)}{d(pH)} = 2,303 \cdot \left( \frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{K_a \cdot c \cdot [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \right) \quad (7.51)$$

Z matematycznego określenia pojemności buforowej wynika, że zmienia się ona w przybliżeniu wprost proporcjonalnie do sumy stężeń składników roztworu buforowego. Ta funkcja matematyczna posiada maksimum wynoszące **0,575·c** przy stosunku **[HA]/[A<sup>-</sup>] = 1** w punkcie, w którym **pH = pK<sub>a</sub>**. Przy wartości pH różniącej się o ± 1 od od pK<sub>a</sub> roztwór buforowy zachowuje jeszcze około 30 % swojej maksymalnej pojemności buforowej.

Powyższy wzór jest zupełnie nieprzydatny do obliczeń zmiany pH roztworu buforowego wywołanej dodaniem do niego niewielkich ilości mocnego kwasu lub zasady. Zadania te można policzyć zakładając, że **mocny kwas lub zasada całkowicie przereagują z odpowiednim składnikiem roztworu buforowego** zmieniając stosunek stężeń kwasu Brønsteda i sprzężonej z nim zasady – czyli należy obliczyć stochiometrię reakcji zobojętniania jednego ze składników roztworu buforowego, skorygować stężenia składników z ewentualnym uwzględnieniem zmiany objętości oraz siły jonowej (jeśli zachodzi taka potrzeba).

### **Przykład 7.18. Obliczanie stopnia dysocjacji kwasu Brønsteda w roztworze buforowym**

Zmieszano 50,0 cm<sup>3</sup> 0,500 M roztworu kwasu mrówkowego HCOOH, 100 cm<sup>3</sup> 0,250 M mrówczanu potasu HCOOK oraz 350 cm<sup>3</sup> wody. Jaki jest stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze?

**Plan.** Obliczamy stężenia składników roztworu buforowego w końcowej objętości, a następnie stopień protolizy kwasowej (dysocjacji kwasu)

**Rozwiązanie.** Obliczamy końcowe stężenia korzystając ze wzoru  $c_1 V_1 = c_k V_k$ :

$$\begin{aligned} V_2 &= 50 + 100 + 350 = 500 \text{ cm}^3 \\ c(\text{HCOOH}) &= 50,0 \times 0,500 / 500 = 0,0500 \text{ M} \\ c(\text{HCOOK}) &= 100 \times 0,250 / 500 = 0,0500 \text{ M} \end{aligned}$$

Aby znaleźć wartość warunkowej stałej dysocjacji kwasu mrówkowego obliczamy siłę jonową roztworu wynikającą z obecności mocnego elektrolitu w tym roztworze:

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i Z_i^2 = 1/2 (1 \times 0,0500 + 1 \times 0,0500) = 0,050 \text{ M}$$

Dla tej wartości siły jonowej znajdujemy w tablicach wartość pK<sub>a</sub> stałej protolizy kwasu mrówkowego, z której obliczamy K<sub>a</sub>

$$K_a = 10^{-pK_a} = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

którą wykorzystujemy do dalszych obliczeń.

Obliczenie stopnia dysocjacji w tym zadaniu można zrobić na dwa równoważne sposoby:

- Przekształcić wyrażenie na warunkową stałą dysocjacji, tak by otrzymać stosunek  $[H_3O^+]/[HCOOH]$ , który jest przybliżonym stopniem dysocjacji (dla roztworów buforowych błąd wynosi nie więcej niż kilka promili)

$$\alpha \approx \frac{K_a}{[HCOO^-]} = \frac{2,72 \cdot 10^{-4}}{0,0500} = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

lub

- Obliczyć stężenie jonu oksoniowego w roztworze buforowym, a otrzymane stężenie podstawić do wzoru definiującego stopień protolizy.

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]} = 2,72 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,0500}{0,0500} = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c(HCOOH)} = \frac{2,72 \cdot 10^{-4}}{0,0500} = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

(Gdyby użyć stałej termodynamicznej ( $1,8 \cdot 10^{-4}$ ), stopień dysocjacji wyniósłby  $3,6 \cdot 10^{-3}$  z błędem 34% względem obliczonej w tym przykładzie wartości  $5,44 \cdot 10^{-3}$ ).

