

Drill&Practice: Fortgeschrittene Studien Säuren und Basen

1. Berechnung eines Puffers

a) 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 (Formel Henderson-Hasselbalch).
 $\text{pH} = 7.21 + \lg(0.1/0.01) = 7.21 + \lg 10 = 7.21 + 1 = 8.21$

b) 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.

c) Wie verändert sich der pH-Wert nach Zugabe von 50 mL Wasser? [unabhängig von b)]

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.

d) Wie verändert sich der pH-Wert nach Zugabe von $0.9 \text{ mol Natriumhydroxid}$? [unabhängig von b) und c)]

Die zugefügte fremde Base von 0.9 mol reagiert mit der Puffersäure H_2PO_4^- . Davon sind aber nur 0.1 mol gelöst. Wird $0.9 \text{ mol Natriumhydroxid}$ 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. $\text{pOH} = -\lg 0.8 = 0.0969$, $\text{pH} = 13.9$.

e) Bei welchem pH-Wert erwarten sie den maximalen Puffereffekt dieses Systems?
 bei $\text{pH} = 7.21$, wenn $\text{pH} = \text{pKs}$

2. 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.

- Berechnung des Anfangs-pH-Wert (bei 0 mL KOH Lösung)
 - Berechnung des Pufferpunktes
 - Berechnung des Äquivalenzpunktes: Wieviel mL Base wurden verbraucht? Welcher pH-Wert zeigt die Lösung am Äquivalenzpunkt an?
 - Berechnung des End-pH-Wertes
 - Zeichnen Sie die Titrationskurve möglichst exakt.
- a) Es handelt sich um eine schwache Säure. Mit der Formel für schwache Säuren ergibt sich ein $\text{pH} = [\text{pKs} - \lg c_0(\text{Säure})]/2 = [3.70 - \lg 0.1]/2 = 2.35$. Bei diesem pH startet die Titration.
- b) Der Pufferpunkt ist bei $\text{pH} = \text{pKs}$, also bei 3.70.
- c) 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 Formationen. 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. $\text{pOH} = [\text{pKb} - \lg c_0(\text{Base})]/2 = [(14 - 3.70) - \lg 0.026]/2 = 5.94$. $\text{pH} = 14 - 5.94 = 8.06$. Bei diesem pH-Wert liegt der Äquivalenzpunkt.
- d) Wenn nur genügend KOH -Lösung zugegeben wurde, dann fällt die Menge der Ameisensäure nicht mehr ins Gewicht, so dass am Schluss eine ca. $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ OH}^-$ -Lösung vorliegt. $\text{pOH} = -\lg c(\text{Base})$. $\text{pOH} = 1.46$. $\text{pH} = 12.54$.

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.

