

## Ćwiczenie nr 38

# ROZTWORY BUFOROWE

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie właściwości roztworu buforowego oraz wyznaczenie zależności pojemności buforowej od pH.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicje: ogniwa galwanicznego, półogniwa, SEM ogniwa, potencjału półogniwa, ogniwa elektrolitycznego.
2. Typy półogniw galwanicznych: schemat półogniwa, reakcje elektrodowe, potencjał.
3. Definicja pH oraz metody jego pomiaru.
4. Własności roztworów buforowych.

#### Literatura obowiązkowa:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. B. Modrzejewski, *Pomiary pH*, WNT, 1971
4. P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
5. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, 2004.

### III. Cześć teoretyczna

#### III.1. Iloczyn jonowy wody oraz pH

W bardzo czystej wodzie ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ ) ustala się stan równowagi dynamicznej pomiędzy jonami hydroniowymi, hydroksylowymi i cząsteczkami wody, który można opisać stałą równowagi jonizacji  $K$ :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{stąd} \quad K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (1)$$

Stała równowagi  $K_w$  określa iloczyn jonowy wody, który w temperaturze 298,15 K wynosi :

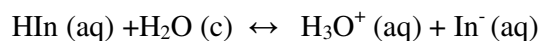
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Zmiana stężenia jonów w roztworze powoduje zmianę jego kwasowości. W celu uzyskania prostego sposobu charakteryzowania właściwości kwasowych roztworów wprowadzono pojęcie wykładnika jonów wodorowych zwanego pH (Sørensen, 1909 r.). Wyznaczanie pH roztworu jest równoznaczne z określeniem aktywności jonów wodorowych:

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

W zależności od wartości pH roztwory możemy podzielić na: silnie kwaśne ( $\text{pH} \approx 0$ ), słabo kwaśne ( $\text{pH} \approx 3$ ), obojętne ( $\text{pH} = 7$ ), słabo zasadowe ( $\text{pH} \approx 11$ ) oraz silnie zasadowe ( $\text{pH} \approx 14$ ). W przypadku roztworów mocnych kwasów i zasad stężenia jonów hydroniowych i hydroksylowych w przybliżeniu równe są stężeniom kwasu lub zasady. W przypadku słabych i średniej mocy elektrolitów należy obliczając stężenia uwzględnić ich stopień dysocjacji.

W celu określenia przybliżonego pH roztworów, można zastosować papierki wskaźnikowe lub wskaźniki organiczne, które zmieniają swoją barwę w zależności od kwasowości środowiska. W tabeli 1 zestawiono zakresy zmiany barwy niektórych wskaźników alkacymetrycznych. W przypadku wskaźników kwasowo-zasadowych (HIn) zmiana barwy spowodowana jest modyfikacją struktury cząsteczki w wyniku przeniesienia protonu w reakcji z wodą w konsekwencji czego tworzy się układ sprzężony kwas-zasada:



W celu szybkiego określenia kwasowości roztworów (w jednym pomiarze) wykorzystuje się wskaźniki uniwersalne mieszane zmieniające barwę w szerokim zakresie pH.

**Tabela 1.** Zakresy zmiany barwy wskaźników alkacymetrycznych.[Praca zbiorowa, *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, 1974]

Wskaźnik	Barwa formy kwasowej	Zmiana barwy w zakresie pH	Barwa formy zasadowej
Fiolet krystaliczny	żółta	0,0-1,8	niebieska
Zieleń malachitowa	żółta niebieska	0,1-1,8 11,3-13,0	niebiesko-zielona -
Błękit tymolowy	czerwona żółta	1,2-2,8 8,0-9,6	żółta niebieska
Oranż metylowy	czerwona	3,1-4,4	żółta
Czerwień Kongo	niebieska	3,0-5,2	pomarańczowo- żółta
Czerwień metylowa	czerwona	4,2-6,3	żółta
2-Nitrofenol	-	5,0-7,0	
Lakmus	czerwona	5,0-8,0	niebieska
4-Nitrofenol	-	5,4-6,6	żółty
Czerwień fenolowa	żółta	6,6-8,4	czerwona
3-Nitrofenol	-	6,8-8,6	pomarańczowo- żółta
Fenoloftaleina	-	8,2-10,0	różowa
Alizaryna	czerwona	11,0-12,4	fioletowa
Żółcień tytanowa	żółta	12,0-13,0	czerwona

Doświadczalne wyznaczenie aktywności jonów jednego rodzaju nie jest możliwe, ale można stosując metody potencjometryczne w ustalonych typach ogniw wyznaczyć dokładne wartości odpowiadające konwencjonalnej skali pH.