**Odpowiedź.** Stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze wynosi  $5,44 \cdot 10^{-3}$ .

### Przykład 7.19. Obliczanie pH buforu octanowego

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego kwas octowy o stężeniu 0,0475 M oraz octan sodu o stężeniu 0,0500 M.

**Plan.** Znajac stężenia składników roztworu buforowego wstawiamy je do wyrażenia na stałą protolizy kwasu octowego przekształconego względem stężenia jonu oksoniowego, następnie przeliczamy stężenie jonów  $H_3O^+$  na aktywność, a na koniec obliczamy ujemny logarytm z wartości liczbowej aktywności jonów oksoniowych (pH) lub łączymy wszystkie etapy obliczeń w jedną operację.

**Rozwiązanie** Wyznaczamy siłę jonową roztworu korzystając ze wzoru Lewisa. W całości pochodzi ona od jedyne go mocnego elektrolitu obecnego w tym roztworze – octanu sodu.

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i Z_i^2 = 1/2(0,0500 \cdot 1^2 + 0,0500 \cdot 1^2) = 0,050 \text{ M}$$

Następnie odczytujemy z tablic stałą protolizy kwasu octowego oraz współczynnik aktywności jonu oksoniowego dla tej wartości siły jonowej.

$$pK_a = 4,596 \Rightarrow K_a = 10^{-4,596} = 2,535 \cdot 10^{-5}$$

$$f_{H_3O^+} = 0,8284$$

Dalsze obliczenia można wykonać na dwa sposoby

**Sposób I.** Po odczytaniu z tablic stężeniowej stałej protolizy obliczamy stężenie jonów  $H_3O^+$ .

$$[H_3O^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2,535 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0475}{0,0500} = 2,408 \cdot 10^{-5}$$

Następnie obliczamy aktywność jonów  $H_3O^+$ :

$$a_{H_3O^+} = f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] = 0,8284 \cdot 2,408 \cdot 10^{-5} = 1,995 \cdot 10^{-5}$$

W ostatnim etapie obliczamy pH roztworu:

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log(1,995 \cdot 10^{-5}) = 4,70$$

**Sposób II.** Całość obliczeń wykonujemy w jednej operacji (umożliwiają to współczesne kalkulatory).

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}\right) \\ &= -\log\left(0,8284 \cdot 2,535 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0475}{0,0500}\right) = 4,70 \end{aligned}$$

**Odpowiedź.** Wskaźnik aktywności jonu oksoniowego pH dla tego roztworu wynosi **4,70**.

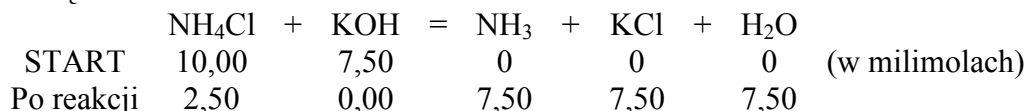
**Przykład 7.20. Obliczanie pH roztworu buforowego otrzymanego w wyniku reakcji chemicznej**

Zmieszano 50,0 cm<sup>3</sup> 0,200 N roztworu NH<sub>4</sub>Cl z 50,0 cm<sup>3</sup> 0,150 N roztworu KOH. Oblicz pH otrzymanego roztworu.

**Plan.** Rozpoczynamy od przeliczenia stężeń i stechiometrii reakcji, przy czym możemy to zrobić na dwa równoważne sposoby – stechiometrię reakcji liczymy w molach (lub milimolach) albo w stężeniach molowych (bo stężenia molowe odpowiadają liczbie moli w 1 dm<sup>3</sup> roztworu). Następnie obliczamy siłę jonową, a wszystkie potrzebne dane podstawiamy do wyrażenia obliczającego pH roztworu.

**Rozwiązanie.** Przeliczamy stężenia (stężenia normalne i molowe obu reagentów są sobie liczbowo równe).

1. Obliczamy liczby moli (objętość w dm<sup>3</sup> razy stężenie) bądź milimoli (objętość w cm<sup>3</sup> razy stężenie) i wstawiamy do zbilansowanej reakcji wypierania słabej zasady NH<sub>3</sub> z jej soli przez mocną zasadę KOH:



Odczynnikiem limitującym w tej reakcji jest KOH, pozostaje więc nadmiar nieprzereagowanego NH<sub>4</sub>Cl.