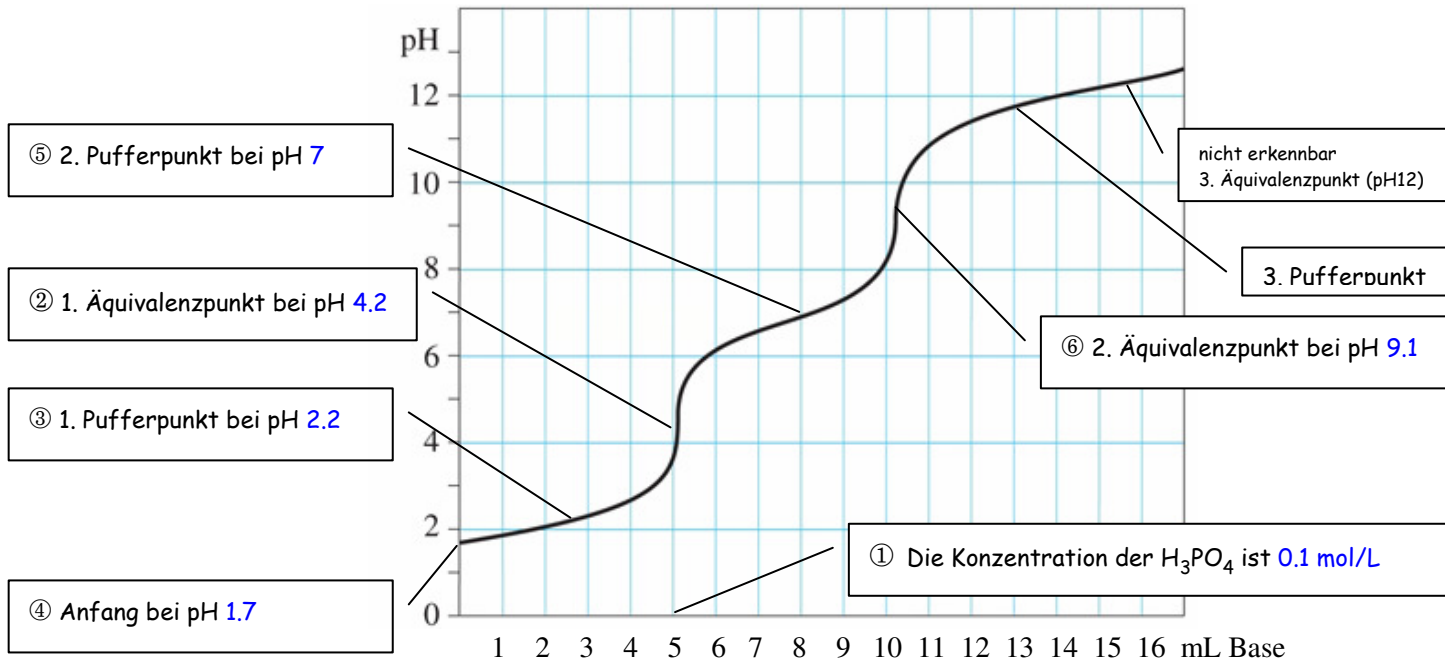
3. Titrationskurve von Phosphorsäure

60 mL Phosphorsäurelösung H_3PO_4 wird mit NaOH-Lösung $[c(\text{Base}) = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ titriert.

Die Graphik zeigt eine real gemessene Kurve.

Berechnen Sie alle in der Graphik angegebenen Punkte. Halten Sie sich an die Nummerierung.

Unterscheiden sich Experiment und Berechnung sehr?



① Die Konzentration der Säure lässt sich mit Hilfe des Volumens der Base am ersten Äquivalenzpunkt errechnen.

$c(\text{Säure}) \cdot \text{Vol}(\text{Säure}) = c(\text{Base}) \cdot \text{Vol}(\text{Base})$; $c(\text{Säure}) \cdot 60 \text{ mL} = 1.2 \cdot 5 \text{ mL}$; $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. An diesem Punkt sind allen H_3PO_4 Teilchen (also 0.1 mol), ein Proton durch die Base abgenommen worden. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$. Dies ist die Anfangskonzentration oder auch Totalkonzentration der Säure.

② Der Äquivalenzpunkt liegt nicht bei pH 7, sondern bei pH 4.2 denn das Produkt der Neutralisationsreaktion ist H_2PO_4^- , das selbst ein amphoterer Teilchen ist. Die SB-Tabelle zeigt einen pK_s von 7.21 und einen pK_b von 12.04. pK_b lässt sich aus der Position des H_2PO_4^- in der Basenspalte (!) über $14 - 1.96 = 12.04$ errechnen. Dies bedeutet, dass H_2PO_4^- im Vergleich der Säure- und Baseeigenschaften als Säure stärker ist (oder: H_2PO_4^- ist eine Säure!). Formell liegt $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PO_4^- vor, was mit der Formel für schwache Säuren $\text{pH} = [\text{pK}_s - \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)]/2 = [7.21 - \lg(0.1)]/2 = [7.21 - (-1)]/2 = 8.21/2 = 4.1$ ergibt, was mit 4.2 quasi identisch ist.

③ Der 1. Pufferpunkt liegt bei pH 2.2. Dort liegen genau 50% H_3PO_4 und 50% H_2PO_4^- (für beide also $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) vor. Nach Henderson-Hasselbalch ist dort der $\text{pH} = \text{pK}_s + \lg [c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)/c(\text{H}_3\text{PO}_4)] = 1.96 + \lg[0.05/0.05] = 1.96 + 0 = 1.96$. (Alle Zahlenkalkulationen sind Näherungen.)

④ Der AnfangspH ohne Zugabe von Base liegt bei ca. pH 1.7. Ordnet man die H_3PO_4 zu den schwachen Säuren, ergibt sich mit $\text{pH} = [\text{pK}_s - \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4)]/2 = [1.96 - \lg(0.1)]/2 = 1.48$ und mit dem pH für starke Säuren $\text{pH} = -\lg c(0.1) = 1$. Beide Zahlen sind zum Wert in der Graphik etwas tief.

