

# 11. ROZTWORY ELEKTROLITÓW. POMIAR pH

## Zagadnienia teoretyczne

*Dysocjacja elektrolityczna. Teoria mocnych elektrolitów. Równowagi jonowe. Stała dysocjacji.*

*Iloczyn jonowy wody. Wykładnik jonów wodorowych. Wpływ pH środowiska na stopień dysocjacji słabego elektrolitu. Stężenie jonów wodorowych i pH w roztworach elektrolitów słabych: kwasów, zasad, soli. Elektrolity amfoteryczne, hydroliza soli, roztwory buforowe – równanie Hendersona-Hasselbacha. Pojemność buforowa. Metody pomiaru pH. Krzywe miareczkowania pehametrycznego.*

*Sprawdzono w roku 2017 przez A. Chomiczkiego*

## Teoria:

W doskonałych roztworach rozcieńczonych siły, z którymi rozpuszczone cząsteczki wzajemnie oddziałują na siebie są tak małe, że można je pominąć. Roztwory nieelektrolitów doskonały stan rozcieńczenia osiągają przy stężeniach poniżej  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W roztworach elektrolitów nawet przy znacznie mniejszych stężeniach, odgrywają jeszcze znaczącą rolę siły przyciągania elektrostatycznego, zarówno jonów między sobą, jak również między jonami elektrolitu i cząsteczkami rozpuszczalnika, zwłaszcza takiego, jak np. woda. Doskonały stan rozcieńczenia praktycznie nie jest przez nie osiągniany. Rozcieńczone roztwory elektrolitów spełniają jednak prawa roztworów doskonałych wówczas, gdy w miejsce stężenia molowego  $C$  wprowadzi się **aktywność** rozpuszczonej substancji.

$$a = c_{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \cdot f \quad (1)$$

Współczynnik korygujący  $f$  nazywa się **współczynnikiem aktywności**, a  $C$  jest stężeniem molowym elektrolitu. Współczynnik aktywności charakteryzuje stopień skrzepowania ruchów poszczególnych rodzajów jonów lub cząsteczek i określa jaką część molowego stężenia stanowi **stężenie aktywne**. Współczynnik aktywności dla **0,1 molowego HCl**, wynosi **0,69** stąd **aktywność** takiego roztworu jest równa:

$$a = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0,69 = 0,069 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

i świadczy o tym, że „**stężenie aktywne**” kwasu jest mniejsze od stężenia wynikającego z zawartości kwasu w roztworze.

Dla silnie rozcieńczonych roztworów elektrolitów ( $C < 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) współczynnik aktywności  $f$  zbliża się do wartości liczbowej **1,0** i aktywność jest w przybliżeniu **równa** stężeniu molowemu elektrolitu ( $a \approx C$ ).

Dla określenia kwasowości roztworu, dla dokładniejszych obliczeń (zwłaszcza dla stężeń elektrolitów  $C > 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), przyjęto podawać ujemny logarytm z aktywności jonów wodorowych zgodnie z definicją:

$$\text{pH} = -\log [ a_{\text{H}^+} ] \quad (2)$$

gdzie  $a_{\text{H}^+}$  jest **aktywnością** jonów wodorowych. Jeżeli wylicza się **pH** dla roztworów o stężeniu  $C < 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (lub gdy wystarcza przybliżona wartość pH) można korzystać ze wzoru

$$\text{pH} = -\log [ \text{H}^+ ] \quad (3)$$

ponieważ **współczynnik aktywności f** przy tak dużych rozcieńczeniach dąży do **1,0** oraz aktywność jonów w przybliżeniu jest równa stężeniu molowemu roztworu.

Przybliżoną wartość współczynnika aktywności **f** można wyliczyć jeżeli jest znana **siła jonowa  $\mu$**  elektrolitu:

$$\mu = \frac{1}{2} ( c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2 ) \quad (4)$$

gdzie  $c_1, c_2, \dots, c_3$  są stężeniami molowymi wszystkich jonów w roztworze, a  $z_1, z_2, \dots, z_n$  ładunkami tych jonów (sposób wyliczania siły jonowej  $\mu$  jest podany w książce T. Lipiec, Z. Szmaj, **Chemia analityczna**).

Znając wartość siły jonowej można wyliczyć współczynnik aktywności **roztworu** ze

wzoru:

$$\log f = \frac{-0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (5)$$

oraz

$$f_{\text{H}^+} = 10^{\log f_{\text{H}^+}} \quad (6)$$

Znając współczynnik aktywności  $f_{\text{H}^+}$  jonów wodorowych i stężenie kwasu można ze wzoru (1) wyliczyć aktywność jonów wodorowych w roztworze, i dalej **pH** ze wzoru (2).

W roztworach o sile jonowej  $\mu < 0,01$  korzysta się z równania:

$$\log f_{\text{H}^+} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu} \quad (7)$$

### Przykłady obliczeń

**1. Obliczyć pH roztworu HCl o stężeniu  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .**

**Rozwiązanie:** Do wyliczenia pH stosuje się zarówno równanie (2) i (3). Sprawdźmy w jakim stopniu będą się różnić wartości pH wyliczone z tych równań. Wiadomo, że kwas solny jest mocnym kwasem i całkowicie dysocjuje na jony wg równania:



stąd stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu molowemu kwasu:

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$$

a pH wyliczone ze wzoru (3) wynosi:

$$\text{pH} = -\log 0,04 = -(-1,398) = 1,40$$

Aby obliczyć pH tego samego roztworu HCl wg wzoru (2) najpierw obliczamy współczynnik aktywności  $f$  jonów  $\text{H}^+$  w  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze HCl, a następnie pH roztworu.