Z kolei obliczamy stężenia reagentów w końcowej objętości 100 cm<sup>3</sup>

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,50/100 = 0,0250 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3) = 7,50/100 = 0,0750 \text{ M}$$

$$c(\text{KCl}) = 7,50/100 = 0,0750 \text{ M}$$

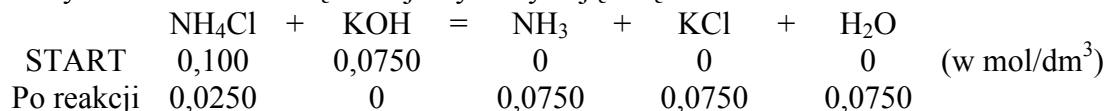
lub:

2. Przeliczamy stężenia przed reakcją do nowej objętości i wykonujemy działania na stężeniach tak jak na molach (jest to uprawnione ponieważ z definicji stężenie jest to liczba moli w 1 dm<sup>3</sup>, czyli odejmując stężenia faktycznie działamy na molach – **warunek!** – **muszą to być stężenia w końcowej objętości:**

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 50,0 \cdot 0,200/100 = 0,100 \text{ M}$$

$$c(\text{KOH}) = 50,0 \cdot 0,150/100 = 0,0750 \text{ M}$$

Obliczamy teraz stechiometrię reakcji wykorzystując stężenia molowe.



Odczynnikiem limitującym w tej reakcji jest KOH, a więc stężenie nieprzereagowanego NH<sub>4</sub>Cl wynosi: 0,1000 – 0,0750 = 0,0250 M.

Zgodnie więc ze stechiometrią reakcji mamy po reakcji następujące stężenia:

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,100 - 0,075 = 0,025 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{KOH}) = 0,075 \text{ M}$$

$$c(\text{KCl}) = c(\text{KOH}) = 0,075 \text{ M}$$

Obliczamy teraz siłę jonową roztworu korzystając ze wzoru Lewisa:  $I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2$ . W przypadku mieszania elektrolitów typu 1-1 siła jonowa ich mieszaniny równa się sumie stężeń obu elektrolitów:

$$I=c(\text{NH}_4\text{Cl})+c(\text{KCl})=0,100 \text{ M}$$

**Etapy stechiometrii i obliczania siły jonowej stanowią podstawę do obliczeń na podstawie stężeniowej stałej równowagi (dla danej siły jonowej).**

Dla tej wartości siły jonowej ( $I=0,100$ ) odczytujemy z tablic  $pK_a$  stężeniowej stałej protolizy kwasu Brønsteda (jonu  $\text{NH}_4^+$ ) oraz współczynnik aktywności kationu oksoniowego  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$pK_a = 9,032 \Rightarrow K_a = 10^{-9,032} = 9,2897 \cdot 10^{-10}$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7903$$

Odczytane z tablic wartości oraz obliczone stężenia amoniaku i jonu amonowego wstawiamy do wzoru:

$$pH = -\log\left(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right) = -\log\left(0,7903 \cdot 9,2897 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,0250}{0,0750}\right) = \mathbf{9,61}$$

(pH obliczone bez uwzględnienia wpływu siły jonowej wynosi 9,72).

**Odpowiedź.** Wskaźnik aktywności jonu oksoniowego pH dla tego roztworu wynosi **9,61**.

**Przykład 7.21. Obliczanie pH buforu fosforanowego otrzymanego w wyniku reakcji chemicznej oraz zmiany pH do dodania określonej ilości mocnej zasady**

Do  $50,0 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ M}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  dodano  $25,0 \text{ cm}^3$   $0,250 \text{ M}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Obliczyć pH roztworu oraz określić, jak zmieni się ono po dodaniu do tego roztworu  $10,0 \text{ cm}^3$   $0,150 \text{ M}$  roztworu  $\text{KOH}$ .

