

Puffer und Titration

- 1) Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung von 1 Liter, die $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ enthält.

Die Salze lösen sich in Wasser: NaH_2PO_4 zu H_2PO_4^- (korrespondierende Säure) und Na_2HPO_4 zu HPO_4^{2-} (korrespondierende Base). Es entsteht eine Pufferlösung, da wir es hier mit einem korrespondierenden, schwachen Säure-Base-Paar zu tun haben: Für die pH-Berechnung gilt die Formel von Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = 7.21 + \lg(0.1/0.01) = 7.21 + \lg 10 = 7.21 + 1 = 8.21$$

- a) Wie verändert sich der pH-Wert nach Zugabe von $0.09 \text{ mol NaH}_2\text{PO}_4$?

Die Konzentration von H_2PO_4^- erhöht sich auf $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.01 + 0.09$).

$$\text{pH} = 7.21 + \lg(0.1/0.1) = 7.21 + \lg 1 = 7.21 + 0 = 7.21.$$

Der pH-Wert sinkt auf 7.21.

- b) Wie verändert sich der pH-Wert nach Zugabe von 50 mL Wasser? (unabhängig von a)

Bei der Zugabe von Wasser werden alle Stoffe um einen gewissen Wert verdünnt. Da für die pH-Berechnung das Verhältnis von Puffersäure und Pufferbase verwendet wird und sich dieses nicht ändert, ändert sich auch der pH-Wert nicht. Er bleibt bei 8.21.

- c) Wie verändert sich der pH-Wert nach Zugabe von $0.9 \text{ mol Natriumhydroxid}$? (unabh. a+b)

Die zugefügte fremde Base von 0.9 mol reagiert mit der Puffersäure H_2PO_4^- . Davon sind aber nur 0.1 mol gelöst. Wird 0.9 mol Natriumhydroxid zugegeben, so reagieren 0.9 mol OH^- -Ionen mit den $0.1 \text{ mol H}_2\text{PO}_4^-$. Der Puffer ist völlig aufgebraucht und damit nicht mehr existent. Was bleibt sind $0.9 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol OH}^-$ -Ionen in 1 L Wasser, was einer $c(\text{OH}^-) = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht. $\text{pOH} = -\lg 0.8 = 0.0969$, $\text{pH} = 13.9$.

- 2) 3.32 g Natriumhydrogensulfit werden in 100 mL einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Salzsäurelösung gelöst.

- a) Welchen pH-Wert zeigt die Lösung?

Natriumhydrogensulfit ist NaHSO_3 . Die Molmasse ist $104.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 3.32 g entsprechen somit 0.0319 mol . 100 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Salzsäurelösung enthalten 0.01 mol HCl . HCl reagiert mit dem Hydrogensulfit zu Schwefliger Säure H_2SO_3 . Die Lösung enthält somit nach Zugabe von HCl -Lösung $0.01 \text{ mol H}_2\text{SO}_3$ und $0.0319 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol} = 0.0219 \text{ mol HSO}_3^-$. Die Konzentrationen (in 100 mL) berechnen sich zu $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_3$ und $0.219 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HSO}_3^-$. Dies ist ein Puffer.

$$\text{pH} = 1.81 + \lg(0.219/0.1) = 1.81 + 0.340 = 2.15.$$

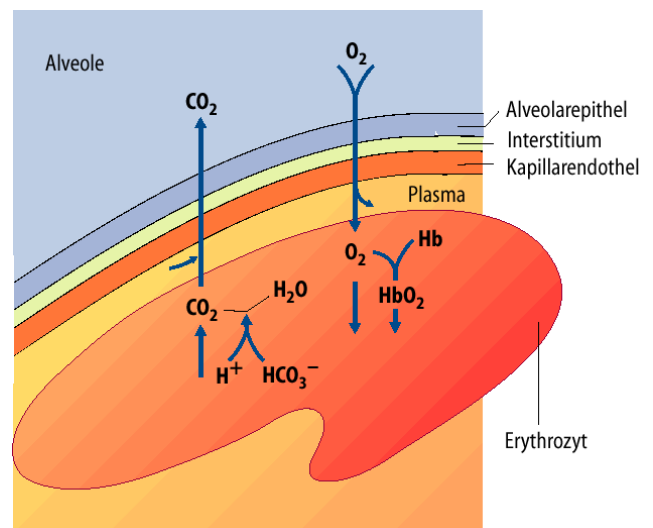
- b) Bei welchem Verhältnis der Pufferkomponenten ist die Pufferkapazität maximal?

Die Pufferkapazität wäre bei $\text{pH} = \text{pK}_s$ maximal. Das Verhältnis der Pufferkomponenten müsste 1:1 sein, also $0.319/2 = 0.159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_3$ und $0.159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HSO}_3^-$.

- 3) Physiologische Wirkung von pH-Wert Verschiebungen

Beim Aufblasen von Luftmatratzen, Schwimmen oder Schlauchbooten mit dem Mund mag es vorgekommen sein, dass ein anfängliches mulmiges Gefühl sich erweiterte zu einem LSD Eindruck und am Ende wurde es einem Schwarz vor Augen.

Diese sog. **Hyperventilation** beruht auf einem vermehrten, schnellen Ausstoss von CO_2 . Bei CO_2 -Mangel (Hypokapnie) kommt es zu einer verknappten Sauerstoffversorgung im Hirn, da der Hauptregulator für die Hirndurchblutung das Molekül CO_2 ist.



Ausserdem verändert sich durch den Ausstoss von CO_2 der pH-Wert im Blut.

In welche Richtung ändert sich der pH Wert? Handelt es sich hier um eine respiratorische Alkalose oder Acidose (pH liegt dann jenseits von 7.40 ± 0.04)? Was könnte man als Notmassnahme einem Hyperventilierenden anbieten?

Durch CO_2 Entfernung verschiebt sich das Gleichgewicht von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ nach links (LeChâtelier). Die $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ nimmt daher ab.

Im nachgeschalteten Gleichgewicht $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ wird der Carbonatpuffer des Bluts auch nach links verschoben, da Kohlensäure entfernt wird. Dadurch nimmt die Konz. an H_3O^+ ab und der pH-Wert steigt. Es handelt sich also um eine respiratorische Alkalose
Ausweg: Das CO_2 darf nicht weg, Plastiksack über den Kopf, aber nicht zu lange. (CO_2 Luft 0.035% CO_2 Atemluft 5%)

- 4) 10 mL einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ameisensäurelösung (HCOOH) sollen mit einer $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH-Lösung titriert werden.

Zeichnen Sie die Titrationskurve möglichst exakt. Dazu gehören die Berechnungen der folgenden Punkte (Die Kurve wird hier nicht gezeichnet. Sie sieht der Kurve von Essigsäure ähnlich, die berechneten Werte werden hier aber geliefert.

- a) Berechnung des Anfangs-pH-Wert (bei 0 mL KOH Lösung)

Es handelt sich um eine schwache Säure. Mit der Formel für schwache Säuren ergibt sich ein $\text{pH} = [\text{pK}_s - \text{lg}c_0(\text{Säure})]/2 = [3.70 - \text{lg}0.1]/2 = 2.35$. Bei diesem pH startet die Titration.

- b) Berechnung des Pufferpunktes

Der Pufferpunkt ist bei $\text{pH} = \text{pK}_s$, also bei 3.70.

- c) Berechnung des Äquivalenzpunktes: Wieviel mL Base wurden verbraucht? Welcher pH-Wert zeigt die Lösung am Äquivalenzpunkt an? (gehobene Aufgabe)

Mit $c(\text{Säure}) \cdot \text{Vol}(\text{Säure}) = c(\text{Base}) \cdot \text{Vol}(\text{Base})$ ergibt sich $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0.01 \text{ L} = 0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{Vol}(\text{Base})$ und somit $\text{Vol}(\text{Base}) = 28.57 \text{ mL}$.

Am Äquivalenzpunkt ist die gesamte Ameisensäure in die korrespondierende Base HCOO^- (Formiat-Ion) überführt worden. 10 mL einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Formiat-Lösung enthalten somit 0.001 mol Formiationen. Bei dieser Titration ist eine Besonderheit aufgetreten. Die Konzentration der Base ist relativ gering (was ungewöhnlich ist und nicht optimal), so dass 28.57 mL zugegeben werden mussten. Das Gesamtvolumen von 38.57 mL ist zu bedenken. $0.001 \text{ mol}/0.03857 \text{ L} = 0.026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = c(\text{HCOO}^-)$. Die schwache Base reagiert mit Wasser $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$. Der pOH-Wert kann über die Formel für schwache Basen berechnet werden. $\text{pOH} = [\text{pK}_b - \text{lg}c_0(\text{Base})]/2 = [(14-3.70) - \text{lg}0.026]/2 = 5.94$. $\text{pH} = 14 - 5.94 = 8.06$. Bei diesem pH-Wert liegt der Äquivalenzpunkt.

- d) Berechnung des End-pH-Wertes

Wenn nur genügend KOH-Lösung zugegeben wurde, dann fällt die Menge der Ameisensäure nicht mehr ins Gewicht, so dass am Schluss eine ca. $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OH^- -Lösung vorliegt. $\text{pOH} = -\text{lg}c(\text{Base})$. $\text{pOH} = 1.46$. $\text{pH} = 12.54$.

Der Kurvenverlauf ähnelt qualitativ der Essigsäurekurve. Die Kurve startet bei pH 2.35, verläuft dann lange bei pH 3.7 (Pufferpunkt), um bei pH 8.06 und 28.57 mL Basenzugabe den Äquivalenzpunkt zu zeigen. Die Kurve endet bei pH 12.54.

- 5) Der HYGO Abflussreiniger der Migros, der in fester Form erhältlich ist, enthält neben vielen anderen Bestandteilen Natriumhydrogencarbonat. 14.4 g des Abflussreinigers wurden in 100 mL Wasser gelöst und davon 50 mL mit HCl-Lösung der Konzentration $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ titriert. Der Äquivalenzpunkt lag bei 35.2 mL HCl-Lösung. Wieviel % Natriumhydrogencarbonat enthält das Pulver?

Base wird dieses Mal mit Säure titriert. $35.2 \text{ mL} (\text{Verbrauch an Säure}) \times 0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{Konzentration der Säure}) = 0.03168 \text{ mol } \text{HCO}_3^- \text{-Teilchen in } 50 \text{ mL bzw. } 0.06336 \text{ mol in } 100 \text{ mL}$ (dies entspricht auch der Menge an NaHCO_3). Die molare Masse $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $0.064 \text{ mol} \times 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.322 \text{ g } \text{NaHCO}_3$ in der verwendeten Probe von 14.40 g. Das entspricht 36.96 % NaHCO_3 .