Ogniwo elektrochemiczne składa się z dwu elektrod (przewodniki elektryczności) zanurzonych w elektrolicie (przewodnik elektrolityczny). Elektrolit z zanurzoną w nim elektrodą stanowi półogniwo. W czasie przepływu prądu w ogniwie galwanicznym na elektrodach zachodzą cząstkowe reakcje utleniania i redukcji. Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy przedstawić za pomocą równania Nernsta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{forma zredukowana})}{a(\text{forma utleniona})} \quad (3)$$

gdzie:  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura w [K],  $F$  – stała Faradaya,  $a$  – aktywność jonów biorących udział w reakcji zachodzącej w ogniwie.

Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy wyrazić poprzez różnicę potencjałów tworzących go półogniw:

$$E = E_K - E_A \quad (4)$$

gdzie:  $E_K$ ,  $E_A$  – potencjały półogniwa prawego (katody) i lewego (anody).

Potencjał półogniwa jest mierzalną wielkością charakteryzującą dane półogniwo. Można go zdefiniować jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z badanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego. Pomiar potencjometryczny pH wykonuje się w ogniwie zbudowanym z elektrody wskaźnikowej (której potencjał zależy od aktywności jonów wodorowych) oraz elektrody porównawczej (o stałym potencjale).

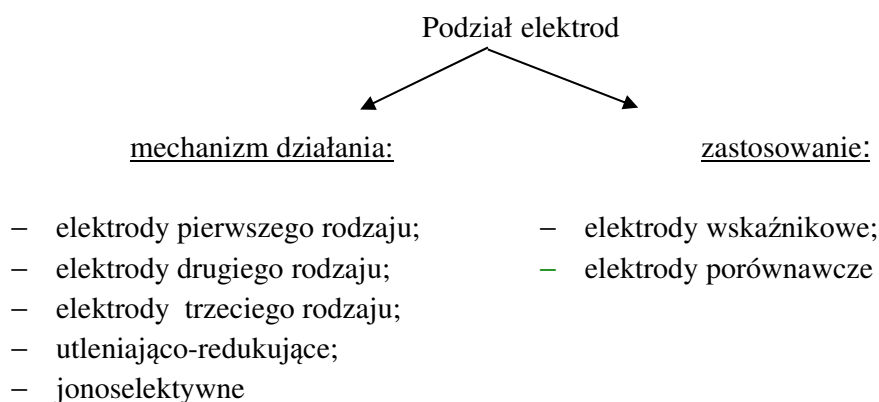
Potencjał półogniwa wodorowego jest wprost proporcjonalny do pH roztworu w półogniwie. Mierząc SEM ogniwa zbudowanego z półogniwa wodorowego i kalomelowego można więc wyznaczyć pH roztworu:

$$E = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (5)$$

W praktyce w pomiarach pH roztworów stosuje się wygodniejsze półogniwa aniżeli wodorowe. Powinny to być półogniwa, których potencjał jest odwracalny względem jonów wodorowych, np. półogniwo chinhydronowe lub szklane.

### III.2. Rodzaje elektrod

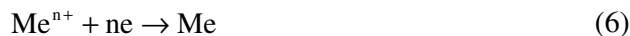
W zależności od przyjętego kryterium możemy wyróżnić kilka głównych typów półogniw galwanicznych:



**III.2.1. Półogniwa odwracalne względem kationu**

- *Półogniwa z aktywną elektrodą metalową*

Półogniwo tego typu tworzy metal zanurzony w roztworze swoich jonów  $\text{Me} \mid \text{Me}^{n+}$ . Zachodzi w nim reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (7)$$

gdzie  $a_{\text{Me}}$ ,  $a_{\text{Me}^{n+}}$  – aktywności metalu i jego jonów,  $a_{\text{Me}} = 1$ .

