

HYDROLIZA SOLI I ROZTWORY BUFOROWE

Zakres materiału do zajęć:

- I. 1. Reakcje hydrolizy soli.
 2. Stała hydrolizy.
 3. Stopień hydrolizy.
 4. Odczyn /pH/ roztworu soli po hydrolizie.
 5. Czynniki wpływające na szybkość hydrolizy.
- II. 1. Roztwory buforowe.
 2. Pojemność buforowa.

Cel doświadczeń:

Zapoznanie się z reakcjami hydrolizy soli, odczynem roztworu soli po hydrolizie, czynnikami wpływającymi na szybkość hydrolizy i roztworami buforowymi oraz wprowadzenie pojęć: stała i stopień hydrolizy, pojemność buforowa.

Pytania wprowadzające:

- Co to jest stężona para kwas - zasada? Podaj przykłady.
- Podać definicję pH.
- Na dowolnym przykładzie omówić mechanizm działania wskaźników kwasowo - zasadowych.

1. HYDROLIZA SOLI

Rozpuszczając niewielkie ilości soli w wodzie, zależnie od ich rodzaju, otrzymujemy roztwory o odczynie zasadowym, obojętnym lub kwaśnym. Np. octan sodu ma odczyn zasadowy, wodny roztwór chlorku sodu - obojętny, chlorku amonu - kwaśny. Roztwór NaCl ma odczyn obojętny, gdyż jony tej soli (Na^+ , Cl^-) nie reagują z wodą, czyli nie ulegają hydrolizie.

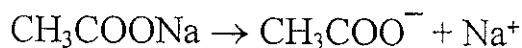
Do soli niehydrolizujących należą sole mocnych kwasów i mocnych zasad.

Hydrolizie ulegają tylko te sole, których jony pochodzą od słabego elektrolitu (kwasu lub zasady) i mają zdolność reagowania z odpowiednim jonem z dysocjacji wody (H^+ lub OH^-).

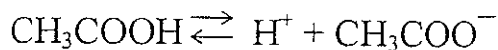
Do soli tego typu należą sole słabych kwasów i mocnych zasad, słabych zasad i mocnych kwasów, słabych kwasów i słabych zasad.

Rozpatrzmy kolejno różne przykłady procesu hydrolizy:

1. Hydroliza soli słabych kwasów i mocnych zasad. Np. octan sodu, który jako sól w roztworze wodnym jest całkowicie zdysocjowany na jony:



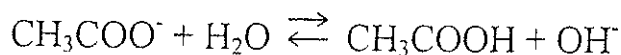
Jony CH_3COO^- (octanowe) mogą istnieć w roztworze jedynie w takim stężeniu, jakie wynika ze stałej dysocjacji tego kwasu.



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ /w temp. } 25^\circ\text{C/}$$

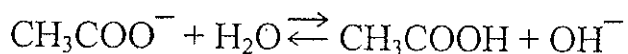
Dla zachowania stałej wartości K, wobec dużego nadmiaru jonów octanowych, musi nastąpić zmniejszenie stężenia tego jonu z równoczesnym wzrostem stężenia niezdisocjowanych cząsteczek kwasu octowego. Dlatego

też nadmiar jonów octanowych wchodzi w reakcję protolityczną z cząsteczkami wody:



W wyniku tej reakcji wzrasta w roztworze stężenie jonów OH^- , co powoduje zasadowy odczyn roztworu. Jony OH^- nie łączą się w roztworze z jonami Na^+ pochodzącymi z dysocjacji octanu sodu, gdyż NaOH jest mocnym elektrolitem, w roztworze wodnym całkowicie zdysocjowanym na jony.

Stosując do równowagi reakcji hydrolizy



prawo działania mas, otrzymujemy równanie dla roztworów rozcieńczonych:

$$K'_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Ponieważ stężenie wody w roztworach rozcieńczonych jest praktycznie stałe możemy napisać

$$K_h = K'_h \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

K_h - stała hydrolizy

Uwzględniając, że stężenie jonów OH^- jest równe:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Równanie na stałą hydrolizy przyjmuje postać:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Wartość $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$ wyraża $\frac{1}{K}$ (odwrotność stałej dysocjacji

kwasy octowego) dlatego można zapisać:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{kw}}$$

Gdzie K_{kw} jest stałą dysocjacji słabego kwasu, w tym przypadku kwasu octowego.

Z tego równania wynika, że wartość stałej hydrolizy jest odwrotnie proporcjonalna do stałej dysocjacji kwasu, a wprost proporcjonalna do iloczynu jonowego wody; hydroliza soli słabego kwasu i mocnej zasady jest tym większa, im słabszy jest kwas, z którego pochodzi sól.

