

Rechnungen zum Acetatpuffer. Dafür soll die Formel von Henderson-Hasselbalch benutzt werden: $\text{pH} = \text{pK}_s + \log\left(\frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Säure})}\right)$

{ "Salz" (=Natriumacetat) steht dabei für die konjugierte Base "Acetat-Ion". }

1) Wie ändert sich der pH-Wert von 200 ml Essigsäure, $c = 0,1 \text{ mol/l}$, wenn darin 0,01 mol festes Natriumacetat aufgelöst werden? Die Volumenänderung durch den Feststoff soll vernachlässigt werden. $\text{pK}_s(\text{Essigsäure}) = 4,75$.

1) $\text{pH} = (1/2) [\text{pK}_s - \log(c_s)] = (1/2) [4,75 - (-1)] = 2,875$ zu Beginn (reine Säure)
 $c(\text{Salz}) = 0,01 \text{ mol} / 0,2 \text{ l} = 0,05 \text{ mol/l}$; $c(\text{Säure}) = c_s$ {Salzzugabe ändert Konzentration nicht}
 $\text{pH} = 4,75 + \log(0,05 / 0,1) = 4,449$ (Puffer)
Der pH-Wert **nimmt** um $1,574 \approx 1,6$ **zu**.

2) Welchen pH-Wert hat eine Lösung, die durch Mischen von 100 ml Essigsäure, $c = 0,15 \text{ mol/l}$ und 50 ml Natronlauge, $c = 0,20 \text{ mol/l}$, (und Auffüllen des Gemisches mit Wasser auf 200 ml) hergestellt wurde? $\text{pK}_s(\text{Essigsäure}) = 4,75$.

2) Essigsäure: $0,1 \text{ l} \cdot 0,15 \text{ mol/l} = 0,015 \text{ mol}$; Natronlauge: $0,05 \text{ l} \cdot 0,20 \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol}$
Natronlauge reagiert mit Essigsäure zu Natriumacetat,
 $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCH}_3\text{COO}$
nach der Reaktion: $0,015 - 0,01 = 0,005 \text{ mol}$ Säure und $0,01 \text{ mol}$ Salz
{Konzentrationen: $0,005/V$ und $0,01/V$; $\Rightarrow V (= 200 \text{ ml})$ kürzt sich im Bruch - bei der benutzten Gleichung!
Nur für die Berechnung der Pufferkapazität β sind die tatsächlichen Konzentration wichtig.}
pH = $4,75 + \log(0,01 / 0,005) = 5,051 \approx 5,1$

3) Wie viel ml einer Natriumacetatlösung, $c = 0,50 \text{ mol/l}$, müssen zu 200 ml einer Essigsäure, $c = 0,15 \text{ mol/l}$ zugegeben werden, damit eine Pufferlösung mit dem pH 5,4 entsteht? $\text{pK}_s(\text{Essigsäure}) = 4,75$

3) $5,4 = 4,75 + \log[c(\text{Salz}) / (c(\text{Säure}))]$
 $c(\text{Salz}) / c(\text{Säure}) = 10^{(5,4 - 4,75)} = 4,467$
Säure: $0,2 \text{ l} \cdot 0,15 \text{ mol/l} = 0,03 \text{ mol}$; $c(\text{Säure}) = 0,03 \text{ mol} / V_{\text{LÖSUNG}}$
Salz: $x \text{ mol} / V_{\text{LÖSUNG}}$;
 $c(\text{Salz}) / c(\text{Säure}) = x / V_{\text{LÖSUNG}} \cdot V_{\text{LÖSUNG}} / 0,03 = x / 0,03 = 4,467$; $x = 0,1340 \text{ mol}$
 $0,5 \text{ mol in } 1000 \text{ ml} \Rightarrow 0,1340 \text{ mol in } \mathbf{268 \text{ ml}}$ Natriumacetatlösung

4) Welche Menge (ml) einer Natronlauge, $c = 1 \text{ mol/l}$, muss zu 100 ml Essigsäure, $c = 0,01 \text{ mol/l}$, dazu gegeben werden, damit eine Pufferlösung maximaler Pufferwirkung entsteht? (Die Volumenänderung durch die zugegebene NaOH ist vernachlässigbar; es soll stets mit Volumen = 100 ml gerechnet werden.) Welchen pH-Wert hat diese Lösung?

4) Maximale Pufferwirkung für einen 1:1 Puffer. $0,1 \text{ l} \cdot 0,01 \text{ mol/l} = 0,001 \text{ mol}$. NaOH bildet mit Essigsäure Natriumacetat. 1:1 für $0,001 - x = x$; $x = 0,0005 \text{ mol}$ NaOH.
Diese Stoffmenge ist in **0,5 ml** NaOH, $c = 1 \text{ mol/l}$ enthalten.
Für 1:1 Säure:Salz **pH** = $\text{pK}_s = 4,75$.

5) Geben Sie einen Ausdruck für die Pufferkapazität β an. Berechnen Sie die maximale Pufferkapazität und Pufferzusammensetzung dazu. Wählen Sie die Definition $\beta = dc/dpH$. c sei dabei die Konzentration einer NaOH, die mit Essigsäure Natriumacetat bildet. Dann kann die Henderson-Hasselbalch-Gleichung benutzt werden.

5) Es ist üblich, den Acetatpuffer gedanklich aus CH_3COOH und NaOH herzustellen und anstatt $c(\text{Säure})$ und $c(\text{Salz})$ c_s und c zu verwenden. c_s ist die Anfangskonzentration an Essigsäure. c ist die Konzentration der zur Herstellung des Puffers verwendeten NaOH; diese NaOH-Zugabe führt durch Neutralisation zur Konzentration c des Salzes.

Damit ist: $\text{pH} = \text{p}K_s + \log[c / (c_s - c)]$.

$$d\text{pH}/dc = [1 / \ln(10)] \cdot [(c_s - c) / c] \cdot [-(c_s - c) / (c_s - c)^2] = [1 / \ln(10)] \cdot c_s / [(c_s - c) \cdot c]$$

$$\beta = dc/d\text{pH} = \ln(10) \cdot [c - c^2 / c_s] \text{ oder}$$

$$\beta = \ln(10) \cdot c \cdot [1 - c/c_s]$$

Maximale Pufferkapazität:

$$d\beta/dc = \ln(10) \cdot [1 - 2c / c_s] = 0 \Rightarrow c = c_s / 2.$$

$$\text{Damit } c(\text{Säure}) / c(\text{Salz}) = (c_s - c) / c = (c_s/2) / (c_s/2) = 1.$$

Maximale Pufferkapazität für **1:1 Puffer**.

{Es müssen gleiche Stoffmengen an "Säure" und "Salz", also CH_3COOH und CH_3COO^- , vorliegen. Ein 1:1 Gemisch puffert also am besten - bei gegebener Gesamtkonzentration.}

$$\beta_{\max} = \ln(10) \cdot [c_s/2 - c_s/4] = \ln(10)/4 \cdot c_s ; \beta_{\max} \approx 0,58 c_s$$

Möglicherweise entsteht durch die - auch in Lehrbüchern der Phys. Chemie übliche - Variante bei der Herleitung von β eine Verwirrung. Daher auch noch Formeln, die $c(\text{Säure})$ und $c(\text{Salz})$ verwenden.

$c(\text{Salz}) = c$, weil die zugegebene Menge NaOH eine äquivalente Menge Salz erzeugt.

$c(\text{Säure}) = c_s - c$, weil der Anteil c aus der anfänglichen Menge CH_3COOH reagiert hat.

Damit:

$$\beta = \ln(10) \frac{c(\text{Salz}) \cdot c(\text{Säure})}{c(\text{Salz}) + c(\text{Säure})} \quad \beta_{\max} \approx 0,58 \cdot [c(\text{Salz}) + c(\text{Säure})]$$

6) "Überprüfen" Sie das Ergebnis von Aufgabe 5) numerisch.

1. Berechnen Sie die pH-Werte vor und nach Zugabe der NaOH und bilden Sie den Näherungswert $\Delta c/\Delta \text{pH}$. Die Volumenänderung durch die NaOH-Zugabe soll vernachlässigt werden.

2. Berechnen Sie jeweils die Pufferkapazität $\beta = dc/d\text{pH}$.

a) Puffer: Mischung aus 50 ml CH_3COOH , $c = 2 \text{ mol/l}$ und 100 ml NaOH, $c = 0,5 \text{ mol/l}$, aufgefüllt auf 200 ml. Zugabe von 1 ml NaOH, $c = 5 \text{ mol/l}$.

b) Puffer: Mischung aus 50 ml CH_3COOH , $c = 2 \text{ mol/l}$ und 50 ml NaOH, $c = 0,5 \text{ mol/l}$, aufgefüllt auf 200 ml. Zugabe von 3 ml NaOH, $c = 5 \text{ mol/l}$.

c) Zusatzfrage: Was puffert besser? Puffer aus

A) $c(\text{Säure}) = 0,1 \text{ mol/l}$; $c(\text{Salz}) = 0,1 \text{ mol/l}$; also optimales Verhältnis 1:1;

B) $c(\text{Säure}) = 4 \text{ mol/l}$; $c(\text{Salz}) = 1 \text{ mol/l}$; also 4:1.

6) **a)** CH_3COOH : $50 \text{ ml} \cdot 2 \text{ mol/l} = 100 \text{ mmol}$ ($\rightarrow 0,5 \text{ mol/l} = c_s$);

NaOH : $100 \text{ ml} \cdot 0,5 \text{ mol/l} = 50 \text{ mmol}$ ($\rightarrow 0,25 \text{ mol/l} = c$);

nach der Reaktion: 50 mmol Säure, 50 mmol Salz; Konzentration jeweils $0,25 \text{ mol/l}$;

pH = pK_s = 4,75.

Zugabe weiterer NaOH : $1 \text{ ml} \cdot 5 \text{ mol/l} = 5 \text{ mmol}$ ($\rightarrow 0,025 \text{ mol/l}$); nach der Reaktion mit den Pufferkomponenten: 45 mmol Säure { $\rightarrow 0,225 \text{ mol/l}$ - für die Rechnung nicht benötigt}

55 mmol Salz { $\rightarrow 0,275 \text{ mol/l}$ };

$\text{pH} = 4,75 + \log(55/45) = 4,75 + 0,0872 = 4,837$; $\Delta c/\Delta \text{pH} = 0,025 / 0,0872 = \mathbf{0,287}$

$\beta = dc/d\text{pH} = \ln(10) \cdot c \cdot [1 - c/c_s]$. Hier ist auf die Definition in der Herleitung der Formel zu achten! " c_s Säure mit c NaOH gemischt"

$\beta = \ln(10) \cdot 0,25 \cdot [1 - 0,25/0,5] = \mathbf{0,288}$.

oder mit $\beta = \ln(10) \frac{c(\text{Salz}) \cdot c(\text{Säure})}{c(\text{Salz}) + c(\text{Säure})}$: $\beta = \ln(10) \cdot 0,25 \cdot 0,25 / (0,25 + 0,25)$

Weil ein 1:1 Puffer vorliegt, liegt auch die maximale Pufferkapazität vor. Numerisch kann noch verglichen werden: $\beta_{\text{max}} = 0,58 \cdot 0,5 = \mathbf{0,29}$.

{Eine Überlegung "zur Intervallmitte" - wie beim Teil b) - ändert den Zahlenwert von β nur vernachlässigbar gering.}

b) CH_3COOH : 100 mmol ($\rightarrow 0,5 \text{ mol/l}$);

NaOH : 25 mmol ($\rightarrow 0,125 \text{ mol/l}$);

nach der Reaktion: 75 mmol Säure ($\rightarrow 0,375 \text{ mol/l}$); 25 mmol Salz ($\rightarrow 0,125 \text{ mol/l}$);

pH = pK_s + log(25/75) = 4,273.

Zugabe NaOH : $= 15 \text{ mmol}$ ($\rightarrow 0,075 \text{ mol/l}$); nach der Reaktion mit den

Pufferkomponenten: 60 mmol Säure { $\rightarrow 0,3 \text{ mol/l}$ },

40 mmol Salz { $\rightarrow 0,2 \text{ mol/l}$ };

pH = 4,75 + log(40/60) = 4,574; $\Delta \text{pH} = 4,574 - 4,273 = 0,301$. Die pH-Änderung ist (wie zu erwarten) größer als bei a) { $- 0,0872$ }; weil deutlich mehr NaOH zum Puffer dazugegeben wurde, kann die vorhandene Menge an Puffersubstanz die dazukommenden OH^- -Ionen weniger abfangen.

$\Delta c/\Delta \text{pH} = 0,075 / 0,301 = \mathbf{0,249}$; die Pufferkapazität ist geringer, aber wegen der verschiedenen Pufferkonzentration ist ein Vergleich mit a) nicht zweckmäßig.

Mit den Werten für die Pufferlösung - vor der Zugabe der weiteren NaOH - berechnet man

$\beta = \ln(10) \cdot 0,125 \cdot [1 - 0,125/0,5] = 0,216$ {oder: $\ln(10) \cdot 0,125 \cdot 0,375 / (0,125 + 0,375)$ }

β als Tangente an die Kurve $c = c(\text{pH})$ hat eine andere Steigung als die Gerade durch 2 Punkte der Kurve!

Bei dem größeren Intervall (vor/nach der NaOH -Zugabe) berechnet man besser β für die Intervallmitte, also für $25 + 15/2 \text{ mmol}$ NaOH ($\rightarrow 0,1625 \text{ mol/l} = c$):

$\beta = \ln(10) \cdot 0,1625 \cdot (1 - 0,1625/0,5) = \mathbf{0,253}$. {oder: $\ln(10) \cdot 0,1625 \cdot 0,3375 / (0,1625 + 0,3375)$ }

c) {Dabei alle Konzentrationen stets in mol/l }

Für die Anwendung der " c_s - c -Formel" muss man sich die Pufferlösung aus Essigsäure (c_s) und NaOH -Zugabe (c) entstanden denken!

A) $c_s = 0,2$ und $c = 0,1$ liefert $c(\text{Säure}) = 0,1$ und $c(\text{Salz}) = 0,1$

$\beta = \ln(10) \cdot 0,1 \cdot [1 - 0,1/0,2] = \mathbf{0,115}$ {oder: $\ln(10) \cdot 0,1 \cdot 0,1 / (0,1 + 0,1)$ }

B) $c_s = 5$ und $c = 1$ liefert $c(\text{Säure}) = 4$ und $c(\text{Salz}) = 1$

$\beta = \ln(10) \cdot 1 \cdot [1 - 1/5] = \mathbf{1,84}$ {oder: $\ln(10) \cdot 1 \cdot 4 / (1 + 4)$ }

{Ein konzentrierterer Puffer wirkt - wie zu erwarten - besser. Nur für die gleiche Gesamtkonzentration c_s , bzw. $c(\text{Säure}) + c(\text{Salz})$, wirkt der 1:1 Puffer von allen relativen Zusammensetzungen am besten.}