Przybliżoną wartość współczynnika aktywności wyliczymy z siły jonowej roztworu - ze wzoru (4):

$$\mu = 0,5 ( 0,04 \cdot 1^2 + 0,04 \cdot 1^2 ) = 0,04$$

Znając siłę jonową z równania (5) wyliczymy współczynnik aktywności:

$$\log f_{\text{H}^+} = \frac{-0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -0,085$$

$$\text{i dalej } f_{\text{H}^+} = 10^{\log f_{\text{H}^+}} = 10^{-0,085} = 0,82$$

a zatem aktywność jonów  $\text{H}^+$  w  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl wynosi:

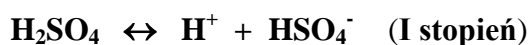
$$a_{\text{H}^+} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,82 = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{i } \text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log 0,033 = 1,48$$

Jak wynika z obliczeń, wartość pH otrzymana z równań (1) i (2), dla roztworu HCl o tym samym stężeniu różni się o **0,08** jednostki pH. Różnica jest dosyć duża, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że nowoczesne pehametry mierzą z dokładnością  $\pm 0,001$  jednostki pH. Różnice te będą znacznie mniejsze dla roztworów bardziej rozcieńczonych, ponieważ współczynnik aktywności będzie w nich dążyć do 1,0 wraz z rozcieńczeniem roztworu.

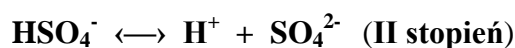
**2.** Obliczyć stężenie jonów wodorowych w  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i jego pH wg wzoru (3):

**Rozwiązanie:** Kwas siarkowy dysocjuje wg równania:



Dysocjacja wg powyższego równania zachodzi praktycznie całkowicie, i w tym sensie kwas siarkowy jest elektrolitem mocnym. W omawianym przypadku powstaje więc **0,04** mola jonów  $\text{H}^+$  i **0,04** mola jonów  $\text{HSO}_4^-$ .

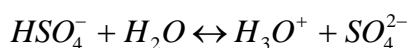
Jon  $\text{HSO}_4^-$  dysocjuje w wodzie wg równania:



ale w znacznie mniejszym procencie niż w **I stopniu** dysocjacji. Jego moc można porównać z kwasami średniej mocy, a stała dysocjacji  $K_a$  **II stopnia** wynosi  $K_a = 1,26 \cdot 10^{-2}$  i wyraża się następującym wzorem:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Chcąc wyliczyć pH roztworu kwasu siarkowego należy najpierw obliczyć stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  powstałych w wyniku II stopnia dysocjacji.



Ilość początkowa [mol]	0,04			
Produkty [mol]			x	x
Przereagowało [mol]	x			
W stanie równowagi [mol]	0,04 - x		x	x

Podstawiając wartości do równania na stałą dysocjacji II stopnia trzeba pamiętać, by stężenie jonów wodorowych powiększyć o ilość moli jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  powstałą podczas pierwszego stopnia dysocjacji. Zatem:

$$\begin{aligned} [\text{HSO}_4^-] &= 0,04 - x \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0,04 \text{ (I stopień dysocjacji)} + x \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= x \end{aligned}$$

Podstawiając dane do równania na stałą  $K_{a2}$  otrzymuje się:

$$1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,04 + x)x}{0,04 - x}$$

$$1,26 \cdot 10^{-2} (0,04 - x) = (0,04 + x)x$$

$$5,04 \cdot 10^{-4} - 1,26 \cdot 10^{-2} x = 0,04 x + x^2$$

$$x^2 + 5,26 \cdot 10^{-2} x - 5,04 \cdot 10^{-4} = 0$$

Ponieważ powyższe równanie jest równaniem kwadratowym o postaci:

$$a x^2 + b x + c = 0$$

pierwiastki równania należy wyliczyć ze wzorów:

$$\Delta = b^2 - 4 a c$$

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

W takim razie:

$$\Delta = (5,26 \cdot 10^{-2})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-5,04 \cdot 10^{-4})$$

$$\Delta = 2,767 \cdot 10^{-2} + 2,016 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta = 4,783 \cdot 10^{-3}$$

$$\sqrt{\Delta} = 6,916 \cdot 10^{-2}$$

$$x_1 = \frac{-5,26 \cdot 10^{-2} - 6,916 \cdot 10^{-2}}{2} = -6,088 \cdot 10^{-2}$$

$$x_2 = \frac{-5,26 \cdot 10^{-2} + 6,916 \cdot 10^{-2}}{2} = 8,28 \cdot 10^{-3}$$

Rozwiązanie  $x_1$  należy odrzucić, gdyż ujemna wartość stężenia jest niemożliwa. Zatem całkowite stężenie jonów wodorowych wynosi  $0,04 + 0,00828 = 0,04828 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\log [0,04828] = 1,316$$

Dokładniejszą wartość pH kwasu siarkowego można podać wyliczając współczynnik aktywności jonów  $\text{H}^+$  w **0,04** molowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a następnie obliczając pH.

Siłę jonową roztworu oblicza się biorąc pod uwagę stężenie poszczególnych form kwasu w roztworze:

$$\begin{aligned} [\text{HSO}_4^-] &= 0,04 - 0,00828 = 0,03172 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0,04828 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,00828 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

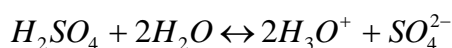
$$\mu = \frac{1}{2} (0,04828 \cdot 1^2 + 0,03172 \cdot 1^2 + 0,00828 \cdot 2^2) = 0,05656$$

Zatem:

$$\begin{aligned} \log f_{\text{H}^+} &= \frac{-0,51 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,05656}}{1 + \sqrt{0,05656}} \\ f_{\text{H}^+} &= 0,798 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log (0,798 \cdot 0,04828) = -\log 0,0385 = 1,41$$

Niekiedy aby uprościć obliczenia (co jest szczególnie istotne w przypadku kwasów trójprotonowych) przyjmuje się, że dysocjacja związku przebiega na wszystkich stopniach w jednakowym procencie. Zatem dla kwasu siarkowego należy założyć 100-procentową, dwustopniową dysocjację. W takim przypadku wyliczenia pH wyglądają następująco:



Zarówno podczas pierwszego jak i drugiego stopnia dysocjacji powstaje 0,04 mola jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  a więc w sumie stężenie  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

pH będzie wynosić, wg wzoru (3):

$$\text{pH} = -\log 0,08 = 1,10$$

aby wyliczyć pH tego samego roztworu kwasu wg wzoru (2) należy obliczyć współczynnik aktywności jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  w 0,04 molowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a następnie pH roztworu.