⑤ Gehen wir in der Kurve zum 2. Pufferpunkt. Dort liegen genau 50% H_2PO_4^- und 50% HPO_4^{2-} (für beide also $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) vor. Nach Argumentation aus ③ ergibt sich ein pH-Wert von $\text{pH} = \text{pK}_s = 7.21$. Auch hier nicht ganz exakt aber durchaus akzeptabel.

⑥ Die letzte Diskussion ist der 2. Äquivalenzpunkt bei pH 9.1. Formell liegt nach Neutralisation des H_2PO_4^- $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HPO_4^{2-} vor. Auch dieses Teilchen ist ein Ampholyt: als Säure $\text{pK}_s = 12.32$, als Base $\text{pK}_b = 14 - 7.21 = 6.79$. Somit ist das Teilchen eine Base, da der pK_b -Wert kleiner ist als der pK_s -Wert. Mit der Formel für schwache Basen ergibt sich $\text{pOH} = [\text{pK}_b - \lg c(\text{HPO}_4^{2-})]/2 = [6.79 - \lg(0.1)]/2 = 3.9$. Umgerechnet auf den pH ergibt das $14 - 3.9 = 10.1$. Auch die Rechnung mit der mathematisch korrekten Beziehung erzeugt eine pH von 10.1. Damit lässt sich der Wert in der Graphik nicht gut stützen.

Anmerkung

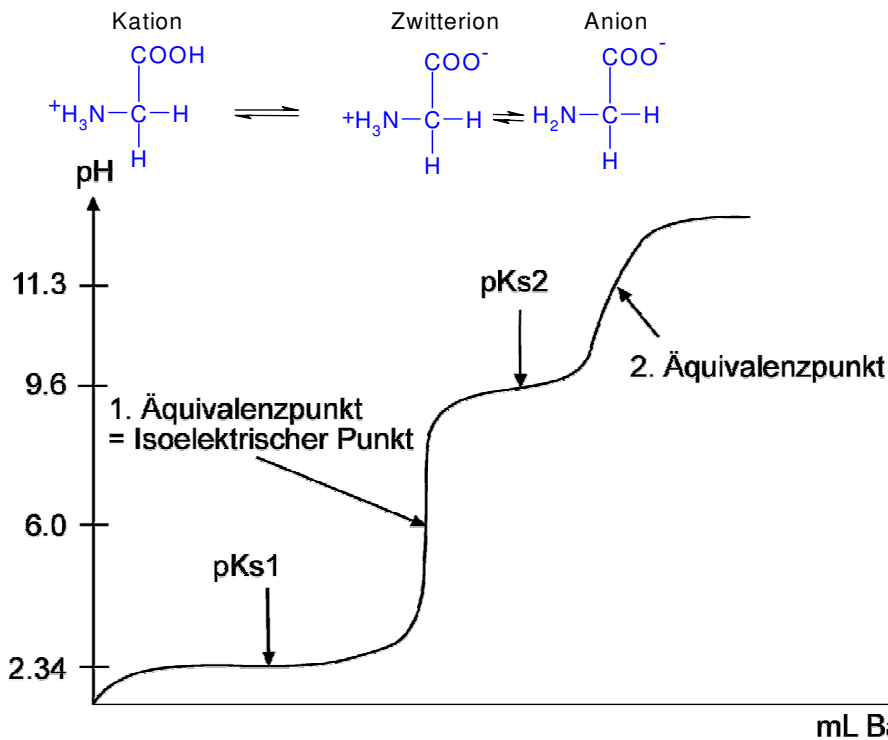
Bei allen Kalkulationen sind keine exakten Zahlen zu erwarten, die Prinzipien sollten aber klar sein, dass bei Titrationskurven immer Pufferpunkte zu erwarten sind und die einzelnen Äquivalenzpunkte selten bei pH 7 zu finden sind, da in der Lösung nach Neutralisation wieder Säuren (dann liegt der Äquivalenzpunkt < 7) oder Basen auftreten (dann liegt der Äquivalenzpunkt > 7).

