



Politechnika
Wrocławska

CHEMIA NIEORGANICZNA

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC 10471



ROZTWORY BUFOROWE

Opracowanie: Andrzej T. Kowal

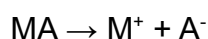
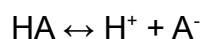
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Mianem **roztworów buforowych** określa się roztwory, których *pH ulega jedynie nieznacznej zmianie pod wpływem dodatku mocnego kwasu lub mocnej zasady*. Jakkolwiek definicję taką trudno uznać za precyzyjną (jak interpretować “nieznaczną zmianę” pH ?), to stanowi ona pełną charakterystykę roztworów buforowych. Najczęściej stosowane roztwory buforowe to roztwory: słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą, słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem, dwóch soli kwasu wielozasadowego o różnej zawartości atomów wodoru. Poznanie własności roztworów buforowych jest istotne zarówno z powodu roli jaką pełnią w organizmach żywych jak również zastosowań praktycznych w wielu dziedzinach chemii. Funkcjonowanie większości enzymów wymaga środowiska o ściśle kontrolowanej wartości pH a odchylenia nawet rzędu 0,10 jednostki pH w stosunku do wartości optymalnej skutkują obniżeniem aktywności katalitycznej enzymu lub (w przypadku większych zmian pH) jego nieodwracalną denaturacją. Wartość pH osocza krwi, utrzymująca się w przedziale: 7,35 – 7,45 na skutek działania układu buforowego $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, jest charakterystyczna dla organizmów zdrowych, zaś zmiana pH poza te granice (spowodowana zaburzeniem procesów metabolicznych lub oddechowych) prowadzi do stanów patologicznych określanych mianem alkalozji lub acidozy (kwasicy). Biotechnologiczne zastosowania enzymów w celach preparatywnych i przemysłowych są możliwe dzięki wykorzystaniu odpowiednich roztworów buforowych, zapewniających optymalną aktywność katalityczną stosowanego enzymu. Znaczna część reakcji stosowanych w chemii analitycznej do oznaczenia zawartości analizowanego składnika próbki wymaga kontrolowanego pH (np. reakcje tworzenia związków kompleksowych) i użycie odpowiedniego roztworu buforowego jest niezbędne dla poprawnego wykonania oznaczenia.

1.1 Mechanizm działania roztworów buforowych [1-3]

1.1.1 Roztwory buforowe zawierające słaby kwas (jednozasadowy) HA i sprzężoną z nim zasadę (anion soli słabego kwasu i mocnej zasady).

W roztworze obok anionów A^- pochodzących z dysocjacji słabego kwasu HA występują również aniony pochodzące z dysocjacji soli MA:



Po uwzględnieniu równań bilansowych:

$$c_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]_a = [\text{HA}] + [\text{H}^+] \quad \text{oraz} \quad c_s = [\text{A}^-]_s$$

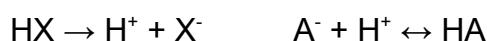
gdzie c_a jest całkowitym stężeniem słabego kwasu, $[\text{HA}]$ stężeniem niezdysoncjowanych cząsteczek słabego kwasu, $[\text{A}^-]_a$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji kwasu HA, a $[\text{A}^-]_s$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji soli, wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu można zapisać:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s)}{c_a - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c_s)}{c_a - [\text{H}^+]}$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; $c_a \gg [\text{H}^+]$ i $c_s \gg [\text{H}^+]$), to wtedy:

$$K_a = [\text{H}^+] \frac{c_s}{c_a}, \quad \text{a stąd:} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} = K_a \frac{n_a}{n_s}$$

Dodanie niewielkiej ilości mocnego kwasu HX do takiego roztworu buforowego ($n_{\text{HX}} < n_{\text{MA}}$) powoduje protonowanie anionów A⁻:



i zmianę licznosci obu składników roztworu buforowego: $n_a = n_a^0 + n_{\text{HX}}$; $n_s = n_s^0 - n_{\text{HX}}$, gdzie n_a^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabego kwasu oraz jego soli. Stężenie jonów wodorowych w roztworze po dodaniu HX można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabego kwasu:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s)}{c'_a - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c'_s)}{c'_a - [\text{H}^+]},$$

$$\text{a jeśli } c'_a \gg [\text{H}^+] \text{ i } c'_s \gg [\text{H}^+] \text{ to: } [\text{H}^+] = K_a \frac{c'_a}{c'_s} = K_a \frac{n_a^0 + n_{\text{HX}}}{n_s^0 - n_{\text{HX}}}$$

gdzie c'_a i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po reakcji z HX.

Stosowanie wzoru uproszczonego wymaga ostrożności w przypadku roztworów buforowych, w których słaby kwas charakteryzuje się stosunkowo dużą wartością stałej dysocjacji (K_a rzędu 10^{-3} i więcej) oraz bardzo rozcieńczonych roztworów buforowych, gdy stopień dysocjacji słabego kwasu przekracza granicę 1,0 % i/lub stężenie całkowite soli nie spełnia warunku: $c'_s \gg [\text{H}^+]$.

Dodanie niewielkiej ilości mocnej zasady MOH do roztworu buforowego HA/A⁻ ($n_{\text{MOH}} < n_{\text{HA}}$) powoduje zmniejszenie licznosci słabego kwasu i przyrost licznosci jego soli w roztworze buforowym: $n_a = n_a^0 - n_{\text{MOH}}$; $n_s = n_s^0 + n_{\text{MOH}}$ na skutek reakcji:



i wtedy wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu można zapisać jako:

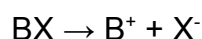
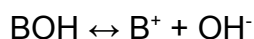
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_s)}{c'_a - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c'_s)}{c'_a - [\text{H}^+]},$$

a stężenie jonów wodorowych (gdy $c'_a \gg [\text{H}^+]$ i $c'_s \gg [\text{H}^+]$) będzie dane wyrażeniem:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c'_a}{c'_s} = K_a \frac{n_a^0 - n_{\text{MOH}}}{n_s^0 + n_{\text{MOH}}}$$

1.1.2 Roztwory buforowe zawierające słabą zasadę BOH i sprzężony z nią kwas B⁺ (kation soli słabej zasady i mocnego kwasu).

W takim roztworze buforowym oprócz kationów B⁺ pochodzących z dysocjacji słabej zasady występują również kationy B⁺ wytworzone w reakcji dysocjacji soli BX:



Uwzględnienie równań bilansowych:

$$c_b = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]_b = [\text{BOH}] + [\text{OH}^-] \quad \text{oraz} \quad c_s = [\text{B}^+]_s$$

gdzie c_b jest całkowitym stężeniem słabej zasady, $[\text{BOH}]$ stężeniem niezdisocjowanych cząstek słabej zasady, $[\text{B}^+]_b$ stężeniem kationów pochodzących z dysocjacji zasady BOH, a $[\text{B}^+]_s$ stężeniem kationów pochodzących z dysocjacji soli, pozwala przedstawić wyrażenie na stałą dysocjacji słabej zasady w postaci:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{([\text{B}^+]_b + [\text{B}^+]_s)[\text{OH}^-]}{c_b - [\text{OH}^-]} = \frac{([\text{OH}^-] + c_s)[\text{OH}^-]}{c_b - [\text{OH}^-]}$$

Jeśli stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; $c_b \gg [\text{OH}^-]$ i $c_s \gg [\text{OH}^-]$), to wtedy:

$$K_b = [\text{OH}^-] \frac{c_s}{c_b}, \quad \text{a stąd:} \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_s} = K_b \frac{n_b}{n_s}$$

Dodatek nieznacznej ilości mocnego kwasu HX do roztworu buforowego BOH/B⁺ ($n_{\text{HX}} < n_{\text{BOH}}$) powoduje zmniejszenie liczności słabej zasady BOH i przyrost liczności jej soli (B⁺) z mocnym kwasem: $n_b = n_b^0 - n_{\text{HX}}$; $n_s = n_s^0 + n_{\text{HX}}$ (n_b^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabej zasady oraz jej soli w roztworze buforowym) w wyniku reakcji:



Stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym po dodaniu HX można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]} = \frac{([OH^-] + c'_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]},$$

a jeśli $c'_b \gg [OH^-]$ i $c'_s \gg [OH^-]$ to: $[OH^-] = K_b \frac{c'_b}{c'_s} = K_b \frac{n_b^0 - n_{HX}}{n_s^0 + n_{HX}}$

gdzie c'_b i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po reakcji z HX.

Jeżeli do roztworu buforowego o składzie BOH/B⁺ wprowadzić nieznaczny ilość mocnej zasady MOH ($n_{MOH} < n_{BX}$), to wtedy na skutek reakcji:



ulegną zmianie liczności obu składników roztworu buforowego: $n_b = n_b^0 + n_{MOH}$; $n_s = n_s^0 - n_{MOH}$ (n_b^0 i n_s^0 są początkowymi licznosciami słabej zasady oraz jej soli w roztworze buforowym).

Stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze buforowym po dodaniu mocnej zasady MOH można obliczyć z wyrażenia na stałą dysocjacji słabej zasady:

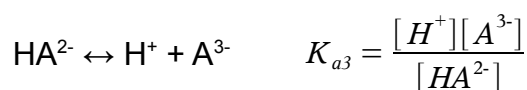
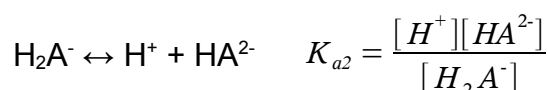
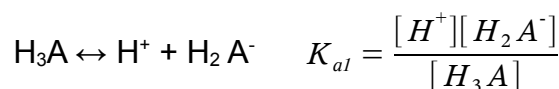
$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{([B^+]_b + [B^+]_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]} = \frac{([OH^-] + c'_s)[OH^-]}{c'_b - [OH^-]},$$

a jeśli $c'_b \gg [OH^-]$ i $c'_s \gg [OH^-]$ to: $[OH^-] = K_b \frac{c'_b}{c'_s} = K_b \frac{n_b^0 + n_{MOH}}{n_s^0 - n_{MOH}}$

gdzie c'_b i c'_s są całkowitymi stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po reakcji z MOH.

1.1.3 Roztwory buforowe zawierające dwie sole słabego kwasu (wielozasadowego) różniące się zawartością atomów wodoru (kwas H₂A⁻ i sprzężoną z nim zasadę HA²⁻; kwas HA⁻ i sprzężoną z nim zasadę A²⁻).

Ten rodzaj roztworów buforowych (np. H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻; HCO₃⁻/CO₃²⁻) cieszy się znaczną popularnością ze względów praktycznych [1,3,4]. Własności roztworu buforowego H₂A⁻/HA²⁻ można zanalizować uwzględniając reakcje dysocjacji:





Po uwzględnieniu równań bilansowych:

$$c_a = c_{\text{MH}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{H}^+] \quad c_s = c_{\text{M}_2\text{HA}} = [\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}}$$

gdzie c_a jest całkowitym stężeniem słabego kwasu H_2A^- , $[\text{H}_2\text{A}^-]$ stężeniem niezdysoncjowanych cząsteczek słabego kwasu, $[\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}}$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji kwasu H_2A^- , a $[\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}}$ stężeniem anionów pochodzących z dysocjacji soli M_2HA , wyrażenie na stałą dysocjacji słabego kwasu H_2A^- można zapisać:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}} + [\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}})}{c_{\text{MH}_2\text{A}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c_{\text{M}_2\text{HA}})}{c_{\text{MH}_2\text{A}} - [\text{H}^+]}$$

Jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym jest znacznie mniejsze od całkowitego stężenia każdego ze składników buforu (w sensie dwóch rzędów różnicy; $c_a \gg [\text{H}^+]$ i $c_s \gg [\text{H}^+]$), to wtenczas:

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \frac{c_{\text{M}_2\text{HA}}}{c_{\text{MH}_2\text{A}}}, \text{ a stąd: } [\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c_{\text{MH}_2\text{A}}}{c_{\text{M}_2\text{HA}}} = K_{a2} \frac{n_{\text{MH}_2\text{A}}}{n_{\text{M}_2\text{HA}}}$$

Jeśli do roztworu buforowego o składzie $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$ dodać niewielką ilość mocnego kwasu HX ($n_{\text{HX}} < n_{\text{M}_2\text{HA}}$), to spowoduje to protonowanie (w głównej mierze) anionu HA^{2-} :



a liczności składników roztworu buforowego po reakcji będą równe: $n_{\text{MH}_2\text{A}} = n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 + n_{\text{HX}}$; $n_{\text{M}_2\text{HA}} = n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 - n_{\text{HX}}$, gdzie $n_{\text{MH}_2\text{A}}^0$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}}^0$ są początkowymi licznościami obu składników. Stałą dysocjacji kwasu H_2A^- w roztworze buforowym o zmienionym składzie można przedstawić w postaci:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{HA}^{2-}]_{\text{MH}_2\text{A}} + [\text{HA}^{2-}]_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + c'_{\text{M}_2\text{HA}})}{c'_{\text{MH}_2\text{A}} - [\text{H}^+]},$$

$$\text{a jeśli } c'_{\text{MH}_2\text{A}} \gg [\text{H}^+] \text{ i } c'_{\text{M}_2\text{HA}} \gg [\text{H}^+] \text{ to: } [\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c'_{\text{MH}_2\text{A}}}{c'_{\text{M}_2\text{HA}}} = K_{a2} \frac{n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 + n_{\text{HX}}}{n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 - n_{\text{HX}}}$$

gdzie $c'_{\text{MH}_2\text{A}}$ i $c'_{\text{M}_2\text{HA}}$ są stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po dodaniu kwasu HX .

Podobnie, dodanie niewielkiej ilości mocnej zasady MOH ($n_{\text{MOH}} < n_{\text{MH}_2\text{A}}$), do roztworu buforowego $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$ spowoduje zmniejszenie liczności słabego kwasu H_2A^- i przyrost liczności soli HA^{2-} : $n_{\text{MH}_2\text{A}} = n_{\text{MH}_2\text{A}}^0 - n_{\text{MOH}}$; $n_{\text{M}_2\text{HA}} = n_{\text{M}_2\text{HA}}^0 + n_{\text{MOH}}$, gdzie $n_{\text{MH}_2\text{A}}^0$ i $n_{\text{M}_2\text{HA}}^0$ są początkowymi licznościami obu składników. Stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym po reakcji można obliczyć z wyrażenia definiującego stałą dysocjacji:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]} = \frac{[H^+]([HA^{2-}]_{MH_2A} + [HA^{2-}]_{M_2HA})}{c'_{MH_2A} - [H^+]} = \frac{[H^+]([H^+] + c'_{M_2HA})}{c'_{MH_2A} - [H^+]},$$

a jeśli $c'_{MH_2A} \gg [H^+]$ i $c'_{M_2HA} \gg [H^+]$ to: $[H^+] = K_{a2} \frac{c'_{MH_2A}}{c'_{M_2HA}} = K_{a2} \frac{n_{MH_2A}^0 - n_{MOH}}{n_{M_2HA}^0 + n_{MOH}}$

gdzie c'_{MH_2A} i c'_{M_2HA} są stężeniami składników roztworu buforowego w roztworze po dodaniu kwasu HX.

1.2 Wpływ rozcieńczenia na pH roztworów buforowych [3]

Rozcieńczenie roztworu buforowego (przy zachowaniu stałej siły jonowej roztworu) nie ma wpływu na jego pH tak długo, jak długo stopień dysocjacji składnika buforu pełniącego rolę słabego kwasu lub słabej zasady jest mniejszy od 1,0 % i/lub stężenie składnika pełniącego rolę soli spełnia warunek: $c'_s \gg [H^+]$ ($c'_s \gg [OH^-]$). Własność taka wynika bezpośrednio z postaci wyrażenia określającego stężenie jonów wodorowych (lub wodorotlenowych) w roztworach buforowych rozważanych typów (1.1.1, 1.1.2 i 1.1.3):

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} = K_a \frac{n_a}{n_s} \quad [OH^-] = K_b \frac{c_b}{c_s} = K_b \frac{n_b}{n_s} \quad [H^+] = K_{a2} \frac{c_{MH_2A}}{c_{M_2HA}} = K_{a2} \frac{n_{MH_2A}}{n_{M_2HA}}$$

Ponieważ rozcieńczenie nie zmienia wartości stosunku stężeń całkowitych składników roztworu buforowego (stężenia obu składników zmniejszają się w tym samym stopniu), to stężenie jonów H^+ (OH^-) pozostaje niezmienione tak długo, jak długo spełnione są warunki: $c'_a \gg [H^+]$ i $c'_s \gg [H^+]$ ($c'_b \gg [OH^-]$ i $c'_s \gg [OH^-]$).

1.3 Pojemność roztworów buforowych [1-5]

Pojemność roztworu buforowego definiuje się jako licznosc [mol] mocnego kwasu lub mocnej zasady, która dodana do 1,00 dm³ roztworu buforowego powoduje zmianę jego pH o 1,00 jednostki pH:

$$\beta = \frac{dn_{MOH}}{dpH} = - \frac{dn_{HX}}{dpH} \quad \text{lub dla skończonych przyrostów: } \beta = \frac{\Delta n_{MOH}}{\Delta pH} = - \frac{\Delta n_{HX}}{\Delta pH}$$

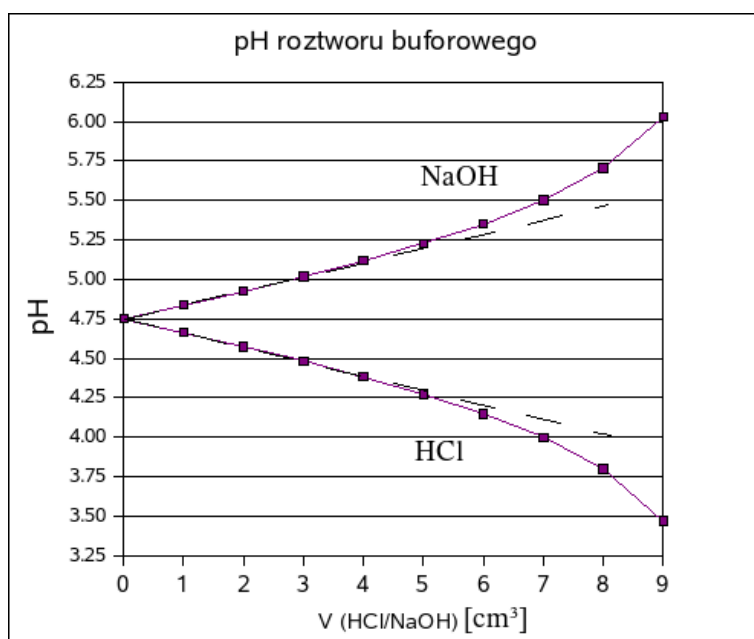
gdzie: n_{HX} i n_{MOH} są licznosciami mocnego kwasu i mocnej zasady dodawanymi do roztworu buforowego, a znak “-” uwzględnia fakt, że dodanie mocnego kwasu do roztworu buforowego powoduje zmniejszenie wartości pH ($\Delta pH < 0$) tego roztworu.

Pojemność roztworu buforowego jest tym większa im większe są stężenia (licznosci) jego składników, podczas gdy roztwór buforowy w którym licznosci obu składników są jednakowe wykazuje dwie istotne cechy: a) jego pojemność buforowa osiąga maksimum, b) pojemność buforu w stosunku do mocnego kwasu i mocnej zasady jest taka sama [4,5].

Zależność pH roztworu buforowego zawierającego 10,0 mmol CH_3COOH i 10,0 mmol CH_3COONa w 50,0 cm^3 roztworu od objętości dodanego roztworu mocnego kwasu (1,00 M HCl) i mocnej zasady (1,00 M NaOH) przedstawiono schematycznie na Rysunku 1. Wartości pH roztworów otrzymanych w wyniku dodania od 1,00 do 4,00 cm^3 roztworu mocnego kwasu lub mocnej zasady do takiego roztworu buforowego zależą liniowo od objętości dodanego roztworu kwasu solnego lub wodorotlenku sodu i można je wykorzystać do wyznaczenia pojemności buforu. Zmiana pH buforu spowodowana dodaniem 4,00 cm^3 1,00 M HCl (czyli 4,00 mmol HCl) wynosi: $\Delta\text{pH} = 4,38 - 4,75 = -0,37$. Odniesienie obserwowanej zmiany pH do roztworu buforowego o objętości 1,00 dm^3 pozwala obliczyć pojemność buforową w stosunku do HCl:

$$\beta = - \frac{\Delta n_{\text{HCl}}}{\Delta \text{pH}} = - \frac{0,00400 \text{ mol} * 1,00 \text{ dm}^3}{-0,37 * 0,0500 \text{ dm}^3} \approx 0,216 = 0,22 \text{ mol}$$

Pojemność rozważanego roztworu buforowego w odniesieniu do wodorotlenku sodu można wyznaczyć w analogiczny sposób.



Rysunek 1. Zależność pH roztworu buforowego 0,20 M CH_3COOH / 0,20 M CH_3COONa ($V = 50,0 \text{ cm}^3$) od objętości dodanego mocnego kwasu (1,00 M HCl) i mocnej zasady (1,00 M NaOH).

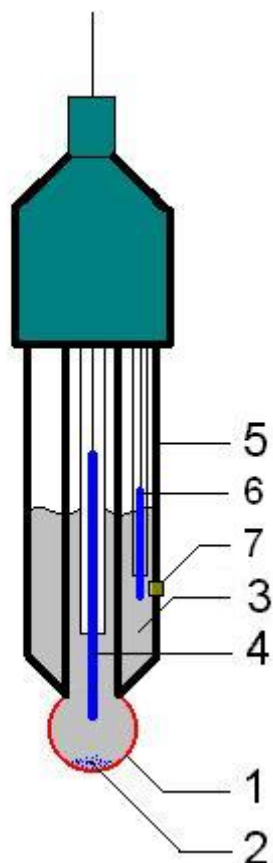
1.4 Elektrochemiczny pomiar pH

Aktywność jonów hydroniowych (wodorowych) ma decydujący wpływ na równowagi jonowe w roztworach wodnych i należy do najczęściej mierzonych cech tych roztworów. Wygodnym sposobem wyrażania aktywności jonów wodorowych jest pH, definiowane jako: $\text{pH} = -\log_{10} (a_{\text{H}^+}/a^0)$, gdzie a^0 jest aktywnością standardową (1,00 mol/dm^3). Jednym z układów elektrochemicznych

których potencjał (lub siła elektromotoryczna) zależy od aktywności jonów wodorowych jest “elektroda” szklana:

$\text{Ag/AgCl} \mid \text{H}^+, \text{Cl}^- \mid \text{membrana szklana} \parallel \text{badany roztwór } \text{H}^+ \mid \text{półogniwo odniesienia (Ag/AgCl)}$

składająca się z elektrody Ag/AgCl zanurzonej w roztworze jonów Cl^- o stałym pH (0,10 M HCl), który umieszczono w rurce szklanej zakończonej membraną szklaną o kulistym kształcie.

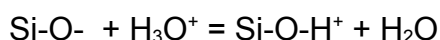


Półogniwo odniesienia może być umieszczone we wnętrzu obudowy elektrody szklanej i taki sensor aktywności jonów wodorowych bywa określany mianem “elektrody” zintegrowanej. Konstrukcję zintegrowanego czujnika pH przedstawiono na Rysunku 2.

- 5 obudowa czujnika
- 6 elektroda odniesienia (Ag/AgCl)
- 7 szkło porowate (kontakt z roztworem badanym)
- 3 0,10 M HCl
- 4 elektroda Ag/AgCl
- 1 membrana szklana
- 2 AgCl

Rysunek 2. Budowa zintegrowanego czujnika pH (“elektrody” szklanej).

Oddziaływanie jonów wodorowych z powierzchnią membrany szklanej:



jest zależne od aktywności jonów wodorowych w roztworze stykającym się z membraną i jest źródłem potencjału na granicy faz: membrana szklana – roztwór. Potencjał ten jest stały we wnętrzu “elektrody” szklanej (stałe stężenie 0,10 M HCl), a ulega zmianom na zewnętrznej powierzchni membrany, która styka się z roztworem badanym. Z tego powodu potencjał “elektrody” szklanej zależy (w stałej temperaturze) jedynie od aktywności jonów wodorowych w analizowanym roztworze:

$$E_{el. szklana} = E' + \frac{RT}{2,303 F} \log a_{\text{H}^+}$$

gdzie E' jest sumą potencjałów wewnętrznej membrany szklanej i obu elektrod Ag/AgCl; R jest uniwersalną stałą gazową, T – temperaturą w skali Kelvina, F – stałą Faradaya, a przelicznik 2,303 wynika z zamiany logarytmu naturalnego na dziesiętny ($\ln 10 = 2,303\dots$).

Mierzona wartość potencjału zależy od temperatury, siły jonowej roztworu, oraz obecności jonów oddziaływujących z materiałem membrany szklanej i zmienia się o około 60 mV na jednostkę pH.

LITERATURA

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna. I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa”, Wydanie 7, PWN, Warszawa, 1998.
2. T. Lipiec, Z. Szmal, „Chemia analityczna z podstawami analizy instrumentalnej”, PZWL, 1980 i późniejsze.
3. A. Jabłoński, T. Palewski, L. Pawlak, W. Walkowiak, B. Wróbel, B. Ziółek i W. Żyrnicki, „Obliczenia w chemii nieorganicznej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997, 1998, 2002.
4. A. Hulanicki, „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej”, Wydanie 2, PWN, Warszawa 1980
5. E. T. Urbansky, M. R. Schock, „Understanding, deriving and computing buffer capacity”, J.Chem. Educ. **77**(12), 1640 – 1644 (2000)
6. Ivano G. R. Gutz, „CurTiPot” arkusz kalkulacyjny pomocny w obliczeniach równowag jonowych w roztworach słabych kwasów i zasad, http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot_.html

Pytania kontrolne:

1. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w 25,0 cm³ roztworu. ($pK_a = 4,79$; $pK_w = 14,00$)
2. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol kwasu octowego i 5,00 mmol octanu sodu w 50,0 cm³ roztworu. ($pK_a = 4,79$; $pK_w = 14,00$)
3. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol CH₂ClCOOH i 5,00 mmol CH₂ClCOONa w 100 cm³ roztworu. ($pK_a = 2,86$; $pK_w = 14,00$)
4. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol HNO₂ i 1,00 mmol NaNO₂ w 100 cm³ roztworu. ($pK_a = 3,148$; $pK_w = 14,00$)
5. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol NH₃ i 5,00 mmol (NH₄)₂SO₄ w 50,0 cm³ roztworu. ($pK_b = 4,75$; $pK_w = 14,00$)
6. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol NaHCO₃ i 5,00 mmol Na₂CO₃ w 100 cm³ roztworu. ($pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,32$; $pK_w = 14,00$)
7. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 5,00 mmol H₂CO₃ i 1,00 mmol NaHCO₃ w 250 cm³ roztworu. ($pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,32$; $pK_w = 14,00$)
8. Obliczyć pH roztworu buforowego zawierającego 1,00 mmol NaH₂PO₄ i 5,00 mmol NaHPO₄ w 50,0 cm³ roztworu. ($pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,18$; $pK_{a3} = 12,38$; $pK_w = 14,00$)
9. Obliczyć licznosc stałego NaOH [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o pH = 4,00 z 50,0 cm³ 0,25 M CH₃COOH. ($pK_a = 4,79$; $pK_w = 14,00$)
10. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o pH = 4,00 z 50,0 cm³ 0,25 M CH₃COONa. ($pK_a = 4,79$; $pK_w = 14,00$)
11. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o pH = 9,00 z 50,0 cm³ 0,25 M NH₃·H₂O ($pK_b = 4,75$; $pK_w = 14,00$)
12. Obliczyć licznosc gazowego NH₃ [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o pH = 9,45 z 50,0 cm³ 0,25 M HCl. ($pK_b = 4,75$; $pK_w = 14,00$)
13. Obliczyć licznosc stałego NaOH [mmol] konieczną do przygotowania roztworu buforowego o pH = 8,50 z 50,0 cm³ 0,25 M NaH₂PO₄. ($pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,18$; $pK_{a3} = 12,38$; $pK_w = 14,00$)

14. Do roztworu zawierającego 5,00 mmol CH_3COOH i 4,00 mmol CH_3COONa w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono 1,00 mmol stałego NaOH . Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do NaOH ? ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$)
15. Do roztworu zawierającego 5,00 mmol CH_3COOH i 4,00 mmol CH_3COONa w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono 1,00 mmol gazowego HCl . Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do HCl ? ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$)
16. Do roztworu zawierającego 5,00 mmol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 4,00 mmol NH_4Cl w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono 1,00 mmol gazowego HCl . Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do HCl ? ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$)
17. Do roztworu zawierającego 5,00 mmol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 4,00 mmol NH_4Cl w $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu wprowadzono 1,00 mmol stałego NaOH . Jak zmieni się pH roztworu buforowego? Jaka jest pojemność tego roztworu buforowego w stosunku do NaOH ? ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$)
18. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH , którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ M}$ CH_3COOH i $0,25 \text{ M}$ CH_3COONa , aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$)
19. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH , którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ M}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $0,25 \text{ M}$ NH_4Cl , aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_b = 4,75$; $\text{pK}_w = 14,00$)
20. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH , którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ M}$ CH_3COOH i $0,25 \text{ M}$ CH_3COONa , aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_a = 4,79$; $\text{pK}_w = 14,00$)
21. Obliczyć licznosc [mmol] stałego NaOH , którą trzeba dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ M}$ NaH_2HPO_4 i $0,25 \text{ M}$ NaHPO_4 , aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,18$; $\text{pK}_{a3} = 12,38$; $\text{pK}_w = 14,00$)
22. Obliczyć licznosc gazowego HCl [mmol], którą należy dodać do $50,0 \text{ cm}^3$ $0,10 \text{ M}$ Na_2CO_3 i $0,25 \text{ M}$ NaHCO_3 , aby spowodować zmianę pH tego roztworu o $0,20$ jednostki pH. ($\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,32$; $\text{pK}_w = 14,00$)

WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

Doświadczenie 1. Wyznaczanie pojemności buforowej roztworu buforowego (HA/A^- ; BOH/B^+)

Odczynniki: $0,20 \text{ M}$ chlorek amonu (NH_4Cl); $0,20 \text{ M}$ wodorotlenek amonu (NH_4OH); $0,20 \text{ M}$ octan sodu (CH_3COONa); $0,20 \text{ M}$ kwas octowy (CH_3COOH); $0,25 \text{ M}$ kwas solny (HCl); $0,25 \text{ M}$ wodorotlenek sodu (NaOH); wzorcowe roztwory buforowe

Sprzęt: pehametr; elektroda zintegrowana; zlewka 50 cm^3 ; pipeta miarowa $1,00 \text{ cm}^3$

Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy zapoznać się z instrukcją obsługi pehametru oraz przeprowadzić jego kalibrację stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe. Przygotować 40 cm^3 buforu octanowego (amonowego), w którym stężenia obu składników są jednakowe i wynoszą $0,10 \text{ mol/dm}^3$. Zmierzyć i zapisać w dzienniku laboratoryjnym pH przygotowanego roztworu. Otrzymany roztwór podzielić na dwie równe części. Do jednej z nich dodawać $0,25 \text{ M}$ HCl porcjami po $1,0 \text{ cm}^3$, mierząc pH po dodaniu każdej kolejnej porcji (roztwór należy dokładnie wymieszać przed odczytem pH). Dodawanie $0,25 \text{ M}$ HCl kontynuować do chwili, gdy zmiana pH wyniesie $2,0$ jednostki. Do drugiej części roztworu buforowego dodawać $0,25 \text{ M}$ NaOH porcjami po $1,0 \text{ cm}^3$, dokonując pomiaru pH po dodaniu każdej kolejnej porcji zasady. Przerwać dodawanie $0,25 \text{ M}$ NaOH w chwili, gdy zmiana pH wyniesie $2,0$ jednostki. Po zakończeniu każdej serii pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie (zlewce) przeznaczony do jej przechowywania. Jeżeli wskazania pehametru po przemyciu

elektrody wodą destylowaną przewyższają 8,0, to wskazane jest ponowne przeprowadzenie kalibracji pehametru z użyciem wzorcowych roztworów buforowych.

- wyniki pomiarów przedstawić w formie tabeli,
- obliczyć wartości pH roztworu buforowego po dodaniu kolejnych porcji 0,25 M HCl i 0,25 M NaOH ($pK_a = 4,75$; $pK_b = 4,76$; $pK_w = 14,00$), a wyniki obliczeń umieścić w tabeli,
- sporządzić wykres zależności pH roztworu buforowego w funkcji objętości dodanego roztworu 0,25 M HCl i 0,25 M NaOH oraz obliczyć pojemność badanego roztworu buforowego w [mol] przyjmując, że objętość $V_{buf} = 20,0 \text{ cm}^3$

<i>Lp</i>	$V_{HCl}/V_{NaOH} [\text{cm}^3]$	$n_{HCl}/n_{NaOH} [\text{mmol}]$	$V_{r-r} [\text{cm}^3]$	$C_a/C_b [\text{mol/dm}^3]$	$C_s [\text{mol/dm}^3]$	pH_{obl}	pH_{pom}
0	0	0	20,0				

Doświadczenie 2. Wpływ rozcieńczania na pH roztworu buforowego

Odczynniki: 0,20 M chlorek amonu (NH_4Cl); 0,20 M wodorotlenek amonu (NH_4OH); 0,20 M octan sodu (CH_3COONa); 0,20 M kwas octowy (CH_3COOH); wzorcowe roztwory buforowe

Sprzęt: pehametr; elektroda zintegrowana; zlewka 250 cm^3 ; zlewka 50 cm^3 ; cylinder miarowy 50 cm^3

Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy przeprowadzić kalibrację pehametru stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe. Przygotować 20 cm^3 buforu octanowego (amonowego), w którym stężenia obu składników są jednakowe i wynoszą 0,10 mol/dm^3 . Zmierzyć i zapisać w dzienniku laboratoryjnym pH przygotowanego roztworu. Zmierzyć wpływ rozcieńczenia na pH roztworu buforowego, rozcieńczając przygotowany roztwór buforowy wodą destylowaną: 2-, 5-, 10-, 100- i 1000-krotnie. Roztwory otrzymane w wyniku rozcieńczenia należy bardzo dokładnie wymieszać przed dokonaniem odczytu pH.

- wyniki pomiarów umieścić w tabeli i porównać z wartościami pH obliczonymi dla serii rozcieńczanych roztworów buforowych przyjmując: $pK_a = 4,75$; $pK_b = 4,76$; $pK_w = 14,00$

<i>Lp</i>	<i>V_{pocz} [cm³]</i>	<i>V_{końc} [cm³]</i>	<i>V_{końc}/V_{pocz}</i>	<i>C_a/C_b [mol/dm³]</i>	<i>C_s [mol/dm³]</i>	<i>pH_{obl}</i>	<i>pH_{pom}</i>
0	20,0	20,0	1,00				
1	20,0	40,0	2,00				
2			5,00				
3			10,0				
4			100				
5			1000				

Doświadczenie 3. Wpływ dodanego roztworu HCl i NaOH na pH roztworu Na₂SO₄

Odczynniki: 0,20 M siarczan(VI) sodu (Na₂SO₄); 0,25 M kwas solny (HCl); 0,25 M wodorotlenek sodu (NaOH); wzorcowe roztwory buforowe

Sprzęt: pehametr; elektroda zintegrowana; zlewka 50 cm³; pipeta miarowa 1,00 cm³

Przed przystąpieniem do wykonania doświadczenia należy przeprowadzić kalibrację pehametru stosując dostępne wzorcowe roztwory buforowe. Do dwóch zlewek o pojemności 50 cm³ odmierzyć po 20 cm³ 0,20 M Na₂SO₄ i zmierzyć pH tego roztworu. Do jednego z roztworów Na₂SO₄ dodawać 0,25 M HCl porcjami po 1,0 cm³, mierząc pH po dodaniu każdej kolejnej porcji (roztwór należy dokładnie wymieszać przed odczytem pH). Dodawanie 0,25 M HCl kontynuować do chwili, gdy zmiana pH wyniesie 3,0 jednostki. Do drugiego roztworu Na₂SO₄ dodawać 0,25 M NaOH porcjami po 1,0 cm³, dokonując pomiaru pH po dodaniu każdej kolejnej porcji zasady. Przerwać dodawanie 0,25 M NaOH w chwili, gdy zmiana pH wyniesie 3,0 jednostki. Po zakończeniu każdej serii pomiarów dokładnie przemyć elektrodę zintegrowaną wodą destylowaną i umieścić w kolbie (zlewce) przeznaczony do jej przechowywania. Jeżeli wskazania pehametru po przemyciu elektrody wodą destylowaną przewyższają 8,0, to wskazane jest ponowne przeprowadzenie kalibracji pehametru z użyciem wzorcowych roztworów buforowych.

- sporządzić wykres zależności pH roztworu Na₂SO₄ w funkcji objętości dodanego roztworu 0,25 M HCl i 0,25 M NaOH oraz porównać otrzymany wynik z zachowaniem roztworu buforowego w Doświadczeniu 1.