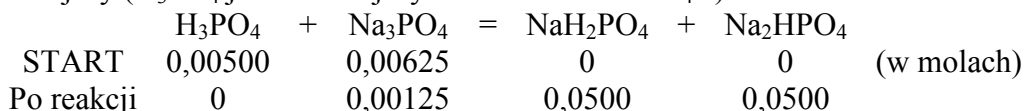
**Plan.** Rozpoczynamy od stechiometrii reakcji kwasu fosforowego z fosforanem trisodu (tym razem użyjemy liczby moli i objętość w  $\text{dm}^3$ ). Następnie obliczymy pH tego roztworu. Po dodaniu mocnej zasady trzeba ponownie obliczyć stechiometrię reakcji. Na zakończenie obliczamy nowe pH i jego wzrost (bo po dodaniu zasady pH zawsze rośnie)

**Rozwiązanie.** Liczbę moli obliczamy z przekształconego wzoru definiującego stężenie molowe ( $c=n/V$ ).

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4)=0,0500 \cdot 0,100=0,00500 \text{ [mol]}$$

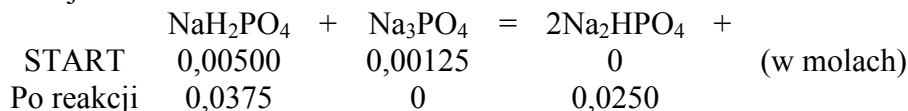
$$n(\text{Na}_3\text{PO}_4)=0,0250 \cdot 0,250=0,00625 \text{ [mol]}$$

Na tej podstawie obliczamy etapowo stechiometrię reakcji wypierania słabszego kwasu przez kwas mocniejszy ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  jest mocniejszym kwasem niż  $\text{HPO}_4^{2-}$ ).



Reagentem limitującym w tej reakcji jest kwas fosforowy, w związku z tym pozostaje nadmiar nieprzereagowanego  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  w ilości:  $0,00625-0,00500=0,00125$  mola

Fosforan trisodu będzie reagował dalej z  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  jest mocniejszym kwasem niż  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) wg reakcji:



W wyniku reakcji ilość moli  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  zmniejszy się do  $0,00375$  ( $0,00500 - 0,00125$ ), a ilość moli  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , która powstała w obu etapach reakcji wynosi  $0,00750$  ( $0,00500 + 0,00250$ ).

Objętość mieszaniny jest sumą objętości obu roztworów i wynosi  $75,0 \text{ cm}^3$ ,

Obliczamy teraz końcowe stężenia oraz siłę jonową:

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=0,00375/0,0750=0,0500 \text{ (elektrolit typu 1-1; } I=c)$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0,00750/0,0750=0,100 \text{ (elektrolit typu 2-1; } I=3 \cdot c)$$

$$I=0,0500+3 \cdot 0,100=0,350 \text{ M}$$

$$pK_a=6,557 \Rightarrow K_a=10^{-6,557}=2,773 \cdot 10^{-7}$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+)=0,7326$$

Powstaje więc typowy bufor fosforanowy, którego pH liczymy w oparciu o drugą stałą dysocjacji kwasu fosforowego.

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Po przekształceniu tego wzoru względem  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  i podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,773 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,0500}{0,100} = 1,387 \cdot 10^{-7}$$

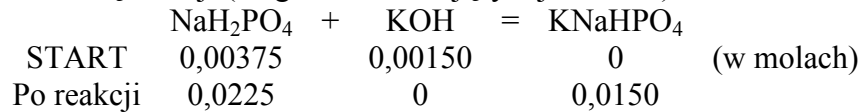
$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log(f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(0,7326 \cdot 1,387 \cdot 10^{-7}) = 6,99$$

(dla stałej termodynamicznej bez uwzględnienia wpływu siły jonowej  $\text{pH}=7,50$ )

Z kolei obliczamy liczbę moli dodanej mocnej zasady.

$$n(\text{KOH}) = 10,0 \cdot 0,150 = 0,00150$$

Obliczmy stechiometrię reakcji (reagentem limitującym jest KOH):



Po reakcji pozostało więc  $0,00375 - 0,0015 = 0,00225$  mola nieprzereagowanego  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  oraz

$$0,00750 + 0,00150 = 0,0090 \text{ mola } (\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KNaHPO}_4)$$

Zmieniła się objętość roztworu (do  $0,0850 \text{ dm}^3$ ), a więc należy obliczyć nowe stężenia.

