

Bufory pH. Pojemność buforowa i zakres buforowania

1. Wstęp

Roztworami buforowymi nazywane są roztwory wodne, składające się z mieszaniny słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady (protonodawca–protonobiorca), bądź odwrotnie. Istotną właściwością roztworów buforowych jest zdolność do utrzymywania względnie stałej wartości pH, w odpowiedzi na dodatek niewielkich ilości kwasów lub zasad. Wartość pH roztworów buforowych pozostaje względnie stabilna również podczas ich rozcieńczania. Z tego względu, roztwory buforowe znajdują zastosowanie przede wszystkim jako czynniki pozwalające na utrzymanie praktycznie niezmiennych wartości pH w szerokim zakresie zastosowań chemicznych (np. przy produkcji barwników, w procesach fermentacyjnych, jak również do ustalania pH produktów spożywczych, kosmetyków oraz leków).

Wartość pH buforu jest uzależniona od pK_a użytego kwasu (bądź pK_b użytej zasady), jak również stosunku stężeń kwasu (zasady) i sprzężonej z nim zasady (kwasu). Zależność tę opisuje równanie Hendersona-Hasselbalcha, ukazujące korelację między mocą kwasu oraz wartością pH. Rozważając reakcję przebiegającą w następujący sposób (w przypadku, gdy do sporządzenia buforu wykorzystano słaby kwas):



równanie Hendersona-Hasselbalcha ma postać:

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

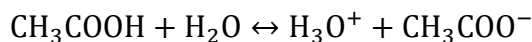
gdzie:

$[A^-]$ – stężenie molowe sprzężonej zasady $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$,

$[HA]$ – stężenie molowe niezdysocjowanego kwasu,

pK_a – ujemny logarytm z K_a (stała równowagi reakcji dysocjacji kwasu).

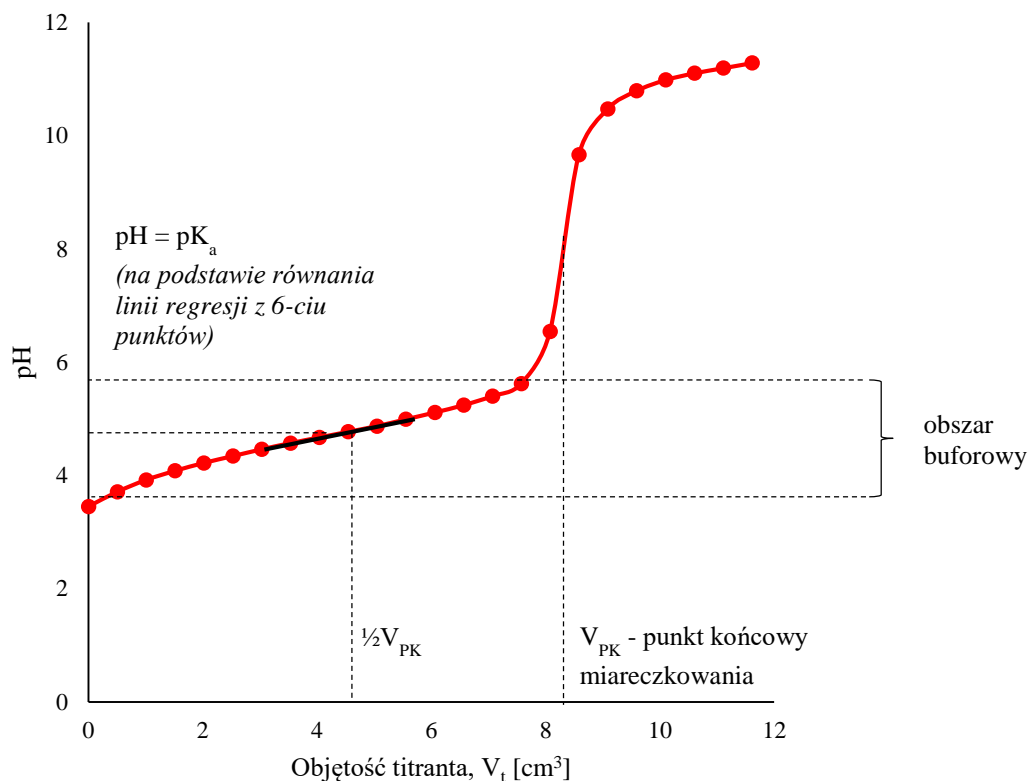
Przykład dla kwasu octowego:



$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Wartość pK_a jest miarą mocy kwasu. Przyjmuje się, że słabe kwasy to te, które odznaczają się wartościami pK_a większymi od 3 ($-\log(0,001) = 3$), a im większa wartość pK_a tym słabszy kwas. Na podstawie równania Hendersona-Hasselbalcha, można zauważyć, że pH roztworu buforowego jest równe wartości pK_a kwasu, gdy stosunek stężenia wolnego (niezdysocjowanego) kwasu do stężenia anionu powstałego na skutek dysocjacji tego kwasu, równy jest 1 (bo $\log(1)=0$).

W przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą, sytuacja taka ma miejsce po dodaniu ilości zasady, równej połowie ilości potrzebnej do całkowitego zobojętnienia kwasu, czyli w momencie, gdy stopień zmiareczkowania wynosi 50% (rys. 1). Dodatkowo, warto zauważyć, że wartość pH roztworu zmienia się stosunkowo wolno w regionie buforowym, czyli przy $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$.



Rys. 1. Przykład krzywej miareczkowania słabego kwasu (kwas octowy, $\text{pK}_a = 4,7$) mocną zasadą (0,1 M NaOH).

Należy jednak pamiętać, że zbyt duża ilość dodanego kwasu lub zasady może spowodować przekroczenie, tzw. pojemności buforowej, czego efektem są znaczące zmiany pH roztworu.

Pojęcie „pojemność buforowa” (β) określa w sposób ilościowy zmianę pH tegoż roztworu wywołaną dodatkiem mocnego kwasu lub zasady. Wyznacza się ją w odniesieniu do 1 dm^3 roztworu buforowego.

$$\beta \approx \left| \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} \right|$$

β – pojemność buforowa,

Δn – ilość moli mocnego kwasu/zasady po dodaniu do roztworu buforowego [mol],

ΔpH – zmiana pH podczas dodawania objętości mocnego kwasu/zasady do roztworu buforowego.

Wartość pojemności buforowej jest silnie związana ze stężeniami składników i wzrasta wraz z ich zwiększeniem. Największą pojemność buforową wykazują roztwory buforowe, o pH równym pK_a kwasu, użytego do ich sporządzenia.

Istotnym czynnikiem, podczas miareczkowania kwasów oraz zasad jest określenie miana titranta, czyli jego dokładnego stężenia. W przypadku miareczkowania słabych kwasów, jak ma to miejsce w niniejszym ćwiczeniu, jako titrant wykorzystywany jest wodny roztwór wodorotlenku sodu. Jednakże, NaOH nie jest substancją podstawową, tak więc nie możliwe jest przygotowanie roztworu o dokładnie znanym mianie przez bezpośrednie rozpuszczenie odważki tej substancji (stały NaOH zawsze zawiera pewną ilość wody i węglanu sodu).

Podczas zajęć studenci wykonają kalibrację pH-metrów, miareczkowanie próbek słabego kwasu organicznego oraz wyznaczą wartości pK_a oraz pojemności buforowej. Szczegółowe informacje, dotyczące przebiegu ćwiczenia oraz wykonania obliczeń znajdują się na stronie: https://pg.edu.pl/documents/1109389/68480433/pka_pot1.pdf

2. Przebieg ćwiczenia

a) kalibracja pH-metrów

Aparatura:

- pH-metr 1 szt.
- kombinowana elektroda szklana 1 szt.
- mieszadło magnetyczne z mieszadką 1 szt.
- zlewka 250 cm³ 1 szt.
- tryskawka 1 szt.
- ręcznik papierowy 1 szt.

Odczynniki:

- roztwór buforowy o pH = 4,01
- roztwór buforowy o pH = 7,00

Zamocować elektrodę szklaną w uchwycie. Dokładnie opłukać elektrodę wodą destylowaną a następnie delikatnie osuszyć ją kawałkiem ręcznika papierowego. Zdjąć niebieski kapturek osłaniający wlot elektrolitu. Fiolkę z roztworem buforowym o pH=4,01 ustawić na mieszadle. Opuścić elektrodę szklaną do roztworu buforowego tak aby klucz elektrolityczny był zanurzony. Włączyć mieszanie (umiarkowana prędkość). Włączyć pH-metr i przełączyć go w tryb pomiaru pH (naciśnąć klawisz pH). Odczekać do momentu ustalenia się wskazań pH-metru. Przejść do trybu kalibracji pH-metru przytrzymując naciśnięty klawisz pH, aż do momentu gdy na wyświetlaczu ukaże się migający napis CAL. Naciśnąć klawisz Enter. Przez krótką chwilę na wyświetlaczu będzie widoczny napis P1 oznaczający pierwszy punkt kalibracyjny. Po chwili napis P1 zastąpiony zostanie wartością liczbową. Wartość ta, to pH odpowiadające pierwszemu roztworowi kalibracyjnemu. Za pomocą klawiszy (+) i (-) ustawić pH pierwszego roztworu buforowego (4,01). Naciśnąć klawisz Next. Wyświetlacz zacznie

pokazywać SEM ogniwa pomiarowego. Należy odczekać, aż wartość ta ustabilizuje się, po czym zatwierdzić ją naciskając klawisz Enter. Po naciśnięciu tego klawisza pH-metr przejdzie do pomiaru SEM dla drugiego roztworu buforowego. Na wyświetlaczu pojawi się na chwilę napis P2. Po chwili napis P2 zastąpiony zostanie wartością liczbową. Wartość ta, to pH odpowiadające drugiemu roztworowi kalibracyjnemu. Za pomocą klawiszy (+) i (-) ustawić pH drugiego roztworu buforowego (7,00).

Zanim dokona się pomiaru dla drugiego roztworu buforowego, należy wyjąć elektrodę z pierwszego roztworu buforowego, dokładnie opłukać ją wodą destylowaną i delikatnie osuszyć kawałkiem ręcznika papierowego po czym umieścić we fiolce z drugim roztworem buforowym.

Nacisnąć klawisz Next. Wyświetlacz zacznie pokazywać SEM ogniwa pomiarowego. Należy odczekać, aż wartość ta ustabilizuje się, po czym zatwierdzić ją naciskając klawisz Enter. Po naciśnięciu tego klawisza pH-metr powtarza procedurę kalibracji (tj. przechodzi do pomiaru SEM dla pierwszego roztworu buforowego). Aby przerwać tę pętlę należy nacisnąć klawisz pH. Po zakończeniu kalibracji pH-metru wyjąć elektrodę z roztworu buforowego i dokładnie opłukać ją wodą destylowaną.

b) miareczkowanie słabego kwasu

Aparatura:

- pH-metr 1 szt.
- kombinowana elektroda szklana 1 szt.
- mieszadło magnetyczne z mieszadłem 1 szt.
- suchy i czysty pojemnik polietylenowy 2 szt.
- zlewka 250 cm³ 1 szt.
- tryskawka 1 szt.
- titrator lub pipeta automatyczna 0,5 cm³ 1 szt.
- zlewka ok. 50 cm³ 1 szt.

Odczynniki:

- roztwór NaOH (0,1 mol·dm⁻³),
- monokarboksylowy, słaby kwas organiczny.

Do pojemników polietylenowych odważyć po około 100 oraz 150 mg kwasu. Zanotować dokładną masę kwasu. Do każdego z pojemników, delikatnie dodać taką ilość wody destylowanej, aby całkowicie rozpuścić kwas. Końcowa objętość roztworu powinna wynosić 100 cm³. Podczas rozpuszczania kwasu należy uważać aby go nie rozpylić w powietrzu np. przez zbyt gwałtowne dodanie wody z tryskawki.

Pojemnik z kwasem ustawić na mieszadle magnetycznym, delikatnie umieścić wewnątrz mieszadło, a następnie zanurzyć elektrodę szklaną (klucz elektrolityczny musi być zanurzony). Włączyć mieszanie, odczekać do ustalenia się wskazań pH-metru, po czym

zanotować je. Rozpocząć miareczkowanie próbki porcjami roztworu NaOH o objętości 0,5 cm³. Po dodaniu każdej porcji titranta odczekać aż wskazania pH-metru ustabilizują się, po czym zanotować wyświetloną wartość pH. Miareczkowanie kontynuować, aż do momentu zaobserwowania gwałtownego skoku pH. Po stwierdzeniu tego faktu dodać jeszcze 4 porcje titranta (notując oczywiście wskazania przyrządu). Miareczkowaniu poddać każdą z trzech próbek, **dokładnie myjąc elektrodę i mieszadelko magnetyczne po zakończeniu każdego z miareczkowań.**

Każda grupa przygotowuje jedno sprawozdanie, które należy dostarczyć najpóźniej tydzień po zajęciach. Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp teoretyczny (przykłady wykorzystania roztworów buforowych w chemii analitycznej, na podstawie artykułów naukowych), wyniki (obliczenia, krzywe miareczkowania, odniesienie uzyskanych wyników do wartości literaturowych), wnioski.