

Jeżeli rozpuścimy w wodzie kwas octowy, tak by otrzymać roztwór 0,1 molowy, to zdysocjuje on w stopniu określonym przez stałą dysocjacji:

$$K_k = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

i stężenie jonów octanowych (a także wodorowych) w tym roztworze w przybliżeniu wyniesie :

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Jeżeli do tego roztworu kwasu octowego dodamy taką ilość octanu sodu, by jego stężenie też wyniosło 0,1 mol/dm³, to sól ta zdysocjuje całkowicie i w pierwszym momencie stężenie jonów octanowych w roztworze będzie równe sumie stężeń jonów powstałych z soli i jonów powstałych z kwasu (0,1 + 0,00134) = 0,10134 mol/dm³. Niezdysocjowanego kwasu octowego będzie w roztworze 0,1 – 0,00134 = 0,09866 mol/dm³, zaś stężenie jonów wodorowych będzie wynosić 0,00134 mol/dm³. Podstawiając te wartości do wzoru na stałą równowagi dysocjacji kwasu octowego otrzymamy:

$$K_k = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,00134 \cdot 0,10134}{0,09866} = 1,38 \cdot 10^{-3}$$

Otrzymana wartość dobitnie wskazuje na brak równowagi termodynamicznej w roztworze ($K_k = 1,38 \cdot 10^{-3}$ zamiast $1,8 \cdot 10^{-5}$). Z matematycznej analizy wynika, że musi nastąpić zmniejszenie wartości licznika i zwiększenie wartości mianownika, by doprowadzić wyrażenie do wartości równowagowej $1,8 \cdot 10^{-5}$. W ujęciu chemicznym będzie to oznaczało zmniejszenie ilości zdysocjowanego kwasu ($[H^+]$ i $[CH_3COO^-]$ w liczniku) i oczywiście jednocześnie zwiększenie części niezdysocjowanej ($[CH_3COOH]$ w mianowniku), czyli cofnięcie dysocjacji kwasu octowego. Proces ten, doprowadzający roztwór do stanu równowagi przebiegnie samorzutnie. W jego wyniku, niewielki stopień dysocjacji kwasu octowego ($\alpha \sim 1,3\%$) jeszcze znacznie się zmniejszy, można więc dokonać dla tego roztworu następujących uproszczeń ¹⁾:

- stężenie jonów octanowych jest praktycznie równe stężeniu dodanej soli – octanu sodu (oznaczymy je c_s);
- stężenie niezdysocjowanego kwasu octowego jest w praktyce równe stężeniu dodanego kwasu octowego (oznaczymy je c_k).

Przy takich założeniach przekształcając wzór na stałą dysocjacji kwasu otrzymamy:

$$K_k = \frac{[H^+] \cdot c_s}{c_k}$$

$$[H^+] = \frac{K_k \cdot c_k}{c_s}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \frac{K_k \cdot c_k}{c_s} = -\lg K_k - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

$$pH = pK_k - \lg \frac{c_k}{c_s}$$

Jeżeli stężenie kwasu i soli będzie identyczne, wartość pH takiego roztworu będzie zdeterminowana przez wartość stałej dysocjacji kwasu (bowiem stosunek stężenia kwasu do stężenia soli będzie wynosił 1).

¹⁾ Sprawdźmy, ile „kosztuje” przyjęcie tego upraszczającego założenia. W dokładniejszych obliczeniach (ale i bardziej skomplikowanych – a zatem mniej wyrazistych i trudniejszych do zapamiętania) bierzemy pod uwagę także tę niewielką, ale przecież istniejącą dysocjację kwasu w roztworze buforowym. Jeśli stężenie jonów powstałych w tej dysocjacji oznaczmy indeksem górnym ' , to wzór opisujący równowagę w roztworze buforowym będzie miał postać:

$$K_k = \frac{([\text{CH}_3\text{COO}]' + [\text{CH}_3\text{COO}']) \cdot [\text{H}]'}{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}]'}$$