- *Półogniwa gazowe*

Półogniwo gazowe tworzy metal (najczęściej szlachetny) zanurzony w roztworze nasycanym odpowiednim gazem i zawierającym jony potencjałotwórcze. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo wodorowe  $\text{Me} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}^+$ , w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (9)$$

**III.2.2. Półogniwa odwracalne względem anionu**

- *Półogniwa gazowe*

Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorowe  $\text{Me} \mid \text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$  (elektroda platynowa omywana strumieniem gazowego chloru i zanurzona w roztworze chlorków), w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{(a_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad (11)$$

- *Półogniwa drugiego rodzaju*

Półogniwo drugiego rodzaju tworzy metalowa elektroda pokryta szczelną warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona

w roztworze zawierającym aniony tej soli. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorosrebrowe  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$ , w którym zachodzi reakcja:

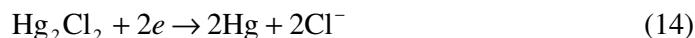


a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (13)$$

gdzie z definicji aktywność ciała stałego  $a_{\text{Ag}} = 1$ ,  $a_{\text{AgCl}} = 1$ .

Innym półogniwem drugiego rodzaju o szerokim zastosowaniu jest półogniwo kalomelowe  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$ , w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem analogicznym do równ. (13).

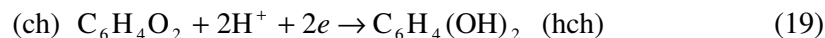
### III.2.3. Półogniwa redox

Półogniwa redoks są zbudowane z elektrody chemicznie obojętnej zanurzonej w roztworze zawierającym oba składniki pary redoks (formę utlenioną i zredukowaną jonu)  $\text{Me} \mid \text{Me}^{n_1+}, \text{Me}^{n_2+}$ . Elektrochemiczna reakcja utleniania-redukcji zachodząca w półogniwie tego rodzaju przebiega z udziałem elektronów dostarczanych przez elektrodę metaliczną nie biorącą bezpośredniego udziału w reakcji. Elektroda pełni tu rolę przENOŚNIKA ŁADUNKU elektrycznego. Potencjał takiego półogniwa możemy wyrazić równaniem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{utl}}} \quad (16)$$

gdzie:  $a_{\text{red}}$ ,  $a_{\text{utl}}$  – aktywności formy zredukowanej i utlenionej.

Przykładem tego typu półogniwi jest półogniwo chinhydronowe, które tworzy niereaktywny metal zanurzony w roztworze nasyconym chinhydronem. W roztworze wodnym cząsteczki tego związku tworzą równocząsteczkową mieszaninę chinonu (ch) i hydrochinonu (hch). Reakcję przebiegającą w półogniwie można wyrazić równaniem:

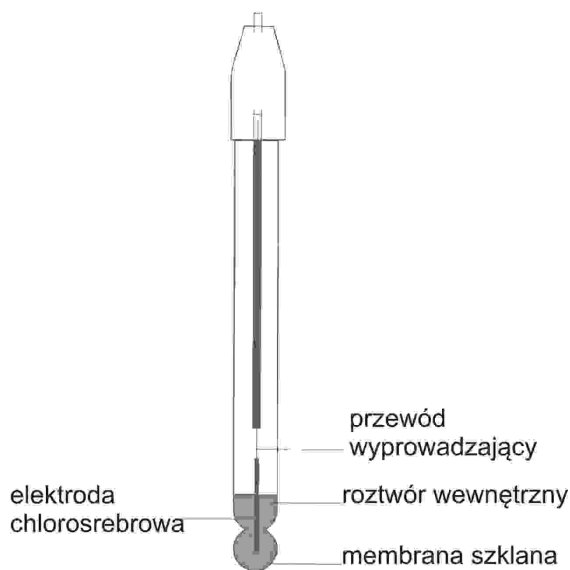


a potencjał wynosi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{2F} \frac{a_{\text{ch}}}{a_{\text{hch}}} \quad (20)$$

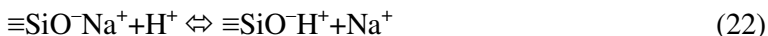
**III.2.4. Elektrody jonoselektywne**

W pomiarach potencjometrycznych do określenia aktywności jonów wykorzystuje się najczęściej jonoselektywne elektrody membranowe. Zbudowane są one z aktywnej membrany (szklanej, ciekłej lub stałej), której potencjał na granicy membrana-roztwór zależy od reakcji wymiany jonowej pomiędzy jonami z roztworu a jonami z membrany.