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,00225 / 0,0850 = 0,0500 \text{ (elektrolit typu 1-1; } I=c)$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KNaHPO}_4) = 0,00750 / 0,0750 = 0,100 \text{ (elektrolit typu 2-1; } I=3 \cdot c)$$

Siła jonowa roztworu wynosi  $0,00225 / 0,085 + 3 \cdot 0,00900 / 0,085 = 0,344 \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,773 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,00225}{0,00900} = 6,933 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\log(0,7326 \cdot 6,933 \cdot 10^{-8}) = 7,29$$

$$\Delta \text{pH} = 7,29 - 6,99 = 0,30$$

(dla stałej termodynamicznej bez uwzględnienia wpływu siły jonowej  $\text{pH}=7,80$  – zmiana pH bez względu na sposób liczenia wynosi  $0,30$  bo siła jonowa praktycznie nie uległa zmianie).

W tym zadaniu możemy sprawdzić obliczeniowo, że roztwory buforowe faktycznie tylko nieznacznie zmieniają pH roztworu po dodaniu pewnej ilości silnej zasady.

**Odpowiedź.** pH roztworu wynosi **6,99**, a po dodaniu niewielkiej ilości KOH pH wzrosło o **0,30** jednostki.

### Przykład 7.22. Obliczanie składu roztworu buforowego na podstawie wartości pH oraz siły jonowej

Siła jonowa buforu amonowego o  $\text{pH}=9,00$  złożonego z amoniaku i chlorku amonu wynosi  $0,500 \text{ M}$ . Jakie jest stężenie amoniaku i chlorku amonu w tym roztworze.

**Plan.** Na podstawie wartości siły jonowej obliczamy stężenie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , który jest jedynym mocnym elektrolitem w tym roztworze, a następnie z pH przeliczonego na stężenie jonu oksoniowego obliczamy nieznanne stężenie amoniaku.

**Rozwiązanie.** Na podstawie wartości siły jonowej możemy od razu określić stężenie soli oraz współczynnik aktywności jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  oraz stężenie chlorku amonu..

$$c(\text{NH}_4^+) = I = 0,500 \text{ M.}$$

Współczynnik aktywności jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  oraz  $\text{pK}_a$  jonu  $\text{NH}_4^+$  odczytujemy z tabeli –  $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7249$

$$\text{pK}_a = 8,919 \Rightarrow K_a = 1,205 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = a(\text{H}_3\text{O}^+) / f(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-9} / 0,7249 = 1,3795 \cdot 10^{-9}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Po przekształceniu tego wzoru względem stężenia amoniaku otrzymamy:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = K'_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,205 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{0,500}{1,3795 \cdot 10^{-9}} = 0,437$$

Licząc to zadanie ze stałą termodynamiczną otrzymujemy stężenie amoniaku o 40 % większe od otrzymanego w tym przykładzie.

**Odpowiedź.** Stężenie  $\text{NH}_3$  w tym roztworze wynosi **0,437 M**, a stężenie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – **0,500 M**.

Istnieją roztwory buforowe oparte na względnie mocnych kwasach np. kwasie jodowym  $\text{HIO}_3$  lub drugiej stałej dysocjacji kwasu siarkowego. W takim przypadku pH roztworu buforowego trzeba liczyć z użyciem równania kwadratowego.

### Przykład 7.23. Obliczanie pH roztworu buforu wodorosiarczanowego(VI)

Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 0,200 mola  $\text{KHSO}_4$  i 0,300 mola  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu.

**Plan.** Obliczamy stężenia składników roztworu buforowego oraz jego siłę jonową, a następnie układamy równanie kwadratowe

**Rozwiązanie.** Po przeliczeniu stężeń otrzymamy:

$$c(\text{KHSO}_4) = c/V = 0,200/2,00 = 0,100 \text{ M}$$

$$c(\text{K}_2\text{SO}_4) = c/V = 0,300/2,00 = 0,150 \text{ M}$$

$$I = 0,100 + 3 \cdot 0,150 = 0,550 \text{ M}$$

Dla tej siły jonowej odczytujemy z tablic wartość  $\text{p}K_{a2}$  drugiej stałej stężeniowej kwasu siarkowego(VI) oraz współczynnik aktywności jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$

$$\text{p}K_{a2} = 1,291 \Rightarrow K_{a2} = 0,0512$$

$$f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,7240$$

Wskutek dysocjacji jonu  $\text{HSO}_4^-$  jego równowagowe stężenie będzie jednak wyraźnie różnić się od stężenia soli, trzeba ten fakt uwzględnić w równaniu równowagowym i w obliczeniach.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \cdot \frac{c_{\text{HSO}_4^-} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{SO}_4^{2-}} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Po przekształceniu trzymujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_2 + c_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_2 \cdot c_{\text{HSO}_4^-} = 0$$

