

Puffer

Übungen

Auf Seite 3 finden Sie eine Tabelle mit den pK_S -Werten einiger Säuren, die Sie zur Lösung der Aufgaben verwenden können. Wenn nicht anders angegeben, bedeutet die Notation $[A]$ die Konzentration des Stoffes A, also $c(A)$. Mit \log ist, wenn nicht anders angegeben, der dekadische Logarithmus gemeint.

1. Übung

- Wie muß ein Puffer für den pH-Wert 7.3 zusammengesetzt sein, wenn eine Konzentration für das Dihydrogenphosphation von 0.30 mol/L vorgegeben wird?
- Puffert dieser Puffer besser gegen Säuren oder Basen?
- Zu 100 mL dieses Puffers gibt man 10 mL 1 M Salzsäure. Welchen pH-Wert zeigt die Lösung jetzt?
- Welchen pH-Wert zeigt eine ungepufferte Lösung mit dem gleichen pH-Wert wie der Puffer bei der gleichen Säurezugabe?
- Geben Sie ein Beispiel für ein wichtiges Puffersystem in Natur oder Technik.

2. Übung

In 500 mL einer Lösung sind 10 g Essigsäure und 15 g Natriumacetat gelöst.

- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung?
- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 2 g NaOH (Volumenänderung vernachlässigen)?
- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 10 g NaOH?

3. Übung

Hergestellt werden soll ein Puffer mit $\text{pH} = 7$.

- Erläutern und begründen Sie Zusammensetzung und Wirkungsweise eines Puffers.
- Wählen Sie ein Puffersystem aus und berechnen Sie seine Zusammensetzung für den gewünschten pH-Bereich.
- Puffert die berechnete Lösung besser gegen Säure- oder Basenzugabe?
- Setzen Sie die Konzentration der Säure des Puffers gleich 0.1 M und berechnen Sie, welchen pH-Wert 20 mL der Lösung nach Zugabe von 5 mL 0.01 M Salzsäure hat.
- Welchen pH-Wert hätten 20 mL einer ungepufferten Lösung mit $\text{pH} = 7$ nach Zugabe der gleichen Säuremenge wie in d)?

4. Übung

Warum kann eine Mischung aus Salzsäure und Kochsalz nicht als Puffer wirken?

5. Übung

- Eine Lösung von 100 mL enthält 0.2 M HOAc und 0.4 M ^-OAc (^-OAc ist die Kurzschreibweise für CH_3COO^-). Erläutern Sie die Vorgänge, die das Protolysegleichgewicht in dieser Lösung bestimmen und leiten Sie aus dem Massenwirkungsgesetz ab, wie man den pH-Wert dieser Lösung berechnet. Berechnen Sie den pH-Wert.
- Zu dieser Lösung gibt man 10 mL 0.2 M HCl. Berechnen Sie den pH-Wert, den die Lösung jetzt hat.

6. Übung

Gegeben ist eine Lösung von 0.2 M HCOOH und 0.3 M Natriumformiat (100 mL).

- Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.
- Ist diese Lösung ein Puffer? Wenn ja, puffert sie besser gegen Säuren oder Basen?
- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 10 mL 0.1 M HCl?
- Welchen pH-Wert würde eine Lösung, die ungepuffert ist und den gleichen pH-Wert hat, nach der gleichen Säurezugabe zeigen?

7. Übung

Gegeben ist eine Lösung von 1 g NH_3 und 5 g NH_4Cl in 500 mL Lösung.

- Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.
- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 1 g NaOH (keine Volumenänderung)?

8. Übung

Gegeben ist eine Lösung von 1 g HCl und 1 g NaCl in 500 mL Lösung. Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 10 g NaOH (keine Volumenänderung)?

9. Übung

Gegeben ist eine Lösung von 500 mL aus 0.1 M Natriumdihydrogenphosphat und 0.1 M Dinatriumhydrogenphosphat.

- Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.
- Ist diese Lösung ein Puffer? Wenn ja, puffert sie besser gegen Säuren oder Basen?
- Welchen pH-Wert zeigt diese Lösung nach Zugabe von 10 mL 0.1 M HCl?
- Welchen pH-Wert würde eine Lösung, die ungepuffert ist und den gleichen pH-Wert hat, nach der gleichen Säurezugabe zeigen?

	Säure	Base	K_S	pK_S
Chlorwasserstoff	HCl	Cl ⁻	$1 \cdot 10^6$	-6
Oxonium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	55	-1.74
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	$1 \cdot 10^3$	-3
Salpetersäure	HNO ₃	NO ₃ ⁻	21	-1.32
Hydrosulfat	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1.3 \cdot 10^{-2}$	1.92
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.96
Fluorwasserstoff	HF	F ⁻	$7.25 \cdot 10^{-4}$	3.14
Methansäure	HCOOH	HCOO ⁻	$1.7 \cdot 10^{-4}$	3.77
Ethansäure	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$1.75 \cdot 10^{-5}$	4.76
Kohlensäure	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$3.5 \cdot 10^{-7}$	6.46
Dihydrogenphosphat	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.21
Ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃	$5.8 \cdot 10^{-10}$	9.24
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$4 \cdot 10^{-11}$	10.4
Hydrogenphosphat	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$4.8 \cdot 10^{-13}$	12.32
Wasser	H ₂ O	OH ⁻	$1.8 \cdot 10^{-16}$	15.74
Ammoniak	NH ₃	NH ₂ ⁻	$1 \cdot 10^{-23}$	23
Hydroxid	OH ⁻	O ²⁻	$1 \cdot 10^{-24}$	24

Tabelle 1: pK_S -Werte einiger Säuren**10. Übung**

Gegeben sind 10 mL einer 0.1 M HF. Diese wird mit 0.1 M NaOH titriert.

- Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 0 mL, 1 mL, 5 mL, 9 mL, 10 mL, 10.5 mL, 12 mL und 14 mL Zugabe der NaOH.
- Skizzieren Sie den Verlauf der pH-Kurve.

11. Übung

Gegeben sind 10 mL einer 0.1 M NH₃. Diese wird mit 0.1 M HCl titriert.

- Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 0 mL, 1 mL, 5 mL, 9 mL, 10 mL, 10.5 mL, 12 mL und 14 mL Zugabe der HCl.
- Skizzieren Sie den Verlauf der Titrationskurve.

Lösungen

In den Lösungen ist die Kenntnis der Henderson-Hasselbalch-Gleichung vorausgesetzt und sie wird nicht explizit hingeschrieben. Zur Erinnerung:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} - \log\left(\frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}\right)$$

Desweiteren wird angenommen, dass Sie die Definition des pH-Wertes kennen und anwenden können ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$). Außerdem wird die entsprechende Definition des pOH ($\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$) und die Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ als bekannt angenommen. Ebenso wird angenommen, dass Sie zwischen schwachen und starken Säuren unterscheiden können und wissen, wie man im jeweiligen Fall den pH-Wert berechnen kann, nämlich mit $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{\text{S}} - \log[\text{HA}])$ bzw. $\text{pH} = -\log[\text{HA}]$. Und zu guter Letzt wird vorausgesetzt, dass Sie mit Stoffmengen, Massen, Dichten und Konzentrationen umgehen können, also die Gleichungen $\varrho = \frac{m}{V}$, $M = \frac{m}{n}$ und $c = \frac{n}{V}$ (mit ϱ = Dichte, m = Masse, M = molare Masse, n = Stoffmenge, V = Volumen und c = Konzentration) kennen und anwenden können.

Da das hier chemische Übungen sind, wird die benötigte Mathematik stillschweigend vorausgesetzt. Wenn Sie Schwierigkeiten mit dem Umstellen von Gleichungen und der Funktionsweise von Logarithmen haben, sollten Sie sich dazu Übungen besorgen. Sonst fällt Ihnen das nachvollziehen des einen oder anderen Schritts in der Lösung vermutlich schwerer als nötig.

1. Lösung

- a) Einsetzen der gegebenen Werte in die Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergibt die Gleichung

$$7.3 = 7.21 - \log \frac{0.30}{x}$$

mit der Lösung $x = 0.37$. Damit ist der Puffer aus 0.30 M Dihydrogenphosphat und 0.37 M Hydrogenphosphat zusammengesetzt.

