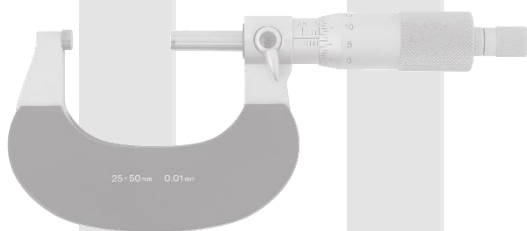


pH-MÅLING

UNDERVISNINGSELEMENT

K1

—
**UNDERVISNING
I MÅLETEKNIK**

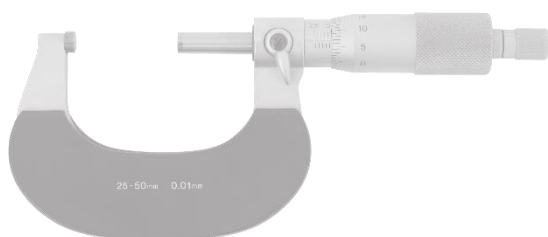


metrologi.dk

pH-MÅLING

Carsten Thirstrup og Sabrina R. Johannsen, DFM A/S

1. udgave – Maj 2017, redigeret oktober 2019



Copyright © 2017 metrologi.dk – Materialet må ikke anvendes til kommercielt brug, uden tilladelse fra metrologi.dk.

Metrologi.dk er finansieret af Styrelsen for Forskning og Innovation i perioden 2016 – 2018. Materiale er udarbejdet i et samarbejde mellem GTS-institutterne DFM A/S, FORCE Technology og DELTA - a part of FORCE Technology.

Læs mere om projektet på www.metrologi.dk.

Parterne i Metrologi.dk kan ikke gøres ansvarlig for fejl og mangler i indholdet af undervisnings materialet eller i indholdet på websitet, samt indholdet i de eksterne dokumenter og websites, der linkes til, medmindre andet følger af dansk rets almindelige regler.

Grafisk design af: Henriette Schäfer Høyrup og David Balslev-Harder.

Indholdsfortegnelse

1 pH	1	Boks 7: Ionstyrke	13
1.1 Hvorfor måler vi pH?.....	1	1.7 Temperaturafhængighed af pH	13
Boks 1: Enzymaktivitet og pH	2	2 Kalibreringsbuffer til pH målinger	14
1.2 Syrer og baser	3	2.1 Definition på en buffer.....	14
1.2.1 Syrereaktion og basereaktion	3	2.2 Buffers virkemåde og fremstilling.....	14
Boks 2: Reaktionskemaer	4	2.2.1 Fremstilling af en bufferopløsning	14
1.2.2 Indstilling af ligevægt	4	2.2.2 Henderson-Hasselbalch ligningen	14
1.2.3 Molær koncentration	5	Boks 8: Kommercielle bufferopløsninger	15
1.2.4 Ligevægtskonstanter for syrer og baser	5	2.2.3 Eksempel på fremstilling af en bufferopløsning	16
1.3 Definition af pH.....	6	Boks 9: Den omvendte funktion af logaritmefunktionen	18
Boks 3: Logaritmefunktioner og deres regneregler	7	2.3 Temperaturafhængighed af bufferopløsninger til pH kalibrering	19
Boks 4: pH i historisk perspektiv	8	3 Opsummering	19
1.4 pH skalaen.....	9	4 Ordliste	20
1.5 Ligevægt i vand	10	5 Litteratur	21
1.6 Aktivitetskoefficient og ionstyrke	11	6 Appendiks A	22
Boks 5: Taleksempel på udregning af ionstyrke og pH 12		7 Læringsudbytte	24
Boks 6: Taleksempel på pH's afhængighed af temperaturen	13		

1 pH

I kemi er pH målinger en af de hyppigst anvendte målinger, som foretages på væsker. I dette undervisningsselement introduceres den studerende til baggrunden for pH skalaen, samt pH målingers anvendelser og begrænsninger.

pH er en skala, som fortæller, hvor stærk en syre eller base er. I dagligdagen kender vi syrer mange steder fra, f.eks. i vores mavesæk hvor der er saltsyre, og den eddikesyre vi benytter til afkalkning af kaffemaskinen. Derudover indeholder forskellige madvarer også syrer. Det gælder f.eks. frugtjuice og marinerede sild. Vi har generelt en god fornemmelse af syrer ud fra deres sure smag eller oplevelsen af cola, der nedbryder tænderne.

Lidt sværere er det med baser. De smager "ludagtigt" eller lidt som sæbe, som normalt er lettere basisk (se Figur 1). Visse fødevarer er basiske og mange af vores rengøringsartikler er også basiske.

Man kan inddele de forskellige syrer og baser efter deres pH-værdi, hvor de laveste værdier gælder for de stærkeste syrer og de højeste værdier kendetegner de stærkeste baser. Det vil blive uddybet i de kommende afsnit om pH.



Figur 1: pH indikatorpapir antager rød farve ved kontakt med syre, som f.eks. citronsyre og grøn farve ved kontakt med neutralt stof. Sæbe er normalt lettere basisk, hvilket giver en affedtende virkning, og indikatorpapiret vil da antage en mere blålig farve.

1.1 Hvorfor måler vi pH?

I næsten alle processer, hvor vand indgår, er pH-værdien en af de vigtigste parametre for, hvordan processen forløber. Specielt er der i biologiske processer ofte meget snævre tolerancer på pH for at processen kan forløbe. For eksempel skal blodet i menneskets vener have en pH-værdi mellem 7,35 og 7,45. Det kan således være livstruende, hvis pH-værdien ligger bare en tiendedel uden for dette område [1].

Danske kemikere har haft en betydningsfuld rolle i forbindelse med udvikling af pH skalaen og pH-metre, som det også vil fremgå af de kommende afsnit.

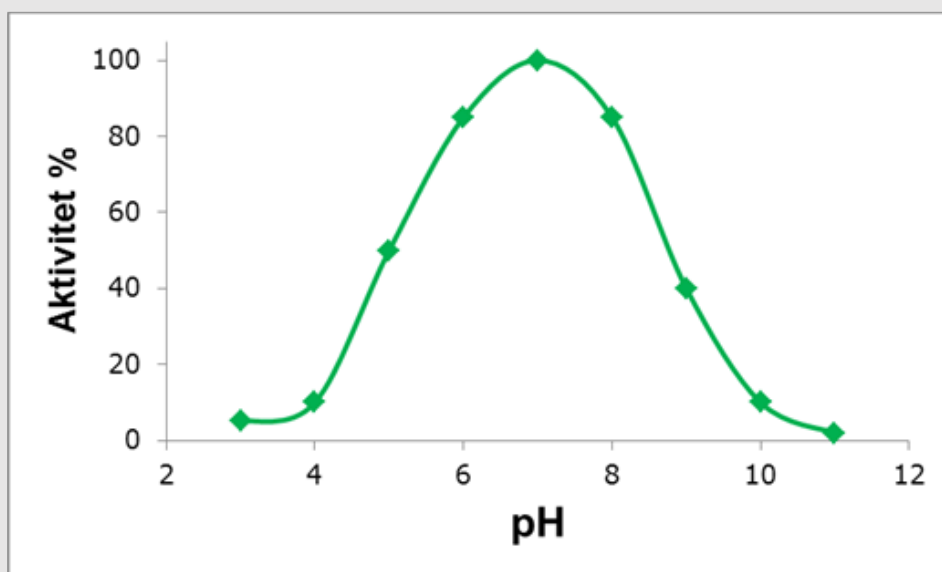


Figur 2: Foto fra mælkeproduktion.

Kontrol af pH er også vigtig i mange produktionsprocesser. F.eks. er det en vigtig parameter at have kontrol over for at få marmeladen til at stivne korrekt [1], eller i mælkeproduktionen (se Figur 2) hvor en korrekt kontrol af pH-værdien forhindrer, at mælken bliver sur. Ydermere har kontrol af pH-værdien ved osteproduktion betydning for konsistensen og smagen af ost, og det kan forhindre vækst af uønskede bakterier [2].

I enzymatiske processer, hvor enzymer medvirker til forøge hastigheden af diverse kemiske processer, er pH også afgørende. Dette skyldes, at enzymeres aktivitet afhænger af pH, og enzymer har således en optimal aktivitet ved en bestemt pH-værdi (se boks 1).

Boks 1: Enzymaktivitet og pH



Figur 3: Enzymaktivitetens afhængighed af pH-værdien (gengivet med tilladelse fra Novozymes).

Der foregår mange biokemiske processer i levende organismers celler. Såsom erstatning af gammelt væv, bortskaffelse af affaldsstoffer, reproduktion af celler og andre aktiviteter, som er forbundet med liv. Størstedelen af disse aktiviteter kan ikke finde sted, eller vil forløbe i for langsomt tempo, uden tilstedeværelse af enzymer. Enzymer virker som katalysatorer for de biokemiske reaktioner; dvs. at enzymer accelererer biokemiske reaktioner op til den nødvendige hastighed uden at enzymerne selv forbruges eller forandres ved reaktionerne.

Enhver (bio)kemisk reaktion har en aktiveringsenergi. Jo større aktiveringsenergien er, des langsommere vil reaktionen forløbe. Enzymer reducerer aktiveringsenergien og får dermed den biokemiske reaktion til at forløbe hurtigere. Samtidig er enzymer oftest specifikke. Hvilket betyder at de enkelte enzymer kun virker på én bestemt biokemisk reaktion, og således kun virker begrænset, eller slet ikke, på andre reaktioner.

Flere industrier har lært af enzymeres virkemåde i naturen, og har udviklet enzymer til at effektivisere bestemte biokemiske processer. Det gælder i mejeriindustrien, hvor man f.eks. ved osteproduktion anvender enzymer til at effektivisere nedbrydelse af fedtet i mælk, da fedtnedbrydningen er en vigtig del af smagsudviklingen i ost [4]. Vaskepulverindustrien producerer vaskepulver med forskellige enzymer, som medvirker til at nedbryde forskellige typer molekyler såsom proteiner i blod, æg, sovs; fedtmolekyler eller stivelse fra forskellige madvarer.

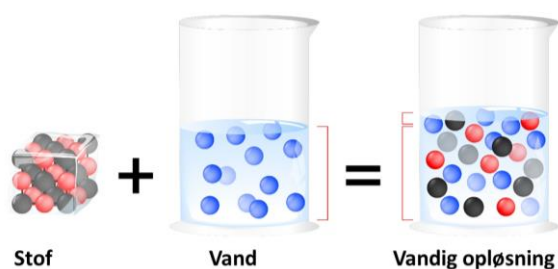
Ligesom ioners aktivitet er et mål for deres evne til at reagere (se afsnit 1.3), er enzymeres aktivitet et mål for, hvor hurtigt de kan få en biokemisk reaktion til at forløbe. Enzymeres aktivitet afhænger af en række parametre, hvoraf specielt temperatur og pH-værdi er vigtig. Figur 3 viser hvordan enzymaktiviteten afhænger af pH-værdien. Det pågældende enzym er udviklet af den danske virksomhed Novozymes, som bl.a. producerer enzymer til vaskepulverindustrien. Det ses, at for det pågældende enzym er aktiviteten højest ved en pH-værdi tæt ved 7. Mens ved pH-værdi under 4, eller større end 10, har enzymet ikke længere virkning. Da vaskepulver har en høj pH vil disse enzymer således ikke være særlig aktive, hvis de indgår i et vaskemiddel. Det er dog muligt at udvikle andre enzymer som vil fungere optimalt ved de høje pH'er, og derved er bedre egnet til at indgå i vaskepulver.

Inden vi begiver os dybere ind i definitionen af pH vil begreberne syre og base først blive defineret.

1.2 Syrer og baser

Forståelsen af, hvordan forskellige stoffer reagerer med hinanden, er grundlaget for definitionen på syrer og baser. I dette undervisningselement benyttes *Brønsted-Lowry* definitionen, som er udviklet uafhængigt af hinanden af den danske kemiker Johannes Nicolaus Brønsted og den engelske kemiker Thomas Martin Lowry i 1923.

Definitionen er baseret på, at en syre er et stof, som kan afgive brint-ioner og en base er et stof, som kan optage brint-ioner.



Figur 4: Opløsning af et stof i vand.

1.2.1 Syrereaktion og basereaktion

Hvis et stof opløses i vand kaldes dette en vandig opløsning (se Figur 4). Et eksempel på en vandig opløsning er, når salt (NaCl) og vand (H_2O) blandes.

En vandig opløsning kan være sur eller basisk afhængig af hvilke stoffer, der indgår i opløsningen. De kemiske reaktioner som foregår i sure opløsninger kaldes *syrereaktioner*.

Syrereaktion

En blanding af saltsyre (HCl) og vand er et eksempel på en sur vandig opløsning. Syrereaktionen for den vandige opløsning af saltsyre (HCl) kan opskrives i et reaktionsskema:

Ligning 1



I reaktionsskemaet opskrives de reaktioner som foregår i den pågældende opløsning (se boks 2).

I det pågældende reaktionsskema Ligning 1 ses således at HCl afgiver brint-ionen (H^+), og efterlader ionen (Cl^-) i den vandige opløsning. I virkeligheden eksisterer H^+ ikke som en selvstændig ion i vandige opløsninger, men går sammen med et vandmolekyle og former en hydronium-ion (H_3O^+) (se Figur 5). Mere korrekt kan reaktionen derfor skrives,



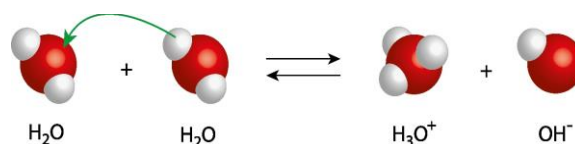
I dette undervisningselement vil vi imidlertid holde os til at benytte H^+ eller termen "brint-ion" som udtryk for H_3O^+ .

Generelt kan en syrereaktion opskrives med følgende reaktionsskema;

Ligning 2



Her har vi fra reaktionsskemaet Ligning 1 erstattet HCl med HA og Cl^- med A^- . Reaktionsskemaet Ligning 2 er derfor en mere generel måde at skrive en syrereaktion på, hvor HA er en syre.



Figur 5: Reaktion mellem to vandmolekyler (H_2O) med dannelse af en hydronium-ion (H_3O^+) og en hydroxid-ion (OH^-).

Basereaktion

I en basisk vandig opløsning foregår tilsvarende *basereaktioner* hvor følgende generelle reaktionsskema kan opskrives;

Ligning 3



Her er B et stof som f.eks. NH_3 (ammoniak), og hvor HB^+ i dette tilfælde vil være NH_4^+ . I reaktionen Ligning 3 optager B brint-ionen (H^+) og efterlader ionen (OH^-) i den vandige opløsning;



Boks 2: Reaktionskemaer

I kemi symboliseres stof-forandringer ved en pil. F.eks. kan dissociering (spaltning) af saltsyre skrives som reaktionskemaet;



hvor pilen viser reaktionens retning.

Den omvendte reaktion, hvor Cl^- og H^+ reagerer og danner HCl, er imidlertid også mulig og kan skrives som reaktionskemaet;



hvor pilen viser reaktionens retning, som er den modsatte af retningen i første reaktionskema.

De to reaktionskemaer kan skrives som ét skema;

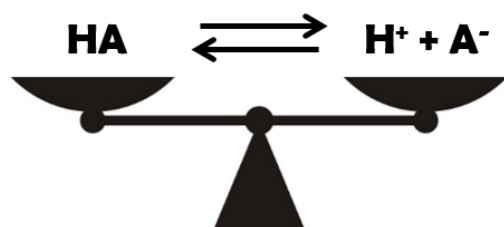


hvor der nu er to pile, som viser, at reaktionen kan foregå i begge retninger. Når der er lige så meget stof, der reagerer i pilens retning mod højre, som den anden pils retning mod venstre, er reaktionen i ligevægt (se afsnit 1.2.2).

Med definitionen på en base, er B (og derfor NH_3) således en base.

Bemærk, at der er to pile i reaktionskemaerne Ligning 2 og Ligning 3. I reaktionskema Ligning 2 peger den ene pil mod højre og angiver, at HA *dissocierer* (dvs. spaltes) i H^+ og A^- ioner. Den anden pil peger mod venstre og angiver, at H^+ og A^- *associerer* (dvs. samles) og danner HA.

Når der er *ligevægt*, foregår der lige mange reaktioner mod højre som mod venstre i. Begrebet ligevægt vil blive uddybet i det følgende afsnit.



Figur 6: Le Châteliers princip illustreret med en balancevægt.

1.2.2 Indstilling af ligevægt

Hvis man ændrer på noget i en kemisk reaktion, vil ligevægten forskydes i den retning, som mindsker ændringen. Dette princip blev formuleret af Henry Louis Le Châtelier i 1884, og kaldes derfor Le Châteliers (udtales: *læfa-tæ-ljes*) princip. Han udtrykte det således:

Et ydre indgreb i et system i ligevægt fremkalder en forskydning, der formindsker virkningen af indgrebet.

Man kan også sige, at ligevægten reagerer mod forandring.

Hvis man i reaktionskemaet Ligning 2 øger mængden af H^+ vil reaktionen forløbe i den retning, som mindsker mængden af H^+ , dvs. reaktionen vil forløbe mod venstre. Omvendt hvis man reducerer mængden af H^+ vil reaktionen i forløbe mod højre.

Le Châteliers princip kan også forstås ved at forestille sig en kemisk reaktion på en "balancevægt". Det ses på Figur 6. Hvis man øger mængden af H^+ på balancevægten, vil den tippe nedad mod højre. For at oprette balance, må der dannes mere HA og reaktionen

vil forløbe mod venstre. Hvis man derimod mindsker mængden af H^+ , vil balancevægten tippe nedad mod venstre. For at oprette balance, må mængden af HA nu reduceres og reaktionen vil forløbe mod højre.

1.2.3 Molær koncentration

For at få et kvantitativt udtryk for, hvor meget en væske indeholder af et stof (i Ligning 2: HA, H^+ og A^-) benyttes *molær koncentration*, som ofte blot benævnes som *koncentration*.

Enheden for molær koncentration udtrykkes i mol/liter, forkortet mol/L eller blot M. Det kaldes også for væskens *molaritet*. Det udtrykker, hvor mange *mol* af det pågældende stof, som opløsningen indeholder.

Ét *mol* af et givent stof svarer til, at der er lige så mange enheder af stoffet (ioner eller molekyler) som antallet af atomer i 12 gram kulstof-12. Dette tal kaldes for *Avogadros tal*, som er $6,022 \cdot 10^{23}$, hvor $10^{23} = 100.000.000.000.000.000.000$ (et ét-tal efterfulgt af 23 nuller).

Hvis koncentrationen af det opløste stof er så høj, at det har indflydelse på væskens massefylde (densitet), benytter man i stedet betegnelsen *molalitet* for koncentrationen. Molalitet er defineret som mol/kg.

For vandige opløsninger med relativt lave koncentrationer, vil væskens massefylde normalt være tæt på 1 kg/L. Derved vil molaritet og molalitet være (næsten) det samme. I dette undervisningselement, vil vi fremover kun anvende molaritet eller molære koncentration, dvs. enheden mol/L, som også skrives M.

Efter at have defineret både reaktionsskema (afsnit 1.2.1) og molær koncentration er vi nu klar til at definere en størrelse som fortæller noget om til hvilken side en ligevægt er forskudt til. Denne størrelse kaldes for en *ligevægtskonstant*.

1.2.4 Ligevægtskonstanter for syrer og baser

Ud fra de molære koncentrationer af stofferne HA, H^+ og A^- i Ligning 2 kan man opskrive en *ligevægtskonstant*;

Ligning 4

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

hvor $[H^+]$, $[A^-]$ og $[HA]$ er koncentrationer af henholdsvis brint-ioner, A^- ioner og stoffet HA.

Ved en høj værdi af K_a , er ligevægten i Ligning 2 forskudt mod højre, og stoffet HA har en høj grad af dissociation. Ved en lav værdi af K_a , er ligevægten forskudt mod venstre og stoffet HA har en lav grad af dissociation.

Ligesom for en syre, kan man for en base opskrive en ligevægtskonstant for reaktionsskemaet Ligning 3;

Ligning 5

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]},$$

hvor $[OH^-]$, $[BH^+]$ og $[B]$ er koncentrationer af hydroxid-ioner, BH^+ ioner og stoffet B.

Bemærk, at væsken H_2O ikke optræder i Ligning 5, da $[H_2O]$ kan antages at være konstant, bortset fra for opløsninger med meget høje koncentrationer af base.

Stærke syrer og baser

Syrer og baser, som fuldstændigt reagerer med vand, benævnes henholdsvis som stærke syrer og stærke baser. Ligevægtene i reaktionsskemaerne Ligning 2 og Ligning 3 ligger da næsten helt mod højre. En stærk syre har derfor en høj K_a værdi, idet $[HA] \rightarrow 0$ i Ligning 4. Tilsvarende har en stærk base en høj K_b værdi, da $[B] \rightarrow 0$ i Ligning 5.

Tabel 1: Eksempler på stærke og svage syrer samt svage og stærke baser med angivelse af henholdsvis syre ligevægtskonstanter (K_a) og base ligevægtskonstanter (K_b). Syrer angives ofte med en rød farve og baser med blå, idet pH farve-indikatorer oftest udviser rød farve ved reaktion med syre og blå farve ved reaktion med base.

Stærk syre	K_a	Svag syre	K_a	Svag base	K_b	Stærk base	K_b
HCl (salt syre)	>1	HF (flussyre)	$7,2 \times 10^{-4}$	NH ₃ (ammoniak)	$1,8 \times 10^{-5}$	NaOH (kaustisk soda)	>1
H ₂ SO ₄ (svolvtsyre)	>1	CH ₃ COOH (eddikesyre)	$1,8 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₅ NH ₂ (anilin)	$3,8 \times 10^{-10}$	KOH (kaustisk kali)	>1

Svage syrer og baser

Syrer og baser, som kun delvist reagerer med vand, benævnes henholdsvis som svage syrer og svage baser. Her ligger ligevægtene i reaktionskemaerne Ligning 2 og Ligning 3 delvist mod venstre, og ligevægtskonstanterne K_a og K_b har derfor lave værdier.

Korresponderende syre-basepar

Når en syre afgiver en brint-ion, bliver den til en base. På samme måde bliver en base, der optager en brint-ion, til en syre. Et sådant par af en syre og base kaldes for et *korresponderende syre-basepar*.

Med ordet *korresponderende* menes at syren og basen hører sammen og udgør en helhed.

Det ligger i *Brønsted-Lowry definitionen* af syrer og baser, at der til en syre findes en korresponderende base, og til en base findes en korresponderende syre.

Definitionen er ikke afhængig af, om reaktionen foregår i en vandig opløsning, så OH⁻ ioner behøver ikke nødvendigvis at optræde ved basereaktioner.

I reaktionskemaet Ligning 2 er HA en syre og A⁻ dens korresponderende base. I reaktionskemaet Ligning 3 er B en base og HB⁺ dens korresponderende syre.

En stærk syre vil have en svag korresponderende base, for hvis syren har stærk tendens til at afgive brint-ion, vil dens korresponderende base have en

svag tendens til at optage en brint-ion. Hvis HA i reaktionskemaet Ligning 2 er en stærk syre vil A⁻ derfor være en svag base.

På samme måde vil en stærk base have stærk tendens til at optage en brint-ion, og dens korresponderende syre vil have en svag tendens til at afgive en brint-ion, dvs. være en svag syre. Hvis B i reaktionskemaet Ligning 3 er en stærk base vil HB⁺ derfor være en svag syre.

I Tabel 1 er givet eksempler på stærke og svage syrer samt svage og stærke baser.

Med forståelse af, hvad en syre og en base er, kan vi nu definere pH.

1.3 Definition af pH

pH-værdien af en opløsning er defineret som;

Ligning 6

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}),$$

hvor a_{H^+} er brint-ion *aktiviteten* og *log* er titalslogaritmen (se boks 3 og afsnit 1.4). pH er altså defineret som minus titalslogaritmen til brint-ion *aktiviteten*.

Oprindeligt blev pH skalaen defineret af den danske kemiker Søren Sørensen som minus titalslogaritmen til brint-ion koncentrationen [H⁺] i stedet for brint-ion aktiviteten (se Boks 4). Men i den mere korrekte definition korrigeres brint-ion koncentrationen ved

Boks 3: Logaritmefunktioner og deres regneregler

Som nævnt i afsnit 1.3, så er pH defineret ud fra titalslogaritmen. Titalslogaritmens sammenhæng med den naturlige logaritme (\ln) er;

$$\log(x) = \ln(x) / \ln(10),$$

hvor x er et hvilket som helst tal.

Nedenfor ses tre regneregler for logaritmefunktioner, som kan være nyttige ved udregning af parametre relateret til pH. Den første regneregler siger, at logaritmen til produktet af to tal (a og b) er lig med summen af logaritmen til hver tal;

Regel 1

$$\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b).$$

Den anden regneregler siger, at logaritmen til et første tal (a) divideret med et andet tal (b) er lig med logaritmen til første tal minus logaritmen til det andet tal;

Regel 2

$$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b).$$

Den tredje regneregler siger, at logaritmen til et tal (a) opløftet til eksponenten (x) er lig med eksponenten multipliceret med logaritmen til tallet;

Regel 3

$$\log(a^x) = x \cdot \log(a).$$

at multiplicere med en koefficient, som kaldes *aktivitetskoefficienten* (γ_{H^+});

Ligning 7

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{H^+}.$$

Aktivitetskoefficienten (γ_{H^+}) er et mål for en ions evne til at reagere under påvirkning af andre ioner. γ_{H^+} tager således hensyn til, at de enkelte ioner i en opløsning påvirker hinanden. Mere herom i afsnit 1.6.

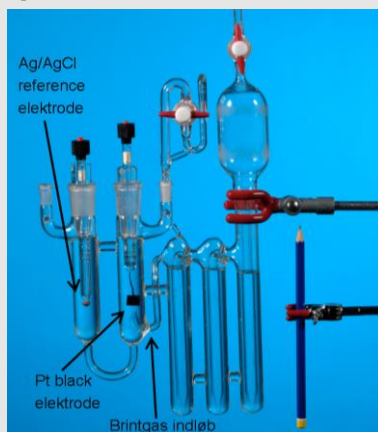
I tilfælde hvor ionkoncentrationen er lav, og afstanden mellem de enkelte ioner er så stor, at ionerne ikke påvirker hinandens evne til at reagere, er $\gamma_{H^+} = 1$. Derved fås den oprindelige definition med $a_{H^+} = [H^+]$.

Når koncentrationen af ionerne stiger, bliver $\gamma_{H^+} < 1$, idet tilstedeværelsen af de andre ioner påvirker den enkelte ions evne til at reagere, og dermed også brint-ionens evne til at reagere.

Reaktionsevnen er således udtrykt ved brint-ion aktiviteten (a_{H^+}), som definitionen af pH er baseret på.

For fortyndede opløsninger med molære koncentrationer lavere end ~ 0.01 M kan man normalt antage, at $\gamma_{H^+} = 1$.

Boks 4: pH i historisk perspektiv



Figur 7: Harned celle (brint-elektrode og reference-elektrode til primær pH målinger)

I 1884 foreslog den svenske kemiker Svante Arrhenius at klassificere nogle stoffer som syrer eller baser. Når syrer eller baser opløses i vand, vil visse ioner frigives i opløsningen. Arrhenius definerede, at et stof som forøger koncentrationen af brint-ioner i opløsningen, er en syre. Senere er denne definition blevet forfinet som beskrevet i afsnit 1.2.

Med erkendelse af betydningen af frigivelse og optagelse af brint-ioner ved kemiske processer blev der også et behov for, på en kvantitativ måde, at måle hvor kraftige disse reaktioner var. I 1906 opdagede den tyske fysiolog Max Cremer, at ved at blæse en bobbel af glas og placere to væsker af forskellig surhedsgrad på indersiden og ydersiden af glasset kunne han måle en elektrisk spænding over glasset. Idéen blev videreudviklet af den tyske kemiker Fritz Haber, og den polske kemiker Zygmunt Klemsiewicz. De fremstillede den første glaselektrode til at måle brint-ion aktivitet i 1909.

Samme år blev pH skalaen fastlagt af den danske kemiker Søren Peter Lauritz Sørensen, som på det tidspunkt ledede Carlsberg Laboratoriet i København. Sørensen definerede pH som minus titallogaritmen til brint-ionkoncentrationen;

$$\text{pH} = -\log([H^+]).$$

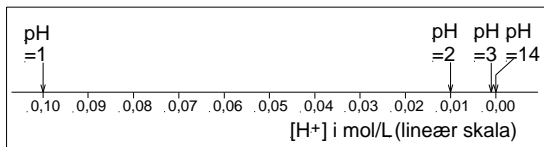
Som omtalt i afsnit 1.3 er også denne definition efterfølgende blevet forfinet.

Det var imidlertid vanskeligt at få de udviklede glaselektroder til at fungere i praksis, idet de havde en meget høj indre modstand. For at få pålidelige resultater måtte man benytte meget følsomme galvanoskoper (strømindikatorer), som var dyre og vanskelige at vedligeholde. Først i 1934 lykkedes det amerikaneren Arnold Beckman at fremstille et pH-meter, som var baseret på en simpel forstærker med radorør. Ved at forstærke målestrømmen, kunne den nu måles med billige mikroamperemetre. Arnold Beckman grundlagde National Technical Laboratories i Californien, hvilket nu er blevet til den globale virksomhed inden for bl.a. analyseudstyr, Beckman Coulter.

Efter Beckmans succes kontaktede Carlsberg den danske virksomhed Radiometer og bad virksomheden om at udvikle et pH-meter. I 1937 introducerede Radiometer dets første kommercielle pH-meter, modellen PHM1. Denne model var en forbedring af Beckmans design, hvor pH målingerne viste en vis afhængighed af dybden af elektrodenedsænkningen.

I 1952 blev Europa ramt af en polioepidemi, og mange børn havde risiko for livstruende åndedrætssvigt. Lederen af Radiometers laboratorium, professor Poul Astrup og anæstesiolog Bjørn Ibsen fandt den rette diagnose, som var baseret på måling af pH i blodet ved brug af Radiometers pH-metre. Opdagelsen satte gang i udviklingen af Radiometer inden for medicinsk teknologi. Radiometer medvirkede siden da til udviklingen af en primærnormal for pH, som er baseret på en standard brintelektrode som omtales i undervisningselement K2. I dag er systemet flyttet til Danmarks Nationale Metrologiinstitut (DFM), som forestår primær pH målinger i Danmark. I Figur 7 er vist en Harned celle, som er en standard brintelektrode (Pt black elektrode samt indløb af brint under et veldefineret tryk) kombineret med en sølv/sølvklorid referenceelektrode, og som er en del af primærnormalen. Mere herom i undervisningselement K2.

pH er én af de mest beregnede og målte egenskaber af vandige opløsninger, men også af andre produkter og stoffer. Da Arnold Beckman i 1936 fremstillede sit første kommercielle pH-meter, var vurderingen af det globale marked for et sådant instrument, at man kunne sælge ca. 600 pH-metre over en periode på 10 år, før markedet mættede. Men allerede det første års salg nåede 444 pH-metre, og i dag sælges millioner af pH-metre hver eneste år.



Figur 8: Den logaritmiske pH skala, og en tilsvarende lineær skala for brint-ionkoncentrationen, $[H^+]$. pH = 1, 2, 3 og 14 er markeret på den lineære skala, hvor de tilsvarende tal er 0,10; 0,01; 0,001 og 0,00000000000001, da

$$-\log(0,10)=1; -\log(0,01)=2; -\log(0,001)=3; \text{ og } -\log(0,00000000000001)=14;$$

pH-værdier mellem 3 og 14 vil på en lineær skala ligge mellem de to pile markeret med pH = 3 og pH = 14, som ligger meget tæt på nulpunktet. Det vil sige at disse pH-værdier ville være uhyre svære at skelne mel-

1.4 pH skalaen

I definitionen af pH indgår titalslogaritmen. En logaritmisk skala er anvendelig, når man har med størrelser at gøre, som varierer fra meget små værdier til værdier som er mange tier potenser større. Det er tilfældet med pH.

For meget sure væsker som saltsyre (HCl) eller svovlsyre (H₂SO₄), kan $[H^+]$ antage en høj værdi som f.eks. 1 mol/L. Antager vi, at $\gamma_{H^+} = 1$, giver det en pH-værdi på 0, da

$$\text{pH} = -\log([H^+] \cdot \gamma_{H^+}) = -\log(1 \cdot 1) = 0.$$

Omvendt for meget basiske væsker som natriumhydroxid (NaOH) og kaliumhydroxid (KOH), kan $[H^+]$ antage en lav værdi som f.eks. 0,00000000000001 mol/L = 10^{-14} mol/L. Antager vi igen, at $\gamma_{H^+} = 1$, giver det en pH-værdi på 14, da

$$\text{pH} = -\log(10^{-14} \cdot 1) = 14.$$

En variation i en logaritmisk skala fra 0 til 14 er meget mere hensigtsmæssig end en lineær skala, som løber fra 10^{-14} til 1. Se sammenligning mellem udvalgte pH-værdier på logaritme skalaen, og en tilsvarende lineær skala for brint-ionkoncentrationen på Figur 8.

Sammenligningen af skalaerne viser at på den lineære skala er der en afstand mellem pH 1 og 2 på 0,09 mol/L. Disse to pH-værdier kan således let skelnes på en lineær skala. Men i den høje ende af skalaen ses det, at alle pH-værdier mellem 3 og 14 er klemte sammen lige før 0,00. Det gør disse værdier meget svære at skelne fra hinanden på en lineær skala.

Den logaritmiske skala har derudover den fordel, at en relativ ændring i koncentrationen har (omtrent) samme vægt over hele skalaen. pH-værdi ændring fra 0 til 1 har samme vægt som en ændring fra 13 til 14.

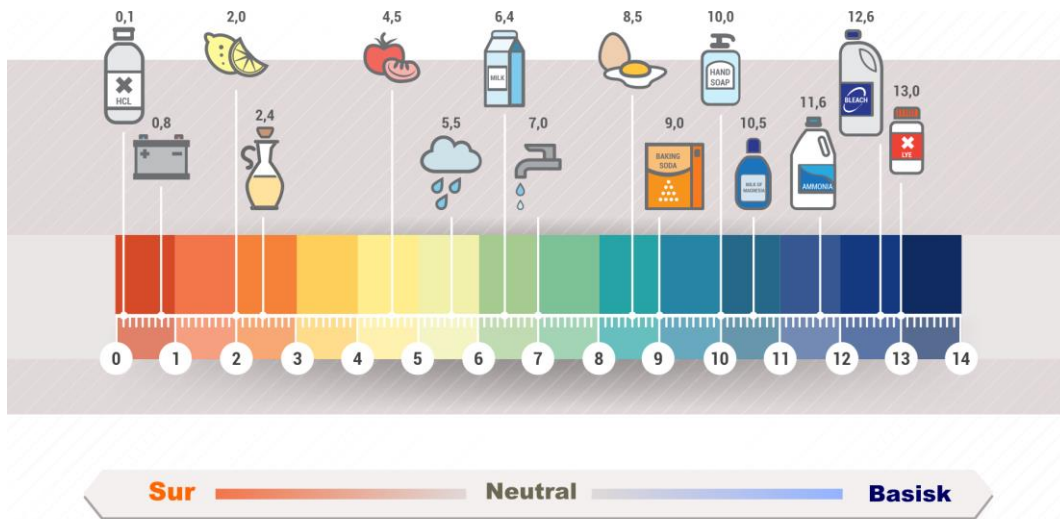
Hvis vi f.eks. fortynder en NaOH opløsning fra 1 mol/L til 0,1 mol/L, vil $[H^+]$ ændre sig fra 10^{-14} til 10^{-13} . På en lineær skala vil denne ændring opleves som ubetydelig, og dårligt afspejle den faktiske betydning for ionernes evne til at reagere i væsken (se Figur 8). På den logaritmiske skala vil en sådan fortynding derimod føre til en ændring fra 14 til 13, hvilket er noget lettere at observere (der ses i dette tilfælde bort fra den mindre ændring i aktivitetskoefficienten, γ_{H^+}).

Som pH skalaen er defineret, vil pH ændre sig én enhed, hver gang der sker en 10 gange ændring i H^+ koncentrationen.

Almindelige stoffer, vi anvender i dagligdagen, har ret stor variation i pH-værdi. Det gælder ikke mindst fødevarer (se Figur 9).

Bemærk, ved beregning af pH-værdi er $[H^+]$ altid i enheden mol/L. I virkeligheden skal man dog altid sørge, for at det tal, man tager logaritmen til, er enhedsløst. Det er derfor underforstået, at man har divideret $[H^+]$ med 1 mol/L, før man tager logaritmen til tallet, dvs. hvis f.eks. $[H^+] = 10^{-7}$ mol/L og $\gamma_{H^+} = 1$, så udregnes pH som

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{(10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}})}{(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})} \cdot 1\right) = -\log(10^{-7}) = 7.$$



Figur 9: Eksempler på pH-værdier for forskellige stoffer, som anvendes i det daglige; fra stærke syrer som koncentreret saltsyre og fortyndet svovlsyre i blybatterier; moderat sure fødevarer som juice og tomater; samt moderat basiske fødevarer som æg; til stærkere baser, som vi finder i rengøringsartikler som sæbe og ammoniak. Afløbsrens (fortyndet blanding af "NaOH" og "KOH") indeholder de stærkeste baser, vi anvender i husholdningen.

1.5 Ligevægt i vand

pH skalaen er defineret ud fra brint-ionkoncentrationen (og aktivitetskoefficienten), men i vandige opløsninger fortæller pH skalaen ligeså meget om, hvad hydroxid-ionkoncentrationen ($[\text{OH}^-]$) er.

I vandige opløsninger er der en ligevægt mellem H_2O (vand), $[\text{H}^+]$ og $[\text{OH}^-]$, således at

Ligning 8



I ligning 8 er der en ligevægt mellem H_2O der dissocieres til $[\text{H}^+]$ og $[\text{OH}^-]$, og mellem de to ioner som associeres til H_2O (jfr. omtale af dissociation og association i afsnit 1.2.1, og af ligevægt i afsnit 1.2.2).

Ligevægten i reaktionen i Ligning 8 kan udtrykkes ved en ligevægtskonstant, som afhænger af *aktiviteterne* af de enkelte ioner;

Ligning 9

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Her har vi mere korrekt benyttet ion-aktiviteter i stedet for ion-koncentrationer som i afsnit 1.2.4.

Vi så i afsnit 1.3, at $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}$. Tilsvarende gælder for OH^- , at

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\text{OH}^-}$$

hvor γ_{OH^-} er aktivitetskoefficienten for hydroxid-ionen.

H^+ er en stærk syre, mens OH^- er en stærk base. De vil derfor hurtigt reagere for at danne vand igen. Ligevægten i reaktionen for vand i Ligning 8 ligger derfor næsten helt til venstre.

Bortset fra meget sure opløsninger med høj koncentration af $[\text{H}^+]$, eller meget basiske opløsninger med høj koncentration af $[\text{OH}^-]$, deltager kun et fåtal af vandmolekylerne i reaktionen (Ligning 8). Ionerne H^+ og OH^- påvirker derfor næsten ikke hinandens evne til at reagere. Vi kan derfor sætte aktivitetskoefficienterne γ_{H^+} og γ_{OH^-} til 1 (se afsnit 1.3).

Ligesom ved udledningen af Ligning 5, kan $[\text{H}_2\text{O}]$ antages af være konstant i Ligning 9. Hvorved $a_{\text{H}_2\text{O}}$ også er konstant. Vi multiplicerer Ligning 9 på begge sider med $a_{\text{H}_2\text{O}}$ og får;

Ligning 10

$$K_{eq} a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

Vi kan dernæst erstatte ligevægtskonstanten (K_{eq}), og a_{H_2O} , med en ny konstant, som vi kalder *ionproduktkonstanten* for vand;

Ligning 11

$$K_W = K_{eq} a_{H_2O}.$$

Som tidligere omtalt vil $[H^+]$ og $[OH^-]$ hurtigt reagere med hinanden, således så der i rent vand er meget få H^+ og OH^- ioner i væsken. Det betyder, at der er få ioner i væsken, som kan påvirke hinanden, og derved er aktivitetskoefficienten 1. Med andre ord er $\gamma_{H^+} = 1$ og $\gamma_{OH^-} = 1$, således så $a_{H^+} = [H^+]$ og $a_{OH^-} = [OH^-]$.

Ionproduktkonstanten for vand, K_W kan således ifølge Ligning 10 og Ligning 11 udtrykkes som;

Ligning 12

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Ved 25 °C gælder, at $K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$. Denne konstant gælder for alle vandige opløsninger, både sure og basiske.

Idet K_W er konstant, ses det fra Ligning 12 at jo højere $[H^+]$ er, des lavere er $[OH^-]$. F.eks. kan $[H^+]$ i sure væsker, såsom HCl og H_2SO_4 , antage en høj værdi som f.eks. 1 mol/L, hvorved ifølge Ligning 12,

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}.$$

Omvendt for basiske væsker, såsom NaOH og KOH, kan $[OH^-]$ antage en høj værdien som f.eks. 1 mol/L, hvorved

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}.$$

For neutrale væsker såsom rent vand er $[OH^-] = [H^+]$, og ifølge Ligning 12 er

Ligning 13

$$\begin{aligned} [H^+] \cdot [H^+] &= [H^+]^2 = K_W \\ \Leftrightarrow [H^+] &= \sqrt{K_W}. \end{aligned}$$

For $K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ er OH^- koncentrationen dermed

$$\begin{aligned} [OH^-] &= [H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2} \\ &= 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}. \end{aligned}$$

Ifølge udtryk Ligning 6 for pH i afsnit 1.3, hvor vi i dette tilfælde har $a_{H^+} = [H^+]$, er pH derfor 7 for neutrale væsker. Værdien er dog lavere end 7 ved temperaturer lavere end 25 °C, og højere ved temperaturer højere end 25 °C. Mere herom i afsnit 1.7.

1.6 Aktivitetskoefficient og ionstyrke

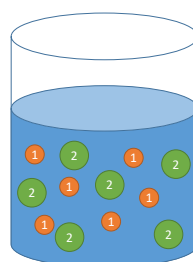
Brint-ioners aktivitet kan udregnes ved brug af udtryk Ligning 7 i afsnit 1.3, hvis opløsningens brint-ion koncentration ($[H^+]$) og aktivitetskoefficienten for brint-ionerne (γ_{H^+}) er kendt.

Når brint-ionernes aktivitet er bestemt, kan pH-værdien udregnes ved brug af udtryk Ligning 6 i afsnit 1.3.

En ions aktivitetskoefficient afhænger af

- 1) ionens størrelse
- 2) dens ladning
- 3) opløsningens *ionstyrke*.

Salt (NaCl) opløst i vand



$N = 2$

● $Na^+ (i = 1)$

● $Cl^- (i = 2)$

c_1 : koncentration af Na^+ ioner i opløsningen

c_2 : koncentration af Cl^- ioner i opløsningen

$Z_1 = +1$

$Z_2 = -1$

Figur 10: Benævnelser som anvendes ved beregning af ionstyrke; her vist for salt (NaCl) opløst i vand. N er antal forskellige ioner i opløsningen. Indekset (i) anvendes i stedet for navnet på ionen; her med, $i = 1$, anvendt for Na^+ ionen, og $i = 2$, anvendt for Cl^- ionen. c_i og Z_i er henholdsvis koncentrationen i mol/L og ladningen for ionen med indeks i .

Tabel 2: Brint-ioners aktivitetskoefficient for værdier af ionstyrke.

Ionstyrke, I [M]	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Aktivitetskoefficient, γ_{H^+}	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83

Ionstyrken er et mål for den samlede koncentration af ionerne samt de enkelte ioners ladning. For en opløsning som indeholder N antal forskellige ioner, markeres hver ion type med et indeks $i = 1, 2, \dots, N$ (se Figur 10).

Hvis hver af ionerne (i) har en koncentration på c_i , og en ladning på Z_i , kan ionstyrken (I) for den samlede opløsning udregnes som;

Ligning 14

$$I = \frac{1}{2}(c_1 \cdot Z_1^2 + c_2 \cdot Z_2^2 + \dots + c_N \cdot Z_N^2).$$

Udtrykket er multipliceret med en halv, fordi vi medtager både positive og negative ioner. Se boks 6 for et eksempel på udregning af ionstyrken.

Der gælder følgende for udtrykket:

- Ionstyrken stiger lineært med ionkoncentrationen (c_i). Hvis koncentrationen af en given ion fordobles, bliver dens bidrag til ionstyrken også fordoblet.
- Ionstyrken stiger kvadratisk med ladningen (Z_i) (se boks 5).

Boks 5: Taleksempel på udregning af ionstyrke og pH

Vi ønsker at bestemme pH-værdien for en HCl opløsning på 0,01 mol/L [5].

Ionstyrken udregnes fra de to ioner H^+ ($i = 1$) og Cl^- ($i = 2$) som befinder sig i opløsningen, dvs. $c_1 = c_2 = 0,01$ mol/L;

$$I = \frac{1}{2}(0,01 \text{ mol/L} \cdot 1^2 + 0,01 \text{ mol/L} \cdot (-1)^2) = 0,01 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ M},$$

hvor vi i sidste omskrivning har anvendt enheden "M", som er det samme som "mol/L" (se afsnit 1.2.3). I udtrykket er $Z_1 = 1$ for H^+ idet brint-ionen har ladning +1, mens $Z_2 = -1$ for Cl^- idet klor-ionen har ladning -1.

Ifølge Tabel 2 er aktivitetskoefficienten således $\gamma_{H^+} = 0,914$ og brint-ion aktiviteten er da;

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{H^+} = 0,01 \text{ M} \cdot 0,914 = 0,00914 \text{ M}.$$

Derved kan pH-værdien bestemmes til

$$\text{pH} = -\log(a_{H^+}) = -\log(0,00914) = 2,04.$$

Bemærk, hvis vi havde antaget, at aktivitetskoefficienten var 1, så ville resultatet have været

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot \gamma_{H^+} = 0,01 \text{ M} \cdot 1 = 0,01 \text{ M}.$$

$$\text{pH} = -\log(0,01) = 2,00.$$

Fejlen ved at sætte $\gamma_{H^+} = 1$ er i dette tilfælde 2 % på pH aflæsningen.

Som det fremgår af Tabel 2, så stiger fejlen ved antagelsen $\gamma_{H^+} = 1$ med stigende ionstyrke. For en HCl opløsning med ti gange højere koncentration, dvs. nu på 0,1 mol/L, er ionstyrken 0,1 mol/L og $\gamma_{H^+} = 0,83$ ifølge Tabel 2.

pH-værdien er da;

$$\text{pH} = -\log([H^+] \cdot \gamma_{H^+}) = -\log(0,1 \cdot 0,83) = 1,08,$$

dvs. at fejlen ved at antage, at $\gamma_{H^+} = 1$, nu er 8 %.

Boks 7: Ionstyrke

Hvad betyder det, at ionstyrken stiger kvadratisk med ladningen (Z_i)? Hvis vi forestiller os, at koncentrationen af ionerne er uændret, så vil en ion med to ladninger (f.eks. Ca^{2+} eller SO_4^{2-}) bidrage fire gange mere til ionstyrken i forhold til en ion med en enkelt ladning (f.eks. Na^+ eller Cl^-). Det er ionernes indbyrdes tiltrækning/frastødning som afgør ionstyrken. Det betyder, at mellem to Ca^{2+} ioner eller to SO_4^{2-} ioner er der fire gange så høj tiltrækning/frastødning som mellem to Na^+ eller to Cl^- ioner. Derfor er deres bidrag til ionstyrken fire gange større.

I Tabel 2 er en liste over brint-ioners aktivitetskoefficient for nogle udvalgte værdier af ionstyrke. Der findes teoretiske udtryk, til beregning af aktivitetskoefficienten ud fra en opløsnings ionstyrke. Dog kan man også måle aktivitetskoefficienter direkte [3].

Boks 6 giver et eksempel på beregning af pH ud fra ionstyrke og aktivitetskoefficient.

1.7 Temperaturafhængighed af pH

Ionproduktkonstanten (K_W), som blev defineret i afsnit 1.5, afhænger af temperaturen.

Ved 25 °C er $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ (mol/L)². Dette medfører at pH-værdien for neutrale væsker, hvor $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, som nævnt er 7,00 (afsnit 1.5).

Ved lavere temperaturer er dissociationsgraden af vand mindre. Dvs. at der er færre H_2O molekyler, som er dissocieret i H^+ og OH^- . Ligevægten i Ligning 8 i afsnit 1.5 er derfor forskudt mod venstre. Det giver en lavere værdi af $[\text{H}^+]$ og $[\text{OH}^-]$, og ifølge Ligning 12 en lavere værdi for K_W , og dermed en højere pH-værdi.

Det omvendte er tilfældet for højere temperaturer (se boks 7).

Vær opmærksom på, at en lavere eller højere værdi af pH på grund af en temperaturændring ikke betyder, at væsken bliver mere sur eller mere basisk. Surhedsgraden af væsken afgøres af, om der er overskud eller underskud af H^+ ioner i forhold til OH^- ioner.

Boks 6: Taleksempel på pH's afhængighed af temperaturen

Ved 0 °C er $K_W = 0,114 \cdot 10^{-14}$ (mol/L)², hvilket ifølge Ligning 12 for en neutral væske svarer til, at

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_W} = 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

Dette giver en pH-værdi på

$$\text{pH} = -\log(3,38 \cdot 10^{-8}) = 7,47,$$

idet vi har antaget, at aktivitetskoefficienten $\gamma_{\text{H}^+} = 1$.

Ved 100 °C derimod er

$$K_W = 51,3 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2,$$

hvilket for en neutral væske svarer til en pH-værdi på 6,14 [6].

I undervisningselement K2 skal vi se, at det ikke kun er væsken, man måler på, som er temperaturafhængig. Ved en potentiometrisk pH måling er selve pH elektroden også temperaturafhængig.

2 Kalibreringsbuffer til pH målinger

Ved pH målinger anvender man *kalibreringsbuffere* til at sikre nøjagtighed og sporbarhed. I dette afsnit vil vi komme nærmere ind på, hvad buffere er og hvordan de fungerer. Derudover vil *Henderson-Hasselbalch* ligningen blive introduceret. Denne ligning kan benyttes til at udregne, hvordan en bestemt bufferopløsning fremstilles. Endvidere ses på bufferes afhængighed af temperaturen.

2.1 Definition på en buffer

Når et pH-meter kalibreres, benyttes kalibreringsvæsker med kendte pH-værdier. Kalibrering i forbindelse med pH målinger betyder, at instrumentvisningen justeres ind til den pH-værdi kalibreringsvæsken har. I undervisningselement K2 vil kalibrering af pH-metre blive mere detaljeret beskrevet.

Bemærk, at kalibrering ikke nødvendigvis betyder, at man justerer på sit instrument. Ved de fleste andre typer kalibreringer ønskes udelukkende at få bestemt fejlvisningen af instrumentet. Derefter korrigeres de aflæste måleværdier med fejlvisningen. Ved pH målinger er det imidlertid praksis, at man justerer sit pH-meter efter bufferopløsningernes værdi.

Ved en kalibrering er det vigtigt, at pH-værdien af den væske, man benytter, er stabil. Mange væsker vil ændre pH-værdi, hvis de f.eks. forurenes af pH elektroderne eller udsættes for atmosfærisk luft. Derfor benyttes bufferopløsninger som kalibreringsvæsker for pH målinger, idet de har en stabil pH-værdi.

En *buffer* er en opløsning, som kan modstå en ændring i pH, når en syre eller base tilføjes opløsningen. En buffer er defineret på følgende måde:

En buffer er en opløsning som indeholder en svag syre eller base, og dens korresponderende base eller syre, og som modstår ændringer i pH.

Jævnfør definitionen på korresponderende syre-base par i afsnit 1.2.4:

Hvis HA i Ligning 2 er en syre, så er A^- dens korresponderende base, og hvis B i Ligning 4 er en base, så er HB^+ dens korresponderende syre.

2.2 Buffers virkemåde og fremstilling

Bufferen fungerer ved, at både syren og basen i opløsningen vil reagere ved en ændring i pH. For at dette virker skal der normalt være omtrent lige stor koncentration af syre og base. Dette uddybes i afsnit 2.2.2.

Bufferopløsninger har en given pH-værdi og en såkaldt *kapacitet*, som fortæller, hvor meget syre eller base, som kan tilføjes, før pH-værdien ændrer sig.

2.2.1 Fremstilling af en bufferopløsning

En måde at fremstille en buffer på i laboratoriet er at begynde med en opløsning af en svag syre eller svag base (herefter forkortet i formen "syre/base"). Derefter tilsættes en stærk base/syre, mens pH-værdien måles. Først observeres en hurtig ændring i pH. Men når koncentrationen af den korresponderende base/syre er lige så stor som den svage syre/base, bliver det vanskeligere at ændre pH-værdien, og en bufferopløsning er fremstillet.

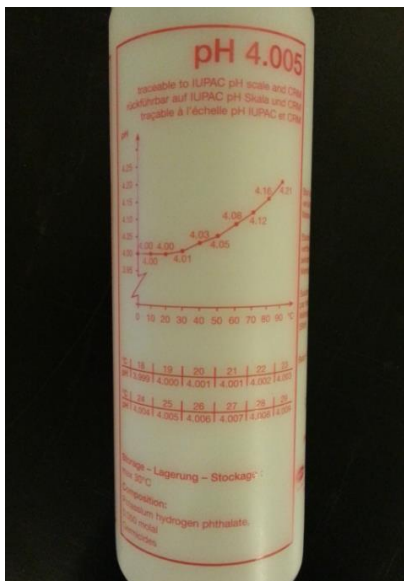
I boks 8 er vist et eksempel på en kommerciel pH kalibreringsbufferopløsning.

2.2.2 Henderson-Hasselbalch ligningen

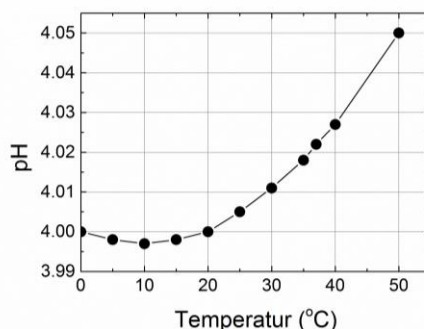
Det er ikke muligt at skabe en buffer med en hvilken som helst pH-værdi. Man må vælge et passende korresponderende syre-base par, som for lige store koncentrationer af syre/base og korresponderende base/syre giver den ønskede pH-værdi.

At indse hvilket korresponderende syre-base par, der er hensigtsmæssigt, kræver brug af *Henderson-Hasselbalch* ligningen (udledes i appendiks A).

Boks 8: Kommercielle bufferopløsninger



(a)



(b)

°C	0	5	15	20	25	35	40	50
pH	4,000	3,998	3,998	4,000	4,005	4,018	4,027	4,050

Komposition: Potassium hydrogen phthalate 0,050 molal

Figur 11: (a) Kommerciel bufferopløsning. Gengivet med tilladelse fra Hach Lange GmbH. (b) Bufferopløsningens afhængighed af temperatur [7].

Kommerciel bufferopløsning (se Figur 11) til pH kalibrering ved pH = 4,005 fra firmaet Radiometer Analytical (a) flaske med bufferopløsning, (b) graf som viser hvordan bufferopløsningens pH er afhængig af temperaturen.

Flasken består af high-density polyetylen (HDPE) og opbevares i en metaldåse for yderligere beskyttelse. Bufferopløsningen er angivet til at være sporbar til IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) og NIST (National Institute of Standards and Technology) [7]. Der findes IUPAC bufferopløsninger ved en række pH-værdier, herunder en neutral på 7,000 og en basisk på 10,012.

For en bufferopløsning kan pH-værdien udtrykkes ved Henderson-Hasselbalch ligningen

Ligning 15

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right),$$

hvor HA er en svag syre og A^- dens korresponderende base.

$\text{p}K_a$ er defineret som den negative logaritme til ligevægtskonstanten, K_a (K_a er defineret i Ligning 4 i afsnit 1.2.4);

Ligning 16

$$\text{p}K_a = -\log(K_a).$$

For en bufferopløsning angiver $\text{p}K_a$ den pH-værdi, hvor bufferopløsningen fungerer bedst. Ved en pH-

værdi tæt på $\text{p}K_a$ vil små eller moderate ændringer i $[\text{A}^-]$ eller $[\text{HA}]$ kun betyde, at forholdet $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ ændres lidt. Dette gør, at pH-værdien forbliver næsten uændret.

Ligevægt i en bufferopløsning

Blandes en svag syre HA med dens korresponderende base A^- vil der være en ligevægt, hvor syren ($[\text{HA}]$) ligger tæt på koncentrationen af den korresponderende base ($[\text{A}^-]$).

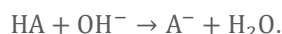
Ved ligevægt, foregår der lige mange reaktioner mod højre som mod venstre, således så $[\text{HA}] \approx [\text{A}^-]$ ifølge Ligning 2 i afsnit 1.2.1.

Det ses således af Ligning 15, at for en svag syre vil $\frac{[A^-]}{[HA]} \sim 1$ og $\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \sim 0$. Dermed vil pH ligge tæt ved pK_a .

Buffervirkning ved tilsætning af stærk base

Hvis der nu tilsættes en stærk base (f.eks. NaOH) til bufferen, vil den svage syre HA afgive dets H^+ således at OH^- transformeres til vand (H_2O). Derudover vil den svage base A^- blive dannet;

Ligning 17



Den tilføjede OH^- fra NaOH bliver således optaget af reaktionen og pH-værdien vil kun ændre sig lidt.

Buffervirkning ved tilsætning af stærk syre

Hvis der i stedet for tilsættes bufferen en stærk syre, vil den svage base (A^-) reagere med H^+ fra den stærke syre og danne den svage syre HA;

Ligning 18



Det vil også kun give en lille ændring i pH.

Så længe der er nok af den svage syre eller svage base til at optage OH^- og H^+ , vil bufferen virke, og kun en lille ændring i pH vil observeres. Bufferen kan således effektivt modstå ændringer i pH.

Buffervirkningens begrænsning

Tilsættes der derimod så meget syre eller base, at H^+ og OH^- ikke længere kan optages, kan bufferens funktion ikke opretholdes, og en kraftig ændring i pH vil observeres.

Som nævnt er buffervirkningen bedst for en opløsning med en pH-værdi tæt på pK_a . Ved denne pH er koncentrationen af syre/base og korresponderende base/syrer omtrent lige store.

Men også opløsninger, hvor forholdet mellem base-koncentrationen og syrekoncentrationen $\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$ ligger mellem 1/10 og 10, vil fungere som en bufferopløsning.

Når en buffer fremstilles, vil man derfor normalt vælge et korresponderende syre-base par, som har en pK_a -værdi tæt på den ønskede pH-værdi. Ud fra Henderson-Hasselbalch ligningen (Ligning 15), kan den endelige pH-værdi da finjusteres ved at ændre på forholdet mellem syre og base. Eksemplet i næste afsnit illustrerer dette.

Stærke syrer eller stærke baser bringer ligevægten for langt væk fra pK_a og kan derfor ikke fungere som buffere.

2.2.3 Eksempel på fremstilling af en bufferopløsning

En buffer kan fremstilles ud fra en blanding af den svage eddikesyre (CH_3COOH) og natriumacetat (CH_3COONa), hvor CH_3COO^- er den korresponderende base.

For eddikesyre kan ligevægten skrives ligesom det generelle reaktionsskema (Ligning 2) i afsnit 1.2, hvor $A^- = CH_3COO^-$ er acetat fra natriumacetat;

Ligning 19



Ligevægten ligger til venstre, da syren er svag og der ved har en svag tendens til at afgive sin brint-ion.

På samme måde dissocierer natriumacetat i en natrium ion (Na^+) og acetat (CH_3COO^-). Bemærk, at Na^+ ikke er i stand til at optage eller afgive brint-ioner. Derfor indgår Na^+ ikke i ligevægten i Ligning 19 eller i de kommende beregninger.

Når acetat tilføjes eddikesyren, vil koncentrationen af CH_3COO^- stige. Ifølge Le Châteliers princip (se afsnit 1.2.2), vil det skubbe ligevægten i Ligning 19 mere til

venstre. Med mængden af natriumacetat kan man derfor styre ligevægten mellem den svage syre ($HA = CH_3COOH$) og dens korresponderende base ($A^- = CH_3COO^-$).

I Tabel 1 (afsnit 1.2.4) blev det angivet, at for eddikesyre er $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, hvorved pK_a kan bestemmes ud fra Ligning 16 i afsnit 2.2.2;

$$pK_a = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74.$$

Ved opblanding kan vi således fremstille buffere tæt på denne pK_a -værdi.

Ønskes det, at bufferen skal have en pH-værdi på 4, kan Ligning 15 i afsnit 2.2.2. benyttes. Med denne ligning bestemmes, hvad forholdet mellem koncentrationen af eddikesyre ($[CH_3COOH] = [HA]$) og acetat ($CH_3COO^- = [A^-]$) skal være;

$$\begin{aligned} 4 &= 4,74 + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) \\ \Rightarrow \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) &= 4 - 4,74 = -0,74 \\ \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} &= 10^{(-0,74)} \text{ (se boks 9)} \\ \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} &= 0,18. \end{aligned}$$

For at få bufferblandingen til at have en pH-værdi på 4, skal forholdet mellem koncentrationer af acetat og eddikesyre derfor være på 0,18.

Koncentrationen af eddikesyre ($[CH_3COOH]$) i bufferblandingen er antal mol eddikesyre divideret med blandingens volumen. Koncentrationen af acetat ($[CH_3COO^-]$) i bufferblandingen er antal mol acetat divideret med blandingens volumen. Det er derfor forholdet mellem antal mol eddikesyre og antal mol acetat i blandingens samlede volumen, som bestemmer pH-værdien.

Som udgangspunkt antager vi, at vi har en eddikesyreopløsning med en koncentration på $c_{eddike} = 0,2$ M

(mol/L) og en natriumacetatopløsning med en koncentration på $c_{acetat} = 0,1$ M (mol/L). For at få en bufferblanding med $pH = 4$, skal vi sørge for, at forholdet mellem antal mol acetat og antal mol eddikesyre i den samlede blanding er 0,18.

Hvis vi f.eks. som udgangspunkt har en eddikesyreopløsning med et volumen på $V_{eddike} = 100$ mL giver det følgende antal mol eddikesyre;

$$n_{eddike} = V_{eddike} \cdot c_{eddike} = 100 \text{ mL} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 0,02 \text{ mol}.$$

Forholdet mellem antal mol acetat og antal mol eddikesyre i blandingen skal være 0,18; dvs. at

$$(\text{antal mol acetat}) = 0,18 \cdot (\text{antal mol eddikesyre}),$$

så antal mol acetat skal være;

$$n_{acetat} = 0,18 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,0036 \text{ mol}.$$

Da natriumacetatopløsningen har en koncentration, $c_{acetat} = 0,1$ mol/L, giver det følgende volumen af acetat;

$$V_{acetat} = \frac{n_{acetat}}{c_{acetat}} = \frac{0,0036 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/L}} = 0,036 \text{ L} = 36 \text{ mL}.$$

Det vil sige, at hvis vi blander 100 mL eddikesyre med 36 mL natriumacetat får vi en bufferopløsning med et samlet volumen på $V = V_{eddike} + V_{acetat} = 136$ mL og $pH = 4$.

Mere generelt kan sammenhængen mellem koncentrationer, antal mol samt volumen for en eddikesyre/acetat bufferopløsning opskrives som;

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{n_{acetat}}{n_{eddike}} = \frac{c_{acetat} \cdot V_{acetat}}{c_{eddike} \cdot V_{eddike}}$$

$$V = V_{eddike} + V_{acetat}$$

Sammen med Henderson-Hasselbalchligningen kan man bestemme ukendte størrelser ud fra de kendte størrelser.

For andre bufferopløsninger kan indekset "eddike" erstattes med den pågældende syre og indekset "acetat" erstattes med den pågældende korresponderende base.

Boks 9: Den omvendte funktion af logaritmefunktionen

I fremstillingen af en buffer benyttes Henderson-Hasselbalch ligningen (ligning 15) til at beregne hvor stor koncentrationen af den svage syre/base og den korresponderende base/syre skal være for at opnå den ønskede pH-værdi.

Det betyder at man skal have $\frac{[A^-]}{[HA]}$ til at stå alene på den ene side af lighedstegnet i Henderson-Hasselbalch ligningen. Ellers kan koncentrationen af den svage syre $[HA]$ og korresponderende base $[A^-]$ ikke beregnes.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \\ \Rightarrow \text{pH} - \text{p}K_a &= \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (I) \end{aligned}$$

I udtrykket foroven (I) står $\frac{[A^-]}{[HA]}$ dog ikke alene endnu, idet der stadig tages logaritmen på højre side. For at "flytte" logaritmen over på den venstre side af lighedstegnet, skal den omvendte funktion af logaritmen bruges. Den omvendte funktion af logaritmefunktionen er funktionen 10^x fordi

$$10^{\log(x)} = x$$

for et hvilket som helst tal x . Prøv selv med lommeregneren! Sæt f.eks. $x = 4$.

Den omvendte funktion kan altså ses som den modsatrettede funktion. Det vil sige at den omvendte funktion annullerer selve funktionen.

Så ved at bruge 10^x på begge sider i (I) får vi

$$10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = 10^{\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)} = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Derved er $\frac{[A^-]}{[HA]}$ alene på den ene side af lighedstegnet, og det er muligt at bestemme koncentrationen af $[HA]$ og $[A^-]$.

Dette blev tilsvarende gjort i afsnit 2.2.3 hvor en buffer blev fremstillet ved blanding af den svage eddikesyre (CH_3COOH) og den korresponderende base CH_3COO^-

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) &= -0,74 \\ \Rightarrow 10^{\log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)} &= 10^{(-0,74)} \\ \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} &= 0,18 \end{aligned}$$

2.3 Temperaturafhængighed af bufferopløsninger til pH kalibrering

For de fleste kalibreringsbuffer er pH-værdiens afhængighed af temperaturen minimal. Ydermere kan man for målinger ved stuetemperatur ofte se bort fra temperaturafhængigheden. Dog kan temperaturafhængigheden være betragtelig for basiske buffer med høj pH-værdi.

På standard buffer er der normalt angivet, hvorledes pH-værdien afhænger af temperaturen, se boks 8. Såfremt temperaturen ved målingen er kendt, kan man således manuelt korrigere for temperaturafhængigheden.

Mange pH-metre har en integreret temperatursensor og en automatisk genkendelse af buffer, således, at pH-værdien af bufferen ved en række temperaturer er gemt i instrumentet. Dette bliver nærmere beskrevet i undervisningselement K2.

3 Opsummering

pH skalaen er en logaritmisk skala som benyttes til at beskrive hvor stærk en syre eller base er. I dette undervisningselement er pH skalaen og pH målinger blevet introduceret. Vi har gennemgået, hvilken betydning temperaturen og ioners aktivitet har for pH værdier, samt virkemåden og fremstillingen af bufferopløsninger til pH målinger. De væsentligste begreber, som blev introduceret i dette undervisningselement (K1), er opsummeret i ordlisten på næste side.

Hvordan bufferopløsninger anvendes til kalibrering af pH metre vil blive nærmere beskrevet i undervisningselement K2. Dette element vil også omhandle virkemåden og anvendelse af pH metre.

4 Ordliste

Begreb	Forklaring	Afsnit
Aktivitetskoefficient	Et mål for en ions evne til at reagere under påvirkningen af andre ioner. Indgår i definitionen af pH. Symbolet for aktivitetskoefficienten er γ_{H^+} (H^+ indekset angiver at dette er aktivitetskoefficienten for brint-ionen)	1.3, 1.6
Associere	Ioner forenes eller samles. F.eks. når H^+ og OH^- samles og danner H_2O .	1.2.1
Base	Et stof, som kan optage brint-ioner.	1.2
Buffer	En buffer er en opløsning som indeholder en svag syre eller base, og dens korresponderende base eller syre, og som modstår ændringer i pH.	2.1, 2.2
Dissociere	Kemisk proces hvor et stof adskilles eller spaltes til to mindre dele. F.eks. når H_2O spaltes til H^+ og OH^- .	1.2.1
Ionstyrke	Et mål for den samlede koncentration af ionerne samt de enkelte ioners ladning. Påvirker en ions aktivitetskoefficient.	1.6
Korresponderende syre (eller base)	Den syre en base omdannes til, når den optager en brint-ion (eller den base, en syre omdannes til, når den afgiver en brint-ion).	1.2
Ligevægt	Optræder, når der foregår lige mange reaktioner mod højre som mod venstre i et reaktionskema.	1.2
Ligevægtskonstant	<p>Bruges til at fortælle i hvilken retning en ligevægt er forskudt til. Ligevægtskonstanten findes ud fra de molære koncentrationer af de stoffer som indgår i den kemiske reaktion.</p> <p>For syre er ligevægtskonstanten, K_a</p> $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ <p>For base er ligevægtskonstanten, K_b</p> $K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$ <p>Ved en høj værdi af K_a eller K_b, er ligevægten i reaktionskemaet forskudt mod højre. Ved en lav værdi af K_a eller K_b, er ligevægten forskudt mod venstre.</p>	1.2.4
pH	Oprindeligt defineret som: $pH = -\log([H^+])$, men nu defineret som $pH = -\log([H^+] \cdot \gamma_{H^+})$, hvor γ_{H^+} er aktivitetskoefficienten for en brint-ion (H^+).	1.3
Syre	Et stof, som kan afgive brintioner	1.2

5 Litteratur

- [1] Hach Company, »What is pH and how is it measured?,« i *A Technical Handbook for Industry*, 2010, pp. 1-28.
- [2] M. Sung og M. T. Collins, »Effect of three factors in cheese production (pH, salt, and heat) on *Mycobacterium avium* subsp. *paratuberculosis* viability,« *Appl. and Environ. Microbiology*, årg. 44, nr. 4, pp. 1334-1339, 2000.
- [3] J. Kielland, »Activity coefficients of ions in aqueous solutions,« *J. Am. Chem. Soc.*, årg. 59, pp. 1675-1678, 1937.
- [4] B. Academy. [Online]. Available: <http://www.biotechacademy.dk/Undervisningsprojekter/Gymnasiale-projekter/Svampe/Teori/Osteproduktion-hos-Arla---fra-maelk-til-skimmelost>.
- [5] Erhvervsakademi Sjælland, »5. Potentiometri,« pp. 77-88.
- [6] J. Clark, »UC Davis Chem Wiki,« [Online]. Available: http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Acids_and_Bases/.
- [7] R. P. Buck et al., »Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. (IUPAC Recommendations 2002),« *Pure Appl. Chem.* 74, årg. 74, nr. 11, pp. 2169-2200, 2002.

6 Appendiks A

Syre

Ud fra reaktionsskemaet for en syrereaktion (Ligning 2) i afsnit 1.2 opskrev vi udtrykket for ligevægtskonstanten (Ligning 4), som gengives her;

Ligning 20

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Vi vil nu tage det negative af logaritmen ($-\log$) på begge sider af Ligning 20. Vi benytter dernæst to regneregler for logaritmefunktioner som er nævnt i boks 3. Regneregler 1 fra boks 3 siger, at logaritmen til produktet af to tal er lig med summen af logaritmen til hver tal, så;

$$\log([\text{H}^+][\text{A}^-]) = \log([\text{H}^+]) + \log([\text{A}^-]).$$

Regneregler 2 siger, at logaritmen til et første tal divideret med et andet tal er lig med logaritmen til første tal minus logaritmen til det andet tal, så;

$$\log\left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) = \log([\text{H}^+][\text{A}^-]) - \log([\text{HA}]).$$

Tager vi nu $-\log$ på begge sider af (Ligning 20) og benytter de to ovenstående regneregler, får vi;

$$\begin{aligned} -\log(K_a) &= -\log\left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \Leftrightarrow \\ -\log(K_a) &= -(\log([\text{H}^+][\text{A}^-]) - \log([\text{HA}])) \Leftrightarrow \\ -\log(K_a) &= -(\log([\text{H}^+]) + \log([\text{A}^-]) - \log([\text{HA}])) \Leftrightarrow \end{aligned}$$

Ligning 21

$$-\log(K_a) = -\log([\text{H}^+]) - (\log([\text{A}^-]) - \log([\text{HA}]))$$

Idet vi antager, at aktivitetskoefficienten for brint er, $\gamma_{\text{H}^+}=1$, kan vi benytte, at

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]).$$

På samme måde som vi definerede pH, kan vi definere ligevægtskonstanten på en logaritmisk skala som;

Ligning 22

$$\text{p}K_a = -\log(K_a).$$

Erstattes $-\log([\text{H}^+])$ og $-\log(K_a)$ med henholdsvis pH og $\text{p}K_a$ kan Ligning 21 da omformes til

Ligning 23a

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{A}^-]) - \log([\text{HA}]) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right).$$

Denne ligning kaldes for *Henderson-Hasselbalch ligningen*.

Base

Tilsvarende udtryk kan udledes, hvis vi havde taget udgangspunkt i reaktionsskemaet for en basisk reaktion Ligning 3 i afsnit 1.2. Dvs. for en buffer baseret på en svag base B og dens korresponderende syre BH^+ ;

Ligning 23b

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right).$$

hvor $\text{p}K_a$ er værdien udledt for den korresponderende syre. Ligning 23b er således Henderson-Hasselbalch ligningen opskrevet for en base.

Ligning 23b kan udledes ved at sætte $\text{B} = \text{A}^-$ i udtrykket for ligevægtskonstanten for en base (K_b i Ligning 5 fra afsnit 1.2) og derefter multiplicere med ligevægtskonstanten for en syre (K_a i Ligning 20),

$$K_b K_a = \frac{[\text{OH}^-][\text{A}^- \text{H}^+]}{[\text{A}^-]} \cdot K_a = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{OH}^-][\text{H}^+],$$

og dermed

Ligning 24

$$K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_a}.$$

Tages den negative logaritme til Ligning 5 i afsnit 1.2, og benyttes de to logaritmeregneregler, fås;

Ligning 25

$$-\log(K_b) = -\log([\text{OH}^-]) - (\log([\text{BH}^+]) - \log([\text{B}])).$$

Tages den negative logaritme til (Ligning 24) fås;

Ligning 26

$$-\log(K_b) = -\log([\text{H}^+]) - \log([\text{OH}^-]) + \log(K_a).$$

Vi kan sætte de to højresider i (Ligning 25) og (Ligning 26) lig med hinanden, hvorved;

$$-\log([\text{H}^+]) - \log([\text{OH}^-]) + \log(K_a) = -\log([\text{OH}^-]) - (\log([\text{BH}^+]) - \log([\text{B}])),$$

hvilket reduceres til

$$-\log([\text{H}^+]) = -\log(K_a) + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right),$$

og dermed Ligning 23b.

Bemærk, at (Ligning 24) også kan skrives;

Ligning 27

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

og ved brug af (Ligning 12) i afsnit 1.5, kan *ionproduktkonstanten* for vand udtrykkes som produktet af K_a og K_b ;

Ligning 28

$$K_W = K_a \cdot K_b.$$

7 Læringsudbytte

Læringsudbytte:

Læseren skal opnå forståelse for pH målingers anvendelser og begrænsninger.

Læringsmål:

Indenfor følgende to hovedområder, skal læseren efter fuldført undervisningsforløb være i stand til at

- 1) Forklare grundlaget og betydningen af måling af pH værdi herunder at
 - a. Definere pH skalaen og redegøre for de antagelser, som ligger til grund for dens anvendelse.
 - b. Forklare begreber som molaritet, molalitet, ion-produkt konstant, ion mobilitet og hvordan pH ændrer sig ved fortynding.
 - c. Forklare hvad ionstyrke er og beregne ionstyrken ud fra molære koncentrationer og antal ionladninger.
 - d. Definere ion-aktivitet og forklare hvordan aktivitetskoefficienten afhænger af ionstyrken og indgår i udtrykket for pH.
 - e. Forklare pH's temperaturafhængighed og temperaturafhængighed af en væskes ion-aktivitet.

- 2) Forstå betydningen af bufferopløsninger herunder at
 - a. Forklare hvordan bufferopløsninger fremstilles og opløsningernes funktion.
 - b. Forklare hvordan man udvælger og benytter standard buffere i pH målinger.