z dodatnim pierwiastkiem równania:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{-K_2 - c_{\text{SO}_4^{2-}} + \sqrt{(K_2 + c_{\text{SO}_4^{2-}})^2 + 4 \cdot K_2 \cdot c_{\text{HSO}_4^-}}}{2} = \\ &= \frac{-0,212 + \sqrt{(0,212)^2 + 4 \cdot 0,0512 \cdot 0,100}}{2} = 0,01282 \end{aligned}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,7240 \cdot 0,01282 = 0,009284$$

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = 2,03$$

Ewentualna iteracyjna korekta uwzględniająca zmianę siły jonowej spowodowaną autoprotolizą jonu  $\text{HSO}_4^-$  obniża pH nieznacznie (mniej niż o 0,01 jednostki). Bez uwzględnienia równania kwadratowego, ale z użyciem stałej stężeniowej obliczone pH wynosi 1,61 (błąd -0,42).

Z użyciem stałej termodynamicznej (z zastosowaniem równania kwadratowego lub bez niego) obliczone wartości pH wynoszą odpowiednio 1,22 (błąd -0,79) lub 2,17 (błąd +0,14). Dla



- |           |                |                  |
|-----------|----------------|------------------|
| 14. 3,91; | 15. 10,73;     | 16. 7,91;        |
| 17. 9,06; | 18. 4:1, 9,34; | 19. 66,4, 6,15g; |
| 20. 0,48; | 21. 8,64;      | 22. 6,47;        |
| 23. 6,78; | 24. 5,93       |                  |

## Zadania dodane (D)

### **Siła jonowa w roztworze buforowym**

**D1.** W wyniku zmieszania  $50,0 \text{ cm}^3$   $0,180 \text{ N}$   $\text{K}_3\text{PO}_4$  oraz  $50,0 \text{ cm}^3$   $0,0900 \text{ N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  otrzymano roztwór buforowy. Obliczyć siłę jonową tego roztworu pomijając udziały pochodzące od dysocjacji słabych elektrolitów.

**D2.** Do  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $0,0200$  mola siarczanu metyloamoniowego  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  oraz  $0,0100$  mola  $\text{KCl}$  dodano  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KOH}$ . Obliczyć siłę jonową w tym roztworze.

### **Stopień dysocjacji słabego elektrolitu w roztworze buforowym**

**D3.** Obliczyć stopień dysocjacji kwasu azotowodorowego  $\text{HN}_3$  w roztworze otrzymanym przez zmieszanie równych objętości  $0,300 \text{ M}$  kwasu azotowodorowego i  $0,200 \text{ M}$  roztworu azydku sodu  $\text{NaN}_3$ .

**D4.** W  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu znajduje się  $0,200$  mola kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $0,100$  mola octanu potasu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  oraz  $0,100$  mola  $\text{CaCl}_2$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w tym roztworze.

**D5.** Obliczyć stopień dysocjacji amoniaku w roztworze otrzymanym przez zmieszanie równych objętości  $0,200 \text{ M}$  amoniaku i  $0,100 \text{ M}$  roztworu siarczanu(VI) amonu.

**D6.** W  $2,50 \text{ dm}^3$  roztworu znajduje się  $0,250$  mola kwasu octowego  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $0,125$  mola octanu potasu  $\text{CH}_3\text{COOK}$  oraz  $0,125$  mola  $\text{KNO}_3$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego w tym roztworze.

**D7.** W  $1,50 \text{ dm}^3$  roztworu znajduje się  $0,200$  mola kwasu benzoowego  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $0,100$  mola benzoesu potasu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$  oraz  $0,200$  mola  $\text{NaCl}$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzoowego w tym roztworze.

**D8.** Zmieszano  $150,0 \text{ cm}^3$   $2,30 \%$  roztworu kwasu mrówkowego  $\text{HCOOH}$ ,  $50,0 \text{ cm}^3$   $2,80 \%$  roztworu  $\text{KOH}$  i dopełniono wodą do objętości  $250,0 \text{ cm}^3$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w tym roztworze. Przyjąć, że gęstości roztworów wynoszą  $1,000 \text{ kg/dm}^3$ .

