

Gleichgewicht nach rechts, die verbrauchten H_3O^+ -Ionen werden «nachgeliefert»; damit ändert sich der pH-Wert praktisch nicht.

b. Zugabe von H_3O^+ -Ionen:

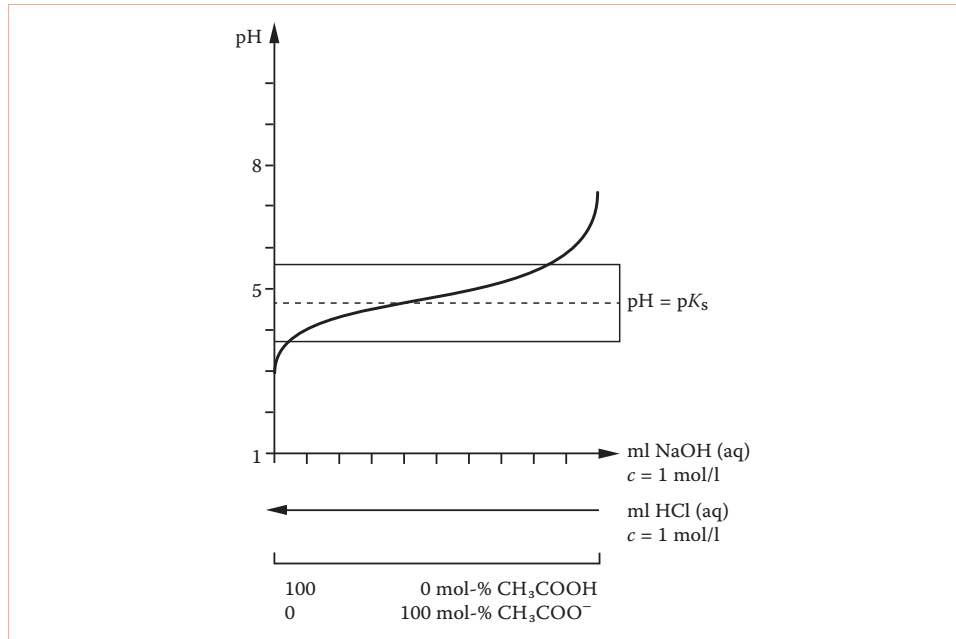
Durch die Erhöhung der Konzentration der Oxonium-Ionen verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Das Verhältnis $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)/c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ändert sich zugunsten von CH_3COOH und H_2O .



Gleichgewicht nach links, die zugegebenen H_3O^+ -Ionen werden «verbraucht»; damit ändert sich der pH-Wert praktisch nicht.

Abb. 14.26

Pufferkurve der Lösung
 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



Sind in einer Pufferlösung die Konzentrationen einer Säure und die ihrer konjugierten Base gleich gross, dann entspricht der pH-Wert der Lösung dem $\text{p}K_s$ -Wert der Säure.

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Wenn $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ gilt: Der Quotient $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1$ und damit der $\log 1 = 0$.

Daraus folgt:

$$\text{pH} = \text{p}K_s$$

Damit befindet man sich in der Mitte des flachen Kurvenabschnitts, für das gewählte Beispiel $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)/c(\text{CH}_3\text{COOH})$: $\text{pH} = 4.76$. Im Bereich von $\text{p}K_s \pm 1$ (Rechteck in der Abb. 14.26) kann das Verhältnis $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)/c(\text{CH}_3\text{COOH})$ bei Zugabe von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen sehr stark variieren, ohne dass sich der pH-Wert nennenswert verändert. Der Pufferbereich einer Pufferlösung entspricht also, bei gleichen Stoffmengen von Säure und konjugierter Base, dem $\text{p}K_s$ -Wert ± 1 .

- Wässrige Lösungen, die ihren pH-Wert bei Zugabe einer sauren oder einer basischen Lösung nur sehr wenig ändern, heissen Pufferlösungen (Puffer).
- Pufferlösungen wirken dann besonders gut, wenn sie gleiche Stoffmengen (gleiche Konzentrationen) einer schwachen Säure und ihrer ebenfalls schwachen konjugierten Base enthalten: $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$. In diesen Fällen ist der pH-Wert der Lösung gleich dem $\text{p}K_s$ -Wert der Säure: $\text{pH} = \text{p}K_s$. Der Pufferbereich ist dann $\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$ (Abb. 14.26).
- Die Pufferkapazität ist abhängig von den Konzentrationen der Säure und ihrer konjugierten Base. Die Kapazität ist dann erschöpft, wenn das Verhältnis $c\text{A}^-/c\text{HA}$ 1:10 bzw. 10:1 beträgt.

Puffergleichung und Pufferkurve

Um die Puffergleichung herzuleiten, geht man von der allgemeinen Reaktionsgleichung einer Säure HA mit Wasser aus:



Auf die davon abgeleitete Gleichung für die Säurekonstante K_s wird der negative Logarithmus angewendet:

$$K_s = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad | -\log$$

$$-\log K_s = -\log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} + [-\log c(\text{H}_3\text{O}^+)] ; \text{ mit der Definition von } \text{p}K_s \text{ und pH gilt:}$$

$$\text{p}K_s = -\log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \text{Puffergleichung}$$

- Die Puffergleichung beschreibt die Abhängigkeit des pH-Werts einer sauren Lösung vom $\text{p}K_s$ -Wert und vom Verhältnis der Konzentrationen von konjugierter Base zu ihrer Säure, oder, anders ausgedrückt, die Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen von konjugierter Base zu ihrer Säure vom $\text{p}K_s$ - und pH-Wert.
- $\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$

Anhand der Pufferkurve lässt sich die Abhängigkeit des pH-Werts vom Verhältnis $c(\text{A}^-)/c(\text{HA})$ im Detail verfolgen.

Beispiel

Essigsäure (HAc) + Wasser:



Um die Pufferkurve zeichnen zu können, stellt man zuerst mithilfe der Puffergleichung eine Wertetabelle auf. Startpunkt ist jener pH-Wert, der gleich dem $\text{p}K_s$ -Wert ist. Eine Lösung hat diesen pH-Wert, wenn die Konzentrationen von Säure

und konjugierter Base gleich gross sind. Dann erhöht bzw. erniedrigt man den pH-Wert um jeweils eine Einheit und berechnet daraus die restlichen Werte. In Molprozenten (mol-%) ist angegeben, wie viel Prozent der ursprünglichen Stoffmenge der Säure als HAc-Moleküle bzw. als Ac^- -Ionen vorliegen.

Wertetabelle

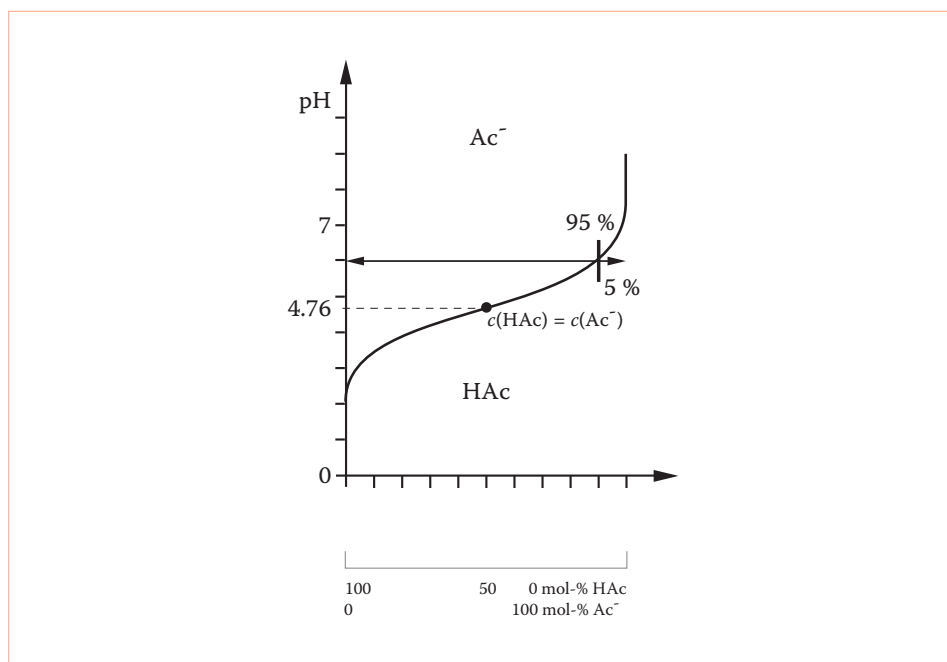
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \quad \text{p}K_s(\text{HAc}) = 4.76$$

pH	$c(\text{Ac}^-)$ in mol-%	$c(\text{HAc})$ in mol-%	$\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$	$\log \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$
$\text{pH} = 4.76 + 4 = 8.76$	99.99000	0.009999	10 000/1	4
$\text{pH} = 4.76 + 3 = 7.76$	99.90009	0.0999001	1000/1	3
$\text{pH} = 4.76 + 2 = 6.76$	99.0099	0.990099	100/1	2
$\text{pH} = 4.76 + 1 = 5.76$	90.9090	9.0909	10/1	1
pH = 4.76	50	50	1	0
$\text{pH} = 4.76 - 1 = 3.76$	9.0909	90.9090	0.1/1	-1
$\text{pH} = 4.76 - 2 = 2.76$	0.990099	99.0099	0.01/1	-2
$\text{pH} = 4.76 - 3 = 1.76$	0.0999001	99.90009	0.001/1	-3

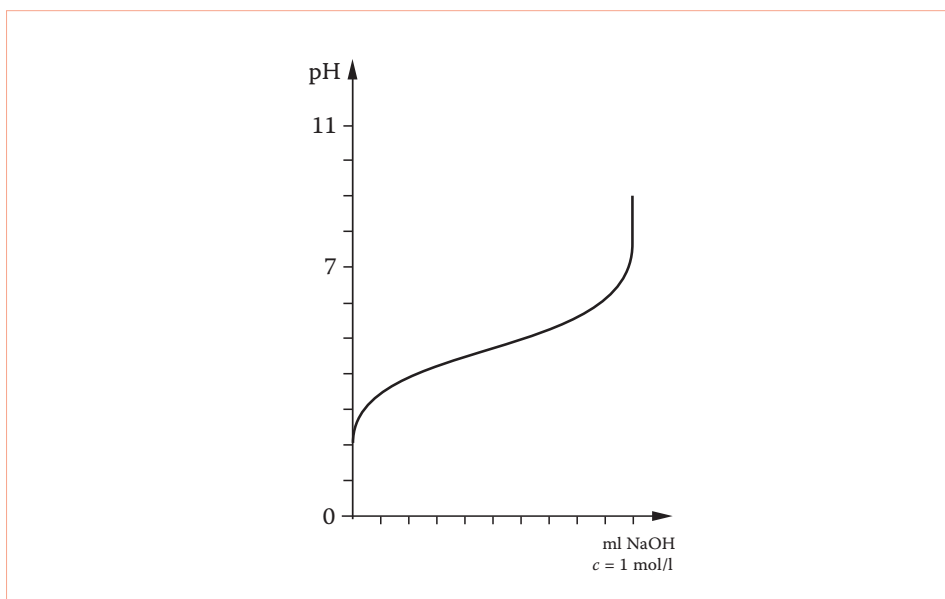
Mithilfe dieser Wertetabelle lässt sich die Pufferkurve zeichnen:

Abb. 14.27

Pufferkurve der Essigsäure mithilfe einer Wertetabelle



Zur gleichen Pufferkurve gelangt man experimentell, wenn eine wässrige Lösung der Essigsäure mit Natronlauge neutralisiert wird. Die zugegebenen Hydroxid-Ionen entziehen dem Gleichgewicht die H_3O^+ -Ionen, sodass es nach rechts verschoben wird und sich das Verhältnis von Essigsäure zu ihrer konjugierten Base zugunsten der Acetat-Ionen verändert. Um die Änderung des pH-Werts zu verfolgen, wird dieser während der Reaktion laufend gemessen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte trägt man in ein Koordinatensystem ein und verbindet sie zu einer Linie (Abb. 14.28).

**Abb. 14.28**

Pufferkurve von Essigsäure durch Neutralisation ihrer wässrigen Lösung mit Natronlauge

Zuerst bewirkt die Zugabe von wenig Natronlauge zur Essigsäure-Lösung ein rasches Ansteigen des pH-Werts (steiler Kurvenabschnitt). Anschliessend, im Bereich von $pK_s \pm 1$, ist viel Natronlauge nötig, um den pH-Wert um jeweils eine Einheit zu erhöhen (flacher Kurvenabschnitt). Entsprechend langsam verändert sich das Verhältnis der Säure zu ihrer konjugierten Base. Ab $pK_s + 1$ genügen kleinste Mengen an Natronlauge, damit der pH-Wert sprunghaft um mehrere Einheiten zunimmt. Anschliessend kommt man in den basischen Bereich.

Die Pufferkurve beschreibt den Verlauf des pH-Werts bei der Neutralisation einer sauren mit einer basischen Lösung oder einer basischen mit einer sauren Lösung.

Pufferkurve und Indikatoren

Weshalb kommt es bei einer Titration zum plötzlichen Farbumschlag eines Indikators beim Äquivalenzpunkt? Und wie findet man den geeigneten Indikator? Um diese Fragen zu beantworten, soll die Neutralisation einer starken und einer schwachen Säure betrachtet werden.

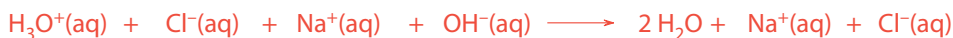
Neutralisation (Titration) der Lösung einer starken Säure mit der Lösung einer starken Base

100 ml Salzsäure mit $c = 0.1 \text{ mol/l}$ werden mit Natronlauge, ebenfalls mit $c = 0.1 \text{ mol/l}$, neutralisiert. Da die starke Säure HCl vollständig mit Wasser reagiert, liegen in der Lösung die konjugierte Base Cl^- sowie die Oxonium-Ionen zu 100 Prozent vor. Ihre Konzentrationen betragen 0.1 mol/l . Die Lösung hat folglich den $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log 0.1 = 1$

Bildung von Salzsäure:



Neutralisation von Salzsäure:



Neutralisiert man 90 ml der Salzsäure, also 90 % der Oxonium-Ionen, liegt noch 1/10 der ursprünglichen Stoffmenge an H_3O^+ vor, d.h. 10^{-2} mol/l. Der pH-Wert ist dann 2, und verbraucht wurden ebenfalls 90 ml Natronlauge.

Um von den restlichen 10 ml Salzsäure 90 % zu neutralisieren, benötigt man 9 ml Natronlauge. Übrig bleiben 10^{-3} H_3O^+ -Ionen, der pH-Wert ist auf 3 angestiegen.

90 % vom restlichen Milliliter Salzsäure werden von 0.9 ml Natronlauge neutralisiert, der pH steigt wiederum um 1 usw.

Es ist also immer weniger Natronlauge nötig, um den pH-Wert um eine Einheit zu erhöhen. Im Bereich des Äquivalenzpunkts, in diesem Fall bei $\text{pH} = 7$, erfolgt deshalb eine sprunghafte Änderung des pH-Werts. Um das Ende der Neutralisation bei einer Säurelösung unbekannter Konzentration anzuzeigen, verwendet man einen Indikator HIn. Dieser wechselt im Bereich des Äquivalenzpunkts seine Farbe, d.h., er liegt praktisch vollständig als konjugierte Base In^- vor. Gemäss Abb. 14.29 wäre das Bromthymolblau.

Tabelle 14.3 Neutralisation (Titration) von 100 ml Salzsäure mit Natronlauge; Ausgangskonzentration beider Lösungen: $c = 0.1$ mol/l

zugesetzte Natronlauge in ml	total verbrauchte Natronlauge in ml	neutralisierte HCl-Lösung in ml	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/l	pH	pOH
0.0	0.0		10^{-1}	1	13
90	90	90	10^{-2}	2	12
99	99	99	10^{-3}	3	11
99.9	99.9	99.9	10^{-4}	4	10
99.99	99.99	99.99	10^{-5}	5	9
99.999	99.999	99.999	10^{-6}	6	8
99.9999	99.9999 = 100	99.9999 = 100	10^{-7}	7	7

Ist der Äquivalenzpunkt bei $\text{pH} = 7$ erreicht und gibt man weiter Natronlauge zur Lösung, so läuft der Vorgang umgekehrt. Es ist stets die zehnfache Menge der jeweils zugesetzten Menge an Natronlauge nötig, um den pH-Wert um eine Einheit zu erhöhen. Der zuerst steile Kurvenverlauf flacht daher sehr bald ab (Abb. 14.29).

Die Pufferkurve von Bromthymolblau wird also bei der Änderung des pH-Werts von 3 auf 10 augenblicklich durchlaufen. Die Farbe wechselt schlagartig bei Zugabe eines Tropfens Natronlauge.

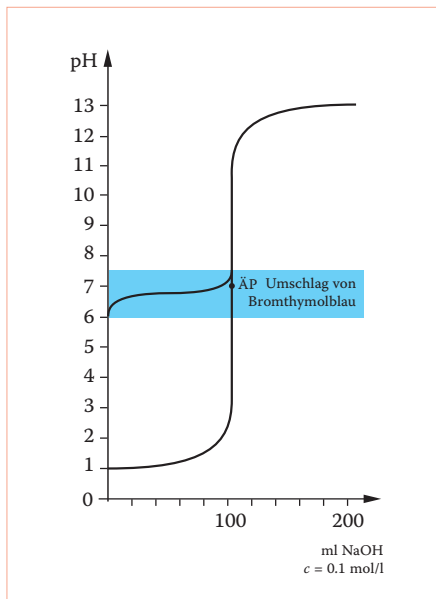


Abb. 14.29

Titrationsskurve von Salzsäure mit Natronlauge sowie die Pufferkurve von Bromthymolblau (ÄP = Äquivalenzpunkt)

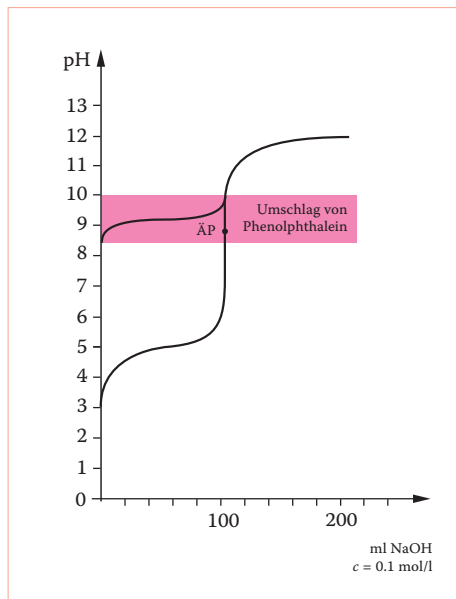


Abb. 14.30

Titrationsskurve von Essigsäure mit Natronlauge sowie die Pufferkurve von Phenolphthalein (ÄP = Äquivalenzpunkt)

Titration (Neutralisation) der Lösung einer schwachen Säure mit der Lösung einer starken Base

100 ml Essigsäure werden mit Natronlauge neutralisiert, wieder jeweils mit $c = 0.1 \text{ mol/l}$. Bei der Neutralisation der Lösung einer schwachen Säure verläuft die Kurve anders. Der Anfangs-pH ist etwas höher als bei einer starken Säure und entspricht dem Kurvenverlauf in Abb. 14.30. Beim Äquivalenzpunkt ist der pH-Wert, wie in Abschnitt 14.7 beschrieben, höher als 7. Möchte man also die unbekannte Konzentration einer Essigsäure-Lösung bestimmen, ist ein Indikator nötig, der bei einem pH von 8 bis 10 seine Farbe wechselt. Hier bietet sich Phenolphthalein an (Abb. 14.19 und 14.30). Da der Äquivalenzpunkt wiederum im steilen Kurvenabschnitt stattfindet, ändert auch dieser Indikator seine Farbe schlagartig, ein Tropfen Natronlauge genügt.

Zentrale Begriffe zum Exkurs 14.10

- › Pufferlösung
- › Puffergleichung
- › Pufferbereich
- › Titration
- › Neutralisation