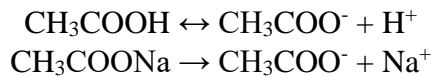


III. Roztwory buforowe

Wstęp

Roztwór buforowy to roztwór, którego składnikami mogą być: słaby elektrolit (kwas lub zasada) i sól tego elektrolitu z mocnym elektrolitem (np. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl) lub dwie sole słabego elektrolitu z mocnym elektrolitem (np. NaHCO_3 i Na_2CO_3). Cechą buforu jest to, iż utrzymuje on stałe pH, nawet po dodaniu do roztworu niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady. Dzieje się tak na skutek równowag, które zachodzą w roztworze buforowym. Przeanalizujemy je na przykładzie buforu octanowego. Składniki tego buforu dysocjują w roztworze wodnym zgodnie z reakcjami poniżej:



Jon CH_3COO^- jest produktem obu tych reakcji. Obecność tego jonu, powodowana dysocjacją soli, będącej mocnym elektrolitem, wpływa na równowagę reakcji dysocjacji kwasu, będącego elektrolitem słabym. Równowaga reakcji dysocjacji kwasu octowego, na skutek zwiększającego się stężenia jonu CH_3COO^- (produktu) zgodnie z regułą przekory przesuwają się w lewo, w stronę cząsteczek niezdisocjowanych (substratu). Fakt ten należy uwzględnić w wyrażeniu na stałą dysocjacji słabego elektrolitu:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_k - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{H}^+] + C_s)}{C_k - [\text{H}^+]}$$

gdzie C_k , C_s są stężeniami molowymi odpowiednio kwasu i soli.

W przypadku roztworów buforowych można założyć, że słaby elektrolit jest, poprzez cofniętą reakcję dysocjacji, zdysocjowany w bardzo niewielkim stopniu ($\alpha < 5\%$). Takie założenie pozwala przyjąć, że $[\text{H}^+] \ll C_s, C_k$. Dzięki temu wyrażenie na stałą dysocjacji roztworu buforowego przyjmuje uproszczoną postać:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_s}{C_k}$$

Ponieważ kwas octowy i jego sól są ze sobą zmieszane i ich stężenia są determinowane tą samą objętością roztworu buforowego V_r , możemy powyższy wzór sprowadzić do następującej postaci:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_s}{C_k} = \frac{[\text{H}^+] \cdot \frac{n_s}{V_r}}{\frac{n_k}{V_r}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot n_s}{n_k}$$

gdzie n_s , n_k oznaczają liczbę moli odpowiednio soli i kwasu.

Stąd już łatwo można przekształcić wzór, aby wyliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot n_k}{n_s}$$

Wielkością charakteryzującą zdolność buforowania jest pojemność buforowa (β), która określa liczbę moli kwasu lub zasady, która musi być dodana do jednego litra roztworu buforowego, aby zmienić jego pH o jednostkę:

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

Utrzymanie równowagi kwasowo-zasadowej w ludzkim organizmie, a co za tym idzie, odpowiedniego pH płynów ustrojowych, jest niezwykle istotne w prawidłowym funkcjonowaniu. Organizm broni swej *izohydrii*, czyli stałości stężenia jonów wodorowych, utrzymując pH krwi na stałym poziomie, mimo zmiennej podaży kwasów i zasad. Odbywa się to m.in. dzięki mechanizmom buforowania. Podstawowe znaczenie dla utrzymania odpowiedniego pH krwi ma bufor wodorowęglanowy, stanowiący 72% całej pojemności buforowej krwi. Ośrodek oddechowy reguluje w tym buforze ciśnienie cząstkowe CO_2 , a nerki stężenie zasady HCO_3^- . Jest to najbardziej istotny bufor w ludzkim organizmie. Wewnątrzkomórkowe pH jest natomiast kontrolowane przez bufor fosforanowy i białczanowy.

W farmacji roztwory buforowe mają ogromne znaczenie, stosuje się je np. do uzyskania izohydrii leku z płynami ustrojowymi. Przykładem może tu być odczyn kropli do oka, który powinien być zbliżony do pH płynu łzowego (pH 7.4). W innym wypadku będzie bardzo drażniący.

Ćwiczenia należy wykonywać w parach.

1. Bufor wodorowęglanowy i fosforanowy – obliczenia i przygotowanie buforów o zadanym pH.

a) W kolbach o pojemności 50 ml przygotuj roztwory buforowe, mieszając odpowiednie roztwory soli zgodnie z instrukcją poniżej:

Bufor 1: 5 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 1M zmieszaj z 5 ml roztworu NaHCO_3 o stężeniu 1M i uzupełnij zawartość kolby wodą do kreski

Bufor 2: rozcieńcz 10-krotnie Bufor 1

Bufor 3: 5 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 1M zmieszaj z 0.5 ml roztworu NaHCO_3 o stężeniu 1M i uzupełnij zawartość kolby wodą do kreski

Bufor 4: 0.5 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 1M zmieszaj z 5 ml roztworu NaHCO_3 o stężeniu 1M i uzupełnij zawartość kolby wodą do kreski

Oblicz jakie jest pH tak przygotowanych roztworów buforowych ($K_{a1}=4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}=4.7 \cdot 10^{-11}$). Następnie zmierz pH roztworów za pomocą papierka lakmusowego i pH-metru. Wyniki zanotuj w tabeli.

Na podstawie otrzymanych wyników określ jaki wpływ na pH roztworu buforowego ma jego rozcieńczenie.

Obliczenia i odpowiedź:

--

Roztwór	obliczone pH	barwa papierka lakmusowego	pH odczytane ze skali na podstawie barwy papierka	pH zmierzone pH-metrem
Bufor 1				
Bufor 2				
Bufor 3				
Bufor 4				

b) Wykonaj poniżej opisane obliczenia:

Bufor 5: Ile mililitrów roztworu Na_2HPO_4 o stężeniu 0,5M należy zmieszać z 20 ml roztworu NaH_2PO_4 o stężeniu 0,5M, aby otrzymać 200 ml roztworu buforowego o pH 6.90?

Bufor 6: Ile mililitrów roztworu NaH_2PO_4 o stężeniu 0,5M należy zmieszać z 15 ml roztworu Na_2HPO_4 o stężeniu 0,5M, aby otrzymać 200 ml roztworu buforowego o pH 7.20?

$$K_{a1}=7.5 \cdot 10^{-3}, K_{a2}=6.3 \cdot 10^{-8}, K_{a3}=1.3 \cdot 10^{-12}$$

Następnie przygotuj roztwory buforowe 5 i 6. Zmierz ich pH za pomocą papierka lakmusowego oraz pH-metru. Wyniki zanotuj w tabeli.

Obliczenia:

--

Roztwór	barwa papierka lakmusowego	pH odczytane ze skali na podstawie barwy papierka	pH zmierzone pH-metrem
Bufor 5 o pH 6.90			
Bufor 6 o pH 7.20			

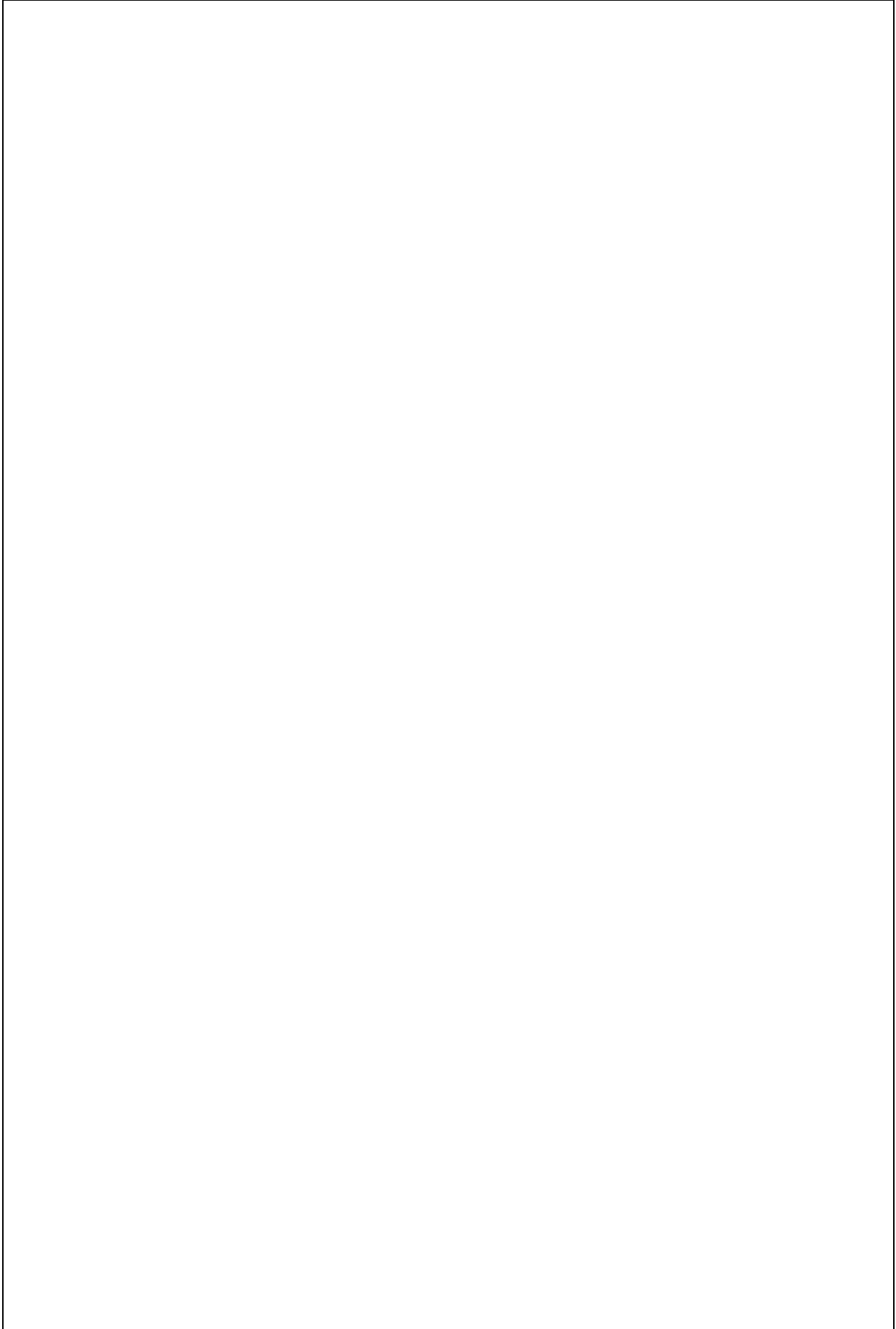
2. Pojemność buforowa – jak zależy od stężenia składników buforu? Który bufor łatwiej przebić?

Do 20 ml **Buforu 1** dodaj 1 ml HCl o stężeniu 0.1M. Zamieszaj roztwór i zmierz jego pH za pomocą pH-metru. Oblicz jakie pH roztwór powinien mieć teoretycznie. Dodaj do roztworu kolejny 1 ml 0.1M HCl i ponownie zmierz pH. Dodawaj kolejne porcje HCl, aż do momentu kiedy pH drastycznie zmieni wartość (roztwór utraci zdolność buforowania).

Następnie do nowej porcji 20 ml **Buforu 1** dodaj 1 ml NaOH o stężeniu 0.1M. Zamieszaj roztwór i zmierz jego pH za pomocą pH-metru. Oblicz jakie pH roztwór powinien mieć teoretycznie. Dodaj do roztworu kolejny 1 ml 0.1M NaOH i ponownie zmierz pH. Dodawaj kolejne porcje NaOH, aż do momentu kiedy pH drastycznie zmieni wartość (roztwór utraci zdolność buforowania).

Powyższe czynności powtórz dla **Buforów 2 i 4**. Uzupełnij tabelę z wynikami.

Obliczenia:



	Bufor 1	Bufor 2	Bufor 4
Wyjściowe pH			
Obliczone pH po dodaniu 1ml 0,1M HCl			
ΔpH			
Zmierzone pH po dodaniu 1ml 0,1M HCl			
Ilość dodanego HCl, powodująca przebicie buforu			
Końcowe pH roztworu			
Obliczone pH po dodaniu 1ml 0,1M NaOH			
ΔpH			
Zmierzone pH po dodaniu 1ml 0,1M NaOH			
Ilość dodanego NaOH, powodująca przebicie buforu			
Końcowe pH roztworu			

Na podstawie otrzymanych wyników uzupełnij poniższe zdania:

- Pojemność buforowa β (rośnie/maleje), gdy stężenie składników buforu rośnie.
- β ma swoją maksymalną wartość gdy pH pK_a (<, >, =).
- Najtrudniej przebić Bufor