**D9.** Zmieszano  $150,0 \text{ cm}^3$   $2,15 \%$  roztworu kwasu azotowodorowego  $\text{HN}_3$ ,  $50,0 \text{ cm}^3$   $2,00 \%$  roztworu  $\text{NaOH}$  i dopełniono wodą do objętości  $500,0 \text{ cm}^3$ . Obliczyć stopień dysocjacji kwasu azotowodorowego w tym roztworze. Przyjąć, że gęstości roztworów wynoszą  $1,000 \text{ kg/dm}^3$ .

### **Obliczanie pH roztworu buforowego**

**D10.** Obliczyć pH roztworu zawierającego  $0,200$  mola  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  i  $0,300$  mola  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$  w  $2,00 \text{ dm}^3$  roztworu.

**D11.** Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $60,0 \text{ cm}^3$   $0,250 \text{ M}$  roztworu metyloaminy  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $120 \text{ cm}^3$   $0,150 \text{ M}$  roztworu chlorku metyloamoniowego  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  i  $70,0 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ M}$  roztworu  $\text{HCl}$ .

**D12.** Obliczyć pH roztworu otrzymanego przez zmieszanie  $60,0 \text{ cm}^3$   $0,250 \text{ M}$  roztworu amoniaku,  $120 \text{ cm}^3$   $0,150 \text{ M}$  roztworu chlorku amonu i  $70,0 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ M}$  roztworu  $\text{HCl}$ .

**D13.** Zmieszano  $20,0 \text{ cm}^3$   $0,800 \text{ M}$  roztworu amoniaku,  $30,0 \text{ cm}^3$   $0,2667 \text{ M}$   $\text{KNO}_3$  oraz  $30,0 \text{ cm}^3$   $0,1333 \text{ M}$  roztworu siarczanu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Obliczyć pH otrzymanego roztworu.

**D14.** W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 0,200 M roztwór kwasu benzoowego  $C_6H_5COOH$  i 0,500 M roztwór benzoianu potasu aby otrzymać roztwór buforowy o sile jonowej 0,100 M. Obliczyć pH tego roztworu.

**D15.** Przez zmieszanie  $0,100\text{ dm}^3$  0,200 M roztworu dimetyloaminy  $(CH_3)_2NH$  z  $60,0\text{ cm}^3$  0,1334 M HCl otrzymano roztwór buforowy. Obliczyć jego pH oraz stopień protolizy dimetyloaminy w tym roztworze.

**D16.** Należy sporządzić  $0,200\text{ dm}^3$  buforu mrówczanowego o pH 4,20 oraz sile jonowej 0,100 M. Obliczyć objętość 0,300 M kwasu mrówkowego HCOOH oraz masę mrówczanu sodu HCOONa potrzebną do przygotowania tego roztworu.

**D17.** W jakim stosunku objętościowym należy mieszać 0,200 M roztwór metyloaminy i 0,150 M roztwór chlorku metyloamoniowego aby otrzymać roztwór buforowy o sile jonowej 0,100 M. Obliczyć pH tego roztworu.

Odpowiedzi do zadań dodanych

D1. 0,128;	D2. 0,700;	D3. $I=0,100, 3,30 \cdot 10^{-4}$ ;
D4. $I=0,200, 6,08 \cdot 10^{-4}$ ;	D5. $I=0,150, 1,68 \cdot 10^{-4}$ ;	D6. $I=0,100, 5,56 \cdot 10^{-4}$ ;
D7. $I=0,200, 1,68 \cdot 10^{-3}$ ;	D8. $0,100, 3,11 \cdot 10^{-3}$ ;	D9. $I=0,050, 5,77 \cdot 10^{-4}$ ;
D10. $I=0,150, \text{pH}=4,26$ ;	D11. $I=0,100, \text{pH}=10,04$ ;	D12. $I=0,100, \text{pH}=8,64$ ;
D13. $I=0,250, \text{pH}=9,39$ ;	D14. $V_1:V_2=4:1, \text{pH}=3,89$ ;	D15. $I=0,05, \text{pH}=10,70, 8,02 \cdot 10^{-3}$ ;
D16. $85,5\text{ cm}^3, 1,36\text{ g}$ ;	D14. $V_1:V_2=1:2, \text{pH}=10,35$ ;	