

Mechanizm działania buforów *

Z doświadczenia nabytego w laboratorium wiemy, że dodanie kropli stężonego kwasu do 10 ml wody powoduje gwałtowny spadek pH o kilka jednostek. Tymczasem żywy organizm stale produkuje znaczne ilości kwasu węglowego, mlekowego, pirogronowego, moczowego i innych, a pH płynów ustrojowych utrzymuje się na stałym poziomie. Co więcej, ewentualna zmiana pH krwi np. u psa z 7,40 na 7,30, a więc zaledwie o 0,1, jest objawem zaburzeń metabolicznych zwanych kwasicą. Zatem niezmiernie istotne znaczenie dla żywego organizmu ma utrzymywanie stałego pH płynów ustrojowych. Jest to osiągane dzięki istnieniu układów o właściwościach buforujących wpływ dodawania nowych kwasów lub zasad do danego roztworu, zwanych w skrócie buforami.

Na zaliczeniu z chemii nieorganicznej wyjątkowo często pojawia się pytanie dotyczące mechanizmu działania buforu. Oto wzorcowy schemat odpowiedzi:

Definicja. Bufory są to roztwory zawierające mieszaniny słabych kwasów i soli tych kwasów z mocnymi zasadami lub słabych zasad i soli tych zasad z mocnymi kwasami, bądź też dwóch soli wieloprotonowego kwasu. Zadaniem roztworów buforowych jest przeciwdziałanie gwałtownym zmianom pH podczas rozcieńczania, bądź dodawania niewielkich ilości kwasów i zasad.

Mechanizm działania zostanie omówiony na przykładzie buforu octanowego, tj. mieszaniny kwasu octowego i octanu sodu. Kwas octowy nie tylko rozpuszcza się w wodzie, ale także dysocjuje. *Pod pojęciem dysocjacji rozumiemy rozpad substancji na jony.* Wiemy, że kwas octowy jest przedstawicielem słabych kwasów. Pojęcie słabego lub mocnego elektrolitu jest związane z wartością jego stopnia dysocjacji. *Stopień dysocjacji (α) jest to stosunek ilości cząsteczek, które uległy rozpadowi na jony (n) do wszystkich cząsteczek w roztworze (do całkowitego stężenia danej substancji w roztworze - N).*

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

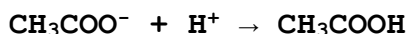
Elektrolity słabe to takie, które ulegają dysocjacji w stopniu mniejszym, niż 0,05 (5%). Zatem w roztworze samego kwasu octowego występują trzy składniki: w przeważającej większości są to cząsteczki niezdisocjowanego kwasu octowego CH_3COOH , oraz niewielkie ilości ($\leq 5\%$) jonów octanowych CH_3COO^- i protonów H^+ . Dodanie soli CH_3COONa do tego roztworu zakłóca istniejącą równowagę, ponieważ sól ta ulega dysocjacji, w wyniku której pojawiają się jony sodu i dodatkowe jony octanowe CH_3COO^- .



Stopień dysocjacji jest wielkością zależną od obecności innych jonów w roztworze i ulega zmianie. Tzw. reguła przekory mówi, że jeśli układ zostanie wytracony ze stanu równowagi, to dąży do przeciwdziałania tej zmianie. Jeśli więc przybyło jednego z produktów dysocjacji kwasu octowego, to układ dąży do zmniejszenia stężeń produktów reakcji i zwiększenia stężenia substratów. Stosunki ilościowe nowo powstałego stanu równowagi określone są przez stałą dysocjacji. *Staća dysocjacji ($K_{c\ kw}$) to stosunek iloczynu stężeń jonów powstałych w wyniku dysocjacji do stężenia cząsteczek, które nie uległy dysocjacji.*

