8. Lösungen "Puffer, Titration"

1. Aus $3.0\cdot10^{-3}$ mol einer schwachen Säure HX und $6.0\cdot10^{-4}$ mol NaX wurde eine Lösung mit pH = 4.80 hergestellt. Wie groß ist K_S von HX?

Lösung:
$pH = pK_S - lg([HA]/[A^-])$ Puffer-Gleichung
$pK_S = pH + lg([HA]/[A^-])$
$pK_S = 4.80 + lg(3.0\cdot10^{-3}/6.0\cdot10^{-4}) = 5.50$
$K_S = 10^{-5.50} = \underline{3.2\cdot10^{-6}}$

2. Welches Konzentrationsverhältnis benötigt man, um eine Ammoniak/Ammoniumsalz-Pufferlösung mit pH = 9.50 herzustellen?

Lösung:
$pH = pK_S - lg([HA]/[A^-])$ Puffer-Gleichung
$lg([HA]/[A^-]) = pK_S - pH = 9.3 - 9.5 = -0.2$
$[HA]/[A^-] = 10^{-0.2} = \underline{0.63}$

3. Berechnen Sie die pH-Werte für die Titrationskurve der Titration von 25.0 mL 0.1-molarer Ammoniaklösung mit 0.1-molarer Salzsäure nach Zugabe von:
a) 10 mL Salzsäure
b) 25 mL Salzsäure
c) 35 mL Salzsäure

Lösung:
a)
Die Lösung enthält: NH_4Cl und NH_3
$10.0\cdot10^{-3}$ L $\cdot$0.1mol/L = $1.0\cdot10^{-3}$ mol NH_4Cl (also NH_4^+)
$25.0\cdot10^{-3}$ L $\cdot$0.1mol/L - $10.0\cdot10^{-3}$ L $\cdot$0.1mol/L = $1.5\cdot10^{-3}$ mol NH_3
$pH = pK_S - lg([HA]/[A^-])$ Puffergleichung
$pH = 9.3 - lg(1.0\cdot10^{-3}/1.5\cdot10^{-3}) = \underline{9.48}$

b)
Die Lösung enthält: NH_4Cl
$25.0 \cdot 10^{-3}$ L $\cdot 0.1$mol/L = $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol NH_4Cl in 50 mL Lösung
$c(NH_4Cl) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/0.05 L = 0.05 mol/L

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $pK_S = 9.3$

NH_4^+ ist eine schwache Säure, somit:
$pH = ½ (pK_S - \lg c_0/\text{molL}^{-1}) = ½ (9.3 - \lg 0.05) = \underline{5.30}$

c)
Die Lösung enthält: NH_4Cl und HCl
$25.0 \cdot 10^{-3}$ L $\cdot 0.1$mol/L = $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol NH_4Cl
$35.0 \cdot 10^{-3}$ L $\cdot 0.1$mol/L - $25.0 \cdot 10^{-3}$ L $\cdot 0.1$mol/L = $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol HCl
$c(HCl) = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/0.06 L = $1.66 \cdot 10^{-2}$ mol/L
HCl ist eine starke Säure, somit:
$c(H_3O^+) = c_0(HCl) = 1.66 \cdot 10^{-2}$ mol/L
$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(1.66 \cdot 10^{-2}) = \underline{1.78}$

4. Bei der Titration von 25 mL einer schwachen Säure HX mit 0.25-molarer Natronlauge ist pH = 4.50 nachdem 5 mL Natronlauge zugegeben wurden. Der Äquivalenzpunkt wird nach der Zugabe von 34.5 mL der Natronlauge erreicht. Wie groß ist K_S für die Säure?

Lösung:
- Die 25 mL schwache Säure enthalten:
  0.0345 L $\cdot 0.25$mol/L = $8.625 \cdot 10^{-3}$ mol an HX
- nach Zugabe von 5 mL Natronlauge sind in der Lösung:
  0.005 L $\cdot 0.25$mol/L = $1.25 \cdot 10^{-3}$ mol an NaX
  sowie
  $8.625 \cdot 10^{-3}$ mol - $1.25 \cdot 10^{-3}$ mol = $7.375 \cdot 10^{-3}$ mol an HX
  Es liegt eine Lösung einer schwachen Säure und ihres Salzes vor, also ein Puffersystem.