Miara hydrolizy jest taki stopień hydrolizy (α_h) wskazujący, jaki ułamek mola soli ulega temu procesowi. Jeżeli c jest stężeniem soli w mol/dm^3 , to stężenie powstałego kwasu i stężenie jonów OH^- będzie wynosiło $\alpha_h \cdot c$

Dla reakcji hydrolizy CH_3COONa :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \alpha_h \cdot c \quad \text{oraz} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c(1-\alpha_h)$$

Jeżeli stopień hydrolizy α_h jest znacznie mniejszy od jedności, to można przyjąć: $(1-\alpha_h) \approx 1$

Po podstawieniu tych wyrażeń do równania na stałą hydrolizy otrzymamy:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{\alpha_h \cdot c \cdot \alpha_h \cdot c}{c} = \alpha_h^2 \cdot c$$

Ponieważ $K_h = \frac{K_w}{K_{kw}}$ to $\frac{K_w}{K_{kw}} = \alpha^2 \cdot c$

stąd $\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{c \cdot K_{kw}}}$

Korzystając z powyższych równań możemy obliczyć stężenie jonów OH^- oraz pH.

Znając stopień hydrolizy α_h możemy obliczyć stężenie jonów OH^- , następnie H^+ i pH z równań:

$$[\text{OH}^-] = \alpha_h \cdot c$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

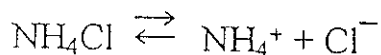
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Bez znajomości α_h korzystamy z równania

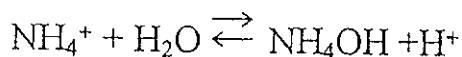
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{kw}}{c}}$$

2. HYDROLIZA SOLI MOCNYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

Przykładem soli tego typu może być chlorek amonu. Sól ta w rozcieńczonym roztworze wodnym ulega całkowitej dysocjacji:



W omawianym przypadku tok rozumowania jest taki sam jak dla omówionego przykładu hydrolizy octanu sodu. Stężenie jonów NH_4^+ jest znacznie większe od tego, które dyktuje niewielki stopień dysocjacji słabej zasady jaką jest amoniak. Wobec tego nadmiaru jonów NH_4^+ wchodzi w reakcję z wodą:



W wyniku tej reakcji w roztworze soli wzrasta stężenie jonów wodorowych, co powoduje kwaśny odczyn roztworu. Obecne w roztworze jony H^+ nie mogą łączyć się z jonami Cl^- dlatego, że HCl jest mocnym kwasem prawie całkowicie zdysocjowanym.

Stałą i stopień hydrolizy oraz pH tego typu soli można wprowadzić postępując analogicznie jak w punkcie 1.

Stała hydrolizy soli mocnego kwasu i słabej zasady jest odwrotnie proporcjonalna do wartości stałej dysocjacji zasady $/K_{\text{zas}}/$, czyli hydroliza soli tego typu jest tym większa im mniejsza jest stała dysocjacji zasady, z której wywodzi się dana sól, według równania:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{zas}}}$$

Stopień hydrolizy omawianych soli można wyrazić:

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{zas} \cdot c}}$$

pH roztworu soli słabej zasady i mocnego kwasu, znając α_h można obliczyć korzystając ze wzoru:

$$[H^+] = \alpha_h \cdot c \quad \text{czyli} \quad \text{pH} = -\log(\alpha_h \cdot c)$$

Gdy nie mamy α_h korzystamy z równania

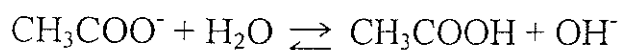
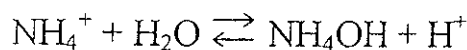
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c}{K_{zas}}}$$

3. HYDROLIZA SOLI SŁABYCH KWASÓW I SŁABYCH ZASAD

Np. octan amonu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) - należy uwzględnić dwa stany równowagi.

W roztworze $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ cząsteczki wody reagują z jonami NH_4^+ i

CH_3COO^-



Reakcje te przebiegają aż do ustalenia stanów równowagi, w których stężenia jonów soli i niezdisocjonowanych cząsteczek słabego kwasu i słabej zasady zgodne są z wartościami ich stałych dysocjacji /stałej dysocjacji CH_3COOH i NH_4OH /.

Wszystkie sole powstałe ze słabych kwasów i słabych zasad zachowują się w wodzie w podobny sposób.