Ponieważ stężenie $[\text{H}]'$ i $[\text{CH}_3\text{COO}]'$ są sobie równe (nazwijmy je x), zaś stężenie jonów octanowych pochodzących z dysocjacji soli to c_s , a stężenie $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ to c_k , możemy zatem napisać:

$$K_k = \frac{(c_s + x) \cdot x}{c_k - x}$$

Po podstawieniu danych z naszego przykładu ($K=1,8 \cdot 10^{-5}$ oraz $c_k = c_s = 0,1$) i wykonaniu działań otrzymujemy równanie kwadratowe, którego rozwiązaniem jest wartość $1,7994 \cdot 10^{-5}$ (drugi pierwiastek równania jest ujemny, nie ma więc sensu jako rozwiązanie zadania). Stosując założenia upraszczające (patrz wyżej) otrzymamy wartość stężenia jonów wodorowych, przy założonych w przykładzie warunkach, równą $1,8000 \cdot 10^{-5}$. Różnica jest znikoma ($0,0006 \cdot 10^{-5}$; 0,03%) i dla praktyki nie ma żadnego znaczenia. W przeliczeniu na wartość pH różnica ta wynosi zaledwie 0,0001.

Jeżeli do takiego roztworu dodamy pewną ilość silnej zasady, to nastąpi reakcja tej zasady z kwasem octowym i powstanie dodatkowa ilość soli (c_s wzrośnie) kosztem zmniejszenia ilości kwasu (c_k zmaleje) – reakcja zobojętnienia. W przypadku, gdy wzrost stężenia soli (i jednocześnie spadek stężenia kwasu) wyniesie 1% wartości początkowej, to pH ulegnie zmianie zaledwie o nie całe 0,01 jednostki pH. Dla roztworu o stężeniach kwasu i soli wynoszących $0,1 \text{ mol/dm}^3$, zmiana stężeń o 1% nastąpi po dodaniu $0,1 \text{ cm}^3$ 1 molowego roztworu NaOH do 100 cm^3 roztworu. Ta sama ilość roztworu NaOH dodana do wody destylowanej lub roztworu soli będącej silnym elektrolitem spowoduje zmianę pH o 4 jednostki!

Dodanie silnego kwasu do omawianego roztworu spowoduje związanie przez dodane jony wodorowe części jonów octanowych w niezdisocjowane cząsteczki kwasu – wzrośnie więc stężenie CH_3COOH (c_k) a spadnie stężenie jonów CH_3COO^- (c_s).

Analogicznie zachowywać się będzie roztwór zawierający słabą zasadę i jej sól. Wartość pOH takiego roztworu wyznaczamy analogicznie jak pH roztworu bazującego na kwasie. A ponieważ $\text{pH} = \lg K_w - \text{pOH}$ (K_w – iloczyn jonowy wody), to wzór dla roztworu bazującego na słabej zasadzie przyjmie postać (K_z – stała dysocjacji zasady; c_z – stężenie słabej zasady):

$$\text{pH} = -\lg K_w + \lg K_z + \lg \frac{c_z}{c_s}$$

Takie roztwory, które reagują stosunkowo niewielką zmianą wartości pH na dodawany do nich silny kwas lub zasadę, nazywamy **roztworami buforowymi**. Właściwości takie posiadają złożone roztwory wodne, najczęściej o stężeniach rzędu $0,1 - 0,5 \text{ mola/dm}^3$, zawierające w swoim składzie:

- słaby kwas i jego sól z mocną zasadą, np. bufor octanowy $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (pH = 4 – 6);
- słabą zasadę i jej sól z mocnym kwasem, np. bufor amonowy $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 8 – 11);
- sole kwasów wieloprotonowych, o kilku stopniach dysocjacji, których stałe dysocjacji różnią się znacznie między sobą, np. bufor fosforanowy $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ (pH = 6 – 8), czy boranowy $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH = 7 – 9).

Już z pobieżnej analizy wzorów określających pH roztworów buforowych można wprowadzić wnioski na temat właściwości tych roztworów:

- pH buforów zależy przede wszystkim od stałej dysocjacji kwasu (zasady) oraz, w o wiele mniejszym stopniu, od stosunku stężeń molowych kwasu (zasady) do ich soli;
- ich pH zmienia się nieznacznie po dodaniu niewielkich ilości mocnego kwasu lub zasady, ponieważ następuje wówczas zmiana stosunku stężeń, występującego pod znakiem logarytmu; wielkość tych zmian zależy od pojemności buforowej roztworu (patrz niżej),
- roztwór zachowuje swoje właściwości buforujące tak długo, jak długo istnieją jeszcze obok siebie słaby kwas lub zasada i ich sól;
- rozcieńczenie buforu, nie zmieniając stosunku stężeń kwas (zasada) – sól, nie wpływa na zmianę wartości pH;
- pH buforu zależy od temperatury, ponieważ wartość pH danego buforu zależy głównie od stałej dysocjacji, a ta zależy od temperatury. Zmiany temperatury, o ile zamykają się w zakresie paru stopni, są najczęściej nieistotne. Dla większości roztworów buforowych zmiany pH są mniejsze niż 0,05 jednostki przy zmianie temperatury od 15 do 40°C. Stosunkowo duże zmiany pH występują w przypadku buforów boraksowych, mogą one wynieść nawet 0,1 jednostki przy zmianie temperatury o 10°C.

Pojemność buforowa

Roztwór buforowy posiada ograniczone działanie buforujące, to znaczy, że po przekroczeniu pewnych ilości dodanego silnego kwasu lub zasady traci swoje właściwości, a jego pH zmienia się gwałtownie. Dlatego w celu określenia zdolności buforującej roztworu wprowadzono pojęcie - pojemność buforowa.

Przez **pojemność buforową** rozumiemy liczbę moli jonów H_3O^+ lub OH^- , które dodane do 1 dm³ roztworu buforowego zmieniają jego pH o jednostkę.

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

gdzie: Δx – ilość dodanych jonów H_3O^+ lub OH^- (teoretyczny wzrost stężenia tych jonów w roztworze); ΔpH – wielkość zmiany pH, wywołanej przez dodatek jonów H_3O^+ lub OH^-

Pojemność buforowa zależy od:

- stężenia roztworu buforowego. Im większe jest stężenie roztworu buforowego, tym większa pojemność buforowa, czyli tym więcej może on związać mocnego kwasu lub zasady. Zatem rozcieńczanie nie zmienia praktycznie pH buforu, zmienia jednak jego pojemność;
- stosunku stężeń sprzężonej pary kwas – zasada (kwas – anion soli lub zasada – kation soli). Największą pojemność buforową posiadają te bufony, w których w stanie równowagi protolitycznej stężenie kwasu (zasady) jest w przybliżeniu równe stężeniu soli. Zmiana stosunku stężeń z wartości 1:1 do wartości 10:1 lub 1:10, powoduje zmianę pH o jednostkę (logarytmu). Uważa się, że jest to optymalny zakres zmiany pH. Jeśli zmiana ta jest większa niż 2 jednostki, roztwór traci praktycznie swoje zdolności buforujące. Oznacza to również, o czym warto pamiętać, że **pojemność buforowa zmienia się** w miarę dodawania kwasu czy zasady, a także związanego z tym rozcieńczania.

Znaczenie roztworów buforowych

Roztwory buforowe znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie wymagane jest utrzymanie w miarę stałego pH. Wykorzystuje się je więc np. przy produkcji leków, kosmetyków, barwników, produktów spożywczych itp. Właściwe pH jest warunkiem koniecznym przebiegu wielu reakcji chemicznych, zmiana pH może zmienić mechanizm i przebieg reakcji.

Układy buforowe odgrywają istotną rolę w prawidłowym przebiegu różnych procesów zachodzących w organizmie żywym. Jedną z istotnych funkcji krwi jest utrzymywanie stałego stężenia jonów wodorowych. Niewielkie nawet zmiany pH krwi mogą prowadzić do

zaburzenia wielu procesów fizjologicznych, np. powstanie kwasicy lub zasadowicy metabolicznej. Dlatego organizm wykorzystuje do ochrony przed zbyt dużymi zmianami pH krwi np. bufor wodorowęglanowy, białczanowy, czy hemoglobinowy. Natomiast bufor fosforanowy służy jako główny bufor wewnątrzkomórkowy.

W farmacji roztwory buforowe stosowane są w celu uzyskania izohydrii z płynami ustrojowymi. Wiele leków ulega w wodzie hydrolizie i dlatego ich pH różni się od pH osocza krwi (7,35–7,45), czy płynu łzowego (6,5–7,6). Ważne jest również aby płyny infuzyjne, kroplówki czy wlewy miały odpowiednie pH zgodne z pH osocza. Trwałość, a także aktywność substancji leczniczej w roztworach często zależy od odczynu środowiska. W technologii postaci leków do wstrzykiwań wykorzystuje się np. bufor fosforanowy. Inne wykorzystywane układy buforowe to np. bufor cytrynianowy, szczawianowy czy glutaminowy. Buforowanie roztworów chlorowodorów niektórych antybiotyków powoduje, że ich silnie kwaśny odczyn zostaje zamieniony na słabo zasadowy, co zapobiega wielu niekorzystnym zjawiskom jak np. ból oczu. Zapobiega też wytrącaniu wolnej zasady antybiotyku.