$pH = pK_S - \lg([HA]/[A^-])$ Puffer-Gleichung
$pK_S = pH + \lg([HA]/[A^-])$
$pK_S = 4.50 + \lg(7.375 \cdot 10^{-3}/1.25 \cdot 10^{-3}) = 5.27$
$K_S = 10^{-5.27} = \underline{5.37 \cdot 10^{-6}}$

5. Salzsäure mit 0.15 mol/L wird mit H_2S gesättigt (Löslichkeit von H_2S = 0.1 mol/L). Wie groß sind $c(S^{2-})$ und $c(HS^-)$?
$pK_{S1} = 6.96$; $pK_{S2} = 14.0$

Lösung:
Für das Gleichgewicht: $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$
gilt:
$K_{S1} = [H_3O^+]\cdot[HS^-]/[H_2S]$
mit:
$c(H_3O^+) \approx c_0(HCl)$ (Da H_2S eine schwache Säure ist, kann in diesem Fall ihr Beitrag zur H_3O^+-Bildung vernachlässigt werden)
$c(H_2S) \approx c_0(H_2S)$
=>
$[HS^-] = K_{S1}\cdot[H_2S]/[H_3O^+] = 10^{-6.96} \cdot 0.1 / 0.15 = \underline{7.3\cdot10^{-8}}$

Für das Gleichgewicht: $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$
gilt:
$K_{S2} = [H_3O^+]\cdot[S^{2-}]/[HS^-]$
mit:
$c(H_3O^+) \approx c_0(HCl)$
$c(HS^-) = 7.3\cdot10^{-8}$ (aus obiger Rechnung)
=>
$[S^{2-}] = K_{S2}\cdot[HS^-]/[H_3O^+] = 10^{-14.0} \cdot 7.3\cdot10^{-8} / 0.15 = \underline{4.9\cdot10^{-21}}$

6. Wie groß sind $c(H_3O)^+$, $c(H_2AsO_4^-)$, $c(HAsO_4^{2-})$, $c(AsO_4^{3-})$ und $c(H_3AsO_4)$ in einer Lösung von 0.30 mol/L Arsensäure?
$pK_{S1} = 3.60$; $pK_{S2} = 7.25$; $pK_{S3} = 12.52$

Lösung:

<u>Für die erste Stufe;</u>
$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+$ $\quad pK_{S1} = 3.60$
ist der pH-Wert und somit die H_3O^+-Konzentration für eine schwache Säure anzusetzen. Die Beiträge der weiteren Stufen zur H_3O^+-Bildung sind vernachlässigbar:
$pH = ½ (pK_s - \lg c_0/molL^{-1}) = ½ (3.60 - \lg 0.30) = 2.06$
$[H_3O^+] = 10^{-2.06} = \underline{8.7\cdot10^{-3}}$

Da in der nächsten Stufe ein geringer Bruchteil von $H_2AsO_4^-$ dissoziiert:

$[H_2AsO_4^-] = [H_3O^+] = \underline{8.7 \cdot 10^{-3}}$

Für $[H_3AsO_4]$ gilt dann:

$[H_3AsO_4] = c_0/\text{molL}^{-1} - [H_2AsO_4^-] = 0.3 - 8.7 \cdot 10^{-3} = \underline{0.291}$

<u>Für die zweite Stufe;</u>

$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H_3O^+ \quad pK_{S2} = 7.25$

gilt:

$K_{S2} = [HAsO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]/[H_2AsO_4^-]$

Die zweite Stufe trägt zur H_3O^+-Konzentration so gut wie nicht bei, daher ist: $[H_3O^+] = 8.7 \cdot 10^{-3}$ (wie oben berechnet).
Die oben berechnete $[H_2AsO_4^-]$ wird durch die zweite Dissoziationsstufe kaum verändert: $[H_2AsO_4^-] = 8.7 \cdot 10^{-3}$

=>

$$[HAsO_4^{2-}] = K_{S2} \cdot [H_2AsO_4^-]/ [H_3O^+] = 10^{-7.25} \cdot 8.7 \cdot 10^{-3}/8.7 \cdot 10^{-3}$$
$$= \underline{5.6 \cdot 10^{-8}}$$

<u>Für die dritte Stufe;</u>

$HAsO_4^- + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + H_3O^+ \quad pK_{S3} = 12.52$

gilt analog der zweiten Stufe:

$K_{S3} = [AsO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]/[HAsO_4^{2-}]$

mit:

$[H_3O^+] = 8.7 \cdot 10^{-3}$

$[HAsO_4^{2-}] = 5.6 \cdot 10^{-8}$

=>

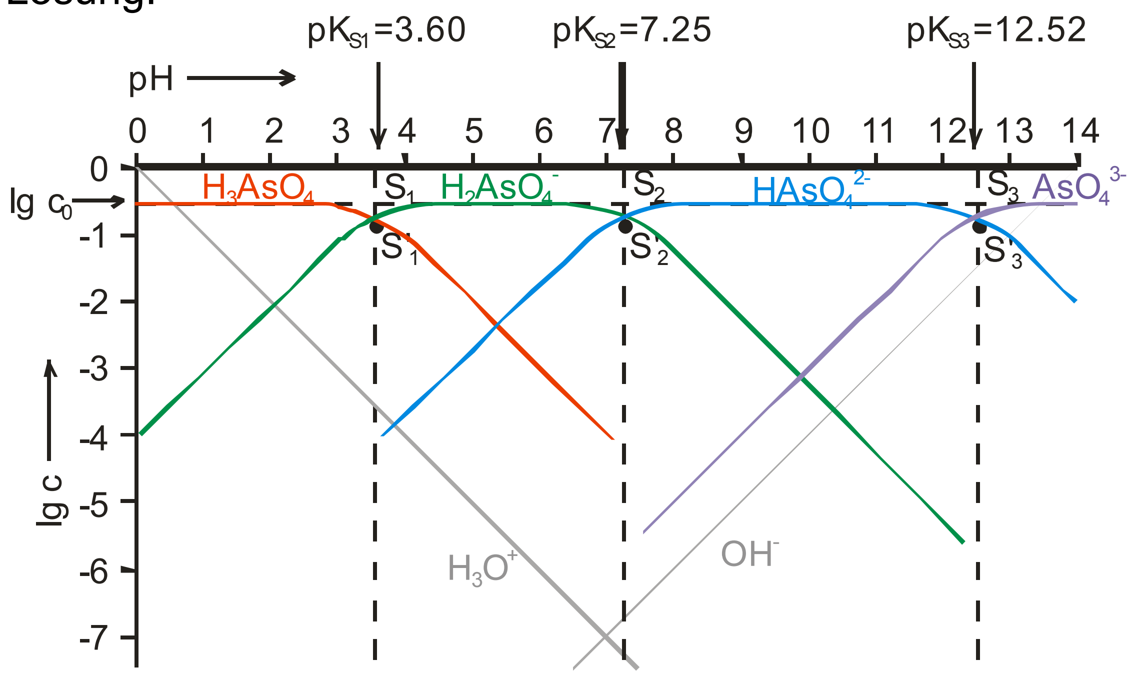
$$[AsO_4^{3-}] = K_{S2} \cdot [HAsO_4^{2-}]/ [H_3O^+] = 10^{-12.52} \cdot 5.6 \cdot 10^{-8}/8.7 \cdot 10^{-3}$$
$$= \underline{1.9 \cdot 10^{-18}}$$

7. Skizzieren Sie das Hägg-Diagramm für Arsensäure (H_3AsO_4) und geben Sie an bei welchen pH-Werten folgende Bedingungen vorliegen:

a) $c(H_3AsO_4) = c(HAsO_4^{2-})$

b) $c(H_2AsO_4^-) = c(AsO_4^{3-})$

Lösung:



Für die Lösung dieser Aufgabe kann der Konzentrationsverlauf bei einer beliebigen Ausgangskonzentration (lg c_0) eingezeichnet werden.

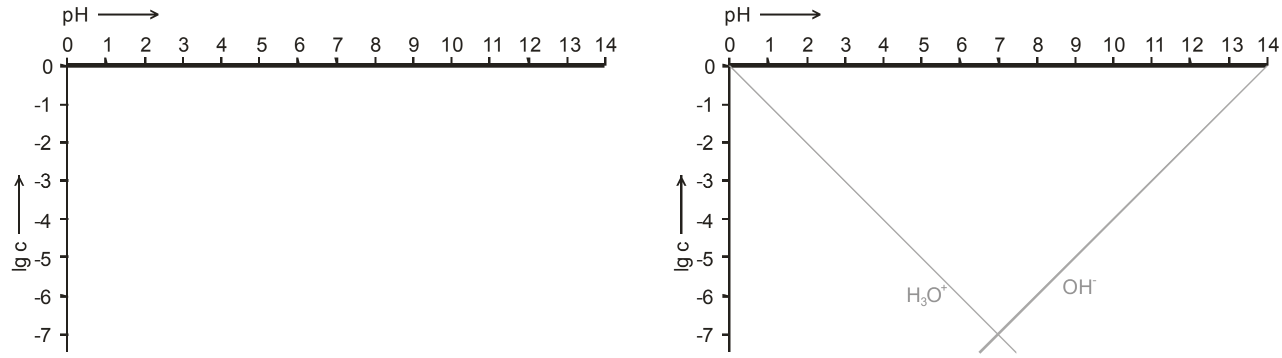
a) $c(H_3AsO_4) = c(HAsO_4^{2-})$ bei pH = 5.4

b) $c(H_2AsO_4^-) = c(AsO_4^{3-})$ bei pH = 9.9

ANHANG: Konstruktion eines Hägg-Diagramms

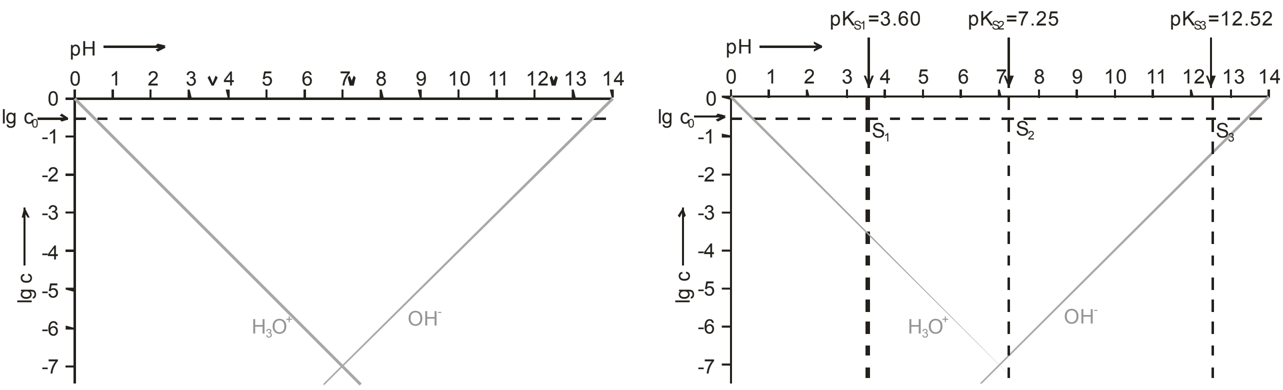
Das Hägg-Diagramm ist eine doppelt logarithmische Darstellung, die Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse in Lösungen schwacher Protolyte erlaubt. Die Konstruktion des Hägg-Diagramms soll im Folgenden schrittweise am Beispiel der Arsensäure erläutert werden:

1. Doppeltlogarithmisches Diagramm:



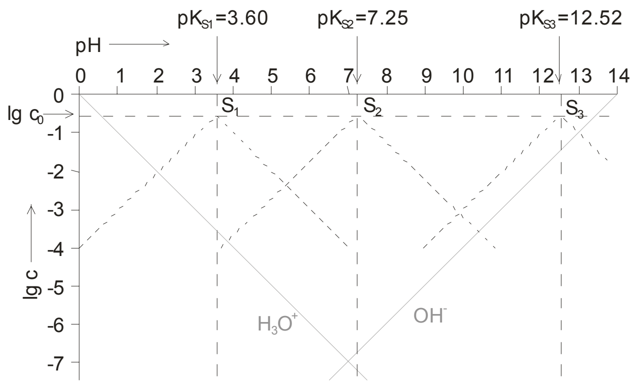
Die H_3O^+-Konzentration ist in diesem Diagramm gemäß pH = lg[H_3O^+] durch eine Gerade mit der Steigung -1 gegeben. Entsprechend ist die OH^--Konzentration durch eine Gerade mit der Steigung +1 gegeben (Schnittpunkt mit pH-Achse bei 14).