Odczyn roztworów wodnych takich soli jest obojętny, gdy moc kwasu jest równa mocy zasady, bądź lekko kwaśny, gdy moc jest nieco większa od mocy zasady w soli, albo też lekko zasadowy, gdy moc zasady jest większa od mocy kwasu, z których wywodzą się te sole.

W przypadku $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ roztwór posiada odczyn obojętny, gdyż stałe dysocjacji K_{kw} i K_{zas} są prawie sobie równe ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

Dla soli słabego kwasu i słabej zasady wyrażenia na stałą i stopień hydrolizy przyjmują postać:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{kw}} \cdot K_{\text{zas}}}, \quad \alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{kw}} \cdot K_{\text{zas}}}}$$

Stężenie jonów wodorowych możemy obliczyć korzystając z równania:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{kw}}}{K_{\text{zas}}}}$$

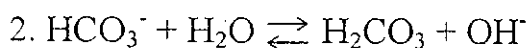
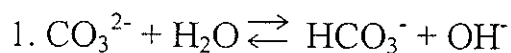
Z tego równania wynika, że stężenie jonów H^+ i pH roztworu soli słabego kwasu i słabej zasady zależy od wartości stałych dysocjacji kwasu i zasady, natomiast nie zależy od stężenia soli.

4. HYDROLIZA SOLI KWASÓW WIELOPROTONOWYCH Z MOCNYMI ZASADAMI

a) sole dwuprotonowych kwasów

Proces hydrolizy soli słabych dwuprotonowych kwasów /np. H_2CO_3 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2S / i mocnej zasady jest bardziej złożony.

Obojętne sole tych kwasów /np. Na_2CO_3 / ulegają dwustopniowej reakcji hydrolizy:



W obydwu przypadkach zachodzi reakcja protolityczna pomiędzy jonami węglanowymi lub wodorowęglanowymi a wodą z utworzeniem słabo zdysocjowanego kwasu HCO_3^- lub H_2CO_3 . Wynikiem tych reakcji jest wzrost stężenia jonów OH^- co powoduje zasadowy odczyn roztworu.

Dla powyższych reakcji wyrażenia na stałe i stopień hydrolizy oraz stężenie jonów wodorowych przyjmują następującą postać:

$$1. K_{h1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{2kw}} \cdot K_w$$

ogólnie

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{2kw}}$$

$$\alpha_{h1} = \sqrt{\frac{K_w}{c \cdot K_{2kw}}}$$

$$2. \quad K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_{1kw}} \cdot K_w$$

ogólnie

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{1kw}}$$

$$\alpha_{h2} = \sqrt{\frac{K_w}{c \cdot K_{1kw}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{1kw}}{c}}$$

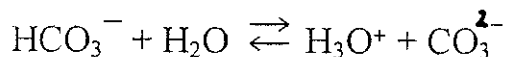
Jak wynika z powyższych równań stała i stopień hydrolizy oraz stężenie jonów wodorowych w roztworach takich soli jak Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ obliczamy korzystając ze wzorów analogicznych jak dla soli słabych kwasów i mocnych zasad.

Musimy pamiętać, że dla pierwszego etapu hydrolizy należy uwzględnić drugą stałą dysocjacji, a dla drugiego etapu pierwszą stałą dysocjacji słabego dwuprotonowego kwasu.

Dlatego, że tworzący się w pierwszym stadium hydrolizy kwas HCO_3^- ($K_2 = 4,4 \cdot 10^{-11}$) jest dużo słabszym kwasem od H_2CO_3 ($K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$) powstającym w drugim etapie i stała hydrolizy K_{h2} jest znacznie mniejsza od K_{h1} . Konsekwencją tego znikomy stopień hydrolizy drugiego etapu, że można go pominąć. Na stężenie jonów wodorowych i pH ma praktycznie wpływ tylko pierwszy etap hydrolizy takich soli. Powstałe w pierwszym etapie jony OH^- cofają hydrolizę drugiego etapu.

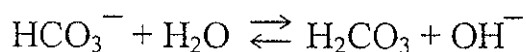
Hydrolizie ulegają także wodorosole mocnej zasady i słabego dwuprotonowego kwasu np. NaHCO_3 , KHC_2O_4 , KHS , NaHSO_3 .

W roztworze wodnym np. NaHCO_3 równocześnie zachodzą dwa procesy: hydrolizy i dysocjacji. Jony HCO_3^- jako kwas będą ulegały dysocjacji



$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

jako anion słabo zdysocjowanego kwasu będą reagowały z wodą z odczynem zasadowym



Stałą hydrolizy dla tej reakcji obliczamy ze wzoru:

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1\text{kw}}}$$

ogólnie

$$K_h = \frac{K_w}{K_{1\text{kw}}}, \alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{c \cdot K_{1\text{kw}}}}$$

Obliczając stężenia jonów H^+ w roztworze wodorosoli należy uwzględnić również stężenie jonów pochodzące z dysocjacji jonu HCO_3^- / K_2 , dlatego

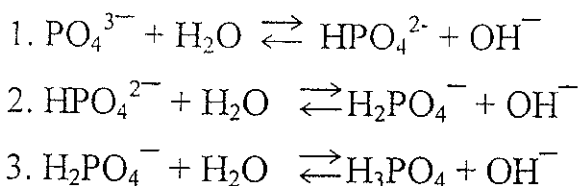
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{1\text{kw}} \cdot K_{2\text{kw}}}$$

W tym przypadku stężenie jonów H^+ nie zależy od stężenia soli..

b) sole kwasów trójprotonowych.

Np. K_3PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 w roztworze wodnym wykazują odczyn zasadowy lub kwaśny.

Ortofosforan potasu K_3PO_4 jako sól słabego kwasu ortofosforowego i mocnej zasady hydrolizuje teoretycznie trójstopniowo z odczynem zasadowym:



W pierwszym etapie jon PO_4^{3-} ulega reakcji protolitycznej z utworzeniem słabo zdysocjowanego kwasu HPO_4^{2-} (dla H_3PO_4 trzecia stała dysocjacji wynosi $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$). W roztworze nastąpi duży wzrost stężenia jonów OH^- co powoduje zasadowy odczyn roztworu.

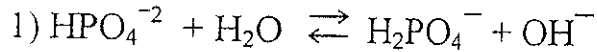
W 2 i 3 etapie hydroliza będzie przebiegała w znikomym stopniu. Dlatego też istotny wpływ na stężenie jonów H^+ będzie miał pierwszy etap hydrolizy.

Obliczając stałą i stopień hydrolizy dla K_3PO_4 możemy wykorzystać wzory przedstawione dla Na_2CO_3 , należy pamiętać, że uwzględniamy trzecią stałą dysocjacji H_3PO_4 (K_3).

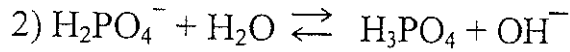
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{3kw}}{c}}$$

Reakcja hydrolizy K_2HPO_4 będzie przebiegała analogicznie jak dla omówionego $NaHCO_3$. Jony HPO_4^{2-} będą w roztworze wodnym wiązały jony

H^+ pochodzące z dysocjacji wody z utworzeniem słabo zdysocjonowanego kwasu $H_2PO_4^-$ /druga stała dysocjacji H_3PO_4 $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ /.



Teoretycznie reakcja hydrolizy może przebiegać dalej

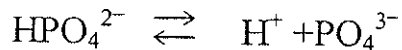


ale praktycznie nie zachodzi /duże stężenie jonów OH^- uniemożliwia dalszą hydrolizę/.

Dla pierwszej reakcji możemy napisać równania na stałą i stopień hydrolizy

$$K_h = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-][H^+]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} = \frac{1}{K_{2kw}} \cdot K_{H_2O}$$
$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{C \cdot K_{2kw}}}$$

Na odczyn roztworu K_2HPO_4 ma wpływ również stężenie jonów H^+ powstałych z dysocjacji jonu HPO_4^{2-} , która zachodzi obok reakcji hydrolizy.



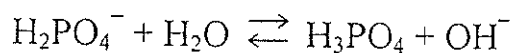
$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

Stężenie jonów H^+ można obliczyć ze wzoru:

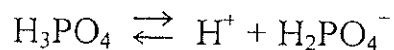
$$[H^+] = \sqrt{K_{2kw} \cdot K_{3kw}}$$

Odczyn roztworu K_2HPO_4 będzie jeszcze zasadowy, chociaż jego pH będzie niższe od roztworu wodnego K_3PO_4 .

Dwuwodorofosforan potasu (KH_2PO_4) również ulega hydrolizie.



w reakcji tworzy się średniej mocy kwas fosforowy, którego stała dysocjacji jest stosunkowo duża.



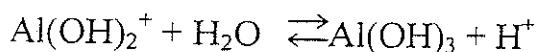
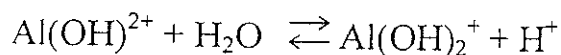
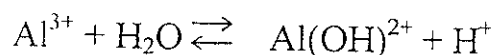
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

Stężenie jonów H^+ powstałych z dysocjacji $\text{H}_3\text{PO}_4 / K_1 /$ i $\text{H}_2\text{PO}_4^- / K_2 /$ będzie większe niż jonów OH^- z hydrolizy jonu H_2PO_4^- , dlatego odczyn roztworu KH_2PO_4 będzie kwaśny. Przy obliczeniu stężenia jonów wodorowych należy uwzględnić pierwszą i drugą stałą dysocjacji kwasu fosforowego.

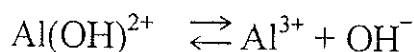
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{1\text{kw}} \cdot K_{2\text{kw}}}$$

5. HYDROLIZA SOLI MOCNYCH JEDNO- LUB DWUPROTONOWYCH KWASÓW I SŁABYCH WIELOWODOROTLENOWYCH ZASAD

Roztwory wodne takich soli jak np. AlCl_3 , FeCl_3 , MgCl_2 , NiSO_4 , CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ posiadają odczyn kwaśny. Np. w roztworze wodnym AlCl_3 kation tej soli (Al^{3+}) reaguje z wodą



i w pierwszym etapie tworzą słabo zdysocjonowany jon hydroksoglinowy



którego stała dysocjacji odpowiada trzeciej stałej dysocjacji wodorotlenku glinu.

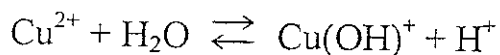
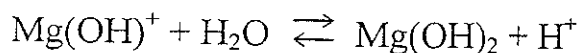
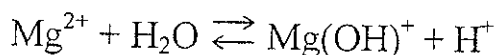
$$K_{3\text{zas}} = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]} = 1,38 \cdot 10^{-9}$$

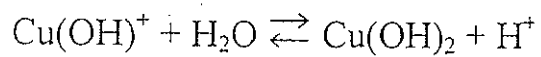
Korzystając ze wzoru podanego w p. 2 / hydroliza NH_4Cl / można obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze AlCl_3 .

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c}{K_{\text{zas}}}}$$

W tym przypadku K_{zas} w podanych wzorach będzie równe K_3 wodorotlenku glinu.

Reakcje hydrolizy innych wymienionych soli będą podobne np.:

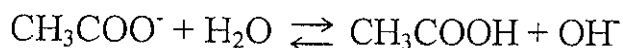
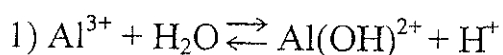




Hydroliza przedstawionych soli przebiega praktycznie jednostopniowo. Nadmiar jonów H^+ nie dopuszcza do tworzenia się wolnych zasad, jak również często sole zasadowe są trudno rozpuszczalne i opuszczają środowisko reakcji.

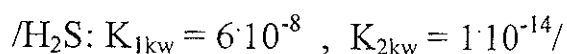
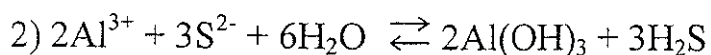
6. HYDROLIZA SOLI SŁABYCH JEDNO- LUB WIELOPROTONOWYCH KWAŚÓW I SŁABYCH JEDNO- LUB WIELOWODOROTLENOWYCH ZASAD

Do tego typu soli należą np.: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Fe}(\text{CHCOO})_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Wymienione sole w roztworze wodnym wykazują odczyn kwaśny, obojętny lub zasadowy w zależności od wartości odpowiednich stałych dysocjacji kwasu i zasady /patrz p.3/



Stałą i stopień hydrolizy oraz stężenie jonów H^+ możemy obliczyć dla powyższych reakcji wykorzystując wzory podane w p.3 /hydroliza $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ / uwzględniając, że K_{zas} będzie równe trzeciej stałej dysocjacji (K_3) wodorotlenku glinu.

W przypadku soli bardzo słabych kwasów np.: Al_2S_3 hydroliza prowadzi do utworzenia słabej zasady i kwasu.



Podsumowując omawiane reakcje hydrolizy można stwierdzić, że wielkościami charakteryzującymi hydrolizującą w roztworze sól są: stopień hydrolizy (α_n) i stała hydrolizy (K_n), których wartości są zależne od stałych dysocjacji kwasu lub zasady wchodzącej w skład soli. Hydrolizie sprzyja nadmiar wody /rozcieńczenie roztworu/ oraz podwyższenie temperatury.

Podane zależności obrazują przedstawione poniżej doświadczenia.