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,04 \cdot 1^2 + 0,04 \cdot 2^2) = 0,12$$

$$\log f_{\text{H}^+} = \frac{-0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,12}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,131$$

$$f = 0,739$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,739 = 0,0591$$

$$\text{więc pH} = -\log 0,0591 = 1,228$$

Można zauważyć, że przyjmując w obliczeniach pewne uproszczenie otrzymuje się niższą wartość pH ( $\text{pH} = 1,10$  lub przy uwzględnieniu aktywności jonów wodorowych  $\text{pH} = 1,228$ ) niż przy zastosowaniu obliczeń biorących pod uwagę różne wartości stałej dla obu stopni dysocjacji ( $\text{pH} = 1,316$ ;  $\text{pH} = 1,41$ ). Różnice te będą tym większe im wyższe będzie stężenie kwasu. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że obliczenia zakładające dwustopniową, równoczesną dysocjację można z powodzeniem wykonywać jedynie dla mocnych elektrolitów. Kwas siarkowy jest mocnym elektrolitem, a więc dysocjuje niemalże całkowicie ale tylko na I stopniu dysocjacji. Na II stopniu dysocjacji zachowuje się jak kwas średniej mocy, dysocjując jedynie częściowo, a więc stężenie powstałych jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  jest niższe niż w I stopniu dysocjacji. Zakładając 100% dwustopniową dysocjację, w obliczeniach bierze się pod uwagę wyższe stężenie jonów wodorowych niż ma to miejsce w rzeczywistości, co prowadzi do fałszywego obniżenia wartości pH.

W przypadku tego typu związków, w których poszczególne stałe dysocjacji różnią się istotnie między sobą wartość pH można uzyskać zaniedbując w obliczeniach stężenie jonów wodorowych powstałych w wyniku drugiego (i ewentualnie kolejnych) stopnia dysocjacji, a więc traktując kwas wieloprotonowy jako jednoprotonowy o stałej dysocjacji  $K_{a1}$ . Praktycznie udział drugiego stopnia dysocjacji jest znacznie mniejszy od błędu wprowadzanego wskutek ograniczonej dokładności wyznaczania stałych dysocjacji i wyznaczania stężeń (trzeba pamiętać, że kolejne stopnie dysocjacji powodują powstanie tego samego produktu ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), więc cofają się wzajemnie).

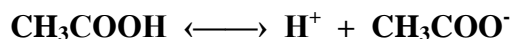
Wyliczone w ten sposób pH dla kwasu siarkowego wynosi  $-\log(0,04) = 1,40$ , a więc jego wartość jest zbliżona do wartości wyliczonej z uwzględnieniem obu wartości  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$  stałych dysocjacji.

### Elektrolity słabe

Wiadomo, że **pH** jest to ujemny logarytm ze stężenia molowego **jonów  $\text{H}^+$** , a nie logarytmem ze **stężenia elektrolitu**, kwasu lub zasady. Oczywiście, jeśli mamy mocną zasadę lub kwas, który w 100 % dysocjuje na jony, co zwykle ma miejsce przy niezbyt wysokich stężeniach elektrolitów mocnych, wtedy stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu elektrolitu, a więc możemy napisać, że  $C_{\text{kwasu}} = C_{\text{H}^+}$ . W tym przypadku nie ma potrzeby wyliczania rzeczywistego stężenia jonów wodorowych.

W przypadku słabych elektrolitów, które tylko **częściowo dysocjują na jony**, stężenie jonów wodorowych **nie jest równe stężeniu elektrolitu**, a o ilości jonów, np. wodorowych decyduje wartość stałej dysocjacji.

Rozpatrzmy powyższy przypadek na przykładzie kwasu octowego, który dysocjuje:



a stała dysocjacji wynosi  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Zadanie 1.** Wyliczyć stężenie jonów  $\text{H}^+$  w **0,1** molowym roztworze kwasu octowego, a następnie **pH** tego roztworu.

**Rozwiązanie** Stężenie jonów  $\text{H}^+$  słabego kwasu można wyliczyć z równania wynikającego z przekształcenia wzoru na stałą dysocjacji:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_M}$$

gdzie  $K_a$  jest stałą dysocjacji, a  $C_M$  - stężeniem molowym kwasu octowego. Stężenie jonów wodorowych jest zatem równe:

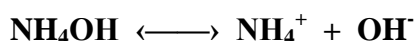
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 0,0013$$

Jak widać, stężenie jonów wodorowych  $\text{H}^+$  jest prawie 100 razy mniejsze od początkowego stężenia kwasu octowego. Znając stężenie jonów  $\text{H}^+$  w  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kwasie octowym, można już łatwo wyliczyć jego pH:

$$\text{pH} = -\log 0,0013 = 2,87$$

**Zadanie 2.** Wyliczyć **pH 0,01** molowego roztworu  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Rozwiązanie** Wodorotlenek amonu dysocjuje wg równania:



stała dysocjacji  $\text{NH}_4\text{OH}$  wynosi  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Ponieważ  $\text{NH}_4\text{OH}$  jest bardzo słabym elektrolitem, można przyjąć, że w wyniku dysocjacji stężenie  $\text{NH}_4\text{OH}$  zmieni się nieznacznie i można tę zmianę stężenia pominąć. Przekształcając powyższe równanie otrzymamy:

$$K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{OH}^-]$$

Stężenia jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$  są jednakowe, można je więc wyrazić przez stężenie  $\text{OH}^-$ :



$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$\text{a stąd } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

Podstawiając dane liczbowe do równania, otrzymujemy

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,24 \cdot 10^{-4}$$

W wodzie stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych jest małe, a iloczyn stężeń jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  jest stały i wynosi w temperaturze 20°C:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{stąd } [\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{i w naszym przypadku } [H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,24 \cdot 10^{-4}} = 2,36 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{a } \text{pH} = -\log 2,36 \cdot 10^{-11} = 10,63$$

### Roztwory buforowe

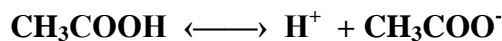
W wielu procesach chemicznych i biologicznych konieczne jest utrzymanie pH na stałym poziomie. Jest to możliwe dzięki istnieniu roztworów buforowych będących mieszaniną:

- słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą ( np.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ),
- słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem ( np.  $\text{NH}_4\text{OH}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ),
- soli kwasów wieloprotonowych ( np.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ).

Wymienione roztwory buforowe, dodane do roztworów w których zachodzi zmiana pH, będą tej zmianie przeciwdziałać, tzn. będą utrzymywały pH na stałym poziomie.

Działanie roztworu buforowego rozpatrzmy na przykładzie typowego buforu otrzymanego przez zmieszanie  $100 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  i  $100 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Zasadniczą równowagę w tym roztworze można przedstawić równaniem:



tzn., że w roztworze znajdują się zarówno niezdysojowane cząsteczki kwasu, jony  $\text{H}^+$ , jak i jony  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . W przypadku dodania do roztworu buforowego kwasu ( jonów  $\text{H}^+$  ) równowaga reakcji musi się przesunąć w lewo. Jony wodorowe, także te dodane, połączą się z jonami  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  na niezdysojowaną cząsteczkę  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Zmniejszy się więc stężenie jonów wodorowych i pH zmieni się bardzo nieznacznie.

W przypadku dodania zasady, jony  $\text{H}^+$  (pochodzące z dysocjacji  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) będą się łączyć z jonami  $\text{OH}^-$  tworząc cząsteczkę wody i tym samym pH praktycznie się nie zmieni.

Działanie buforu można również wytłumaczyć w oparciu o równanie stałej dysocjacji:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

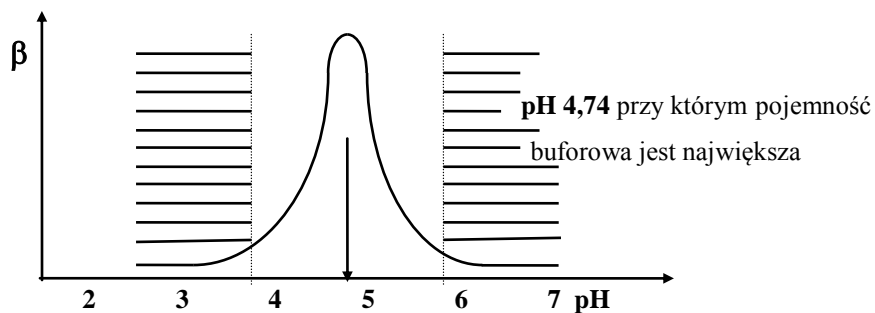
Dodanie do roztworu buforowego, np.  $\text{HCl}$  powoduje zwiększenie stężenia jonów  $\text{H}^+$ , a więc wzrost wartości licznika w wyrażeniu stałej dysocjacji, która nie może się zmienić. Ponieważ jony  $\text{H}^+$  łączą się z jonami  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  tworząc nie zdysocjowaną cząsteczkę kwasu octowego - wartość licznika maleje, mianownik rośnie, a stała dysocjacji ostatecznie zachowuje swoją wartość.

Z definicji roztworu buforowego wiemy, że „roztwór buforowy utrzymuje pH na stałym poziomie po dodaniu niewielkich ilości kwasu lub zasady”. Ze stwierdzenia tego wynika, że każdy bufor musi mieć ograniczoną pojemność buforową, tzn. po dodaniu jakiejś większej ilości kwasu lub zasady pH jednak się zmieni. O tym, ile maksymalnie można dodać kwasu lub zasady, decyduje wartość **pojemności buforowej  $\beta$** :

$$\beta = \frac{dc}{d\text{pH}}$$

Pojemność buforowa oznacza więc taką ilość moli ( $dc$ ) mocnego kwasu lub mocnej zasady, która po dodaniu do  $1 \text{ dm}^3$  roztworu buforowego zmienia wartość **pH** roztworu o **jednostkę pH**. Jeżeli do buforu dodamy taką ilość moli kwasu lub zasady, że pH zmieni się o 1, oznacza to, że została przekroczona pojemność buforowa i bufor nie spełnia swojego zadania.

Wyznaczając pojemność buforową (w ćwiczeniu) dla buforu octanowego, otrzymamy prawdopodobnie taki wykres:



Jak wynika z wykresu, w przypadku buforu octanowego, pojemność buforowa jest największa przy  $\text{pH} = 4,74$  i maleje zarówno przy pH mniejszym i większym od tej wartości. Na rysunku zakreślono obszar pH, w którym bufor praktycznie nie działa ze względu na zbyt niską pojemność buforową.

