Równowagi pH w układach buforowych

Podstawy teoretyczne.

Stała dysocjacji *K* jednozasadowego słabego kwasu RH równa jest:

$$K = \frac{C_{H^+} C_{R^-}}{C_{RH}} \qquad (1)$$

Jeśli do roztworu dodamy określoną ilość soli tego kwasu, która ulega całkowitej dysocjacji to spełnione jest równanie:

$$C_{RH} + C_{R^-} = C_{kw} + C_S \qquad (2)$$

gdzie C_{kw} oznacza stężenie kwasu, a C_S stężenie soli.

Korzystając z warunku elektroobojętności roztworu, iloczynu jonowego wody I i równania (2) mozna wyprowadzić wyrażenie określające C_{RH} i C_{R^-}

$$C_{RH} = C_{kw} - C_{H^+} + \frac{I}{C_{H^+}} \qquad (3)$$

$$C_{R^-} = C_S - C_{H^+} - \frac{I}{C_{H^+}} \qquad (4)$$

Podstawiając te stężenia do wzoru (1) upraszczając otrzymane wyrażenia, gdy C_s i C_{kw} >> C_{H^+} i C_{OH^-} - otrzymuje się równanie

$$K = C_{H^+} \cdot \frac{C_s}{C_{kw}} \ [dcm^3/mol] \qquad (5)$$

które mozna przekształcić do postaci:

$$pH = \lg\frac{C_s}{C_{kw}} - \lg K \qquad (6)$$

Gdy zmierzone wartości pH wykreśli się w zależności od $\lg\frac{C_s}{C_{kw}}$ otrzymuje się zgodnie z równaniem (6) prostą, której wartość odciętej dla $\frac{C_s}{C_{kw}} = 1$ daje szukaną wartość stałej dysocjacji K.

Gdy do roztworu buforowego dodamy mocnego kwasu o stężeniu C_{HCl} to pH roztworu buforowego wyniesie:

$$pH = \lg\frac{C_s - C_{HCl}}{C_{kw} + C_{HCl}} - \lg K \qquad (7)$$

przy założeniu, że C_s i C_{kw} >> C_{H^+} i C_{OH^-}

$$K = C_{H^+} \cdot \frac{C_S}{C_{kw}} \tag{8}$$

Zatem ΔpH po dodaniu HCl do roztworu buforowego wyniesie:

$$\Delta pH = \lg \frac{C_s - C_{HCl}}{C_{kw} + C_{HCl}} - \lg \frac{C_s}{C_{kw}} \tag{9}$$

Natomiast w roztworze niezbuforowanym po dodaniu HCl

$$\Delta pH == -\lg C_s + \lg \sqrt{I} \tag{10}$$

(Np. po dodaniu HCl o stężeniu 0,0001 mol/dm^3 do buforu, w którym $C_{kw} = C_s = 0,05$ mol/dm^3 ΔpH = -0,002, zaś po dodaniu HCl o stężeniu 0,0001 mol/dm^3 do wody o iloczynie jonowym równym 10^{-14} mol^{2}dm^{-6} ΔpH = -3,00.)

pH roztworu zależy od wartości $\frac{C_s}{C_{kw}}$

$$pH = \lg \frac{C_s}{C_{kw}} - \lg K$$

Roztwór, dla którego $C_s = C_{kw}$ ma najlepsze własności buforujące. Im bardziej C_s i C_{kw} różnią się od siebie, tym silniej zmienia się wartość pH roztworu po dodaniu silnego kwasu np.HCl.

Oznaczamy $C_{kw} + C_s = C$ oraz $\frac{C_s}{C_{kw}} = x$ wtedy

$$\Delta pH = \lg \frac{x(C - C_{HCl}) - C_{HCl}}{x(C + C_{HCl}) + x^2 C_{HCl}} \tag{11}$$