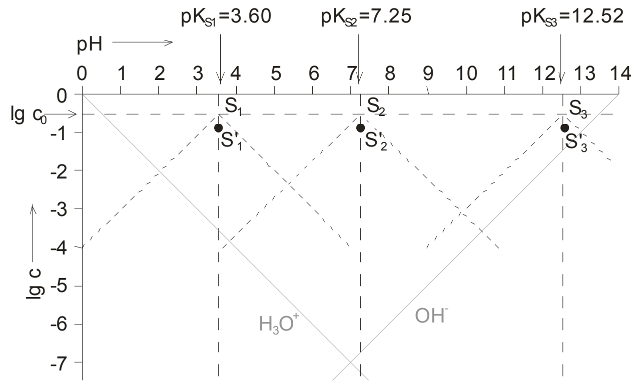
2. c_0 und pK_S



Eine Parallele zur pH-Achse im Abstand der Ausgangskonzentration lg c_0 und das Lot bei pH = pK_S ergeben Systempunkte (S) an denen sich die Asymptoten der Konzentrationsverläufe schneiden.

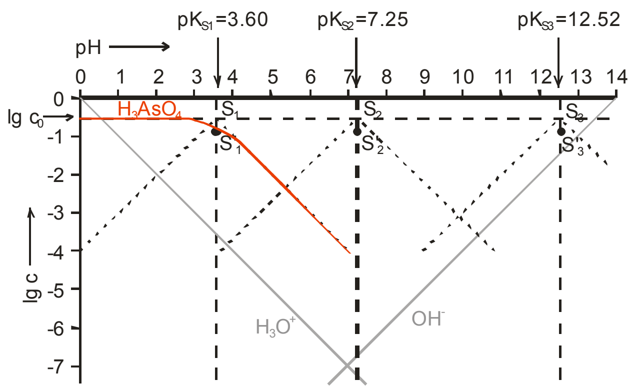
3. Hilfsgeraden (Asymptoten)





Durch die Systempunkte werden Hilfsgeraden mit den Steigungen +1 und -1 gezogen. Die Hilfsgeraden sind die Asymptoten der Konzentrationsverläufe. Der genaue Scheitelpunkt (S') der Konzentrationsverläufe (Hyperbeln) liegt um 0.3 Einheiten unterhalb S

4. Konzentrationsverlauf der Ausgangsspezies

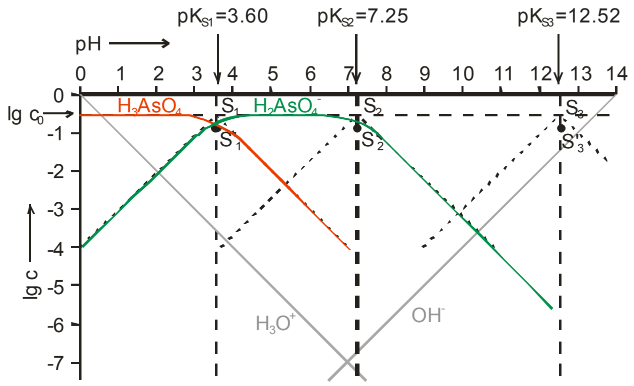


Im vorliegenden Beispiel ist im ersten Dissoziationsgleichgewicht;

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+ \qquad pK_{S1} = 3.60$$

H_3AsO_4 die Ausgangsspezies, die am Ausgangspunkt bei pH = 0 in der Ausgangskonzentration (lg c_0) vorliegt. Mit steigendem pH-Wert bleibt die Konzentration zunächst nahezu Konstant. Der Verlauf der Kurve geht dann nach dem Scheitelpunkt in die Asymptote mit Steigung -1 über.

5. Konzentrationsverlauf der korrespondierenden Base



Die Konzentration der korrespondierende Base $H_2AsO_4^-$ nimmt, ausgehend von pH =0, zu (entlang der Asymptote mit Steigung +1) um nach dem Scheitelpunkt den Wert lg c_0 zu erreichen (fast vollständige Dissoziation von H_3AsO_3 zu $H_2AsO_4^-$). Am nächsten Scheitelpunkt geht dann der Konzentrationsverlauf in die entsprechende Asymptote mit der Steigung -1 über. Die Konzentration nimmt jetzt ab, weil das zweite Dissoziationsgleichgewicht zum tragen kommt:

$$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad pK_{S2} = \ 7.25$$

Der Konzentrationsverlauf der nächsten Spezies ($HAsO_4^{2-}$, ...) wird analog konstruiert: