

# Tompítóoldatok pufferkapacitásának meghatározása

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 9. fejezet (6. kiadás).

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A pufferkapacitás fogalmának megértése, és egy, a Magyar Gyógyszerkönyvben is szereplő pufferoldat pufferkapacitásának meghatározása mind számítások, mind kísérletek útján.

## 1. Bevezetés

Az olyan oldatokat nevezzük puffereknek – vagy más néven tompítóoldatoknak<sup>1</sup> –, amelyek  $pH$ -ja majdnem állandó marad, ha kis mennyiségű savat vagy lúgot adunk hozzá. A Brønsted-féle sav–bázis elmélet szerint egy pufferoldat együtt tartalmaz egy gyenge savat és annak konjugált bázisát, vagy egy gyenge bázist és annak konjugált savját, azaz egy kémiai komponens két olyan formáját, melyek között pontosan egy  $H^+$ -ion a különbség (pl.  $H_2SO_4$  és  $HSO_4^-$ -ion, illetve  $HSO_4^-$  és  $SO_4^{2-}$  ionok). A hétköznapi gyakorlatban pufferoldatok készítésekor egy gyenge savat vagy bázist, illetve a megfelelő só együttesen oldjuk fel (pl.  $CH_3COOH$  oldat és  $CH_3COONa$  só felhasználása).

A pufferrendszerek két legfontosabb tulajdonsága a puffer  $pH$ -ja, illetve az adott  $pH$ -n elérhető pufferkapacitás. A pufferkapacitás (vagy tompítókapacitás) lényegében annak a mérőszáma, hogy a puffer mennyire képes tompítani a  $pH$ -t változtató folyamatok hatását (bővebben lásd később). Mindkét említett tulajdonság összetételüggő a következőkben leírtak alapján. Az  $MA \rightarrow A^- + M^+$  folyamat jelentse egy biner só oldódás során bekövetkező disszociációját. Ha ebbe az oldatba  $HA$  általános összetételű gyenge savat teszünk, akkor az a  $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$  egyenlet szerint bizonyos mértékben disszociálódni fog. A két rendszert a közös anion ( $A^-$ ) köti össze. Ha ezen rendszerhez további (pl. erős) savat adunk, akkor az  $A^-$ -ionok egy része protonálódik, a gyenge sav disszociációs egyensúlya a  $HA$  képződés irányába tolódik el. Az utólag hozzáadott erős savból származó protonoknak csak egy része marad szabad  $H^+$  formában, így végeredményben az oldat  $[H^+]$ -jének (és így  $pH$ -jának) változása csekélyebb ahhoz képest, mintha az adott savmennyiséget pl. desztillált vízhez adtuk volna. Hasonlóan, ha a pufferoldathoz bázist adunk, akkor a  $HA$  gyenge sav deprotonálódása fogja ellensúlyozni a megnövekedett  $[OH^-]$ -t. A leírtakból következik, hogy a pufferoldat akkor tudja egyenlő mértékben tompítani mind a sav, mind a bázis hozzáadását követő  $pH$ -változást, ha a sóból és a gyenge savból képzett rendszerre  $[A^-] = [HA]$ .

A pufferoldat  $pH$ -ját a következők szerint becsülhetjük (hiszen az egyes komponensek aktivitását kellene használnunk pontos számításokhoz). Legyen  $K_s = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA] \cdot c^0}$  a felhasznált gyenge sav disszociációs állandója, melyben a szögletes zárójelekkel az adott anyagfajta egyensúlyi koncentrációját jelöljük és  $c^0$  a standard koncentráció. Az előbbi kifejezésből  $[H^+] = K_s \cdot \frac{[HA] \cdot c^0}{[A^-]}$ . Mivel állandó ionerősség és hőmérséklet esetén  $K_s$  állandó, a készített puffer oldat  $pH$ -ja  $[A^-]$  és  $[HA]$  függvénye. Közelítőleg igaz, hogy  $[A^-]$  megfelel az oldat  $MA$  sóra vonatkozó koncentrációjának ([só]), mivel az anion ilyen formában történő rendszerhez adása visszaszorítja a gyenge sav disszociációját. Ez egyben azt is jelenti, hogy  $[HA]$  közelítőleg egyenlő a gyenge sav bemérési koncentrációjával ([gyenge sav]). A kifejezést logaritmizálva kapjuk a Henderson–Hasselbalch-egyenletet:

$$pH = pK_s + \lg \left( \frac{[s\acute{o}]}{[gyenge\ sav]} \right),$$

ahol  $pK_s = -\lg K_s$ . A fentebb leírtak alapján látható, hogy azonos gyenge sav és só (konjugált bázis) koncentráció esetén a sav disszociációs állandója szabja meg a puffer  $pH$ -ját, mely érték viszonylag tág határok között változtatható a két koncentráció arányának változásával. Az előbbieken bemutatott logika nem csak gyenge savból és a megfelelő sóból, hanem gyenge bázisból és a megfelelő sóból előállított lúgos  $pH$ -jú puffer esetén is igaz.

<sup>1</sup>A Magyar Gyógyszerkönyv a pufferoldatokat következetesen tompító oldatoknak nevezi.

A gyakorlatban a konjugált sav–bázis pár tagjainak koncentrációarányát nem csak úgy befolyásolhatjuk, ha sót és gyenge savat (vagy sót és gyenge bázist) oldunk közös oldószerben. Az előbbieken bemutatott példát folytatva az  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  arány úgy is befolyásolható, ha a gyenge sav oldatához erős savat adunk. Ekkor a gyenge sav disszociációja visszaszorul és gyakorlatilag a bemérési koncentrációnak megfelelő  $[HA]$  lesz jelen. Ha ezt az oldatot egy erős bázissal titráljuk, akkor a gyenge sav deprotonálódásának irányában tolódik el az egyensúly és minden egyes titrálási pontban eltérő  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  arány alakul ki, keresztül haladva azon a tartományon is, ahol  $[HA] = [A^-]$ . Megfelelően beállított titrálás esetén a gyenge sav végül gyakorlatilag  $[A^-]$  állapotban lesz jelen. Ilyen titrálást kell végrehajtani a gyakorlaton annak feltérképezésére, hogy mely tartományokban rendelkezik a gyakorlati életben is számottevő pufferkapacitással a vizsgált pufferrendszer, illetve hogy mekkora ennek számértéke.

A pufferkapacitás lényegét illetően megegyeznek a tankönyvek: ez a mérőszáma annak, hogy a puffer mennyire képes tompítani a  $pH$ -t változtató folyamatok hatását, azaz a pufferkapacitás a pufferhez adható erős sav vagy erős bázis azon mennyisége, amely még nem okoz *lényeges*  $pH$ -változást a pufferoldatban. Ez a megfogalmazás azt a kérdést veti fel, hogy mit jelent a lényeges változás. Egyes esetekben több egységnyi  $pH$ -változás sem jelent túl sokat, más esetekben már a  $pH$  értékének egytizedes változása is jelentős lehet. Pl. a kereskedelmi forgalomba hozott szappanok vizes oldatának  $pH$ -ja 5,4 és 8,5 (!) között változik. Ezzel ellentétben, az emberi vér  $pH$ -jának értéke a 7,35–7,45 tartományban kell, hogy legyen. Ettől már 0,2  $pH$  egységnyi eltérés súlyos betegséget, 0,3 egységnyi eltérés már halált is okozhat.<sup>2</sup> A konkrét definíció szerint a pufferkapacitás annak az erős savnak vagy erős bázisnak az anyagmennyisége, amelyet 1 dm<sup>3</sup> oldathoz kell adni, hogy a  $pH$ -ja egy egységgel megváltozzék. Ha a pufferre  $[HA] \neq [A^-]$ , a pufferkapacitás számértéke eltérő attól függően, hogy savat vagy bázist adunk hozzá.