4. Titration von Glycin mit NaOH-Lösung

Eine 0.1 mol/L Glycin-Lösung wird mit einer definierten Menge an HCl-Lösung angesäuert. Glycin liegt somit als Kation vor. Diese Lösung wird mit NaOH-Lösung titriert. Es zeigt sich folgende Titrationskurve mit 2 Pufferpunkten und 2 Äquivalenzpunkten, wobei der 2. ÄP wegen seiner Lage im oberen basischen Bereich oft nicht zu sehen ist.

Die dargestellten Ionenformen passen zum jeweilige Punkt in der Titrationskurve.

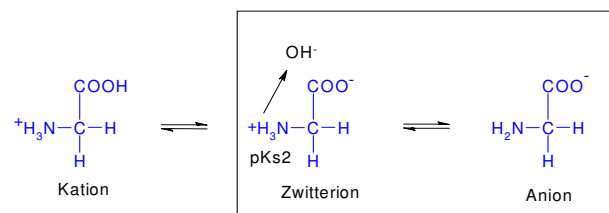
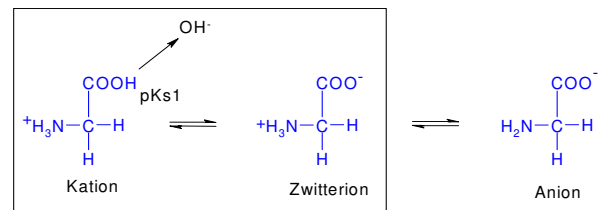
Die Titrationskurve zeigt schon alle Endergebnisse. Bestätigen Sie die Werte durch die korrekten Rechnungen.



Die Titration startet bei sehr tiefem pH, wobei das Kation nach und nach in das Zwitterion überführt wird. Da hier also die Säure (-COOH) und ihre korrespondierende Base (-COO⁻) im Gleichgewicht vorliegen, handelt es sich um ein Puffersystem.

Der 1. Pufferpunkt liegt nach $\text{pH} = \text{pKs} + \lg\left[\frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}\right]$ bei $\text{pH} = \text{pKs}$ wenn $c(\text{Zwitterion}) = c(\text{Kation})$ und $\lg\left[\frac{c(\text{Zwitterion})}{c(\text{Kation})}\right] = 0$. Der pKs_1 -Wert liegt für Glycin bei 2.34.

Wird weiter titriert, dann wird das dann vorliegende Zwitterion weiter deprotoniert und das Anion gebildet. Der 2. Pufferpunkt ist dann erreicht, wenn $c(\text{Zwitterion}) = c(\text{Anion})$, was bei $\text{pH} = \text{pKs}_2 = 9.6$ der Fall ist.



Am 1. Äquivalenzpunkt sind die Kationen in Zwitterionen überführt worden. Bei einer klassischen Säure ist am Äquivalenzpunkt nur noch die korrespondierende Base vorhanden. Da das Vorliegen von Zwitterionen am Isoelektrischen Punkt per Definition der Fall ist, entspricht der pH-Wert am 1. Äquivalenzpunkt dem pI-Wert von Glycin: $\text{pH-Äquivalenzpunkt} = \text{pI}(\text{Glycin}) = (\text{pKs}_1 + \text{pKs}_2)/2 = \text{ca. } 6.0$.

Am 2. Äquivalenzpunkt sind alle Zwitterionen dann in die Anionen überführt worden. Der pH-Wert errechnet sich, da das Anion selbst eine Base darstellt, aus der Formel für schwache Basen $\text{pOH} = [\text{pKb}_2 - \lg c_0(\text{Glycin})]/2$, wobei sich die Konzentration von Glycin durch den Verbrauch der Base am 1. Äquivalenzpunkt nach $c_0(\text{Glycin}) \cdot \text{Vol}(\text{Glycin}) = c(\text{NaOH}) \cdot \text{Vol}(\text{NaOH})$ errechnen lässt. Es sei noch angemerkt, dass die Menge der anfänglich zugegebenen HCl-Lösung auch neutralisiert worden ist und somit vom Ergebnis abgezogen werden muss.

Wäre also die $c_0(\text{Glycin}) = 0.1 \text{ mol/L}$, so würde sich der 2. Äquivalenzpunkt zu $\text{pOH} = [4.4 - (-1)]/2 = 2.7$ errechnen ($\text{pKb}_2 = 14 - \text{pKs}_2 = 14 - 9.6 = 4.4$). Der pH am 2. Äquivalenzpunkt = $14 - \text{pOH} = 11.3$.