- b) Der Puffer puffert etwa gleich gut gegen Säuren und Basen, durch den leichten Überschuss Hydrogenphosphat etwas besser gegen Säuren.
- c) Nach Zugabe der Säure betragen die neuen Konzentrationen $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = (0.3 \cdot 0.1 + 0.01) / 0.11 = 0.364$ und $[\text{HPO}_4^{2-}] = (0.37 \cdot 0.1 - 0.01) / 0.11 = 0.245$, jeweils in mol/L. Damit ergibt sich der $\text{pH} = 7.04$, der pH sank also um 0.26 Einheiten.
- d) In einer ungepufferten Lösung mit $\text{pH} = 7.3$ beträgt die Oxonium-Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.0 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Damit ergibt sich nach Zugabe der Säure eine Konzentration von $[\text{H}_3\text{O}^+] = (5.0 \cdot 10^{-8} \cdot 0.1 + 0.01) = 0.01$, die vor Zugabe der Säure vorhandene Stoffmenge ist also vernachlässigbar. Die Lösung hat dann einen $\text{pH} = 2$, was einer Änderung um 5.3 Einheiten entspricht.
- e) Der in dieser Aufgabe verwendete Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffer ist Bestandteil des wichtigen Puffersystems Blut.

2. Lösung

- a) Die molaren Massen von Essigsäure ist 60.0 g/mol, die von Natriumacetat 82.0 g/mol. Die Konzentrationen betragen also $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (10/60)/0.5 = 0.333$ und $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (15/82)/0.5 = 0.366$, jeweils in mol/L. Eingesetzt in die Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergibt sich der $\text{pH} = 4.80$.
- b) Die molare Masse von NaOH beträgt 40.0 g/mol. Es werden also 0.05 mol Natriumhydroxid zugegeben. Damit ergeben sich die neuen Konzentrationen $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0.333 \cdot 0.5 - 0.05)/0.5 = 0.233$ und $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0.366 \cdot 0.5 + 0.05)/0.5 = 0.466$, jeweils in mol/L. Der neue pH ergibt sich dann zu $\text{pH} = 5.06$.
- c) 10 g Natriumhydroxid entsprechen 0.25 mol. In der Lösung befanden sich $0.333 \cdot 0.5 = 0.167$ mol Essigsäure. Diese werden vollständig deprotoniert. Es verbleiben also 0.083 mol Hydroxid. Damit ergibt sich ein $\text{pOH} = 1.1$ und ein $\text{pH} = 12.9$.

3. Lösung

- a) Ein Puffer ist eine wässrige Lösung einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Base. Die Säure kann zugegebene Hydroxid-Ionen abfangen und reagiert dabei zu ihrer korrespondierenden Base. Die Base kann zugegebene Oxonium-Ionen abfangen und reagiert dabei zur Säure. Wenn die Konzentrationen der Pufferbestandteile groß im Vergleich zu den zugegebenen Mengen Hydroxid oder Oxonium sind, verändern sich dabei die Konzentrationen der Pufferbestandteile nicht wesentlich und ihr Verhältnis bleibt weitestgehend gleich, was den pH-Wert stabil hält.

Am besten puffert ein Puffer bei gleichen Bestandteilen Säure und korrespondierender Base, also bei dem pH-Wert, der dem $\text{p}K_S$ -Wert der Säure entspricht. Die Stoffmengen von Säure und Base bestimmen die Pufferkapazität. Wird eine von beiden vollständig umgesetzt, ist der Puffer zerstört.

- b) Für $\text{pH} = 7$ bieten sich entweder der Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffer ($\text{p}K_S = 7.21$) oder der Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffer ($\text{p}K_S = 6.46$) an. Das benötigte Verhältnis $x = \text{Säure} : \text{Base}$ ergibt sich aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung

$$x = 10^{\text{p}K_S - \text{pH}}$$

und ergibt für den Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffer $x = 1.6 = 8 : 5$ und für den Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffer $x = 0.29 \approx 3 : 10$.

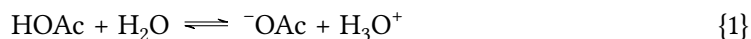
- c) Der Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffer puffert besser gegen zugegebene Base, der Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffer besser gegen zugegebene Säure.
- d) Die Konzentration der Säure beträgt nach Zugabe der Salzsäure $(0.1 \cdot 0.02 + 0.01 \cdot 0.05)/0.025 = 0.1$ (in mol/L). Im Fall des Dihydrogenphosphat/Hydrogenphosphat-Puffers beträgt die Konzentration der Base $(0.1 \cdot 0.02/1.6 - 0.01 \cdot 0.05)/0.025 = 0.03$ (in mol/L). Damit ergibt sich $\text{pH} = 6.7$. Im Fall des Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffers beträgt die Konzentration der Base $(0.1 \cdot 0.02/0.29 - 0.01 \cdot 0.05)/0.025 = 0.26$ (in mol/L). Damit ergibt sich $\text{pH} = 6.9$. Wie in c festgestellt puffert der Kohlensäure/Hydrogencarbonat-Puffer besser gegen die Säurezugabe.
- e) Ohne Puffer hätte sich eine Oxonium-Konzentration von 0.02 mol/L eingestellt, was $\text{pH} = 1.7$ entspricht.

4. Lösung

Salzsäure ist eine starke Säure ($pK_S = -6$). Dementsprechend ist das Chlorid Cl^- eine so schwache Base ($pK_B = 20$), dass es quasi gar nicht basisch reagiert. Anders gesagt: das Gleichgewicht der Reaktion $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ liegt (fast) vollständig auf der Seite der dissoziierten Säure, so dass sich kein Verhältnis zwischen Säure und korrespondierender Base einstellen kann, das als Puffer wirken kann.

5. Lösung

a) Es lassen sich mehrere Protolysereaktionen aufschreiben



Reaktion {1} beschreibt die Säureprotolyse der Essigsäure, Reaktion {2} die entsprechende basische Reaktion des Acetats. Beide hängen über den Satz von Heß mit Reaktion {3}, der Autoprotolyse des Wassers, miteinander zusammen. (Damit ließe sich zeigen, weshalb pK_S und pK_B korrespondierender Base und Säure zusammen 14 ergeben.) Das Massenwirkungsgesetz für Reaktion {1} ist

$$K = \frac{[{}^-\text{OAc}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

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

K_S in Gleichung (2) ist definiert als $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, weshalb sich Gleichung (2) aus Gleichung (1) durch Multiplikation mit $[\text{H}_2\text{O}]$ ergibt. Logarithmieren und anschließende Multiplikation mit -1 von Gleichung (2) führt mit den Definitionen $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $pK_S = -\log K_S$ auf die Henderson-Hasselbalch-Gleichung für den Essigsäure/Acetat-Puffer:

$$pK_S = -\log\left(\frac{[{}^-\text{OAc}]}{[\text{HOAc}]}\right) + \text{pH} \quad (3)$$

$$\text{pH} = pK_S - \log\left(\frac{[\text{HOAc}]}{[{}^-\text{OAc}]}\right) \quad (4)$$

Damit ergibt sich nun ein pH von 5.1.

b) Die Konzentrationen nach Zugabe der Salzsäure betragen (in mol/L) $[\text{HOAc}] = (0.2 \cdot 0.1 + 0.2 \cdot 0.01)/0.11 = 0.2$ und $[{}^-\text{OAc}] = (0.4 \cdot 0.1 - 0.2 \cdot 0.01)/0.11 = 0.34$. Der pH beträgt nun also 5.0.

6. Lösung

a) Nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergibt sich ein pH von 3.9.

b) Da Ameisensäure eine schwache Säure ist, ist die Mischung $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ ein Puffer. Die Base ist in leichtem Überschuß vorhanden, also puffert die Lösung besser gegen Säuren.

- c) Die neuen Konzentrationen betragen $[\text{HCOOH}] = (0.2 \cdot 0.1 + 0.01 \cdot 0.1)/0.11 = 0.19$ und $[\text{HCOO}^-] = (0.3 \cdot 0.1 - 0.01 \cdot 0.1)/0.11 = 0.26$, jeweils in mol/L. Damit ergibt sich ein pH von 3.9.
- d) Ein pH von 3.9 entspricht einer Oxonium-Konzentration von $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L und im vorgegebenen Volumen einer Stoffmenge von $1.3 \cdot 10^{-5}$ mol. Es werden 0.001 mol Oxonium-Ionen hinzugegeben, was ein deutlicher Überschuß ist. Damit kann die Ausgangskonzentration vernachlässigt werden und mit der Konzentration von 0.009 mol/L ergibt sich ein pH von 2.0.

7. Lösung

- a) 1 g Ammoniak entspricht einer Stoffmenge von 0.059 mol und damit einer Konzentration von 0.12 mol/L. 5 g Ammoniumchlorid entsprechen einer Stoffmenge von 0.019 mol und einer Konzentration von 0.037 mol/L. Damit ergibt sich ein pH von 9.75.
- b) 1 g Natriumhydroxid entspricht 0.025 mol. Die neuen Konzentrationen betragen also $[\text{NH}_4^+] = (0.037 - 0.025)/0.5 = 0.024$ und $[\text{NH}_3] = (0.12 + 0.025)/0.5 = 0.29$, jeweils in mol/L. Der pH beträgt dann 10.3.

8. Lösung

Auch wenn die Zusammensetzung der Lösung nach einem Puffer aussieht, ist sie keiner (siehe auch die Lösung zu Übung 4.). Lediglich die Salzsäure muss zur Berechnung des pH berücksichtigt werden. 1 g HCl entsprechen 0.027 mol. Das ergibt eine Konzentration von 0.056 mol/L, also beträgt der pH = 1.3. 10 g NaOH entsprechen 0.250 mol. Nach Neutralisation verbleiben also 0.223 mol NaOH, also eine Konzentration von 0.446 mol/L. Der pOH ist dann 0.4, der pH beträgt 13.6.

9. Lösung

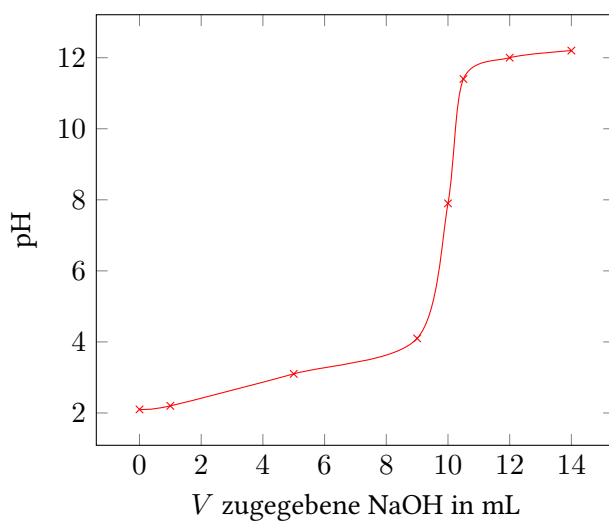
- a) Da die Konzentrationen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, entspricht der pH dem pK_S der Säure, es ist also pH = 7.2.
- b) Die Mischung aus Dihydrogenphosphat und Hydrogenphosphat ist ein Puffer. Da die Konzentrationen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, puffert sie gleichermaßen gegen Säuren und Basen.
- c) Nach Säurezugabe ergeben sich die Konzentrationen $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = (0.1 \cdot 0.5 + 0.01 \cdot 0.1)/0.51 = 0.1$ und $[\text{HPO}_4^{2-}] = (0.1 \cdot 0.5 - 0.01 \cdot 0.1)/0.51 = 0.096$, also hat die Lösung den pH = 7.2.
- d) Mit der gleichen Argumentation wie in der Lösung zu Übung 6.d kann die zu Beginn vorliegende Menge an Oxonium-Ionen vernachlässigt werden. Mit der Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.002$ mol/L ergibt sich also ein pH von 2.7.

10. Lösung

- a) Zur Lösung der Aufgabe werden wir folgende Annahmen machen: 1. HF ist eine schwache Säure, es gilt $\text{pH} = 0.5(\text{p}K_{\text{S}} - \log[\text{HF}])$ für die reine Säurelösung. Die analoge Annahme soll für die reine Fluorid-Lösung gelten 2. Die Zugabe von Natronlauge führt vollständig zur Bildung von F^- und solange HF nicht vollständig neutralisiert wurde, gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung. 3. Nach der vollständigen Neutralisierung kann F^- vernachlässigt werden und nur noch die überschüssige NaOH trägt zum pH-Wert bei. Damit ergeben sich folgende Werte:

$V(\text{NaOH})$ in mL	0	1	5	9	10	10.5	12	14
pH	2.1	2.2	3.1	4.1	7.9	11.4	12.0	12.2

b)

**11. Lösung**

- a) Zur Lösung der Aufgabe werden wir folgende Annahmen machen: 1. NH_3 ist eine schwache Base, es gilt $\text{pOH} = 0.5(\text{p}K_{\text{B}} - \log[\text{NH}_3])$ für die reine Basenlösung. Die analoge Annahme soll für die reine Ammonium-Lösung gelten 2. Die Zugabe von Salzsäure führt vollständig zur Bildung von NH_4^+ und solange NH_3 nicht vollständig neutralisiert wurde, gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung. 3. Nach der vollständigen Neutralisierung kann NH_4^+ vernachlässigt werden und nur noch die überschüssige HCl trägt zum pH-Wert bei. Damit ergeben sich folgende Werte:

$V(\text{HCl})$ in mL	0	1	5	9	10	10.5	12	14
pH	11.1	10.2	9.2	8.3	5.3	2.6	2.0	1.8