**Rys. 1.** Budowa elektrody szklanej.

Najczęściej stosowanym półogniwem z tej grupy, jest tak zwana elektroda szklana, której potencjał jest wprost proporcjonalny do pH. Elektroda ta zbudowana jest z cienkiej bańki szklanej wypełnionej roztworem elektrolitu, w którym zanurzona jest elektroda chlorosrebrowa (rys. 1). Na powierzchni membrany zachodzi po obydwu stronach reakcja:



Elektrodę szklaną łączy się w ogniwo z elektrodą kalomelową. Roztwór buforowy wewnątrz elektrody jest tak dobrany, aby jej potencjał był równy 0 w roztworze o pH = 7. Dokładną postać zależności potencjału elektrody szklanej od pH wyznacza się przez kalibrację w roztworach o znanych wartościach pH.

Potencjał elektrod membranowych zależy nie tylko od aktywności jonu pomiarowego, ale również od stężenia innych jonów w roztworze. Potencjał elektrody jonoselektywnej opisuje równanie Nikolskiego:

$$E_M = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{Z^+}} + k_{A/B} \cdot a_{B^{Z^+}}) \quad (23)$$

gdzie:  $A^{Z^+}$  - jon na który jest czuła elektroda,  $B^{Z^+}$  - inny kation w roztworze,  $k_{A/B}$  – współczynnik selektywności równy stałej równowagi reakcji wymiany jonowej  $k_{A/B} = \frac{a_{A(r)} \cdot a_{B(sz)}}{a_{A(sz)} \cdot a_{B(r)}}$ . Jeżeli  $a_{A^{Z^+}} > k_{A/B} \cdot a_{B^{Z^+}}$  to elektroda jest selektywna względem jonu A.

W przypadku elektrod szklanych aktywne membrany wytwarzane są najczęściej z tlenków: metali alkalicznych ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ), ziem rzadkich ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), wapniowców ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ), metali ciężkich ( $\text{UO}_2$ ) oraz tlenków kwasowych ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Membrany wykonane ze szkła  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ , wykazują wysoki błąd sodowy, w wyniku czego w roztworach silnie zasadowych stają się selektywne na jony sodowe. Efekt ten wzrasta w miarę wzrostu pH roztworów oraz stężenia jonów sodowych. W celu zminimalizowania tych błędów do produkcji elektrod zamiast tlenku sodu wykorzystuje się tlenek litu, który powoduje również wzrost odporności szklanej membrany.

### III.3. Roztwory buforowe

W celu utrzymania pH roztworów na określonym i stałym poziomie stosuje się tzw. **roztwory buforowe**. Są to roztwory nie zmieniające swej kwasowości podczas rozcieńczania lub dodawania niewielkich ilości kwasów lub zasad. Roztwory buforowe sporządza się przez zmieszanie słabych kwasów (zasad) i ich soli z mocnymi zasadami (kwasami) lub soli wieloprotonowych, przy czym stężenie kwasu (zasady) jest porównywalne ze stężeniem soli. Przykładem może być roztwór wodny kwasu octowego i octanu sodowego lub kwasu cytrynowego i cytrynianu sodowego.

Wartość pH roztworu buforowego jest funkcją stężeń jego składników oraz stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady wchodzącej w jego skład. Zależność tę można wyrazić uproszczonym równaniem Hendersona-Hasselbacha pozwalającym na obliczanie pH roztworu buforowego:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} \quad (24)$$

Zakładamy, że stężenie anionów jest praktycznie równe stężeniu soli  $c_s$  a stężenie niezdisocjowanego kwasu – całkowitemu stężeniu tego kwasu  $c_a$ .

Z równania (24) wynika, że rozcieńczanie buforu nie powinno zmieniać jego pH, gdyż stosunek stężeń  $c_s/c_a$  nie ulega wtedy zmianie. Jest to słuszne w przybliżeniu ze względu na zmiany współczynników aktywności, wzrost stopnia dysocjacji kwasu i stopnia hydrolizy soli wraz z rozcieńczaniem.



Wprowadzanie mocnego kwasu (zasady) do buforu powoduje wzrost  $c_a$  i równoczesne zmniejszenie  $c_s$ . Gdy stężenia  $c_s$  i  $c_a$  są wysokie, a ich stosunek bliski jedności, niewielki dodatek mocnego kwasu lub zasady powoduje jedynie nieznaczne zmiany pH.

Buforujące właściwości roztworów charakteryzuje wielkość zwana pojemnością buforową  $\beta$ . Definiuje się ją jako ilość mocnego kwasu lub zasady potrzebnej do zmiany wartości pH 1 dm<sup>3</sup> roztworu o jednośc:

$$\beta = \frac{\Delta c_{zas}}{\Delta \text{pH}} = - \frac{\Delta c_{kw}}{\Delta \text{pH}} \quad (25)$$

Pojemnośc buforowa  $\beta = 0,1$  gdy dodanie 0,1 mola mocnego kwasu lub zasady do 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforowego spowoduje zmianę pH o 0,1 jednostki.

Maksymalną pojemnośc buforową uzyska się dla buforów sporządzonych z równoważnych ilości słabego kwasu (zasady) i jego soli. Pojemnośc buforowa jest tym większa im większe jest całkowite stężenie słabego kwasu (zasady).

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
  - mikrokomputerowy pH-metr CPC-505,
  - elektroda zespolona,
  - mieszadło magnetyczne,
  - biureta 25 cm<sup>3</sup>
  - pipety miarowe 50 cm<sup>3</sup> – 2 szt.,
  - zleweczki do buforów wzorcowych – 3 szt.,
  - zlewka o poj. 250 cm<sup>3</sup>,
  - tryskawka.
2. Odczynniki:
  - 1 M roztwór HCl,
  - 1 M roztwór KOH,
  - 0,2 M roztwór CH<sub>3</sub>COONa,
  - 0,2 M roztwór CH<sub>3</sub>COOH,
  - bufony wzorcowe do kalibracji.

### B. Obsługa pH-metru CPC-505

1. Włączyć pH-metr CPC-505 do sieci i załączyć zasilanie przyrządu za pomocą klawisza **ON/OFF**. Przy podłączonym czujniku temperatury przyrząd sam przełącza się na automatyczną kompensację temperatury.
2. Wykonać kalibrację elektrody z użyciem roztworów buforowych. Kalibrację rozpoczyna się od wyboru rozdzielczości oraz metody kalibracji. W tym celu w trybie pomiaru pH nacisnąć klawisz **MODE** do momentu pojawienia się napisu **rES** (resolution – rozdzielczość). Klawiszami  $\uparrow$  lub  $\downarrow$  wybrać **HI** (high) wysoką rozdzielczość pomiaru. Następnie przyciskać przycisk **MODE** do momenty pojawienia się symbolu **P. CAL** (punkty kalibracji) i klawiszami  $\uparrow$  lub  $\downarrow$  wybrać w dolnym wierszu **buFF** (kalibracja w buforach). Po wykonaniu tych operacji nacisnąć klawisz **pH**.
3. Włożyć elektrodę i czujnik temperatury do bufora o pH=4 nie dotykając ścianek i dna naczynia, najlepiej stosować statyw.
4. Temperaturę buforów doprowadzić do wartości, dla której wprowadzono wartości tych buforów pH do pamięci przyrządu.
5. Nacisnąć i przytrzymać klawisz **CAL** do momentu pojawienia się na wyświetlaczu symbolu **CAL**. Dotychczasowe parametry kalibracji wybranej elektrody zostają w tym momencie skasowane, pod wartością pH pojawi się symbol **P** z numerem wykrytego buforu.

6. Odczekać do ustabilizowania wyniku. Po ustabilizowaniu wyniku nacisnąć krótko klawisz. Wynik zapulsuje, co poinformuje o zapamiętaniu wartości kalibracji, jednocześnie w górnym wierszu pojawi się skorygowana wartość pomiaru, równa wartości wprowadzonego buforu.
7. Po zakończeniu kalibracji w pierwszym buforze należy opłukać elektrodę oraz czujnik temperatury w wodzie destylowanej i przystąpić do kalibracji w buforze o pH=7, powtarzając czynności opisane w pkt 3 ÷ 6, a po zakończeniu wyjść z funkcji kalibracji naciskając klawisz pH.
8. Wykonać pomiar pH.

### C. Przygotowanie buforu octanowego

Sporządzić 100 cm<sup>3</sup> buforu octanowego o odpowiednim pH (uzgodnić z prowadzącym ćwiczenia) wg załączonej tabeli (tabela 1).

**Tabela 1.** Bufor octanowy wg Walpole'a (pH = 3,6–5,6).

Roztwory: 0,2 M CH<sub>3</sub>COOH, 0,2 M CH<sub>3</sub>COONa.

Kwas octowy [ml]	Octan sodowy [ml]	pH
18,5	1,5	3,6
17,6	2,4	3,8
16,4	3,6	4,0
14,7	5,3	4,2
12,6	7,4	4,4
10,2	9,8	4,6
8,0	12,0	4,8
5,9	14,1	5,0
4,2	15,8	5,2
2,9	17,1	5,4
1,9	18,1	5,6

### D. Miareczkowanie buforu

Skalibrować pH-metr na roztwory wzorcowe w zakresie pH od 4 do 9. Do naczynka pomiarowego odpipetować 50 cm<sup>3</sup> sporządzonego buforu, zanurzyć ogniwo pomiarowe i ustawić obroty mieszadła tak, aby nie uszkodzić ogniwa. Zmiareczkować bufor za pomocą 1 M HCl, dodając w porcjach po 0,5 cm<sup>3</sup>. Po dodaniu każdej porcji poczekać chwilę i odczytać wartość pH na pH-metrze. Miareczkowanie prowadzić do wyraźnej zmiany pH. Po zakończeniu miareczkowania opłukać i delikatnie osuszyć bibułą ogniwo, umyć i osuszyć

naczyńko. Napełnić naczynie pozostałymi 50 cm<sup>3</sup> buforu octanowego i zmiareczkować za pomocą 1 M KOH.

### E. Przedstawienie wyników

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 2.

**Tabela 2.** Miareczkowanie buforu.

Objętość HCl V [cm <sup>3</sup> ]	pH	Objętość KOH V [cm <sup>3</sup> ]	pH
0		0	
0,5		0,5	
1,0		1,0	
.		.	
.		.	

### F. Opracowanie wyników

Wyznaczenie zależności pojemności buforowej od pH.

#### A. Obliczenie stężenia jonów hydroniowych i wodorotlenowych

Obliczyć stężenie jonów hydroniowych obecnych w roztworze po dodaniu kolejnej porcji kwasu, uwzględniając poprawkę spowodowaną rozcieńczeniem. Sporządzić wykres zależności pH od stężenia jonów hydroniowych  $\text{pH} = f([\text{H}^+])$ . Podobnie obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych wprowadzanych do roztworu podczas miareczkowania zasadą i sporządzić wykres  $\text{pH} = f([\text{OH}^-])$ .

#### B. Obliczenie pojemności buforowej

Policzyć zmianę stężenia jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  spowodowaną dodaniem kolejnej porcji titranta ( $\Delta c_{kw}$ ,  $\Delta c_{zas}$ ) oraz odpowiadającą temu zmianę pH ( $\Delta \text{pH}$ ). Następnie obliczyć wartości pojemności buforowej  $\beta$  z równania (4).

Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 3.

**Tabela 3.** Doświadczalnie wyznaczona pojemność buforowa.

[H <sup>+</sup> ]	pH	$\Delta c_{kw}$	$\Delta \text{pH}$	$\beta$	[OH <sup>-</sup> ]	pH	$\Delta c_{zas}$	$\Delta \text{pH}$	$\beta$

Sporządzić wykres przedstawiający zależność pojemności buforowej  $\beta$  od pH. Poszczególne wartości  $\beta$  (policzone dla określonego przedziału wartości pH) przyporządkować uśrednionym wartościom pH dla każdego przedziału.

*C. Obliczenie teoretycznej pojemności buforowej*

Obliczyć teoretyczne wartości pojemności buforowej dla każdej wartości pH z doświadczalnie badanego zakresu wykorzystując równanie:

$$\beta = 2,303 \cdot c_0 \frac{K_a [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \quad (26)$$

$c_0$  – stężenie początkowe słabego kwasu w buforze

$K_a$  – stała równowagi reakcji dysocjacji słabego kwasu ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ )

Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 4.

**Tabela 4.** Teoretycznie obliczona pojemność buforowa.

pH	$[\text{H}^+]$	$\beta$

Na wykresie porównać teoretyczną zależność pojemności buforowej od pH z zależnością doświadczalną. Odczytać z wykresu wartość  $\text{pH}_{\text{max}}$ , tj. pH, dla którego  $\beta$  przyjmuje wartość maksymalną. Następnie obliczyć  $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  i porównać z  $\text{pH}_{\text{max}}$ .