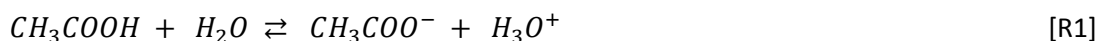


Kompendium - Bufor octanowy

Bufor octanowy to roztwór zawierający kwas octowy i octan sodu. Stanowi przykład buforu kwaśnego powstałego przez dodanie do wody słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą.

Rozpocznijmy od wyprowadzenia uproszczonego wzoru na pH buforu octanowego w funkcji stężenia kwasu (c_k), stężenia soli (c_s) oraz stałej dysocjacji (K_a). Wzór taki będzie poprawnie opisywał wszelkie roztwory buforowe, a nie tylko bufor octanowy, na którego przykładzie zostanie wyprowadzony.

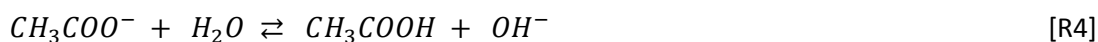
Kwas octowy dysocjuje zgodnie z równaniem:



Równowaga tej reakcji opisana jest przez stałą dysocjacji kwasu octowego:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad [R2]$$

Octan sodu, w przeciwieństwie do kwasu octowego, dysocjuje całkowicie. Powstające w trakcie dysocjacji jony octanowe, jako pochodzące od słabego kwasu, hydrolizują:



Powyższą równowagę opisuje stała hydrolizy:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} \quad [R5]$$

Należy pamiętać, aby prawidłowo rozumieć symbole pojawiające się w wyrażeniach na stałą dysocjacji i stałą hydrolizy. $[CH_3COOH]$ oznacza równowagowe stężenie cząsteczek kwasu octowego i nie można go utożsamiać z jego stężeniem analitycznym (c_k). Analogicznie $[CH_3COO^-]$ oznacza równowagowe stężenie jonów octanowych, a nie stężenie soli. Jednak oczywistym jest, że suma stężeń analitycznych obu składowych substancji musi być równa sumie stężeń równowagowych kwasu octowego i jonów octanowych:

$$c_k + c_s = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad [R6]$$

Pamiętając o powyższych zastrzeżeniach przyjmijmy jednak upraszczające założenie, iż stężenia analityczne równe są w przybliżeniu stężeniom równowagowym. Możemy tak uczynić gdyż kwas octowy jest słabym kwasem, więc dysocjuje w bardzo niewielkim stopniu. Z kolei mała wartość stałej hydrolizy jonu octanowego gwarantuje, że nieznaczna ilość tych jonów ulega hydrolizie. Zatem, jeśli tylko mamy do czynienia z roztworem buforowym, w którym stężenia obu składników są porównywalne, można zapisać:

$$c_k \cong [CH_3COOH] \quad \text{oraz} \quad c_s \cong [CH_3COO^-] \quad [R7]$$



Możemy teraz podstawić powyższe wielkości do równania [R2] otrzymując:

$$K_a = \frac{c_s \cdot [H_3O^+]}{c_k} \quad [R8]$$

Kolejne matematyczne przekształcenia: przekształcenie ze względu na stężenie jonów hydroniowych, następnie obustronne zlogarytmowanie i pomnożenie przez -1 prowadzą do wyrażenia na pH kwasowego roztworu buforowego.

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_k}{c_s} \quad [R9]$$

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log \frac{c_k}{c_s} \quad [R10]$$

$$pH = pK_a - \log \frac{c_k}{c_s} \quad [R11]$$

Powyższy wzór można uogólnić, aby opisywał również buforów zasadowe:

$$pH = pK_a - \log \frac{\text{stężenie dawcy kationu wodorowego}}{\text{stężenie biorcy kationu wodorowego}} \quad [R12]$$

Korzystając z powyższego wzoru należy pamiętać o jego ograniczeniach i nie stosować w przypadkach:

- bardzo rozcieńczonych roztworów buforowych, gdy nie można pomijać autodysocjacji wody
- roztworów buforowych o bardzo dużej różnicy stężeń dwu składników

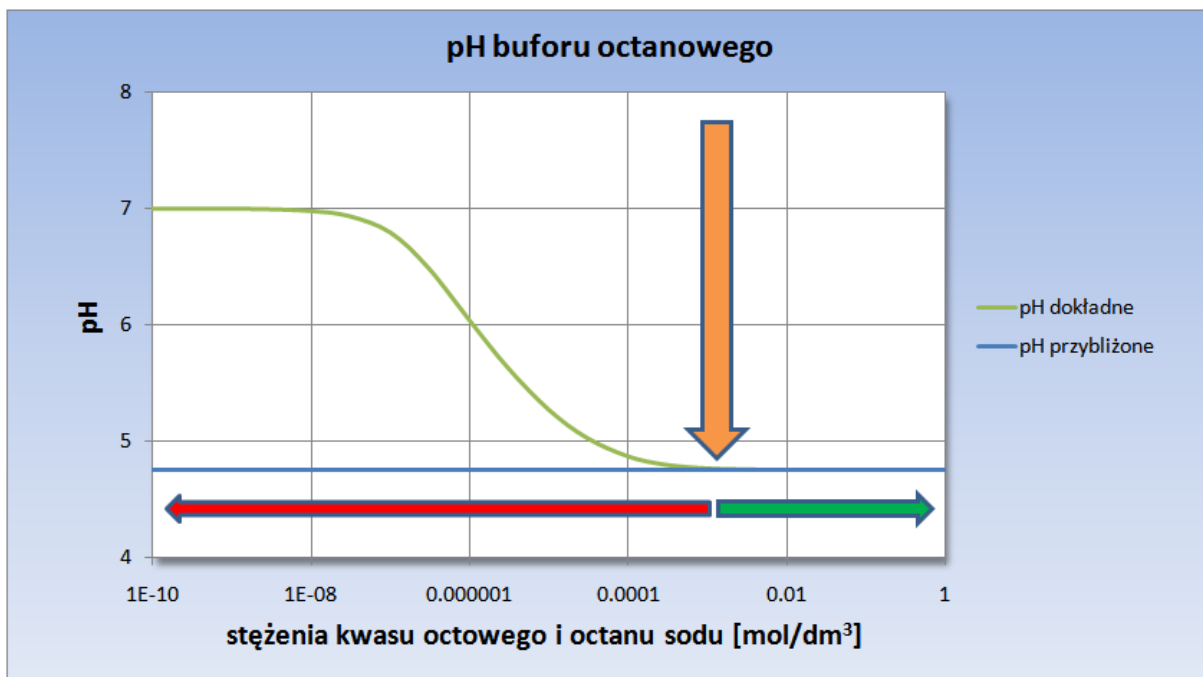
Aby obliczyć pH roztworu buforowego o stężeniach składników spoza zakresu stosowalności wzoru R12 należy rozwiązać równanie trzeciego stopnia dające poprawne wyniki dla dowolnych, rzeczywistych stężeń:

$$[H_3O^+]^3 + (c_s + K_a) \cdot [H_3O^+]^2 - (K_w + K_a \cdot c_k) \cdot [H_3O^+] - K_a \cdot K_w = 0 \quad [R13]$$

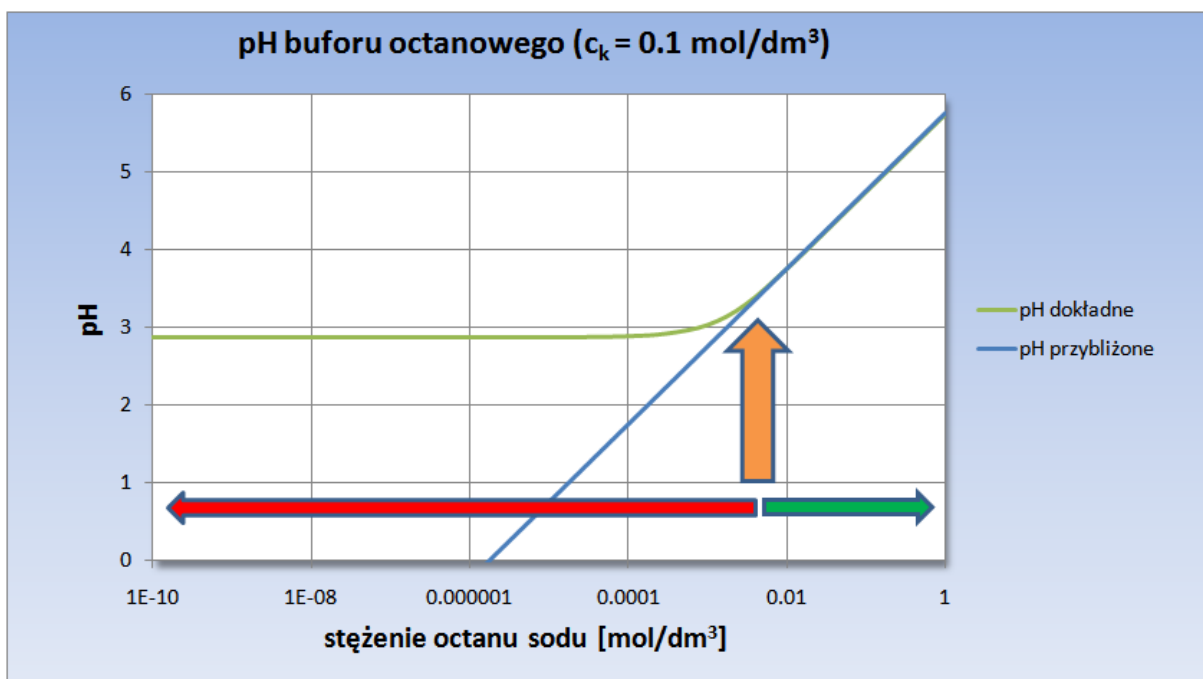
Porównajmy przewidywania obu wzorów w przypadku **buforów bardzo rozcieńczonych, ale mających równe stężenia obu składników**. Zgodnie ze wzorem R12 pH buforu zależy od stosunku stężeń obu składników, zatem przy rozcieńczaniu buforu pH się nie zmienia, gdyż wtedy stężenia składników buforu maleją w tym samym stopniu. Rysunek 1 przedstawia pH buforu octanowego wyliczone ze wzorów R12 (pH przybliżone) i R13 (pH dokładne). Jak widać, przybliżony wzór R12 daje poprawne wartości pH dla roztworów buforowych o stężeniu powyżej 0,001 mol/dm³. W praktyce laboratoryjnej nigdy nie stosuje się roztworów buforowych o tak małym stężeniu, zatem z powodzeniem można ograniczyć się do stosowania uproszczonego wzoru R12.

Rysunek 2 przedstawia zależność pH buforu octanowego od stężenia octanu sodu przy stałym stężeniu kwasu octowego (0,1 mol/dm³). Graniczne stężenie octanu sodu, poniżej którego przewidywania uproszczonego wzoru R12 stają się błędne, w tym przypadku wynosi ok. 0,005 mol/dm³, czyli jest 20-krotnie niższe od stężenia kwasu octowego.





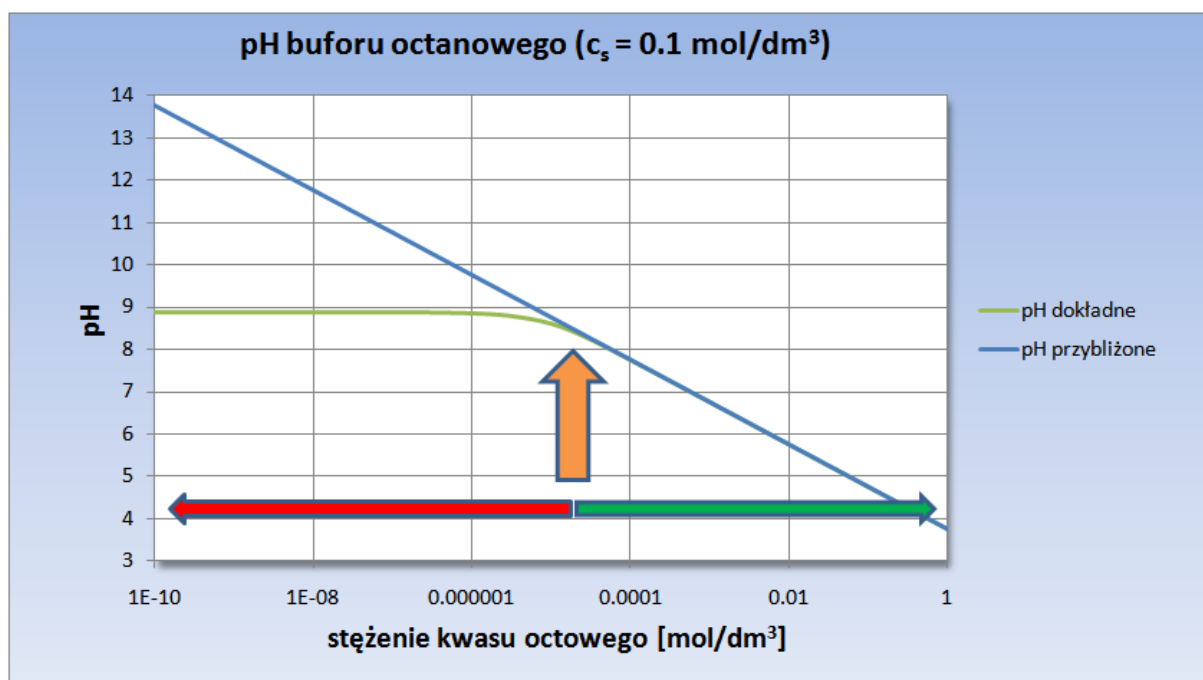
Rysunek 1. Porównanie pH roztworu buforu octanowego (o równych stężeniach obu składników) wyliczonego na podstawie wzorów R13 (pH dokładne) i R12 (pH przybliżone). Zielona strzałka – zakres stężeń, w którym można stosować uproszczony wzór R12.



Rysunek 2. Porównanie pH roztworu buforu octanowego (o stałym stężeniu kwasu octowego) wyliczonego na podstawie wzorów R13 (pH dokładne) i R12 (pH przybliżone). Zielona strzałka – zakres stężeń octanu sodu, w którym można stosować uproszczony wzór R12.



Na kolejnym, trzecim rysunku widzimy zależność pH buforu octanowego od stężenia kwasu octowego przy stałym stężeniu octanu sodu ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Tym razem uproszczony wzór R12 można stosować tylko dla roztworów o stężeniu kwasu octowego powyżej ok. $0,00001 \text{ mol/dm}^3$, czyli 10000 razy niższego od stężenia octanu sodu.



Rysunek 3. Porównanie pH roztworu buforu octanowego (o stałym stężeniu octanu sodu) wyliczonego na podstawie wzorów R13 (pH dokładne) i R12 (pH przybliżone). Zielona strzałka – zakres stężeń kwasu octowego, w którym można stosować uproszczony wzór R12.

Podsumowując stwierdzamy, że wzór R12 można stosować, gdy stężenie octanu sodu (c_s) mieści się w przedziale od $0,05 c_k$ do $10000 c_k$.