A pufferkapacitás ( $B_C$ )<sup>3</sup> eredeti definiálóját használjuk a gyakorlat során, amely a

$$B_C = \frac{dn}{dpH} \quad \left( = \frac{d(c_b \cdot (1dm^3))}{dpH} = \frac{-d(c_s \cdot (1dm^3))}{dpH} \right) \quad (1)$$

formában adható meg, ahol  $n$  az 1 dm<sup>3</sup> pufferoldathoz adott egyértékű erős bázis anyagmennyiségét jelenti. Mivel az erős sav hozzáadása egyenértékű az erős bázis elvonásával, ezért a hozzáadott sav anyagmennyisége a fenti képletben  $-n$ -nek felel meg. Ez az anyagmennyiség számértékében megegyezik a hozzáadott erős bázis moláris koncentrációjával ( $c_b$ ), vagy a hozzáadott erős sav moláris koncentrációjának ( $c_s$ )  $-1$ -szeresével, ahogy az (1) egyenlet is mutatja. A definíció differenciális alakban történő megfogalmazása az előbbi megköttéssel együtt biztosítja, hogy (1) a számérték ugyanaz sav, ill. bázis hozzáadása esetén is, valamint (2) a pufferkapacitás számértéke minden esetben anyagmennyiség dimenziójú, pozitív érték. Az alábbi levezetésekben mindig koncentrációkat használunk, azonban az egyszerűség kedvéért az egységnyi térfogatot nem jelezzük minden esetben, *de mindig odaértjük!*

## 2. A pufferkapacitás meghatározása számítással

Ebben a részben azokat az összefüggéseket vezetjük le, amelyek segítségével egy adott puffer kapacitása számítható. A levezetések megértéséhez a következő – analitikából többnyire már ismert – fogalmakat és definíciókat használjuk fel:

- Egy anyagféle (más néven komponens) *teljes koncentrációján* ( $T$ ) azt a koncentrációértéket értjük, amely megadja, hogy az adott anyagféle *összesen* mekkora koncentrációban van az oldatban, akár szabad, akár kötött állapotban. Pl. ha egy oldatban  $A$  és  $B$  részecskékből felépülő  $AB$ ,  $AB_2$  és  $AB_3$

<sup>2</sup>Az optimális  $pH$ -tartományt biológiai pufferoldatok tartják fent a szervezetben.

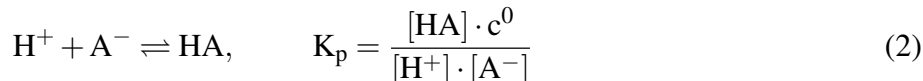
<sup>3</sup>A szakirodalom a pufferkapacitást szinte kizárólag  $\beta$ -val jelöli. Ez összekeverhető a protonálódási (vagy stabilitási) szorzattal, ezért a leírásban a pufferkapacitást  $B_C$ -vel rövidítjük (az angol *buffer capacity* kifejezésből).

összetett részecskék vannak, akkor a B anyag teljes koncentrációja a

$$T_B = [B] + [AB] + 2 \cdot [AB_2] + 3 \cdot [AB_3]$$

egyenlettel fejezhető ki az egyensúlyi koncentrációk segítségével. Az analitikai eszközök (tömegmérés, térfogatmérés) segítségével általában a teljes koncentrációt tudjuk megadni, mint kísérleti adatot.

- A *protonálódási állandó* ( $K_p$ ) egy protonálódási folyamat egyensúlyi állandója.<sup>4</sup> Egy egyértékű savanionra a folyamat és az egyensúlyi állandó a



egyenletekkel adható meg, ahol  $c^0$  a standard koncentráció.<sup>5</sup> Az egymással ellentétes irányú disszociációs és asszociációs folyamatokra  $K_s = K_p^{-1}$ , ahonnan  $pK_s = \lg K_p$ .

$B_C$  kifejezését először a legegyszerűbb esetre határozzuk meg, amikor egy egyértékű savanion részlegesen protonált formában van jelen  $1 \text{ dm}^3$  oldatban, és ehhez az oldathoz  $n$  anyagmennyiségű erős bázist adunk. A bázis hozzáadása előtt a teljes koncentrációk a hidrogénionra ( $T_H$ ) és a savanionra ( $T_A$ ) nézve a

$$T_H = [HA] + [H^+] - [OH^-] = K_p \cdot [H^+] \cdot [A^-] + [H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} \quad (3)$$

$$T_A = [HA] + [A^-] = K_p \cdot [H^+] \cdot [A^-] + [A^-] \quad (4)$$

egyenletekkel adhatók meg, ha kifejezzük és behelyettesítjük  $[HA]$ -t a (2) egyenletből, valamint  $[OH^-]$ -t a vízionszorzat ( $K_v = [H^+] \cdot [OH^-]$ ) segítségével. A (4) egyenlet érvényessége triviálisan következik a teljes koncentráció definíciójából, a (3) egyenlet azonban kis magyarázatra szorul. A szabad  $H^+$ -nak két forrása van: (1) a gyenge sav részleges disszociációja és (2) a víz autodisszociációja. Ez utóbbi *nem* tartozik bele a hidrogénion teljes koncentrációjába, hiszen ezt nem adjuk hozzá az oldathoz. A víz autodisszociációja révén ugyanannyi  $H^+$  keletkezik, mint amennyi  $OH^-$ , így a ( $[H^+] - [OH^-]$ ) különbség megadja a gyenge sav disszociációjából származó hidrogénion koncentrációt.

Ha a (4) egyenletből kifejezzük  $[A^-]$ -t  $\left( [A^-] = \frac{T_A}{1 + K_p \cdot [H^+]} \right)$ , majd ezt behelyettesítjük a (3) egyenletbe, akkor átrendezés után a

$$-T_H = \frac{K_v}{[H^+]} - [H^+] - T_A \cdot \frac{K_p \cdot [H^+]}{1 + K_p \cdot [H^+]} \quad (5)$$

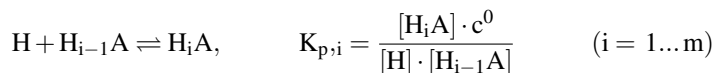
egyenlethez jutunk, amelyből a  $[H^+]$  (így a  $pH$  is) kiszámítható ismert teljes koncentrációk és egyensúlyi állandók mellett.

Amikor  $1 \text{ dm}^3$  pufferoldathoz  $n$  anyagmennyiségű bázist adunk, akkor a  $T_H$  számértékét ugyanennyivel csökkentjük, hiszen a bázis hozzáadása egyenértékű a sav elvételével:

$$\Delta n = \Delta(-T_H), \quad \text{illetve} \quad dn = d(-T_H).$$

<sup>4</sup>Analitikában sokkal gyakoribb a disszociációs folyamatra felírt egyensúlyi állandó használata, azonban a levezetendő képletek egyszerűbbek a protonálódási állandó használatával.

<sup>5</sup>Többértékű savak esetén (ahol  $m$  a protonálható helyek száma) a savanion protonálódási egyensúlyai  $m$  db folyamattal és így  $m$  db egyensúlyi állandóval írhatók le:



A töltéseket az egyszerűség kedvéért nem tüntettük fel.

Ezt a gondolatmenetet, az (1) definíciót, a  $pH$  definícióját és az összetett függvények deriválási szabályait alkalmazva megkapjuk a pufferkapacitás kifejezését <sup>6</sup>

$$B_C = \ln(10) \cdot \left( \frac{K_v}{[H^+]} + [H^+] + \frac{T_A \cdot K_p \cdot [H^+]}{(1 + K_p \cdot [H^+])^2} \right).$$

Ennek az egyenletnek az alapján a pufferkapacitás értéke adott pufferkoncentráció mellett a hidrogénion koncentrációjának a függvénye. Mivel ez utóbbi több, mint tíz nagyságrendet változhat, ezért a gyakorlatban inkább a  $pH$  függvényeként adják meg a pufferkapacitást:

$$B_C = B_C(pH) = \ln(10) \cdot \left( \frac{K_v}{10^{-pH}} + 10^{-pH} + \frac{T_A \cdot K_p \cdot 10^{-pH}}{(1 + K_p \cdot 10^{-pH})^2} \right), \quad (9)$$

vagyis  $B_C$ -t a  $pH$  függvényében ábrázolják, így a pufferkapacitást egy grafikon adja meg.  $B_C$ -t a továbbiakban mindig a  $pH$  függvényének tekintjük, de ezt az egyszerűség kedvéért nem tüntetjük fel.

A (9) egyenletet elemezve láthatjuk, hogy a pufferkapacitás egy állandó, valamint három tag összegének szorzatából áll. A három tagban szereplő mennyiségek mindegyike csak nulla vagy pozitív számértékű lehet, így biztosított, hogy a pufferkapacitás értéke pozitív előjelű. A nagy zárójelben lévő tagok közül lúgos oldatban az első, míg savasban a második tag rendelkezik nagy számértékkel. Ez azt fejezi ki, hogy erősen lúgos vagy savas oldatban a pufferkapacitás önmagában is nagy, vagyis a hozzáadott sav vagy bázis nem változtatja meg jelentősen az oldat  $pH$ -ját, függetlenül az oldott puffer anyagi minőségétől. A harmadik tag jellemző az adott pufferoldatra, amely  $T_A$  és  $K_p$  értékétől függően más-más  $pH$ -tartományban eredményez nagy számértéket.

Ha a puffert nem egy-, hanem kétértékű savanion ( $A^{2-}$ ) különböző mértékben protonált formái alkotják, akkor  $B_C$  kifejezése – az előzőekben bemutatott logikát követve <sup>7</sup> – az alábbiak szerint alakul:

$$B_C = \ln(10) \cdot \left( \frac{K_v}{10^{-pH}} + 10^{-pH} + T_A \cdot K_{p,1} \cdot 10^{-pH} \cdot \frac{(1 + 4 \cdot K_{p,2} \cdot 10^{-pH} + K_{p,1} \cdot K_{p,2} \cdot 10^{-2 \cdot pH})}{(1 + K_{p,1} \cdot 10^{-pH} + K_{p,1} \cdot K_{p,2} \cdot 10^{-2 \cdot pH})^2} \right). \quad (10)$$

<sup>6</sup>Az (1) definíció átalakítható a  $\Delta n = \Delta(-T_H)$ , illetve  $dn = d(-T_H)$  megfontolás, valamint az összetett függvények differenciálási szabálya  $\left( \frac{df(g(x))}{dx} = \frac{df(g)}{dg} \cdot \frac{dg(x)}{dx} \right)$  segítségével:

$$B_C = \frac{dn}{dpH} = \frac{dn}{d[H^+]} \cdot \frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d(-T_H)}{d[H^+]} \cdot \frac{d[H^+]}{dpH}. \quad (6)$$

Az (5) egyenlet, valamint a hányadosként megadható függvények differenciálási szabálya

$$\left( \frac{d\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right)}{dx} = \frac{\frac{df(x)}{dx} \cdot g(x) - f(x) \cdot \frac{dg(x)}{dx}}{g^2(x)} \right) \text{ alapján:}$$

$$\frac{d(-T_H)}{d[H^+]} = -\frac{K_v}{[H^+]^2} - 1 - \frac{T_A \cdot K_p}{(1 + K_p \cdot [H^+])^2}, \quad (7)$$

míg a  $pH$  definíciójának segítségével:

$$\frac{[H^+]}{c^0} = 10^{-pH} = e^{-pH \cdot \ln(10)}, \quad \frac{d[H^+]}{dpH} = -\ln(10) \cdot c^0 \cdot e^{-pH \cdot \ln(10)} = -\ln(10) \cdot [H^+]. \quad (8)$$

A (7) és (8) egyenletekkel kifejezett deriváltak értékét visszahelyettesítve a (6) egyenletbe megkapjuk a pufferkapacitás kifejezését.

<sup>7</sup>Ebben az esetben a (3) és (4) egyenletek helyett a

$$T_H = 2 \cdot [H_2A] + [HA^-] + [H^+] - [OH^-] = 2 \cdot K_{p,1} \cdot K_{p,2} \cdot [H^+]^2 \cdot [A^{2-}] + K_{p,1} \cdot [H^+] \cdot [A^{2-}] + [H^+] - \frac{K_v}{[H^+]}$$

$$T_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = K_{p,1} \cdot K_{p,2} \cdot [H^+]^2 \cdot [A^{2-}] + K_{p,1} \cdot [H^+] \cdot [A^{2-}] + [A^{2-}]$$

egyenletekből indulunk ki, majd ezekből – az előző levezetéssel azonos módon –  $-T_H$ -t kifejezzük. A kapott kifejezést a  $[H^+]$  szerint differenciáljuk, majd a (6) és (8) egyenletek segítségével  $B_C$ -t kifejezzük.

Ezt a kifejezést összevetve a (9) egyenlettel látható, hogy kétértékű savanion esetében csak jóval bonyolultabb összefüggéssel tudjuk kiszámítani a pufferkapacitás számértékét. Többértékű savanionoknak is van gyakorlati jelentősége (a Gyógyszerkönyv pl. citrát és foszfát alapú tompítóoldatokat is definiál), de ezeknél a  $B_C$  kifejezése olyan bonyolult, hogy a hallgatói gyakorlat során ezeket a pufferoldatokat nem tanulmányozzuk.

Ha a pufferoldatban nem egy-, hanem többféle összetevő van, akkor a pufferkapacitás képleteiben a harmadik tagot ezekre nézve összegezni kell. Például, ha a pufferoldat két egyértékű sav anionját ( $A_1^-$  és  $A_2^-$ ) tartalmazza  $T_{A_1}$  és  $T_{A_2}$  teljes koncentrációban, valamint a két savanion protonálódási állandói  $K_{p1}$  és  $K_{p2}$ , akkor a puffer kapacitását a

$$B_C = \ln(10) \cdot \left( \frac{K_v}{10^{-pH}} + 10^{-pH} + \sum_{j=1}^2 \frac{T_{A_j} \cdot K_{pj} \cdot 10^{-pH}}{(1 + K_{pj} \cdot 10^{-pH})^2} \right) \quad (11)$$

egyenlettel számíthatjuk. Ugyanez az egyenlet alkalmazható akkor is, ha az oldott sónak mind a kationja, mind az anionja részt vesz protonálódási folyamatban. Ebben az esetben a fenti egyenletben a teljes koncentrációk értékei a só sztöchiometriai összetételét figyelembe véve számítandók.

### 3. A pufferkapacitás meghatározása kísérleti úton

Amennyiben nem ismertek egy pufferoldatot jellemző protonálódási állandók, vagy a számolás túlságosan bonyolultnak tűnik (pl. egy sokértékű savanion esetében), akkor a pufferkapacitás kísérleti úton,  $pH$ -metriás titrálással is meghatározható. Ez a módszer a pufferkapacitásnak az (1) egyenletben megadott, differenciális definíció közelítő alkalmazásán alapszik.

Legyen a titrálendő oldat kezdeti térfogata  $V_0$  és titráljuk ezt  $c_b$  koncentrációjú, egyértékű erős bázissal. Legyen a titrálási görbe két egymás utáni pontjában a fogyás  $V_j$  és  $V_{j+1}$ , az ezekhez tartozó mért  $pH$ -érték pedig  $pH_j$  és  $pH_{j+1}$ . A két titrálási pont között a titrált oldathoz adott lúg anyagmennyiségének változása  $c_b (V_{j+1} - V_j)$ . Az (1) egyenletben megadott definíció szerint a pufferoldat  $1 \text{ dm}^3$ -ére kell vonatkoztatni a lúg anyagmennyiségének változását ( $\Delta n$ ), ami a fenti esetben a

$$\Delta n \cong c_b (V_{j+1} - V_j) \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{V_0 + \frac{V_{j+1} + V_j}{2}} \quad (12)$$

képlettel számolható jó közelítéssel, ha a térfogatokat  $\text{dm}^3$ -ben adjuk meg, és igaz a  $(V_{j+1} - V_j) \ll (V_0 + V_j)$  egyenlőtlenség. Ugyanilyen megfontolások alapján

$$\Delta pH = pH_{j+1} - pH_j. \quad (13)$$

A (12) és (13) kifejezésekkel megadott különbségeket behelyettesítve az (1) egyenletbe megkapjuk azt a képletet, amellyel a puffer kapacitása két egymást követő titrálási pont között számítható:<sup>8</sup>

$$B_c^{\text{mért}} = \frac{dn}{d pH} \approx \frac{\Delta n}{\Delta pH} = \frac{c_b (V_{j+1} - V_j)}{pH_{j+1} - pH_j} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{V_0 + \frac{V_{j+1} + V_j}{2}}. \quad (14)$$

A gyakorlat során a feladat egy, a gyakorlatvezető által kijelölt tompítóoldat-rendszer  $pH$ -függő pufferkapacitásának meghatározása mind számítással, mind kísérleti úton,  $pH$ -metriás titrálással.

<sup>8</sup>Mivel ez a szám egy közelítés (lényegében egy differenciálhányadost közelítünk differenciahányadossal), ezért ugyanaz az érték érvényes az egész tartományra.

1. táblázat. A titrálandó oldat elkészítéséhez, valamint a számolásokhoz szükséges adatok.

alapanyag	$c_p$ (M)	$V_{0,1\text{ M HCl}}$ (cm <sup>3</sup> )	$\lg K_{p,1}$	$\lg K_{p,2}$	lúgfogyások V(cm <sup>3</sup> )
bórsav	0,035 – 0,050	5,00	9,1	-	0; 0,3; 0,6;...;2,7; 3; 4; 5;...;25;
nátrium-acetát	0,035 – 0,050	55,00	4,6	-	
ammónium-klorid	0,035 – 0,050	5,00	9,3	-	
oxálsav	0,020 – 0,025	5,00	4,0	1,3	0; 1; 2;...;15; 15,5; 16; 16,5;...;25;
malonsav	0,020 – 0,025	5,00	5,3	2,6	
borostyánkősav	0,020 – 0,025	5,00	5,3	4,0	
ammónium-acetát	0,020 – 0,025	30,00	9,3 és 4,6	-	0; 0,5; 1,0;...; 25

## 4. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlatvezető az 1. táblázat alapján kijelöli (1) a használandó alapanyagot, (2) a titrálandó koncentrációját a megadott határok között, valamint (3) a titrálandó oldat kezdeti térfogatát 30–40 cm<sup>3</sup> között. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor ezek az adatok sorban: bórsav, 0,05 M és 35 cm<sup>3</sup>. A kísérleti munka során a következő feladatokat kell elvégezni:

- Amennyiben nem áll rendelkezésre, 0,1 M HCl-oldatot és 0,1 M NaOH-oldatot kell készíteni (legalább 100 cm<sup>3</sup>-t).
- 100 cm<sup>3</sup>, a gyakorlatvezető által megadott  $c_p$  koncentrációjú oldatot készítünk a kijelölt alapanyag bemérésével úgy, hogy a számolt tömegű vegyület mellett az oldat még tartalmaz 0,1 M HCl-oldatot is, az 1. táblázat harmadik oszlopában megadott térfogatban.
- A használandó bürettát kimossuk és feltöltjük a 0,1 M NaOH-oldattal.
- A titrálás megkezdése előtt a pH-mérő készüléket kalibrálni kell két puffer segítségével a mellékelt leírás szerint. Ha több puffer áll rendelkezésre, akkor  $pH \sim 4$ -es és  $pH \sim 10$ -es puffereket érdemes választani, vagy az ezekhez az értékekhez legközelebb állókat. *Hűtőhideg oldatokkal ne kalibráljunk, várjuk meg míg szobahőmérsékletre melegednek.*
- A titrálás során az előzetesen megadott térfogatú oldatot kell titrálni a 0,1 M lúgoldattal úgy, hogy a fogyások közelítőleg megegyezzenek az 1. táblázat utolsó oszlopában megadottakkal. A titrálási pontokban a pontos fogyást, valamint a mért pH-értéket kell feljegyezni. Kis eltérések a térfogatokban természetesen lehetségesek, de a jegyzőkönyvbe a mért értékeket kell leírni és ezeket kell használni a további számítások során. A gyakorlat során két párhuzamos titrálást kell végezni úgy, hogy a hozzáadott térfogatok megegyezzenek. A titrálandó minta összeállításánál olyan főzőpoharat válasszunk, amelyben a pH-elektrod érzékelő része (üveggömb) és a kerámia diafragma is belemerül az oldatba.

## 5. A mérési adatok értékelése

A mérés körülményeit, valamint a mért és a számolt adatokat foglaljuk össze a 2. táblázatnak megfelelően.

- A táblázat első három oszlopa a mért titrálási görbék adatait tartalmazza. A 4. oszlop a párhuzamos mérésekből származó pH-k átlaga. Az 5. oszlop két egymást követő hozzáadott térfogatnál mért átlag pH-értékek átlagát tartalmazza, ezek lesznek a további számításokban és ábrázolásokban a független változók.
- $B_c^{\text{mért}}$  a (14) kifejezéssel számolható pufferkapacitás.

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

használt vegyület: .....  $c_p = \dots$  M,  $V_0 = \dots$  cm<sup>3</sup>  $t_{\text{labor}} \dots$  °C

V (cm <sup>3</sup> )	pH <sub>1</sub> <sup>mért</sup>	pH <sub>2</sub> <sup>mért</sup>	pH <sub>átlag</sub> <sup>mért</sup>	$\frac{pH_j + pH_{j+1}}{2}$	B <sub>c</sub> <sup>mért</sup> (mol)	T <sub>A</sub> (M)	B <sub>c</sub> <sup>számolt</sup> (mol)

3. T<sub>A</sub> a használt vegyület anionjának teljes koncentrációját tartalmazza a mért pontokban. A j-edik sorban ez az érték a

$$T_A = c_p \cdot \frac{V_0}{V_0 + \frac{V_j + V_{j+1}}{2}}$$

kifejezéssel számolható.

4. A táblázat utolsó oszlopában a pufferkapacitás számolt értékeit kell megadni. A vizsgált puffer rendszer ismeretében a hallgatónak kell eldönteni, hogy ezt az oszlopot a (9), a (10), vagy a (11) kifejezéssel kell-e számolni. A számolások során a víziószám értékét a Függelék segítségével lehet meghatározni azzal a közelítéssel, hogy az ionerősség a  $c_p$  értékével egyenlő.
5. A táblázat kitöltése után egy ábrát kell készíteni, amely mind a kísérleti, mind a számolt pufferkapacitást mutatja a táblázat 5. oszlopának függvényében. Az ábra két görbéje közötti hasonlóságokat értelmezni, és az esetleges eltéréseket magyarázni kell a jegyzőkönyv végén. Értelmezze a görbe lefutását; ez egyaránt vonatkozik az erős sav, a lúg és a gyenge sav által meghatározott pH-tartományokra! Magyarázza a pufferkapacitás változását és maximumának helyét! A maximális pufferkapacitás tartományában hasonlítsa össze és értelmezze T<sub>A</sub> és az 1 dm<sup>3</sup>-re vonatkoztatott B<sub>c</sub> értékét! Mekkora lenne a pH-változás, ha ezen B<sub>c</sub> értéknek megfelelő erős bázis mennyiséget 1 dm<sup>3</sup>, eredetileg semleges pH-jú vízben oldaná fel?

## Ellenőrző kérdések

1. Adja meg a pufferek definícióját és összetevőit!
2. Mi a pufferkapacitás?
3. Adja meg a pufferkapacitás definícióját!
4. Mit értünk teljes koncentráción?
5. Írja fel a teljes koncentrációk kifejezéseit az egyensúlyi koncentrációk, a vízionszorzat, valamint a protonálódási állandó segítségével egy egyértékű gyenge sav vizes oldatában!
6. Mi a pufferkapacitás kifejezése egy egyértékű gyenge sav vizes oldatában?
7. Hogyan tudja kiszámítani a pufferkapacitást egy adott  $pH$ -n egy titrálási görbe mért adataiból?
8. Összekeverünk  $100\text{ cm}^3$   $0,1\text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ -oldatot  $150\text{ cm}^3$   $0,2\text{ M H}_3\text{PO}_4$ -oldattal. Mennyi lesz a kapott oldatban a  $\text{Na}^+$ , a  $\text{H}^+$  és a  $\text{PO}_4^{3-}$  teljes koncentrációja?
9. Mekkora a pufferkapacitása a  $0,08\text{ M}$  ammónium-klorid oldatnak  $pH = 7$  és  $pH = 9$  értékeknél?  
 $K_v = 1,2 \times 10^{-14}$  és  $K_p = 2 \times 10^9$ .
10. Egy gyenge sav  $0,05\text{ M}$  oldatának  $50\text{ cm}^3$ -ét titráljuk  $0,1\text{ M NaOH}$ -oldattal.  $6\text{ cm}^3$ -es fogyásnál a mért  $pH$ -érték  $7,345$ , míg  $6,1\text{ cm}^3$ -nél  $7,497$ . Mekkora az oldat pufferkapacitása  $pH = 7,421$ -es értéknél?
11. A 10. kérdésben megadott adatok alapján mekkora az adott pontban a gyenge sav anionjának teljes koncentrációja?