

Pufr ze slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou – např. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Následující rozbor bude vycházet z počátečního stavu, kdy koncentrace obou látek jsou srovnatelné (největší pufrací kapacita je pro ekvimolární (50:50) směs octanu a kyseliny octové). V takovém případě vykazuje uvažovaný pufr kyselé pH (Pozn. Pokud by byla o hodně vyšší koncentrace octanu, pH může být i zásadité, protože převáží hydrolyza octanu – tímto případem se nebudeme zabývat) .

Předpokládáme ideální chování, neuvažujeme autoprotolýzu vody ve smyslu nutnosti číselného řešení simultánních rovnováh.

Co se v roztoku děje:

Klasicky se ustaví rovnováha mezi octanovými anionty, H^+ ionty a nedisociovanou kyselinou.



Rovnováha je dána hodnotou disociační konstanty

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2)$$

V případě pufru se koncentrace iontů v čitateli nerovnájí ! Vzhledem k tomu, že koncentrace $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ je vyšší než v případě přítomnosti samotné kyseliny o stejné koncentraci (systém obsahuje $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ z octanu), musí být koncentrace $[\text{H}^+]$ nižší v porovnání s roztokem samotné kyseliny, aby byla splněna podmínka (2).

Jak pufr funguje v případě přidavku silné kyseliny či silné zásady.

a) Přídavek silné kyseliny: Přidáme H^+ ionty, to znamená je najednou vyšší jejich koncentrace a porušena rovnováha (2) (pravá strana rovnice má vyšší hodnotu než K_d). Aby byla obnovena rovnováha, část H^+ iontů „musí zmizet“ a to tím, že reaguje s octanovými anionty za vzniku nedisociované kyseliny, čímž klesá $[\text{H}^+]$ i $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ v čitateli vztahu (2) a roste $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ve jmenovateli uvedeného vztahu, čímž je opět pravá strana rovnice rovna hodnotě disociační konstanty.

b) Přídavek silné zásady: Přidáme OH^- ionty, to znamená je najednou vyšší jejich koncentrace a je porušena rovnováha dána iontovým součinem vody. Proto se část OH^- iontů neutralizuje přítomnými H^+ ionty. Tím je porušena rovnováha daná rovnicí (2), kde došlo ke snížení $[\text{H}^+]$. Aby se rovnováha obnovila, část nedisociované kyseliny disociuje, čímž se opět zvýší $[\text{H}^+]$ a zároveň se zvyšuje i koncentrace octanového aniontu $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ a snižuje koncentrace nedisociované kyseliny $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, čímž se hodnota pravé strany rovnice (2) opět dostane na hodnotu K_d .

Př. 15 Rozpuštěním 0,096 mol octanu sodného v 800 cm³ roztoku kyseliny octové o koncentraci 0,1 mol dm⁻³ byl připraven pufr. Disociační konstanta kyseliny octové pro standardní stav nekonečné zředění, $c_{st} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, má hodnotu $1,78 \cdot 10^{-5}$.

(a) Jaké je pH tohoto pufru?

(b) Jak se změní pH přidáním 2 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte)?

(c) Jaká bude změna v pH, jestliže v uvedeném pufru rozpustíme 8 mmol NaOH (objemovou změnu zanedbejte)?

(d) Jaké je pH roztoku kyseliny octové o koncentraci 0,1 mol dm⁻³? Na jakou hodnotu by se dostalo pH, jestliže do 0,8 l tohoto roztoku by se přidalo 2 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte)?

Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Koncentraci H⁺ iontů vzhledem ke koncentraci soli resp. kyseliny lze zanedbat (v součtech či rozdílech, ne při násobení !!!!).

[(a) pH = 4,83; (b) pH = 4,75; (c) pH = 4,91; (d) pH = 2,88; po přidavku HCl pH=1,99]

označení:

c_{MA} ... analytická koncentrace přidaného octanu = 0,12 mol/dm³; c_{HA} ... analytická celková koncentrace kyseliny; Δc_1 ... množství přidané kyseliny chlorovodíkové na jednotku objemu = $\frac{0,002 \cdot 4}{0,8} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; Δc_2 ... množství přidaného hydroxidu na jednotku objemu = 0,01 mol/dm³

Bilance:

	samotný pufr	pufr + HCl	pufr + hydroxid
CH ₃ COO ⁻	$c_{MA} + y$	$c_{MA} + z = c_{MA} + y' - \Delta c_1$	$c_{MA} + z = c_{MA} + y'' + \Delta c_2$
CH ₃ COOH	$c_{HA} - y$	$c_{HA} - z = c_{HA} - y' + \Delta c_1$	$c_{HA} - z = c_{HA} - y'' - \Delta c_2$
H ⁺	y	y'	y''
Cl ⁻	0	Δc_1	0
Na ⁺	c_{MA}	c_{MA}	$c_{MA} + \Delta c_2$

Postup při řešení:

- a) samotný pufr – množství Na⁺ iontů odpovídá koncentraci octanu. Vzhledem ke srovnatelným hodnotám c_{MA} a c_{HA} je pH kyselý, koncentraci H⁺ iontů označíme y a je to zároveň množství kyseliny, které disociovalo ($c_{HA} - y$). Z bilance volného i v nedisociované kyselině vázaného octanového aniontu i z podmínky elektroneutality plyne, že koncentrace octanových aniontů je rovna $c_{MA} + y$. Z bilance se dosadí do rovnice(2) a řeší kvadratická rovnice případně se zanedbá y vůči c_{MA} a c_{HA} .

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_{MA} + y)y}{(c_{HA} - y)} \doteq \frac{c_{MA}y}{c_{HA}} \quad (3)$$

- b) pufr + HCl - množství Na⁺ iontů odpovídá koncentraci octanu. Množství disociované kyseliny (které se mění přidáním HCl) je označeno z (limitně pro nulový přídavek kyseliny se z samozřejmě blíží y z předešlého sloupce). Pro velké přídavky silné kyseliny se z může stát záporným číslem, což není v rozporu s realitou. Odpovídá to tomu, že nedisociovaná kyselina začíná vznikat z aniontů přidaných v octanu. Z bilance volného i v nedisociované kyselině vázaného octanového aniontu plyne, že koncentrace octanových aniontů je rovna $c_{MA} + z$.

Koncentrace Cl^- iontů je dána množstvím přidané HCl. Koncentraci H^+ iontů označíme např. y' . Z podmínky elektroneutality $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$ plyne, že $z = y' - \Delta c_1$. Z bilance se dosadí do rovnice(2) a řeší kvadratická rovnice případně se zanedbá y' vůči c_{MA} a c_{HA} .

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_{\text{MA}} + y' - \Delta c_1)y'}{(c_{\text{HA}} - y' + \Delta c_1)} \doteq \frac{(c_{\text{MA}} - \Delta c_1)y'}{(c_{\text{HA}} + \Delta c_1)} \quad (4)$$

Pozn. z může nabýt maximálně hodnotu $-c_{\text{MA}}$

- c) pufr + NaOH - množství Na^+ iontů odpovídá koncentraci octanu zvýšené o množství přidaného hydroxidu. Množství disociované kyseliny (které se mění přidavkem NaOH) je označeno z (limitně pro nulový přídavek hydroxidu se z samozřejmě blíží y z prvního sloupceku bilanční tabulky). Pro velké přídavky silného hydroxidu se z může teoreticky blížit c_{HA} což by odpovídalo tomu, že nedisociovaná kyselina se spotřebuje na produkci H^+ iontů spotřebovaných neutralizací. Z bilance volného i v nedisociované kyselině vázaného octanového aniontu plyne, že koncentrace octanových aniontů je rovna $c_{\text{MA}} + z$. Koncentraci H^+ iontů označíme např. y' . Z podmínky elektroneutality $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$ (koncentraci OH^- iontů u malého přídavku zanedbáváme) plyne, že $z = y'' + \Delta c_2$. Z bilance se dosadí do rovnice(2) a řeší kvadratická rovnice případně se zanedbá y' vůči c_{MA} a c_{HA} .

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_{\text{MA}} + y'' + \Delta c_2)y''}{(c_{\text{HA}} - y'' - \Delta c_2)} \doteq \frac{(c_{\text{MA}} + \Delta c_2)y''}{(c_{\text{HA}} - \Delta c_2)} \quad (5)$$

- d) samotná kyselina octová, do které se následně přidá roztok HCl. Výpočet pro roztok kyseliny octové je klasický. Bilance pro tento případ i pro situaci po přidání kyseliny je následující (z bilance volného i v nedisociované kyselině vázaného octanového aniontu plyne, že pokud koncentrace octanových aniontů je rovna z , pak koncentrace nedisociované kyseliny je $c_{\text{HA}} - z$; z podmínky elektroneutality pak dostaneme $z = y' - \Delta c_3$):

	samotná kys. octová	HA+ HCl
CH_3COO^-	y	$z = y' - \Delta c_3$
CH_3COOH	$c_{\text{HA}} - y$	$c_{\text{HA}} - z = c_{\text{HA}} - y' + \Delta c_3$
H^+	y	y'
Cl^-	0	$\Delta c_3 = 0,01$

Z bilance se dosadí do vztahu (2) a řeší se výsledná rovnice o jedné neznámé, zde je lepší řešit kvadratickou rovnici bez zjednodušení (alespoň u roztoku kyseliny octové po přidavku HCl).

Pufr ze slabé zásady a její soli se silnou kyselinou – např. $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Následující rozbor bude vycházet z počátečního stavu, kdy koncentrace obou látek jsou srovnatelné (největší pufrací kapacita je pro ekvimolární (50:50) směs amoniaku a chloridu amonného). V takovém případě vykazuje uvažovaný pufr zásadité pH (Pozn. Pokud by byla o hodně vyšší koncentrace chloridu, pH může být i kyselé, protože převáží hydrolyza chloridu – tímto případem se nebudeme zabývat).

Předpokládáme ideální chování, neuvažujeme autoprotolýzu vody ve smyslu nutnosti číselného řešení simultánních rovnováh.

Co se v roztoku děje:

Klasicky se ustaví rovnováha mezi nedisociovaným amoniakem, OH^- ionty a NH_4^+ .



Rovnováha je dána hodnotou disociační konstanty¹

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (7)$$

V případě pufru se koncentrace iontů v čitateli nerovnají! Vzhledem k tomu, že koncentrace $[\text{NH}_4^+]$ je vyšší než v případě přítomnosti samotného amoniaku o stejné koncentraci (systém obsahuje $[\text{NH}_4^+]$ z chloridu), musí být koncentrace $[\text{OH}^-]$ nižší v porovnání s roztokem samotné kyseliny, aby byla splněna podmínka (7).

Jak pufr funguje v případě přidavku silné kyseliny či silné zásady.

a) Přídavek silné kyseliny: Přidáme H^+ ionty, to znamená je najednou vyšší jejich koncentrace a je porušena rovnováha dána iontovým součinem vody. Proto se část přidaných H^+ iontů neutralizuje přítomnými OH^- ionty. Tím je porušena rovnováha daná rovnicí (7), kde došlo ke snížení $[\text{OH}^-]$.

Aby se rovnováha obnovila, část nedisociovaného amoniaku disociuje, čímž se opět zvýší $[\text{OH}^-]$ a zároveň se zvyšuje i koncentrace $[\text{NH}_4^+]$ a snižuje koncentrace nedisociovaného amoniaku NH_3 , čímž se hodnota pravé strany rovnice (7) opět dostane na hodnotu K_d .

b) Přídavek silné zásady: Přidáme OH^- ionty, to znamená je najednou vyšší jejich koncentrace a porušena rovnováha (7) (pravá strana rovnice má vyšší hodnotu než K_d). Aby byla obnovena rovnováha, část OH^- iontů „musí zmizet“ a to tím, že reaguje s NH_4^+ ionty za vzniku nedisociovaného amoniaku, čímž klesají koncentrace OH^- i $[\text{NH}_4^+]$ v čitateli vztahu (7) a roste $[\text{NH}_3]$ ve jmenovateli uvedeného vztahu, čímž je opět pravá strana rovnice rovna hodnotě disociační konstanty.

¹ Rozbor není dělán na základě disociační konstanty konjugované kyseliny, protože je dána přednost analogii slabé kyseliny (disociace přidávané kyseliny nebo zásady)

Př. 16 Jaké je pH vodného roztoku amoniaku při 25°C? Analytická celková koncentrace rozpuštěného amoniaku je 0,2 mol/dm³. Hodnota disociační konstanty amoniaku je 1,8·10⁻⁵ pro standardní stav 1 mol/dm³. Hodnota disociační konstanty pro konjugovanou kyselinu (tedy NH₄⁺) je 5,56·10⁻¹⁰. Hodnota iontového součinu vody je při dané teplotě 10⁻¹⁴. Z uvedeného roztoku amoniaku byl vytvořen pufr tím, že do jednoho litru roztoku bylo přidáno 10 g chloridu amonného.

(a) Jaké je pH původního roztoku amoniaku?

(b) Jaké je pH vzniklého pufru?

(c) Jak se změní pH přidáním 5 cm³ HCl o koncentraci 4 mol dm⁻³ (objemovou změnu zanedbejte?)

(d) Jaká bude změna v pH, jestliže v uvedeném pufru rozpustíme 10 mmol NaOH?

Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové. Koncentraci OH⁻ iontů vzhledem ke koncentraci soli resp. kyseliny lze zanedbat (v součtech či rozdílech, ne při násobení !!!!).

[(a) pH = 11,28; (b) pH = 9,285; (c) pH = 9,19; (d) pH = 9,33]

označení:

c_{NC} ... analytická koncentrace přidaného chloridu = 10/53,5/1 = 0,187 mol/dm³; c_{AM} ... analytická celková koncentrace amoniaku; Δc_1 ... množství přidané kyseliny chlorovodíkové na jednotku objemu

= $\frac{0,005 \cdot 4}{1} = 0,02 \text{ mol/dm}^3$; Δc_2 ... množství přidaného hydroxidu na jednotku objemu = 0,01 mol/dm³

Bilance:

	samotný pufr	pufr + HCl	pufr + hydroxid
NH ₄ ⁺	$c_{NC} + y$	$c_{NC} + z = c_{MA} + y' + \Delta c_1$	$c_{NC} + z = c_{NC} + y'' - \Delta c_2$
NH ₃	$c_{AM} - y$	$c_{AM} - z = c_{AM} - y' - \Delta c_1$	$c_{AM} - z = c_{AM} - y'' + \Delta c_2$
OH ⁻	y	y'	y''
Cl ⁻	c_{NC}	$c_{NC} + \Delta c_1$	c_{NC}
Na ⁺	0	0	Δc_2

Postup při řešení:

- b) samotný pufr – množství Cl⁻ iontů odpovídá koncentraci chloridu. Vzhledem ke srovnatelným hodnotám c_{NC} a c_{AM} je pH zásadité, koncentraci OH⁻ iontů označíme y a je to zároveň množství amoniaku, které disociovalo ($c_{AM} - y$). Z bilance volného a v nedisociovaném amoniaku vázaného NH₄⁺ i z podmínky elektroneutality plyne, že koncentrace NH₄⁺ je rovna $c_{NC} + y$. Z bilance se dosadí do rovnice (7) a řeší kvadratická rovnice případně se v opodstatněném případě zanedbá y vůči c_{MA} a c_{HA} .

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c_{NC} + y)y}{(c_{AM} - y)} \doteq \frac{c_{NC}y}{c_{AM}} \quad (8)$$

- c) pufr + HCl - množství Cl⁻ iontů odpovídá koncentraci chloridu zvýšené o množství přidané kyseliny. Množství disociovaného amoniaku (které se mění přidáním HCl) je označeno z (limitně pro nulový přírůstek kyseliny se samozřejmě blíží y z prvního sloupce bilanční tabulky). Pro velké přírůstky silné kyseliny se z může teoreticky blížit c_{AM} což by odpovídalo tomu, že nedisociovaný amoniak se spotřebuje na produkci OH⁻ iontů spotřebovaných

neutralizací. Z bilance volného i v nedisociovaném amoniaku vázaného NH_4^+ plyne, že koncentrace NH_4^+ iontů je rovna $c_{\text{NC}} + z$. Koncentraci OH^- iontů označíme např. y' . Z podmínky elektroneutality $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ (koncentraci H^+ iontů u malého přídatku zanedbáváme) plyne, že $z = y' + \Delta c_1$. Z bilance se dosadí do rovnice (7) a řeší kvadratická rovnice případně se zanedbá y' vůči c_{MA} a c_{HA} .

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c_{\text{NC}} + y' + \Delta c_1)y'}{(c_{\text{AM}} - y' - \Delta c_1)} \doteq \frac{(c_{\text{NC}} + \Delta c_1)y'}{(c_{\text{AM}} - \Delta c_1)} \quad (9)$$

- d) pufr + NaOH - množství Cl^- iontů odpovídá koncentraci chloridu. Množství disociovaného amoniaku (které se mění přidávkem NaOH) je označeno z (limitně pro nulový přírůstek hydroxidu se z samozřejmě blíží y z prvního sloupce bilanční tabulky). Pro velké přídatky silné hydroxidu se z může stát záporným číslem, což není v rozporu s realitou. Odpovídá to tomu, že nedisociovaný amoniak začíná vznikat z kationtů přidávaných v chloridu amonném. Z bilance volného i v nedisociovaném amoniaku vázaného amonného kationtu plyne, že koncentrace NH_4^+ je rovna $c_{\text{NC}} + z$. Koncentrace Na^+ iontů je dána množstvím přidávaného hydroxidu. Koncentraci OH^- iontů označíme např. y'' . Z podmínky elektroneutality $[\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ plyne, že $z = y'' - \Delta c_2$. Z bilance se dosadí do rovnice (7) a řeší kvadratická rovnice případně se zanedbá y'' vůči c_{NC} a c_{AM} .

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c_{\text{NC}} + y'' - \Delta c_2)y''}{(c_{\text{AM}} - y'' + \Delta c_2)} \doteq \frac{(c_{\text{NC}} - \Delta c_2)y''}{(c_{\text{AM}} + \Delta c_2)} \quad (10)$$

Pozn. z může nabýt maximálně hodnotu $-c_{\text{NC}}$