$$K_{c\ kw} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

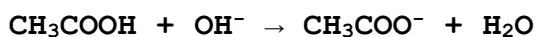
Staća ta, jak sama nazwa mówi, jest wielkością stałą, nie zależy od obecności innych jonów w roztworze. Zatem po wprowadzeniu octanu sodu do roztworu cofnie się proces dysocjacji kwasu octowego. W roztworze pozostaną przede wszystkim cząsteczki niezdisocjowanego kwasu, jony octanowe i sodowe oraz niewielka ilość jonów H^+ pochodząca z dysocjacji kwasu octowego. Ponadto octan sodu ulega zjawisku hydrolizy, co oznacza, że powstające w wyniku dysocjacji jony octanowe mają potencjał wiązania protonów i wytwarzania niezdisocjowanych cząsteczek kwasu octowego. Proces ten w układzie buforowym jest jednak hamowany przez nadmiar jonów octanowych pochodzących od kwasu octowego. Jak widać, powstająca równowaga między ilościami poszczególnych składników tego układu jest bardzo chwiejna – istnieje kilka układów stale gotowych do wiązania lub oddawania protonów. Dlatego np. podczas dodawania do układu buforowego niewielkich ilości kwasu zachodzi następująca reakcja:



Dzieje się tak dlatego, że stan równowagi reakcji dysocjacji kwasu octowego został zaburzony przez wprowadzenie jonów H^+ i żeby stała dysocjacji pozostała wartością stałą, układ dąży do zmniejszenia stężenia jonów octanowych jonów H^+ oraz do zwiększenia stężenia cząsteczek CH_3COOH . Widzimy, że dodanie kwasu do układu buforowego nie spowodowało obniżenia pH, gdyż odpowiedzialne za pojęcie kwasowości roztworu jony H^+ zostały związane i powstał niezdisocjowany kwas octowy. Mimo obecności zwiększonych ilości kwasu octowego w roztworze, pH nie ulega obniżeniu, gdyż cząsteczki tego kwasu pozostają niezdisocjowane (*pod pojęciem pH rozumiemy ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych.*



Wynika z tego, że jeśli stężenie jonów wodorowych zmieni się np. dziesięciokrotnie, to pH zmienia się o jedną jednostkę, jeśli wzrośnie lub spadnie stukrotnie, to pH zmieni się o 2 itd.) Analogicznie dodanie do układu zasady zawierającej jony OH^- także nie zmieni pH, gdyż jony te zostaną „zneutralizowane” przez jony H^+ uwalniane przez niezdisocjowany dotąd kwas octowy:



Dokładniej rzecz biorąc, jony hydroksylowe wiążą się z istniejącymi w układzie jonami H^+ , co zakłóca stan równowagi buforu i na miejsce zobjętnionych jonów H^+ uwalniane są nowe, pochodzące z procesu dysocjacji kwasu octowego. Pozostaje wyjaśnienie tylko jednej kwestii, czy stężenie jonów OH^- w roztworze ma w ogóle wpływ na jego pH? Oczywiście, tak – gdyż pojęcie pH wywodzi się z pojęcia iloczynu jonowego wody, które zakłada, że w każdym roztworze wodnym iloczyn stężeń jonów H^+ i OH^- jest wielkością stałą, co oznacza, że jeśli przybywa jonów OH^- , to proporcjonalnie musi się zmniejszyć stężenie jonów H^+ i odwrotnie. Pojęcie iloczynu jonowego wody jest niczym innym, jak uproszczonym wzorem na stałą dysocjacji wody:

$$K_{c w} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

z którego usunięto mianownik, gdyż stężenie czystej wody jest wartością stałą:

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

Pozostał tylko iloczyn stężeń jonów H^+ i OH^- w liczniku, który także musi być wartością stałą. Dokładne pomiary wykazały, że iloczyn ten wynosi 10^{-14} . W roztworze czystej wody jony te pochodzą tylko z procesu dysocjacji wody, zatem jest tyle samo jonów H^+ , co OH^- , czyli stężenie jonów H^+ w roztworze obojętnym wynosi 10^{-7} (bo $10^{-14} = 10^{-7} \times 10^{-7}$). I tak w naszych rozważaniach zataczamy koło i wracamy do pojęcia pH, ujemny logarytm z 10^{-7} wynosi 7, dlatego pH roztworów obojętnych ma taką wartość. Zwiększenie stężenia jonów H^+ w roztworze 10x (czyli do wartości 10^{-6}) zmniejsza pH do 6, czyli o jedną jednostkę.

Zmianę stężenia jonów wodorowych w roztworze kwasu można osiągnąć np. poprzez rozcieńczanie wodą. Zmiana stężenia roztworu mocnego kwasu z 0,01 do 0,001 zwiększy pH z 2 do 3. Natomiast rozcieńczanie buforu nie zmieni jego pH, gdyż pH buforu zależy od wzajemnych stosunków stężeń poszczególnych składników. Np. dla buforów zbudowanych na słabym kwasie wzór na obliczanie pH przedstawia się następująco:

$$pH = pK_{C_{kw}} - \lg \frac{C_{kw}}{C_{soli}}$$

gdzie $pK_{C_{kw}}$ to ujemny logarytm ze stałej dysocjacji kwasu, C_{kw} - stężenie kwasu, C_{soli} - stężenie soli.

pK_a dla CH_3COOH wynosi 4.76.

Jak widać, pH buforu nie zależy bezpośrednio od stężenia jonów H^+ . Ich stężenie jest pochodną omówionych już wyżej procesów dysocjacji i hydrolizy soli zachodzących podczas łączenia składników buforu. Dla buforów zbudowanych na słabych zasadach wzór na pH przedstawia się analogicznie:

$$pH = 14 - (pK_{C_{zas}} - \lg \frac{C_{zas}}{C_{soli}}).$$

Skoro już jesteśmy przy temacie buforów opartych na zasadach, to podamy jeszcze przykładowo mechanizm działania **buforu amonowego**:
Skład: słaba zasada - NH_4OH , sól - NH_4Cl

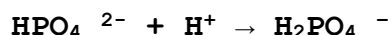
W roztworze wodnym występuje mieszanina niezdisocjowanych cząsteczek NH_4OH oraz jonów: NH_4^+ , OH^- i Cl^- . Podczas dodawania kwasu jony H^+ są wiązane przez występujące w roztworze jony OH^- , a na ich miejsce uwalniane są nowe dzięki dysocjacji zasady amonowej, co w uproszczeniu można przedstawić następująco:



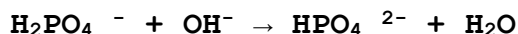
a podczas dodawania zasady:



Analogicznie działają bufory zbudowane na solach kwasów wieloprotonowych, np. kwasu fosforowego. W jego składzie znajdują się jony $H_2PO_4^-$ pełniące funkcje dawcy protonów, jony HPO_4^{2-} będące biorcami protonów, oraz jony zasady, np. Na^+ . Dodawanie kwasu do takiego układu spowoduje następującą reakcję:



Natomiast dodanie zasady:



W płynach ustrojowych organizmów żywych działa wiele układów



buforowych. Np. we krwi ssaków działa bufor węglanowy (oparty na kwasie węglowym powstającym dzięki obecności CO₂), bufor fosforanowy i bufor białczanowe (oparte na białkach osocza). W laboratoriach stosuje się najczęściej pojedyncze bufor. Jest ich wiele, gdyż każdy odznacza się innymi właściwościami. Chodzi tu głównie o pH buforu oraz jego pojemność. Odczyn buforu zależy przede wszystkim od jego składników: bufor oparte na kwasach mają niższe pH od buforów zbudowanych na zasadach. Istotne są także proporcje poszczególnych składników, co zostało już omówione powyżej. Ponadto wzajemne proporcje składników, oraz ich stężenie wpływają na zdolność buforu do wiązania kwasów i zasad, tzn. na zdolność danej ilości buforu do związania określonej ilości jonów wodorowych lub wodorotlenowych bez istotnej zmiany pH. Właściwość ta nazwana jest pojemnością buforową (β), która jest liczbą moli mocnego kwasu lub mocnej zasady, która musi być dodana do 1 dm³ buforu, by spowodować zmianę jego pH o jedną jednostkę:

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta \text{pH}}$$

gdzie ΔB oznacza liczbę moli mocnego kwasu lub zasady, a ΔpH - zmianę pH. Pojemność buforu spada wraz z jego rozcieńczeniem.

* - tekst autorski bez prawa dosłownego kopiowania i cytowania