Minimum ΔpH otrzymuje się dla x = 1, gdy $C_{HCl} << C$

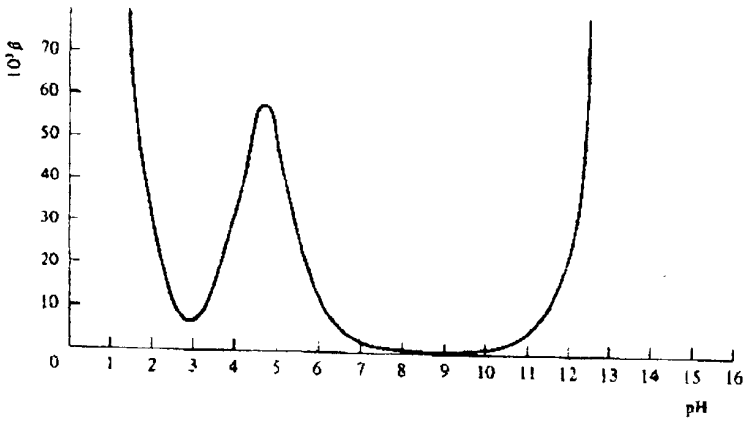

Figure 8.5 Buffer index β as a function of pH for the 0.05 M ethanoic acid–0.05 M sodium hydroxide system, total concentration c = 0.1 M; the useful buffer range is pH 3 to 6.5

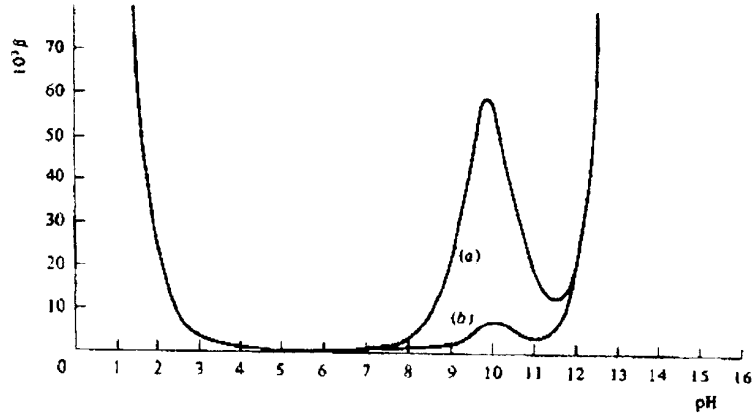

Figure 8.6 Buffer index β as a function of pH for phenol–sodium hydroxide systems. (*a*) c=0.05 M, (*b*) c=0.005 M. The useful buffer range is pH 8.0 to 11.0; the buffer capacity decreases tenfold for the dilution from (*a*) to (*b*).

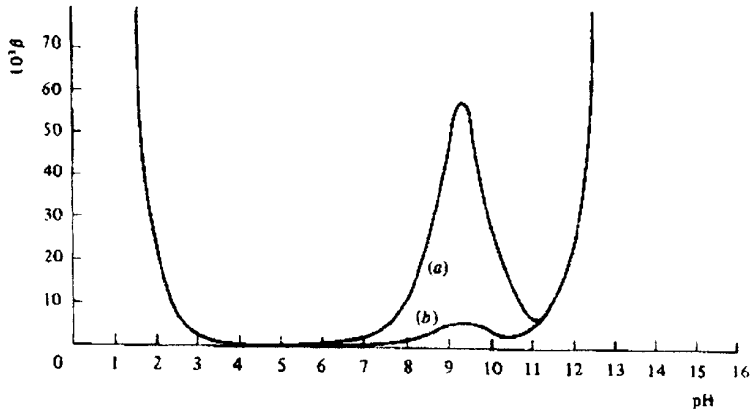

Figure 8.7 Buffer index β as a function of pH for ammonia–hydrochloric acid systems: (*a*) c=0.05 M; (*b*) c=0.005 M. The useful buffer range is pH 7.5 to 10.5; the tenfold decrease in buffer capacity on dilution is again evident.

I Zadanie do wykonania.

1. Przygotować do pracy pH-metr zgodnie z instrukcją obsługi stanowiska.
2. Zmierzyć pH roztworów buforowych.
3. Do 50 cm^3 każdego z roztworów buforowych dodać 0,5 cm^3 0,1 n HCl i ponownie zmierzyć pH, a następnie dodać 0,5 cm^3 1,0 n HCl i zmierzyć pH
4. Zmierzyć pH 50 cm^3 wody destylowanej, do której dodano tę samą ilość HCl.

II Aparatura i odczynniki.