II. ROZTWORY BUFOROWE

Roztworem buforowym nazywamy roztwór słabej zasady i soli tej zasady z mocnym kwasem albo roztwór słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą /np. CH_3COOH i CH_3COO^- , NH_4^+ i NH_3 , HCO_3^- i CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} /

Bufory utrzymują stałą kwasowość /stałe pH/ roztworów bez względu na swoje stężenie i bardzo mało zmieniają pH po dodaniu niewielkich ilości kwasów i zasad /jony H^+ i OH^- są związane w niezdisocjonowane cząsteczki słabego kwasu lub słabej zasady/.

Zdolność buforowania roztworu może być określana za pomocą wielkości zwanej pojemnością buforową i oznaczona symbolem β .

Pojemność buforowa jest to liczba moli mocnej zasady lub kwasu, która musi być dodana do 1 litra roztworu, aby spowodować zmianę pH o jednostkę.

Matematycznie pojemność buforowa wyraża się wzorem

$$\beta = \frac{dCz}{d(\text{pH})} \quad \text{lub w uproszczeniu} \quad \beta = \frac{\Delta B}{\Delta \text{pH}}$$

gdzie: dCz - oznacza nieskończenie mały przyrost zasady,

ΔB - dodana ilość mocnej zasady /w molach na litr/,

$d(\text{pH})$ i ΔpH - nieskończenie mały lub skończony przyrost pH

Jeżeli do roztworu buforowego wprowadzono mocny kwas, we wzorze należy umieścić znak „-„ /minus/.

W miarę zwiększania ilości dodanego kwasu lub zasady pojemność buforowa zmniejsza się i staje się równa zero, gdy cała zawarta w buforze sól zmieni się w słaby kwas lub też cały słaby kwas zostanie przeprowadzony w sól.

Największą pojemność buforową mają roztwory, w których stosunek stężeń soli i kwasu /ewentualnie zasady/ jest równy jedności. Dla takich roztworów $pH=pK_K$ lub $pH=pK_Z$, gdzie K_K lub K_Z oznacza odpowiednio stałą dysocjacji słabego kwasu lub zasady.

Praktyczny zakres stosowania buforu jest ograniczony w przybliżeniu do wartości pH w granicach $pK \pm 1$; poza tym interwałem pojemność buforowa szybko się zmniejsza.

Pojemność buforowa zależy również od stężenia roztworu buforowego; im większe jest stężenie buforu, tym większa jest jego pojemność buforowa. Wynika to ze wzoru Slyke'a:

$$\beta = 2,303 \cdot C \cdot \frac{K_k [H_3O^+]}{(K_k + [H_3O^+])^2}$$

gdzie: K_K - oznacza stałą dysocjacji kwasu,

C - ogólne stężenie buforu; ($C=[HA] + [A^-]$)

Dla danego stężenia C maksymalna wartość pojemności buforowej /przy $pH=pK_K$ / wyraża się wzorem

$$\beta=0,58 \cdot C$$

Rozcieńczenie buforów jest niekorzystne, gdyż zmniejsza ich pojemność, choć nie wpływa na ich pH. W praktyce sporządza się i przechowuje bufory w postaci roztworów stężonych i następnie dodaje się je w odpowiedniej ilości do roztworów, które mają być buforowane.

Jeśli chcemy buforować roztwór, którego pH odbiega znacznie od żądanej wartości to należy doprowadzić do przybliżonej wartości pH, dodając kwasu lub zasady i dopiero wtedy dodać buforu. W przeciwnym razie pojemność buforowa mogłaby okazać się niewystarczająca do zapewnienia odpowiedniego pH lub też trzeba byłoby dodać bardzo dużą ilość buforu, co w wielu przypadkach jest niekorzystne albo wręcz szkodliwe.

Ćwiczenie 1

Badanie odczynu wodnych roztworów soli przy pomocy papierka uniwersalnego i fenoloftaleiny.

Sprzęt:

5 probówek, wkraplacz, papierki uniwersalne.

Odczynniki:

Roztwory soli: NaCl, CH₃COONa, NH₄Cl, Al₂(SO₄)₃, Na₂CO₃

Wykonanie:

Do pięciu probówek dodać po ok. 1 ml /20 kropli/ roztworów soli wg tabeli:

Tabela obserwacji:

Nr probówki	Roztwór	Papierki uniwersalne /barwa/	pH	Fenoloft /barwa/	Odczyn
1.	NaCl				
2.	CH ₃ COONa				
3.	NH ₄ Cl				
4.	Al₂(SO₄)₃ Al(NO ₃) ₃				
5.	Na ₂ CO ₃				

Sformułowanie wniosków:

- Napisz jonowo równanie reakcji hydrolizy każdej z podanych soli i uzasadnij czym uwarunkowany jest odczyn tych soli /po hydrolizie/.

Ćwiczenie 2

Wpływ rozcieńczenia na reakcję hydrolizy

Sole niektórych metali hydrolizują w wodzie tworząc charakterystyczne osady zasadowych soli /a/ lub tlenosoli /b/.

Sprzęt

2 probówki, wkraplacz, łaźnia wodna

Odczynniki

Roztwór FeCl_3 , CH_3COONa , SbCl_3 , woda destylowana

Wykonanie

a/ Do kilku (10) kropli roztworu FeCl_3 w probówce dodać kilka kroplami roztworu CH_3COONa aż powstanie brunatne zabarwienie /pochodzące od $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ /. Rozcieńczyć wodą do połowy probówki i ogrzać.

b/ Do probówki wlać kilka (10) kropli roztworu SbCl_3 i rozcieńczyć wodą do pojawienia się zmętnienia

■ Zanotować obserwacje

■ Wyciągnąć wnioski:

Napisz równanie reakcji hydrolizy obu soli i podaj jak wpływa rozcieńczenie /stężenie soli/ na reakcję hydrolizy.

Ćwiczenie 3

Wpływ mocy kwasu i zasady, z których powstała sól na przebieg hydrolizy

a/ Wpływ kwasu

Sprzęt

2 probówki, tryskawka, bagietka, wkraplacz

Odczynniki

Stały Na_2CO_3 i Na_2SO_3 , fenoloftaleina

Wykonanie

Do jednej probówki dodać kilka kryształków Na_2CO_3 i kilka kropli wody.

Do drugiej probówki dodać kilka kryształków Na_2SO_3 i kilka kropli wody.

Do obu probówek dodać po kropli fenoloftaleiny.

- W której probówce występuje silniejsze zabarwienie wskaźnika i dlaczego?
- Napisz równanie reakcji hydrolizy obu soli.
- Podaj równania ich stałych hydrolizy uwzględniając tylko drugie stałe dysocjacji kwasów.
- Uzasadnij w oparciu o drugą stałą dysocjacji kwasu obserwowaną różnicę zabarwienia wskaźnika.

b/ Wpływ zasady

Sprzęt

2 probówki, tryskawka, bagietka, papierek lakmusowy

Odczynniki

Stały NH_4Cl i MgCl_2

Wykonanie

Do jednej probówki dodać kilka kryształków NH_4Cl , a do drugiej kilka kryształków MgCl_2 ; do obu kilka kropli wody.

Zbadać odczyn w obu probówkach przy pomocy papierka lakmusowego.

- Zanotować obserwacje
- Czy można w tym przypadku użyć fenoloftaleiny?
- Wnioski

W której probówce jest większe stężenie jonów H^+ i dlaczego?

/Odpowiedź uzasadni w oparciu o stałą dysocjacji/ Napisz reakcję hydrolizy i stałą hydrolizy dla obu soli.

Ćwiczenie 4

Wpływ temperatury na reakcję hydrolizy

Sprzęt

2 probówki, bagietka, tryskawka, wkraplacz, łaźnia wodna

Odczynniki

Stały CH_3COONa , fenoloftaleina

Wykonanie

Do dwóch probówek dodać kilka kryształków CH_3COONa i dopełnić wodą do połowy. Dodać do obu probówek po 1 kropli fenoloftaleiny i ogrzać jedną z probówek na łaźni wodnej.

■ Zanotować obserwacje

■ Wnioski:

W której z probówek wystąpi intensywne zabarwienie wskaźnika /uzasadnij/?

Napisz równanie reakcji hydrolizy i wzór na stopień hydrolizy tej soli.

Ćwiczenie 5

Zachowanie wskaźników po dodaniu do roztworów buforowych

Sprzęt

5 probówek, pipeta, wkrapłacz, tryskawka

Odczynniki

Roztwór - buforu octanowego, czerwieni alizarynowej, błękitu bromofenolowego; 0,1 molowy NaOH i HCl.

Wykonanie

Do trzech probówek odmierzyć po 2cm^3 roztworu buforu octanowego i dodać do probówki jedną kroplę czerwieni alizarynowej S, do probówki 2 i 3 po jednej kropli błękitu bromofenolowego. Wymieszać zawartość probówek i zapisać barwę. Następnie do probówki 1 dodać kroplami 0,1 molowy roztwór NaOH, a do probówki 2 - 0,1 molowy roztwór HCl aż do zmiany barwy wskaźnika. Zanotować ilość dodanego kwasu lub zasady, po której nastąpiła zmiana barwy wskaźnika. Do probówki 3 dodać wodę destylowaną i obserwować czy nastąpi zmiana zabarwienia wskaźnika.

Wykonać próbę kontrolną zmiany barwy wskaźnika; do probówki 4 z 2cm^3 wody destylowanej i kroplą czerwieni alizarynowej S dodać kroplami 0,1 molowy roztwór NaOH; a do probówki 5 z 2cm^3 wody destylowanej i kroplą błękitu bromofenolowego dodać kroplami 0,1 molowy roztwór HCl.

Tabela obserwacji:

Nr próbówki	Rodzaj i barwa wskaźnika	Dodany odczynnik	Zmiana barwy roztworu	Ilość kropli do wyst. zmiany
1				
2				
3				
4				
5				

- Napisz równania reakcji jakie zaszły po dodaniu do roztworu buforowego poszczególnych odczynników
- Wyjaśnij zmianę bądź jej brak zabarwienia dopiero po dodaniu odpowiedniej ilości kwasu, zasady lub wody
- Porównaj objętość 0,1 molowych roztworów kwasu lub zasady, po których nastąpiła zmiana barwy wskaźnika w roztworze buforowym i w wodzie destylowanej
- Wyjaśnij zaobserwowaną różnicę

ZADANIA I PYTANIA SPRAWDZAJĄCE:

1. Obliczyć pH: a) 1M kwasu solnego; b) kwasu siarkowego o $c=0,05$ mol/l; c) 0,01 M roztworu NaOH; d) 1%-owego roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($d=1$ g/cm³)
2. Do 100 ml 0,1M roztworu amoniaku dodano 0,1M kwas solny w pierwszym przypadku 40 ml, w drugim 80 ml. Wiadomo, że pK_b amoniaku wynosi 4,75 lub pK_a jonu amonowego wynosi 9,25.
3. Do 100 ml 0,1 M CH_3COOH dodano w pierwszym przypadku 30 ml, a w drugim 60 ml 0,1 M roztworu NaOH. Wiadomo, że pK_a CH_3COOH wynosi 4,75 lub pK_b jonu octanowego /sprężonej zasady/ wynosi $\text{pK}_b = 9,25$.
4. Oblicz pH roztworów octanu amonu, mleczanu amonu, wodorosiarczanu amonu.
5. Obliczyć pH roztworu H_2SO_4 o stężeniu $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01$ mol/l, jeżeli $\text{pK}_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.
6. Obliczyć pH roztworu, w którym stężenie HCl wynosi $c_{a1} = 0,01$ mol/l, a stężenie CH_3COOH wynosi $c_{a2} = 0,1$ mol/l. Stała dysocjacji CH_3COOH , oznaczona symbolem K_{a2} wynosi $1,8 \cdot 10^{-5}$.
7. Obliczyć stałą i stopień hydrolizy oraz pH 0,1 molowego roztworu KCN / $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$ /.
8. Który roztwór wykazuje największą kwasowość:
a/ 0,01 molowy CH_3COOH ; b/ 0,01 molowy CH_3COONa ; c/ mieszanina zawierająca 0,01 mola CH_3COOH i 0,01 mola CH_3COONa ? Stała dysocjacji CH_3COOH $K=1,75 \cdot 10^{-5}$.
9. Obliczyć wykładnik stężenia jonów H^+ w roztworze buforowym powstałym przez zmieszanie równych objętości 0,50% roztworu NH_4OH i 0,50% roztworu NH_4Cl . Gęstość roztworu przyjąć równą 1,00g/cm³. Stała dysocjacji NH_4OH $K=1,77 \cdot 10^{-5}$.

Uwaga: Stężenie jonów OH^- dla powyższego roztworu buforowego

obliczamy ze wzoru:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{zas}} \frac{C_{\text{zas}}}{C_{\text{soli}}}$$

10. Obliczyć jak zmieni się pH i stężenie jonów H^+ w roztworze 1 dm^3 buforu octanowego zawierającego $0,1 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$ i $0,1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ przez dodanie 1 cm^3 $0,1 \text{ molowego HCl}$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

LITERATURA:

1. Lipiec T., Szmaj Z. - Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wyd. VI, 1988.
2. Bielański A. - Podstawy Chemii Nieorganicznej, PWN 1987.
3. Hulanicki A. - Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, Wyd. II, 1979.
4. Drapała T. - Chemia ogólna, PWN, Wyd. II 1986.
5. Minczewski J., Marczenko Z. - Chemia analityczna, TOM 1. /Podstawy Teoretyczne i Analiza Jakościowa/, Wyd. IV PWN 1985.
6. Śliwa A. - Obliczenia chemiczne, PWN, Wyd. IV, 1976.