Warto również zwrócić uwagę na fakt, że  $\text{pK}_a$ , tj. ujemny logarytm ze stałej dysocjacji kwasu octowego wynosi  $\text{pK}_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74$ , a pH przy którym uzyskano maksymalną pojemność buforową również wynosi 4,74. Nie jest to przypadek, wiadomo bowiem, że największą pojemność buforową uzyskuje się dla  $\text{pH} = \text{pK}_a$  słabego kwasu lub zasady wchodzących w skład roztworu buforowego.

Do wyliczenia **pH** roztworów buforowych posługujemy się popularnym równaniem **Hendersona-Hasselbacha**, które dla roztworu buforowego złożonego ze słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą (np. kwasu octowego i octanu sodu) przyjmuje postać:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{soli}}}{C_{\text{kwasu}}} \quad (7)$$

a dla roztworu złożonego ze słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem ma postać:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{zasady}}}{C_{\text{soli}}} \quad (8)$$

Równania te po przekształceniu pozwalają na **wyliczenie stałej dysocjacji kwasu ( $K_a$ )** lub zasady ( $K_b$ ).

### Zastosowanie w farmacji

#### Układy buforowe ustroju

Prawidłowy przebieg procesów fizjologicznych wymaga określonych wartości pH płynów ustrojowych:

Sok żołądkowy	0,60 – 1,00
Sok jelitowy	6,50 - 7,50
Osocze krwi	7,35 - 7,45
Sok trzustkowy	7,50 - 8,00

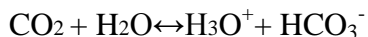
Silne zbuforowanie krwi i skoordynowane współdziałanie wielu układów sprawia, że organizm skutecznie broni swej izohydrii, czyli stałości stężenia jonów wodorowych, utrzymując pH krwi na bardzo stałym poziomie mimo zmiennej podaży kwasów i zasad. Zakwaszenie ustroju – czyli kwasicę albo zalkalizowanie – czyli zasadowicę spotyka się bardzo rzadko i to głównie w warunkach patologicznych.

We krwi działają jednocześnie trzy układy buforowe:

1. Kwas węglowy i wodorowęglan
2. Kwas fosforowy i wodorofosforan
3. Białka i aniony białek.

Krew spełnia główną rolę w wydalaniu jonów wodorowych. Wytworzony w tkankach  $\text{CO}_2$  nie zakwasza osocza krwi dzięki buforującemu działaniu układu hemoglobinowego  $\text{HbO}_2/\text{HHb}$ .

Hemoglobina usuwa wolne jony wodorowe powstałe w reakcji:

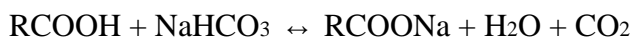


W osoczu najbardziej podstawowe znaczenie ma układ wodorowęglanowy:

$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$  stanowiący 72% całej pojemności buforowej krwi. Ośrodek oddechowy reguluje w tym buforze ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$ , a nerka stężenie zasady  $[\text{HCO}_3^-]$ . Wiązanie lub oddawanie jonów wodorowych obniża pojemność buforową danego układu, dlatego istnieje potrzeba regeneracji zużywających się układów buforowych. Proces ten zachodzi w nerkach i płucach, a w warunkach chorobowych także w układzie kostnym i pokarmowym.

### **Ciekawostka: Wpływ herbaty z cytryną na organizm człowieka**

Picie herbaty zakwaszonej cytryną powoduje przyspieszenie oddechu, a w rezultacie - sapanie. Cechą charakterystyczną wszystkich organizmów żywych jest zdolność utrzymywania odczynu płynów ustrojowych bez zmiany. Od tego zależy w decydującym stopniu normalna praca organizmu. Układy buforowe reagują natychmiast na wszelkie zmiany odczynu i wyrównują pH. Krew ludzka, zdrowego organizmu, ma stałe  $\text{pH} = 7,35$ . Składnikiem buforującym jest między innymi kwaśny węglan sodowy. Jeśli nastąpi nagły dopływ substancji zakwaszających do krwi, zachodzi ich szybka reakcja z wodorowęglanem sodowym, przy czym wydziela się wolny dwutlenek węgla.



Centra oddechowe reagują natychmiast na zakwaszenie krwi wydalając przez szybki oddech nadmiar dwutlenku węgla.

### **Układ buforowy kości**

Kości magazynują dużą ilość zasad, które w razie potrzeby mogą wiązać nadmiar jonów wodorowych. W procesie osteogenezy powstaje hydroksyapatyt, zawierający dodatkowo pewną ilość węglanów i cytrynianów, które z powodu powierzchniowego umiejscowienia w kościach ulegają łatwo wymianie i mogą być użyte do wiązania jonów wodorowych.

### **pH w farmacji.**

Zagadnienia pH nie sposób pominąć w farmacji - szczególnie na poziomie wchłaniania i dystrybucji substancji leczniczych w organizmie, ponieważ właściwości kwasowo-zasadowe leków oraz pH środowiska stanowią jedne z istotnych czynników, wpływających na transport leków przez błony biologiczne. Substancje silniej zjonizowane, wchłaniają się wolniej i w mniejszym stopniu. Ładunek utrudnia bowiem przenikanie przez membrany biolo-

giczne. Stopień jonizacji zależy z kolei od pH środowiska - leki będące substancjami o charakterze kwasowym, są silniej zjonizowane w środowisku zasadowym, jakie panuje np. w jelitach. Po podaniu doustnym, będą się więc lepiej wchłaniały z żołądka, gdzie pH jest kwasowe i lek występuje w formie słabo zjonizowanej, niż z jelit. Leki będące zasadami - przeciwnie, lepiej wchłaniają się z jelit niż z żołądka. Na wchłanianie mają więc duży wpływ lokalne zmiany pH w przewodzie pokarmowym, wywołane np. spożytym pokarmem. Produkty żywnościowe zmieniając pH moczu mogą również oddziaływać na wydalanie leków, analogicznie jak to ma miejsce w przypadku wchłaniania. Składniki pokarmowe zakwaszające mocz sprzyjają wydalaniu leków o charakterze zasad (np. petydyny), zaś produkty alkalinizujące zwiększają wydalanie leków mających właściwości kwasów, np. aspiryny czy sulfonamidów. Znajomość tych zagadnień odgrywa istotną rolę w zapobieganiu toksycznym efektom działania niektórych leków, oraz w leczeniu ostrych zatruc.

Również w technologii wytwarzania leku roztwory buforowe odgrywają istotną rolę. Są stosowane w celu uzyskania izohydrii leku z płynami ustrojowymi. Dotyczy to przede wszystkim leków podawanych pozajelitowo lub do oka. Odczyn np. kropli do oka powinien być zbliżony do płynu łzowego (pH 7,4). Gdy lek ma pH poniżej 5,8 lub powyżej 11,4 jest silnie drażniący dla oka. Dlatego niektóre substancje lecznicze są sporządzane przez rozpuszczenie bezpośrednio w roztworze buforującym np. chloramfenikol w buforze kwas borowy/tetraboran sodu lub z dodatkiem buforu np. chlorowodorek pilokarpiny z dodatkiem buforu o składzie wodorofosforan (V) sodu/ dwuwodorofosforan (V) sodu.

Niektóre leki są lepiej wchłaniane z określonego środowiska: przykładem mogą być roztwory chlorowodorków tetracyklin, które w celu pozbycia się kwaśnego odczynu są buforowane, co zapobiega wystąpieniu bólu podczas podawania oraz wytrącania wolnej zasady. Jeżeli pH roztworu danego leku znacznie odbiega od żądanej wartości, to doprowadza się je do tej wartości, poprzez dodanie niewielkiej ilości mocnego kwasu lub zasady, korzystając z ich silnych właściwości buforujących.

## Wykonanie ćwiczenia

### 11. ROZTWORY ELEKTROLITÓW POMIAR pH

- Zadania:**
1. Pomiar pH mocnego kwasu (np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
  2. Wyznaczanie krzywych miareczkowania mocnego ( $\text{HCl}$ ) i słabego kwasu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mocną zasadą ( $\text{NaOH}$ ).
  3. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu lub zasady (*decyduje prowadzący ćwiczenie*).
  4. Wyznaczanie pojemności buforowej (*o wyborze roztworu decyduje prowadzący ćwiczenie*).

Wzory pomocnicze:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (1), \quad a = C_{\text{mol}/\text{dm}^3} \cdot f \quad (2),$

$$\text{pH} = -\log [a_{\text{H}^+}] \quad (3), \quad \mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) \quad (4),$$

$$\log f_{\text{H}^+} = -\frac{0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (5), \quad f_{\text{H}^+} = 10^{\log f_{\text{H}^+}} \quad (6),$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{kwasu}}} \quad (7), \quad \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{zasady}}}{C_{\text{sol}}} \quad (8), \quad \beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} \quad (9)$$

Wykonanie ćwiczenia:

#### I. Pomiar pH roztworu kwasu siarkowego

1. W 3 kolejnych zlewkach o poj.  $25 \text{ cm}^3$  umieścić po jednym z trzech roztworów kwasu siarkowego o stężeniach **0,1; 0,01; i 0,001 mol·dm<sup>-3</sup>**.
3. Zmierzyć pH tych roztworów przy wykorzystaniu pehametru z elektrodą zespoloną. Wyniki zanotować w Tabeli 1.

**UWAGA:** Należy zwracać uwagę na to, aby nie napępniać całkowicie zlewki roztworem, ponieważ w przeciwnym wypadku zanurzenie elektrody pomiarowej w roztworze badanym spowoduje jego wylanie na zewnątrz.

Tabela 1.

Stężenie roztworu $\text{H}_2\text{SO}_4$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,1	0,01	0,001
Sila jonowa roztworu $\mu$			
Współczynnik aktywności $f$			
pH obliczone ze wzoru (1)			
pH obliczone ze wzoru (3)			
pH zmierzone doświadczalnie			

#### II. Wyznaczanie krzywej miareczkowania HCl i $\text{CH}_3\text{COOH}$ mocną zasadą (NaOH)

**Wyznaczanie krzywej miareczkowania HCl mocną zasadą (NaOH)**

1. W zlewce o poj.  $150 \text{ cm}^3$  umieścić  $10 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl oraz  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, zmierzyć początkowe pH i następnie dodawać porcjami po  $0,5 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH z biurety.
2. Po dodaniu każdej porcji zanotować pH roztworu wskazane przez pehametr. Dodawanie NaOH kontynuować, aż roztwór osiągnie wartość pH ok. 11.
3. Wyniki zapisać w Tabeli 2.

**Wyznaczanie krzywej miareczkowania  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mocną zasadą (NaOH)**

1. Pomiar pH wykonać analogicznie, jak w poprzednim przypadku: do zlewki o pojemności  $150 \text{ cm}^3$  dodać  $10 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kwasu octowego oraz  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i miareczkować takimi samymi porcjami, po  $0,5 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH.
2. Wyniki (wartości pH miareczkowanego roztworu) zanotować również w Tabeli 2.

Tabela 2.

Miareczkowanie HCl			Miareczkowanie $\text{CH}_3\text{COOH}$		
$V_{\text{cm}^3}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH	Suma $V_{\text{cm}^3}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH	pH roztworu HCl	$V_{\text{cm}^3}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH	Suma $V_{\text{cm}^3}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH	pH roztworu $\text{CH}_3\text{COOH}$
-	0,0		-	0,0	
0,5	0,5		0,5	0,5	
0,5	1,0		0,5	1,0	
0,5	1,5		0,5	1,5	
0,5	2,0		0,5	2,0	
0,5	2,5		0,5	2,5	
0,5	3,0		0,5	3,0	
0,5	3,5		0,5	3,5	
0,5	4,0		0,5	4,0	
0,5	4,5		0,5	4,5	
0,5	5,0		0,5	5,0	
0,5	5,5		0,5	5,5	
0,5	6,0		0,5	6,0	
0,5	6,5		0,5	6,5	
0,5	7,0		0,5	7,0	
0,5	7,5		0,5	7,5	
0,5	8,0		0,5	8,0	
0,5	8,5		0,5	8,5	
0,5	9,0		0,5	9,0	
0,5	9,5		0,5	9,5	
0,5	10,0		0,5	10,0	
0,5	10,5		0,5	10,5	
0,5	11,0		0,5	11,0	
0,5	11,5		0,5	11,5	
0,5	12,0		0,5	12,0	
0,5	12,5		0,5	12,5	
0,5	13,0		0,5	13,0	
0,5	13,5		0,5	13,5	
0,5	14,0		0,5	14,0	
0,5	14,5		0,5	14,5	
0,5	15,0		0,5	15,0	
0,5	15,5		0,5	15,5	
0,5	16,0		0,5	16,0	
0,5	16,5		0,5	16,5	

0,5	17,0		0,5	17,0	
-----	------	--	-----	------	--

Uzyskane wyniki przedstawiamy na jednym wykresie (**Wykres 1.**)  $\text{pH} = f(V_{\text{cm}^3 \text{NaOH}})$

### III. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady

1. W pięciu zlewkach poj.  $25 \text{ cm}^3$  przygotować po  $20 \text{ cm}^3$  roztworów buforowych o składzie podanym w **Tabeli 3** lub **4** wg wskazówek kierującego ćwiczeniem.

**Tabela 3.**

Zlewka nr	1	2	3	4	5
$0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH} [\text{cm}^3]$	19	16	11	6	1
$0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COONa} [\text{cm}^3]$	1	4	9	14	19

**Tabela 4.**

Zlewka nr	1	2	3	4	5
$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{OH} [\text{cm}^3]$	18	15	10	6	2
$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl} [\text{cm}^3]$	2	5	10	14	18

2. Roztwory przygotować przez odmierzenie, podanych w **Tabeli 3** lub **4**, objętości składników za pomocą biurety o poj.  $50 \text{ cm}^3$ .

3. Po wymieszanu roztworów należy zmierzyć ich **pH** za pomocą pehametru.

Znając wartość **pH** roztworów oraz wyliczając stężenie kwasu i jego soli (ew. zasady i jej soli) można obliczyć stałą dysocjacji słabego kwasu ze wzoru (7) lub zasady ze wzoru (8).

**UWAGA: Po zmierzeniu pH nie wylewać roztworów!**

4. Wyniki zestawić w **Tabeli 5**.

**Tabela 5.**

Roztwór Nr	pH	$\frac{\text{stężenie soli}}{\text{stężenie kwasu}}$	Stała dysocjacji	Średnia wartość stałej K
1				
2				
3				
4				
5				

### IV. Wyznaczanie pojemności buforowej

1. Do pięciu roztworów buforowych z poprzedniej części ćwiczenia należy dodać po  $5 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$  lub  $\text{NaOH}$  (wg wskazówek prowadzącego ćwiczenie), po wymieszanu zmierzyć **pH** otrzymanego roztworu.

Znając **pH** roztworu przed dodaniem **HCl** (lub **NaOH**) i po dodaniu kwasu lub zasady, można wyliczyć  $\Delta\text{pH}$ , a następnie pojemność buforową dla 5 badanych roztworów. Należy wziąć pod uwagę, że pojemność buforowa jest związana ze zmianą **pH roztworu buforowego**, a pomiar **pH** został wykonany dla  $20 \text{ cm}^3$  roztworu.



Tabela 6.

Roztwór	pH roztworu		$\Delta \text{pH}$	$\Delta n$
	przed dodaniem kwasu (zasady)	po dodaniu kwasu (zasady)		
1				
2				
3				
4				
5				

**Przykład obliczeń:**

$5 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl zmienia pH  $20 \text{ cm}^3$  roztworu buforowego, np. o **0,2 jednostki pH**. Liczbę moli można obliczyć ze wzoru  $c = n / V$ , gdzie  $c$  - stężenie molowe,  $n$  - liczba moli,  $V$  - objętość roztworu w  $\text{dm}^3$ . Mamy stąd  $n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,005 \text{ dm}^3 = 0,0005 \text{ M}$ .

Z proporcji:

**0.0005 mol HCl** zmieniło pH  **$0,2 \text{ dm}^3$**  buforu  
 x „ „ zmieniło pH  **$1,0 \text{ dm}^3$**  buforu

można obliczyć liczbę moli HCl potrzebną do zmiany pH  $1 \text{ dm}^3$  roztworu, tj.

$$x = 0,025 \text{ mola}$$

$$\text{a stąd } \beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,025}{0,2} = 0,125$$

Na podstawie wyników sporządzić wykres (Wykres 2.):  $\beta = f(\text{pH})$ .

**UWAGA: PEHAMETR POWINIEN BYĆ STAŁE WŁĄCZONY PODCZAS WSZYSTKICH POMIARÓW pH!**

# 11. ROZTWORY ELEKTROLITÓW POMIAR pH

(formularz opracowania wyników ćwiczenia)

data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

## 1. Zadania do wykonania:

1.1. Pomiar i obliczenie pH roztworu kwasu siarkowego

1.2. Wyznaczanie krzywej miareczkowania HCl i CH<sub>3</sub>COOH mocną zasadą (NaOH).

1.3. Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady.