1. pH-metr N-521, pehametr cyfrowy CP 211
2. Pipety, zlewki, biureta
3. Słabe kwasy organiczne i ich sole sodowe lub potasowe, amoniak i sole amonowe, kwas solny.
4. Wzorcowe roztwory buforowe do cechowania pH-metru w zakresie pH 2 - 12.

III. Sposób wykonania ćwiczenia.

Przygotowanie aparatu do pomiaru

- włączyć przyrząd do sieci, po 10 minutach przystąpić do cechowania przyrządu;
- cechowanie pH-metru:
  - przełącznik zakresów ustawić w pozycji "14" (zakres zgrubny)
  - sondę z elektrodą szklaną umieścić w zlewce z wzorcowym roztworem buforowym pH=7. Pokrętłem „AP" ustawić właściwe wskazanie przyrządu na zakresie zgrubnym (odczyt na dolnej skali)
  - po przełączeniu na zakres dokładny skorygować wskazania pH-metru. W tym celu pokrętło kompensacji (oznaczone liczbami od 0-13) ustawić w pozycji 6, a przełącznik zakresów ustawić w pozycji "1,4+C" (zakres dokładny).
    Pokrętłem „AP" ustawić dokładnie 1,00 na górnej skali co daje razem wartość pH = 7 (6 + 1,00).

  Kompensacja wpływu temperatury na dokładność pomiaru.
  - przełącznik zakresów ustawić w pozycji "14" (zakres zgrubny)
  - sondę z elektrodą szklaną umieścić w zlewce z wzorcowym roztworem buforowym o pH =3 lub 4 dla badanych roztworów buforowych o pH < 7 i o pH = 11 lub 12 dla badanych roztworów o pH > 7. Pokrętłem „Nachylenie" ustawić właściwe wskazanie przyrządu na zakresie zgrubnym (odczyt na dolnej skali)
  - po przełączeniu na zakres dokładny skorygować, pokrętłem „Nachylenie", wskazania pH-metru.

Uwaga: Podczas przenoszenia sondy z roztworów wzorcowych lub badanych każdorazowo należy opłukać wodą destylowaną.

Celem poznania nowszych typów pehametrów studenci wykonują wszystkie pomiary posługując się obydwoma aparatami.

Przygotowanie odczynników:

a) sporządzić 0,1 n roztwór słabego kwasu lub zasady oraz 0,1n roztwór jego (jej) soli w kolbkach miarowych a'1000 ml (sprawdzić u p. laborantki czy jest roztwór).
b) ze sporządzonych roztworów około20 roztworów buforowych (po około 40 cm^3) według instrukcji podanej przez prowadzącego zajęcia
c) przygotować 1n i 0,1 n roztwory HCl.

IV. Opracowanie wyników.

1. Wykreślić dla roztworów buforowych funkcję pH = f(lgx), z otrzymanej prostej wyznaczyć stałą dysocjacji słabego kwasu *K* (patrz równanie 6, gdzie $\frac{C_S}{C_{kw}} = x$).
2. Obliczyć teoretycznie pH roztworów buforowych po dodaniu HCl wg wzoru (7) i porównać z wartością zmierzoną, wykreślić $pH_{teor.} = f(pH_{dośw.})$.
3. Obliczyć $pH_{teor.}$ (wzór 11) i wykreślić $\Delta pH = f(-\lg x)$, nanieść na tę krzywą $pH_{dośw.}$

4. Obliczyć (wg ostatniego wzoru) dla jakiego stosunku $\frac{C_S}{C_{Kw}}$ uzyska się minimalną (ΔpH_{min}) wartość pH.
5. Wykreślić wykres zależności β od pH.

β proszę wyliczyć w przybliżeniu ze wzoru $\beta = \frac{\Delta C_{HCl}}{\Delta pH}$, gdzie ΔC_{HCl} oznacza zmianę stężenia (stężenie) HCl po dodawaniu do roztworu buforowego.

Bufor fosforanowy wg Michaelisa - (Poradnik fizykochemiczny):

roztwór pierwszy:	1/15 M KH_2PO_4	- 9,078 g w dm^3
roztwór drugi:	1/15 M Na2HPO4	- 11,188 g w dm^3

8.22. BUFORY NAJCZĘŚCIEJ UŻYWANE W POLAROGRAFII JAKO ROZTWORY PODSTAWOWE DO BADANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH I ICH ZAKRESY pH[16]

Do badań polarograficznych zwykle bierze się mniej więcej 100-krotnie większe stężenie bufor aniżeli stężenie badanej substancji

Nazwa buforu	Skład roztworów		Zakres pH
Ftalanowy	kwas solny	ftalan dwupotasowy	2,2—3,8
Ftalanowy	wodorotlenek sodowy	ftalan dwupotasowy	4,0—6,2
Octanowy	kwas octowy	octan sodowy	3,6—5,6
Fosforanowy	fosforan jednopotasowy	fosforan dwusodowy	4,8—8,0
Boranowy	kwas solny	boran sodowy Na_3BO_3	7,7—9,2
Boranowy	wodorotlenek sodowy	boran sodowy Na_3BO_3	9,2—11,0
Amoniakalny	NH_3	NH_4Cl	8,0—10,0

8.23. UNIWERSALNY BUFOR WEDŁUG BRITTONA I ROBINSONA (ZAKRES pH 2—12)

Do 100 cm³ roztworu pierwszego o składzie: 0,04 M kw. octowy, 0,04 M kw. fosforowy i 0,04 M kw. borowy dodaje się drugiego 0,2 N roztworu NaOH. W zależności od dodanej objętości drugiego roztworu ustala się odpowiednia wartość pH (dane dla temp. 18°C)

NaOH cm³	pH	NaOH cm³	pH	NaOH cm³	pH	NaOH cm³	pH	NaOH cm³	pH
0,0	1,81	20,0	3,29	40,0	5,72	60,0	7,96	80,0	10,38
2,5	1,89	22,5	3,78	42,5	6,09	62,5	8,36	82,5	10,88
5,0	1,98	25,0	4,10	45,0	6,37	65,0	8,69	85,0	11,20
7,5	2,09	27,5	4,35	47,5	6,59	67,5	8,95	87,5	11,40
10,0	2,21	30,0	4,56	50,0	6,80	70,0	9,15	90,0	11,58
12,5	2,36	32,5	4,78	52,5	7,00	72,5	9,37	92,5	11,70
15,0	2,56	35,0	5,02	55,0	7,24	75,0	9,62	95,0	11,82
17,5	2,87	37,5	5,33	57,5	7,54	77,5	9,91	97,5	11,92
								100,0	11,98

8.24. BUFOR OCTANOWY WG WALPOLE'A (ZAKRES pH 3,6—5,6)

Roztwór pierwszy: 0,2 M kw. octowy, roztwór drugi: 0,2 M octan sodowy (27,199 g $CH_3COONa \cdot 8H_2O$ w dm³)

Kwas octowy cm³	Octan sodowy cm³	pH	Kwas octowy cm³	Octan sodowy cm³	pH	Kwas octowy cm³	Octan sodowy cm³	pH
18,5	1,5	3,6	12,6	7,4	4,4	4,2	15,8	5,2
17,6	2,4	3,8	10,2	9,8	4,6	2,9	17,1	5,4
16,4	3,6	4,0	8,0	12,0	4,8	1,9	18,1	5,6
14,7	5,3	4,2	5,9	14,1	5,0			

8.25. BUFOR FOSFORANOWY WEDŁUG MICHAELISA (ZAKRES pH 5,3—8,3

Roztwór pierwszy: $\frac{1}{15}$ M KH_2PO_4 (9,078 g w dm³), roztwór drugi: $\frac{1}{15}$ M Na_2HPO_4 (11,188 fosforanu wg Sörensena w dm³)

Fosforan jednopotasowy	Fosforan dwusodowy	pH w temp. 18°C	Fosforan jednopotasowy	Fosforan dwusodowy	pH w temp. 18°C	Fosforan jednopotasowy	Fosforan dwusodowy	pH w temp. 18°C
10,00	0,00	4,53	7,0	3,0	6,47	2,0	8,0	7,38
9,75	0,25	5,29	6,0	4,0	6,64	1,0	9,0	7,73
9,5	0,5	5,59	5,0	5,0	6,81	0,5	9,5	7,9
9,0	1,0	5,91	4,0	6,0	6,98	0,25	9,75	8,2
8,0	2,0	6,24	3,0	7,0	7,17	0,0	10,0	8,9