

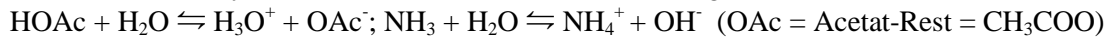
Vertiefende Überlegungen zum pH-Wert

A pH-Werte von Säuren und Basen

Starke Elektrolyte dissoziieren in wässriger Lösung praktisch vollständig.



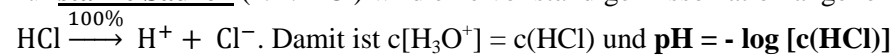
Schwache Elektrolyte dissoziieren nur teilweise, ein Gleichgewicht stellt sich ein:



Der pH-Wert ist definiert durch: $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$, a = Aktivität. Für genäherte Berechnungen kann man die Aktivität gleich der Stoffmengenkonzentration setzen: $a(\text{Stoff}) \approx c(\text{Stoff}) = [\text{Stoff}]$ mit dem Symbol [...] für die Stoffmengenkonzentration. Damit gilt genähert: **$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$** .

Abgekürzt kann auch H^+ für H_3O^+ geschrieben werden. Die Verwendung der Konzentration anstelle der Aktivität ist erlaubt, weil solche pH-Berechnungen im Regelfall nicht für die Praxis dienen, sondern Übungsaufgaben (Schule oder Studienanfänger) sind. Das Ziel ist das Erkennen prinzipieller Zusammenhänge und weniger die exakte Beschreibung der Realität!

Für **starke Säuren** (z.B. HCl) wird eine vollständige Dissoziation angenommen,

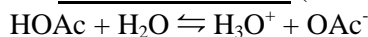


Wenn man mit der Realität vergleichen will, muss die Aktivität verwendet werden! Beispiel: Für $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ist $a(\text{HCl}) \approx 0,08$. $-\log(0,1) = 1$, aber $\text{pH} = -\log(0,08) \approx 1,1$.

Für **starke Basen** (z.B. NaOH) ist bei vollständiger Dissoziation $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$. Man definiert analog zum pH-Wert $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$. Das Autoprotolyse-Gleichgewicht von H_2O , $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ liefert $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ bei 22°C und $\text{p}K_w = -\log K_w = 14$.
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Damit ist $\text{pOH} = -\log [c(\text{NaOH})]$ und $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

Wenn nicht ausdrücklich die Berücksichtigung der Temperatur genannt ist, wird üblicherweise der Näherungswert $\text{p}K_w = 14$ in Übungsaufgaben verwendet. (Das passt auch zur stets als Näherung benutzten Verwendung von Konzentrationen anstelle der Aktivitäten.)

Bei **schwachen Säuren** (z.B. Essigsäure HOAc) stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Die Gleichgewichtskonstante ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

In verdünnten wässrigen Lösungen ist $[\text{H}_2\text{O}]$ praktisch konstant und wird mit K vereinigt; damit wird die Säurekonstante $K_S = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ und $\text{p}K_S = -\log K_S$ definiert.

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

In der Lösung gilt wegen der Elektroneutralität $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-]$; von der insgesamt vorhandenen Essigsäure ("analytische Konzentration") $c(\text{HOAc})$ liegt der Anteil $c(\text{HOAc}) - [\text{H}_3\text{O}^+]$ in der Lösung als undissoziiertes HOAc vor.

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c(\text{HOAc}) - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Aufgelöst ist dies eine quadratische Gleichung für $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_S \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_S \cdot c(\text{HOAc}) = 0$$

Deren Lösung ist (unter Beachten, dass nur + bei der Wurzel einzusetzen ist, da sonst eine negative Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ folgt):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c(\text{HOAc})} \quad \text{"QUGL"}$$

In der Praxis rechnet man (meistens) nicht mit dieser "unbequemen" Formel, sondern führt Näherungen ein!

Da Essigsäure schwach dissoziiert, liegt der überwiegende Anteil als undissoziiertes HOAc vor und näherungsweise darf $[\text{HOAc}] = c(\text{HOAc})$ gesetzt werden.

Für K_S folgt dann $K_S = \frac{[H_3O^+]^2}{c(HOAc)}$ und daraus $[H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot c(HOAc)}$.

Logarithmiert und beidseitig mit -1 multipliziert ist $\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} \cdot \{-\log K_S - \log c(HOAc)\}$
 Unter Einführung von pH und pK_S erhält man die "Endformel"

$$pH = \frac{1}{2} \cdot \{pK_S - \log[c(HOAc)]\}$$

Für schwache Basen, z.B. NH_3 , erhält man auf gleichem Weg die praktisch benutzte Endformel

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot \{pK_B - \log[c(NH_3)]\} \text{ und } pH = 14 - pOH.$$

$pK_B = -\log K_B$; K_B ist die Basenkonstante

Ein anderer Rechenweg, der natürlich zum selben Endresultat führt, benutzt den Dissoziationsgrad α . (auch "Protolysegrad")

$\alpha = \text{Anzahl dissoziierter Moleküle} / \text{Gesamtanzahl der Moleküle}$

- bzw. entsprechend für die Stoffmengenkonzentration.

Am Beispiel Essigsäure: Das Gleichgewicht ist $HOAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OAc^-$.

Gesamtkonzentration (analytische Konzentration): $c(HOAc)$

Die Konzentration dissoziierter Moleküle ist in diesem Fall (1-wertige Säure) gleich der Konzentration der Oxonium- und des Acetats. $[H_3O^+] = [OAc^-] = \alpha \cdot c(HOAc)$

Konzentration der (nach der Dissoziation) verbleibenden undissoziierten Essigsäure:

$$[HOAc] = (1 - \alpha) \cdot c(HOAc).$$

$$\text{Damit folgt für die Säurekonstante } K_S = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} c(HOAc) \quad \text{"QUGL2"}$$

Dies ist wieder eine quadratische Gleichung, dieses Mal für α . Wie vorher führt man die Näherung der wenig dissoziierten schwachen Säure ein. Damit ist α sehr klein, also $(1 - \alpha) \approx 1$. Damit ist

$$K_S = \alpha^2 \cdot c(HOAc) \text{ und } \alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c(HOAc)}}$$

Nach Einsetzen der obigen Definition $[H_3O^+] = \alpha \cdot c(HOAc)$ folgt dasselbe Resultat wie vorher

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot c(HOAc)}.$$

Beispiele

- 1) pH-Wert einer Essigsäurelösung, $c(HOAc) = 0,02 \text{ mol/l}$; $pK_S = 4,75$?

$$pH = \{4,75 - \log(0,02)\}/2 = 3,224 \approx \mathbf{3,2}$$

Zum Vergleich die Lösung zu ohne Näherung ("QUGL")

$$K_S = 10^{-4,75} = 1,778 \cdot 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = -8,891 \cdot 10^{-6} + \{7,906 \cdot 10^{-11} + 1,778 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02\}^{1/2}$$

$$= -8,891 \cdot 10^{-6} + 5,964 \cdot 10^{-4} = 5,875 \cdot 10^{-4}$$

$$H = -\log(5,875 \cdot 10^{-4}) = 3,231 \text{ (Die Näherung ist also ziemlich gut.)}$$

- 2) Wieviel % sind in einer Essigsäurelösung, $c(HOAc) = 0,02 \text{ mol/l}$ dissoziiert?

Anwendung der Näherungsformel!

$$\alpha = \{1,778 \cdot 10^{-5} / 0,02\}^{1/2} = 0,0298 \approx \mathbf{3\%} \text{ (Dissoziationsgrad, auch "Protolysegrad")}$$

- 3) pH-Wert einer $Ca(OH)_2$ -Lösung, $c(Ca(OH)_2) = 0,08 \text{ mol/l}$; $pK_B = 2,43$?

Schwache Base. Sinnvollerweise wird nur die Näherungsformel benutzt!

$$pOH = \{2,43 - \log(0,08)\} / 2 = 1,763; pH = 14 - 1,763 = 12,237 \approx \mathbf{12,2}$$

- 4) Nimmt der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure zu oder ab, wenn die Gesamtkonzentration zunimmt?

Da α proportional $1/\sqrt{c(\text{Säure})}$ ist **nimmt** mit zunehmender Konzentration α **ab**.

- 5) Ist die Näherungsformel auch in verdünnten Lösungen brauchbar? (Beispiel Essigsäure)

Mit der "Näherungsformel" für α berechnet man: $0,0001 \text{ mol/l} \Rightarrow \alpha = 42\%$. Bei 42% Dissoziation trifft sicher nicht mehr zu, dass "der überwiegende Anteil als undissoziiertes HOAc vorliegt". Dem entsprechen die Berechnungen $pH = 4,38$ mit der Näherungsformel und $pH = 4,47$ mit der "exakten" Formel "QUGL". Die Näherungsformel ist aber immer **noch ziemlich gut** brauchbar.

α mit "QUGL2" berechnet ist 34% (anstelle von 42% mit der Näherungsformel)! Hier ist die Näherungsformel deutlich unzureichend!

- 6) Vergleich für die noch kleinere Konzentration $c = 10^{-5}$ mol/l Essigsäure. Hier ist die Größenordnung von c gleich der Größenordnung von K_S .

Anwendung der Näherungsformel: $\text{pH} = \{4,75 - \log(10^{-5})\} = 4,875 \approx \mathbf{4,88}$

Anwendung der "exakten" Formel "QUGL": $K_S = 10^{-4,75} = 1,778 \cdot 10^{-5}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = -8,891 \cdot 10^{-6} + \{7,906 \cdot 10^{-11} + 1,778 \cdot 10^{-5}\}^{1/2} = 7,136 \cdot 10^{-6}$; $\text{pH} = 5,147 \approx \mathbf{5,15}$

Die Näherungsformel ist schon ziemlich falsch!

Noch schlimmer ist die Situation für den Dissoziationsgrad α :

Aus der "exakten" quadratischen Gleichung "QUGL2" errechnet man $\alpha = \mathbf{72\%}$.

Die Näherungsformel liefert $\alpha = \{1,778 \cdot 10^{-5} / 10^{-5}\}^{1/2} = \mathbf{133\%}$.

Damit folgt sogar ein physikalisch unmögliches Resultat, da sicher nicht mehr als alles (100%) dissoziieren kann.

- 7) Die Gefahren der unkritischen Anwendung der "einfachen" Formeln zeigt auch folgendes Beispiel einer starken Säure (z.B. HCl):

$c_S = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = -\log(c_S) = 0$

$c_S = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = -\log(c_S) = 1$

$c_S = 0,01 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = -\log(c_S) = 2$

usw. - also gilt auch

$c_S = 10^{-8} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = -\log(c_S) = 8$

und das ist sicher falsch! (Eine Säurelösung sollte nicht alkalisch reagieren!)

Näherungsüberlegung: Reines H_2O hat einen pH-Wert 7,0; damit ist $c(\text{H}^+) = 10^{-7}$ mol/l. Vollständig dissoziiertes HCl liefert eine Konzentration von 10^{-8} mol/l. Insgesamt ist die Konzentration $1,1 \cdot 10^{-7}$ mol/l und damit **pH = 6,96**

Wenn man "**noch exakter**" rechnet, folgt **pH = 6,98**:

(1) Ionenprodukt des Wassers: $K_W = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

(2) Elektroneutralität: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

(3) Bilanz: $[\text{HCl}] = 0$, da vollständige Dissoziation

(4) Bilanz: $[\text{Cl}^-] = c_S = 10^{-8}$, Chlorid Konzentration gleich der analytischen Konzentration

(4) in (2) eingesetzt liefert: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + c_S$

dies in (1) eingesetzt ergibt: $K_W = [\text{H}^+] \cdot \{ [\text{H}^+] - c_S \} = [\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c_S$

Dies ist eine quadratische Gleichung für $[\text{H}^+]$: $[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot c_S - K_W = 0$

und mit den Zahlenwerten: $[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+] \cdot 10^{-8} - 10^{-14} = 0$

Die Lösung davon ist:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-8}}{2} \pm \sqrt{\frac{10^{-16}}{4} + 10^{-14}} = 5 \cdot 10^{-9} \pm 1,00125 \cdot 10^{-7}$$

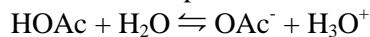
Nur "+" führt zu einem physikalisch sinnvollen Ergebnis: $[\text{H}^+] = 1,0512 \cdot 10^{-7}$;

pH = 6,9783 \approx 6,98.

Schon die "Näherungsüberlegung" liefert ein vernünftiges Ergebnis, die Vernachlässigung der schon aus H_2O stammenden H^+ führt auf jeden Fall bei Konzentrationen unter ca. 10^{-7} mol/l zu völlig falschen Resultaten.

B) Korrespondierende Säure/Base - Paare

Nach Brönsted ist eine Säure ein Stoff, der H^+ abgibt. Da in Lösung freie Protonen nicht existieren, muss der Reaktionspartner offenkundig als Protonenakzeptor, also als Base reagieren.

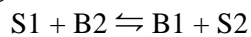


HOAc ist die Säure, H_2O reagiert als Base.

Betrachtet man die Rückreaktion, nimmt das Acetation ein Proton auf, reagiert also also als Base.

H_3O^+ gibt ein Proton ab, reagiert also als Säure. Aus der Säure HOAc entsteht die korrespondierende (konjugierte) Säure OAc^- , aus der Base H_2O die korrespondierende Säure H_3O^+ .

Allgemein ist die Reaktion zwischen zwei Partnern S (Säure) und B (Base)



$S1 / B1$ (HOAc / OAc^-) und $B2 / S2$ (H_2O / H_3O^+) sind **korrespondierende Paare**.

Für **Wasser** benutzt man anstelle von pK_S und pK_B den pK_W -Wert.

Für das Gleichgewicht $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ist $K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$.

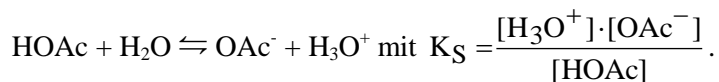
Die Eigendissoziation von Wasser ist sehr gering, die Konzentration des undissoziierten Wassers ist also praktisch konstant (55 mol/l).

Bezieht man $[H_2O]$ in K ein, folgt $K_W = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ (bei 22 °C).

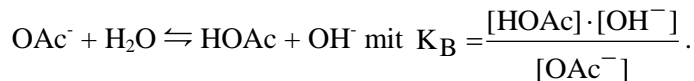
Logarithmiert wird daraus **$pK_W = 14 = pH + pOH$**

Zwischen der **Säurekonstante** und der **Basenkonstante korrespondierender Paare** gibt es (wie zu erwarten) einen Zusammenhang. (Konkret am Beispiel Essigsäure / Acetat)

Die Säurereaktion der Essigsäure mit Wasser ist



Die Basenreaktion des Acetations mit Wasser ist



Das Produkt der beiden Ausdrücke ist

$$K_S \cdot K_B = \frac{[H_3O^+] \cdot [OAc^-]}{[HOAc]} \cdot \frac{[HOAc] \cdot [OH^-]}{[OAc^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

Logarithmiert ist $pK_S + pK_B = pK_W = 14$

Die Basenkonstante der zu einer Säure korrespondierenden Base erhält man also durch

$$pK_B = 14 - pK_S$$

Beispiel: Essigsäure, $c(HOAc) = 0,01$ mol/l; $pK_S = 4,75$; konjugierte Base = Acetation, $pK_B = 9,25$.

pH-Wert als Säure: Näherungsformel $pH = 1/2 \cdot \{pK_S - \log[c(HOAc)]\} = 1/2 \cdot \{4,75 + 2\} = 3,38$

(exakt mit "QUGL": 3,38)

Nur zur Klärung der Zusammenhänge und nicht als vorgeschlagener Rechenweg, über Acetat als Base.

a) Aus der (exakten)Lösung der Gleichgewichte sind die Konzentrationen (im Gleichgewicht), jeweils in mol/l: $[HOAc] = 9,59 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 2,42 \cdot 10^{-11}$, $[OAc^-] = 4,12 \cdot 10^{-4}$. Eingesetzt in den Ausdruck für K_B errechnet man damit $K_B = 5,63 \cdot 10^{-10}$ und daraus $pK_B = 9,25$ - das ist der vorher angegebene Wert.

b) Benutzt wird der Ausdruck für K_B und die Beziehung $K_S \cdot K_B = K_W$.

Nach der Stöchiometrie der Dissoziation $HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$ liegt die Essigsäure entweder als HOAc oder als OAc^- vor; damit $[HOAc] + [OAc^-] = c(HOAc)$. Es gilt auch $[OAc^-] = [H^+]$.

$[OH^-]$ ist über K_W mit $[H^+]$ verknüpft, $[OH^-] = K_W / [H^+]$.

Dies setzt man in K_B ein, $K_B = [HOAc] \cdot [OH^-] / [OAc^-] = \{c(HOAc) - [H^+]\} \cdot \{K_W / [H^+]\} / [H^+]$;

umgestellt: $K_B \cdot [H^+] - c(HOAc) \cdot K_W / [H^+] + K_W = 0$

multipliziert mit $[H^+] / K_B$: $[H^+]^2 - c(HOAc) \cdot K_W / K_B + [H^+] \cdot K_W / K_B = 0$.

Mit $K_S = K_W / K_B$ entsteht dann "QUGL", Auf umständlichem (!) Weg also derselbe pH-Wert!

C) pH-Werte von Salzlösungen

Unter **Protolyse oder Hydrolyse** versteht man die Reaktion von Salzen mit Wasser. Qualitativ lässt sich der zu erwartende pH-Wert voraussagen, wenn man das Salz als Reaktionsprodukt einer Säure mit einer Base auffasst.

1. Starke Säure / Starke Base

NaCl - gebildet aus NaOH und HCl. NaOH und HCl dissoziieren vollständig, liefern also gleich viele H_3O^+ und OH^- Ionen in Lösung. Die Lösung reagiert **neutral**.

2. Starke Säure / Schwache Base

NH_4Cl - gebildet aus HCl und NH_3 . Der Einfluss der starken Säure überwiegt. HCl liefert mehr H_3O^+ als das wenig dissoziierende NH_3 . OH^- liefert. Die Lösung reagiert **sauer**.

3. Schwache Säure / Starke Base

NaOAc - gebildet aus HOAc und NaOH. Der Einfluss der starken Base überwiegt. Die Lösung reagiert **alkalisch**.

4. Schwache Säure / Schwache Base

NH_4OAc - gebildet aus HOAc und NH_3 . Beide Stoffe dissoziieren gering, liefern also wenig H_3O^+ bzw. OH^- Ionen. Der pH-Wert hängt davon ab, welcher der beiden schwachen Elektrolyte etwas stärker ist.

Durch Berechnung der Gleichgewichte wurden folgende Näherungsformeln hergeleitet:

Typ	Beispiel	Säure	Base	pH
2	NH_4Cl	stark	schwach	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot \{\text{pK}_W - \text{pK}_B - \log c\}$
3	NaOAc	schwach	stark	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot \{\text{pK}_W + \text{pK}_S + \log c\}$
4	NH_4OAc	schwach	schwach	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot \{\text{pK}_W + \text{pK}_S - \text{pK}_B\}$

c ist dabei die Konzentration des Salzes; im Fall "schwach / schwach" ist der pH-Wert mit diesen üblicherweise benutzten Näherungsformeln unabhängig von der Konzentration!

Es sind auch "anders aussehende" Formeln in Gebrauch; diese verwenden die konjugierten Säuren/Basen. Beispiel: Für Typ 2 gilt dann $\text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot \{\text{pK}_S - \log c\}$ und $\text{pK}_S = 14 - \text{pK}_B$.

Beispiele:

Typ 2 starke Säure / schwache Base: $\{\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4,75\}$

NH_4Cl , c = 0,01 mol/l: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 - 4,75 - \log 0,01\} = 5,625 \approx \mathbf{5,6}$

Mit der alternativen Formel: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 - 4,75 - \log 0,01\}$ also dasselbe!

Typ 3 schwache Säure / starke Base: $\{\text{pK}_S(\text{HOAc}) = 4,75\}$

NaOAc, c = 0,01 mol/l: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 + 4,75 + \log 0,01\} = 8,375 \approx \mathbf{8,4}$

Typ 4 schwache Säure / schwache Base:

NH_4OAc $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 + 4,75 - 4,75\} = \mathbf{7,0}$

(c beliebig für die benutzte Näherungsformel)

pK_S von Essigsäure und pK_B von Ammoniak haben zufälligerweise den gleichen Zahlenwert.

Drei weitere Beispiele zum Vergleich:

Typ 2 starke Säure / schwache Base: $\{\text{pK}_B(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2,43\}$

CaCl_2 , c = 0,02 mol/l: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 - 2,43 - \log 0,02\} = 6,634 \approx \mathbf{6,6}$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist eine stärkere Base als NH_3 - der Einfluss von HCl kommt hier weniger zum Tragen.

Die Lösung reagiert weniger sauer als NH_4Cl .

CaCl_2 , c = 0,2 mol/l: $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 - 2,43 - \log 0,2\} = 6,134 \approx \mathbf{6,1}$

Der Dissoziationsgrad von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist bei größerer Konzentration geringer.

Der relative Einfluß von HCl ist damit stärker.

Typ 4 schwache Säure / schwache Base:

$\text{Ca}(\text{OAc})_2$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{14 + 4,75 - 2,43\} = 8,16 \approx \mathbf{8,2}$

(c beliebig für die benutzte Näherungsformel)

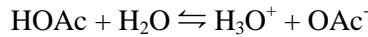
Die stärkere Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bewirkt hier eine alkalische Reaktion im Vergleich mit dem pH von Ammoniumacetat.

D) pH-Werte von Pufferlösungen

Ein Gemisch aus einer schwachen Säure (Base) und deren Salz besitzt eine Pufferwirkung, d.h. die pH-Änderungen sind bei Zugabe von Basen (Säuren) geringer als wenn diese zu reinem Wasser, allgemein einer Lösung ohne Pufferwirkung, erfolgt.

Als Beispiel eines **Puffers mit einer schwachen Säure** betrachten wir den "Acetatpuffer" aus Essigsäure und Natriumacetat.

Für die Essigsäure gilt das Gleichgewicht



mit der Säurekonstante

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} . \text{ Umgestellt ist } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} .$$

Logarithmiert {unter Verwendung von $\log(a/b) = -\log(b/a)$ }
und mit Einführung von pH und pK_S :

$$\boxed{\text{pH} = pK_S + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}} .$$

Diese Beziehung ist auch als **Henderson-Hasselbalch-Gleichung** bekannt.

Meistens werden auch Näherungen eingeführt: Die schwache Säure dissoziiert wenig, die Konzentration von Essigsäuremolekülen in der Lösung ist praktisch gleich der analytischen Gesamtkonzentration, $[\text{HOAc}] \approx c(\text{HOAc}) \equiv c(\text{Säure})$. Die Acetationen stammen überwiegend von dem vollständig dissoziierten Salz Natriumacetat, $[\text{OAc}^-] \approx c(\text{NaOAc}) \equiv c(\text{Salz})$

Damit ist allgemein $\boxed{\text{pH} = pK_S + \log \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Säure})}}$

Analog ist die Behandlung eines **Puffers mit einer schwachen Base**, am Beispiel Ammoniak und ein Ammoniumsalz.

Für das Gleichgewicht $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

ist die Basenkonstante $K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$. Umgestellt ist $[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$.

Logarithmiert wird daraus

$$\text{pOH} = pK_B + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} .$$

Mit $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ und der Säurekonstante der korrespondierenden Säure NH_4^+ $pK_S = 14 - pK_B$ ist alternativ

$$\text{pH} = pK_S - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Mit den Näherungen, dass die schwache Base (NH_3) wenig dissoziiert und die Ionen der korrespondierenden Säure (Ammonium) vorwiegend vom Salz stammen, ist auch in der allgemeinen Form

$$\boxed{\text{pOH} = pK_B + \log \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Base})}} \text{ bzw.}$$

$$\boxed{\text{pH} = pK_S - \log \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Base})}} \text{ dabei ist der } pK_S\text{-Wert der korrespondierenden Säure einzusetzen!}$$

E) pH-Werte von Pufferlösungen - Übungen

- 1) Puffer aus Essigsäure und Natriumacetat, $pK_S = 4,75$
pH für Mischungen mit den Stoffmengenkonzentration für HOAc und NaOAc, jeweils in mol/l:
a) 0,1 HOAc und 0,1 NaOAc; b) 1 HOAc und 0,1 NaOAc;
c) 0,1 HOAc und 1 NaOAc.
- 2) pH eines Puffers aus Essigsäure und Natronlauge:
50 ml 0,1 M HOAc gemischt mit 15 ml 0,2 M NaOH
- 3) Wieviel ml 0,1 M NaOH müssen zu 50 ml 0,1 M HOAc zugegeben werden, um einen Puffer mit dem pH 4,35 zu erhalten?
- 4) Ammoniumpuffer, hergestellt aus NH_3 -Lösung, $w = 10\%$ und HCl-Lösung, $w = 10\%$.
Wieviel ml HCl-Lösung sind zu 100 ml NH_3 -Lösung dazu zu geben, damit ein Puffer mit $pH = 9,70$ entsteht?
- 5) Wie ändern sich die pH-Werte bei Zugabe von 1 ml HCl-Lösung, $w = 10\%$, zu
a) 50 ml Wasser ($pH 7,00$); b) 50 ml Acetatpuffer 1:1, Gesamtmolarität 0,2 mol/l?

-
- 1) a) $c(\text{HOAc}) = 0,1 \text{ M}$, $c(\text{NaOAc}) = 0,1 \text{ M} \Rightarrow pH = 4,75$
b) $c(\text{HOAc}) = 1 \text{ M}$, $c(\text{NaOAc}) = 0,1 \text{ M} \Rightarrow pH = 4,75 + \log(0,1/1) = 4,75 - 1 = 3,75$
c) $c(\text{HOAc}) = 0,1 \text{ M}$, $c(\text{NaOAc}) = 1 \text{ M} \Rightarrow pH = 4,75 + \log(1/0,1) = 4,75 + 1 = 5,75$
 - 2) 50 ml 0,1 M HOAc \rightarrow 5 mmol HOAc; 15 ml 0,2 M NaOH \rightarrow 3 mmol NaOH
3 mmol NaOH neutralisieren 3 mmol HOAc ($\text{HOAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaOAc}$)
es bleiben übrig: $5 - 3 = 2$ mmol HOAc
es entstehen: 3 mmol NaOAc
Für das Verhältnis $c(\text{Salz})/c(\text{Säure})$ können auch Stoffmengen eingesetzt werden;
 $c = n/V$ also $\{n(\text{Salz})/V(\text{Lösung})\} / \{n(\text{Säure})/V(\text{Lösung})\} = n(\text{Salz})/n(\text{Säure})$
 $pH = 4,75 + \log(3 / 2) = 4,75 + 0,18 = 4,93$.
 - 3) Anfangs liegen $50 \cdot 0,1 \text{ M} = 5$ mmol HOAc vor. Nach der Zugabe von x mmol NaOH sind die beiden Stoffmengen, in mmol: $n(\text{HOAc}) = 5 - x$ und $n(\text{NaOAc}) = x$.
Es gilt also $4,35 = 4,75 + \log\{x/(5-x)\}$; $\log\{x/(5-x)\} = -0,4$; $x/(5-x) = 10^{-0,4} = 0,398$.
 $x = 1,991 - 0,398 \cdot x$; $1,398 \cdot x = 1,991$; $x = 1,424$ mmol.
Diese Stoffmenge ist in **14,24 ml 0,1 M NaOH** enthalten.
 - 4) $pK_B = 4,75$ bzw. $pK_S = 9,25$ (korrespondierende Säure)
Stoffmengenkonzentrationen: NH_3 , $w = 10\%$: 5,622 mol/l; HCl, $w = 10\%$: 2,872 mol/l.
Zu Beginn: 100 ml \cdot 5,622 \rightarrow 562,2 mmol NH_3 ; mit der HCl- Zugabe entstehen durch die Neutralisation die Stoffmengen, in mmol: $n(NH_3) = 562,2 - x$ und $n(NH_4^+) = x$.
Rechnung mit $pH = pK_S - \log\{n(\text{Salz})/n(\text{Base})\}$: $9,70 = 9,25 - \log\{x/(562,2-x)\}$.
umgestellt: $0,45 = -\log\{x/(562,2-x)\}$; also $-0,45 = +\log\{x/(562,2-x)\}$;
gelöst für x : $x/(562,2-x) = 10^{-0,45} = 0,3548$; $x = 199,5 - 0,3548 \cdot x$; $1,3548 \cdot x = 199,5$;
 $x = 147,2$ mmol.
Diese Stoffmenge ist in 147,2 mmol / 2,872 mol/l = **51,3 ml HCl-Lösung** enthalten.
 - 5) a) 1 ml 2,872 M \rightarrow 2,872 mmol HCl in 52 ml Lösung: $c(\text{HCl}) = 0,055$ mol/l
 $pH = -\log c = 1,26 \approx 1,3$. Änderung $\Delta pH \approx -5,7$.
b) 1:1 Puffer $\Rightarrow pH = pK_S = 4,75$; gesamt 0,2 mol/l also 0,1 M für HOAc und NaOAc.
In 50 ml sind daher 50 ml \cdot 0,1 M = 5 mmol HOAc und NaOAc.
Nach Zugabe der HCl folgt: $5 + 2,872 = 7,872$ mmol HOAc;
 $5 - 2,872 = 2,128$ mmol NaOAc.
 $pH = 4,75 + \log\{2,128/7,872\} = 4,18 \approx 4,2$. Änderung $\Delta pH \approx -0,6$.
In der Pufferlösung ist also die pH-Änderung erheblich geringer!