1.4. Wyznaczanie pojemności buforowej

1.5. Porównanie wartości pH wyznaczone doświadczalnie z wartościami pH wyliczonymi ze wzorów 2 i 3 oraz ocenić, która wartość jest prawidłowa

1.6. Porównanie przebiegu krzywych miareczkowania, określenie początkowej wartości pH oraz pH odpowiadające punktowi równoważnikowemu,

1.7. Czy pojemność buforowa badanego roztworu jest jednakowa dla całego zakresu pH ?

1.8. Podać wartość pH buforu, dla którego pojemność buforowa jest największa i porównać z wartością pK<sub>A</sub> słabego kwasu lub zasady, wchodzących w skład buforu,

1.9. Podać wartości pH przy których została przekroczona pojemność buforowa.

## 2. Wielkości stosowane

- pH
- stężenie jonów wodorowych [H<sup>+</sup>] [mol/l]
- stężenie roztworów, c [mol/l]
- siła jonowa elektrolitu,  $\mu$
- współczynnik aktywności, f
- ładunki jonów, z
- stała dysocjacji, K
- pojemność buforowa,  $\beta$

## 3. Równania stosowane do obliczeń

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (1), \quad \mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) \quad (2), \quad \log f_{\text{H}^+} = -\frac{0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (3), \quad f_{\text{H}^+}$$

$$= 10^{\log f_{\text{H}^+}} \quad (4), \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{kwasu}}} \quad (5), \quad \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{zasady}}}{C_{\text{sol}}} \quad (6), \quad \beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} \quad (7)$$

#### 4. Wyniki

##### 4.1 Pomiar i obliczenie pH roztworu kwasu siarkowego

Tabela 1. Wartości pH dla różnych stężeń kwasu siarkowego zmierzone oraz obliczone.

Stężenie roztworu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,1	0,01	0,001
Sila jonowa roztworu μ			
Współczynnik aktywności f			
pH obliczone ze wzoru (1)			
pH obliczone ze wzoru (3)			
pH zmierzone doświadczalnie			

##### 4.2. Wyznaczanie krzywej miareczkowania HCl i CH<sub>3</sub>COOH mocną zasadą ( NaOH ).

Tabela 2. Wyniki pomiarów zmiany pH roztworu kwasu w zależności od ilości dodanej zasady.

Miareczkowanie HCl			Miareczkowanie CH <sub>3</sub> COOH		
V <sub>cm</sub> <sup>3</sup> 0,1 mol·dm <sup>-3</sup> NaOH	Suma V <sub>cm</sub> <sup>3</sup> 0,1 mol·dm <sup>-3</sup> NaOH	pH roztworu HCl	V <sub>cm</sub> <sup>3</sup> 0,1 mol·dm <sup>-3</sup> NaOH	Suma V <sub>cm</sub> <sup>3</sup> 0,1 mol·dm <sup>-3</sup> NaOH	pH roztworu CH <sub>3</sub> COOH
-	0,0		-	0,0	
0,5	0,5		0,5	0,5	
0,5	1,0		0,5	1,0	
0,5	1,5		0,5	1,5	
0,5	2,0		0,5	2,0	
0,5	2,5		0,5	2,5	
0,5	3,0		0,5	3,0	
0,5	3,5		0,5	3,5	
0,5	4,0		0,5	4,0	
0,5	4,5		0,5	4,5	
0,5	5,0		0,5	5,0	
0,5	5,5		0,5	5,5	
0,5	6,0		0,5	6,0	
0,5	6,5		0,5	6,5	
0,5	7,0		0,5	7,0	
0,5	7,5		0,5	7,5	
0,5	8,0		0,5	8,0	
0,5	8,5		0,5	8,5	
0,5	9,0		0,5	9,0	
0,5	9,5		0,5	9,5	
0,5	10,0		0,5	10,0	
0,5	10,5		0,5	10,5	
0,5	11,0		0,5	11,0	
0,5	11,5		0,5	11,5	
0,5	12,0		0,5	12,0	

0,5	12,5		0,5	12,5	
0,5	13,0		0,5	13,0	
0,5	13,5		0,5	13,5	
0,5	14,0		0,5	14,0	
0,5	14,5		0,5	14,5	
0,5	15,0		0,5	15,0	
0,5	15,5		0,5	15,5	
0,5	16,0		0,5	16,0	
0,5	16,5		0,5	16,5	
0,5	17,0		0,5	17,0	

#### 4.3 Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady.

Tabela 5. Wyniki pomiarów i obliczeń dotyczących stałej dysocjacji słabego kwasu lub zasady.

Roztwór Nr	pH	$\frac{\text{stężenie soli}}{\text{stężenie kwasu}}$	Stała dysocjacji	Średnia wartość stałej K
1				
2				
3				
4				
5				

lub

Roztwór Nr	pH	$\frac{\text{stężenie zasady}}{\text{stężenie soli}}$	Stała dysocjacji	Średnia wartość stałej K
1				
2				
3				
4				
5				

#### 4.4 Wyznaczanie pojemności buforowej.

Tabela 6. Wyniki pomiarów i obliczeń dotyczące pojemności buforowej badanych buforów.

Roztwór	pH roztworu		$\Delta \text{pH}$	$\Delta n$	$\beta$
	przed dodaniem kwasu (zasady)	po dodaniu kwasu (zasady)			
1					
2					
3					
4					
5					

Wykres 2.  $\beta = f(\text{pH})$

### 5. Załączniki:

5.1. Omówienie wyników i wnioski

5.2. Przykładowe obliczenia

5.3. Wykresy:

- Wykres 1. Krzywa miareczkowania słabego, mocnego kwasu mocną zasadą:  $\text{pH} = f(V/\text{cm}^3 \text{ NaOH})$ ,
- Wykres 2. Zależność pojemności buforowej buforu od jego pH,  $\beta = f(\text{pH})$

Podpis studenta

Podpis asystenta

Data: