

Junior Science

Lektion 4 Basen

Basen

Stoffe, die Protonen akzeptieren, sind basisch. Viele dieser Stoffe können zudem in wässriger Lösung Hydroxidionen freigegeben und eine Säure neutralisieren. Wird die Base Natriumhydroxid in Wasser gelöst, dann entsteht alkalisch reagierende Natronlauge. Beim Lösen des Salzes Natriumhydrogencarbonat zerfällt das Salz in das Natrium- und Hydrogencarbonat. Das Hydrogencarbonat ist eine Anionenbase. Neutrales Ammoniak reagiert mit Wasser zum Ammoniumion und Hydroxidion. Ammoniak ist somit eine neutrale Base. Bei der Reaktion des Aluminiumhydroxids mit Wasser entsteht eine Kationenbase. Die Oxide von Alkalimetallen wie Kalzium- und Bariumoxid reagieren mit Wasser zu Kalzium- bzw. Bariumhydroxid (Basenbildner).

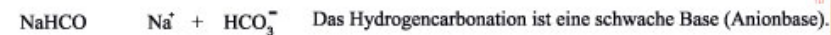
Lösen von NaOH und Ca(OH)_2 im Wasser



Natronlauge und Kalziumlauge sind starke Basen.



Lösen von Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) im Wasser



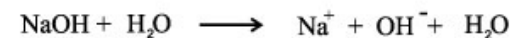
Neutralisation

Bei der Neutralisation reagieren eine Base und eine Säure zu einem Salz und Wasser.

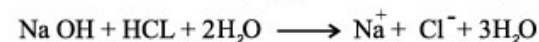
Natronlauge und Salzsäure reagieren zu Kochsalz und Wasser.



Teilreaktionen



Werden die Teilreaktionen zusammengefügt, dann sieht die Reaktionsgleichung so aus.



Junior Science

Lektion 3 Säuren

Gibst Du Wasser in die Säure, dann passiert das Ungeheure!

Was ist eine Säure?

Säure Stoffe können ein Wasserstoffion (Proton) abgeben, weil sie davon zu viele haben. In einer vereinfachten chemischen Gleichung lässt sich das so darstellen.

Salzsäure, HCl und Wasser (H_2O) ergeben $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Das entspricht der Dissoziationsgleichung: $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

In einer nicht mehr einfachen chemischen Gleichung wird berücksichtigt, dass Salzsäure eine Chlorwasserstofflösung ist und konzentrierte Salzsäure eine Massenkonzentration von 36% hat. Das bedeutet, dass Salzsäure aus HCl und H_2O besteht. Das hat Konsequenzen für die chemische Schreibweise (36% HCl besteht aus HCl + Wasser). Aber das ist nur eine Zwischenlösung auf dem Weg zum Ziel.

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ Diese Gleichung ist nur ein helfendes Modell.

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ Das ist die chemische vollständige Darstellung für Salzsäure

Es sieht merkwürdig aus, das Wasser zweimal als Molekül darzustellen, weil es nur ein Wasser gibt. Die gewählte Schreibweise soll helfen, den komplexen Vorgang zu verstehen.

Das Proton befindet sich im Oxonium-Ion (H_3O^+) und deren Anzahl ist im Lösungsmittel Wasser begrenzt, weil sich drei Wassermoleküle mit dem Oxonium-Ion zu einem Hydronium-Ion (H_9O_4^+) ordnen. Der Zustand des Hydronium-Ions ist nur von sehr kurzer Dauer ($2,2 \cdot 10^{-13}$ Sekunden). Die sehr kurze Existenz des Hydronium-Ions bedingt, dass auch ein einzelnes Wassermolekül nur sehr kurze Zeit als einzelnes Teilchen existiert, da es ständig ein Proton aufnimmt und wieder abgibt. Die Protonen wandern ständig zwischen den Wassermolekülen und erzeugen dabei für sehr kurze Zeit das Oxonium-Ion, das sofort zum Hydronium-Ion formiert, um anschließend das Proton ganz schnell wieder abzugeben.

Salzsäure besteht also aus Cl^- , H_3O^+ und H_2O . Wobei die Zustände des Hydronium-Ions und des Wassers ständig wechseln.

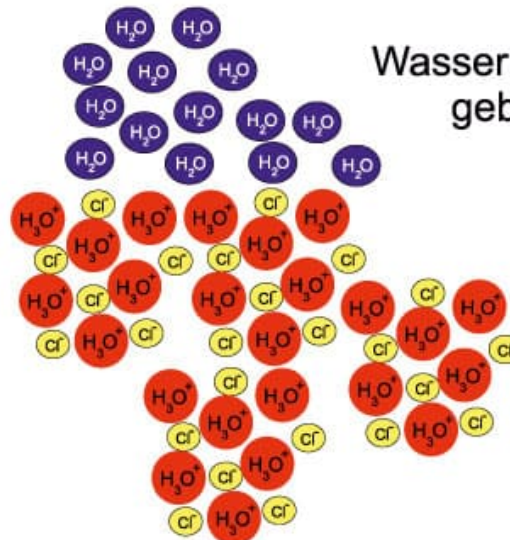
Gibst Du Wasser in die Säure! $\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Wasser}$

In der Salzsäure befinden sich Hydronium-Ionen und Wasser in einem thermodynamischen Gleichgewicht, das stark zugunsten der Hydronium-Ionen verschoben ist. Kommt zu diesem Gleichgewicht eine ausreichende Menge Wasser hinzu, dann versuchen die Hydronium-Ionen diesem neuen Wasseranteil die Protonen zu geben. Die Wassermoleküle wollen aber die Protonen sofort wieder abgeben und dabei kommt es zu vielen Zusammenstößen der Teilchen, was zur Erzeugung von Wärme führt. Die Wärme beschleunigt die Bewegung der Chloridionen und wenn diese mit ausreichender Energie aufeinandertreffen, dann entsteht molekulares Chlorgas, das in die Luft über tritt (rauchende Salzsäure).

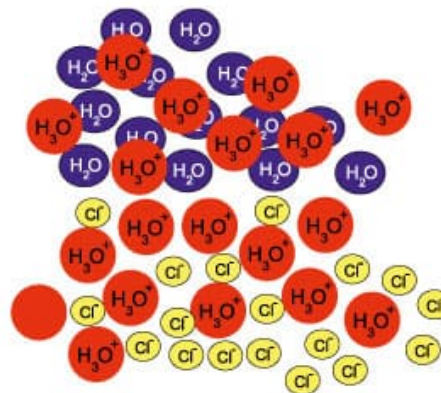
Junior Science

Lektion Säure 3.1

Das Ungeheure passiert, wenn Wasser in die Säure gegeben wird!



Wasser zur Säure
geben



wenig später

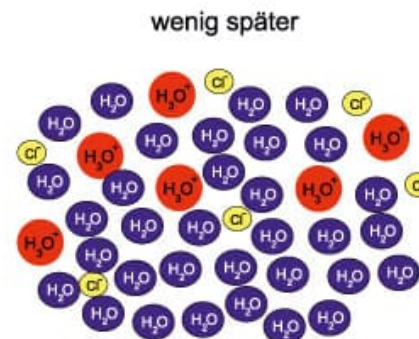
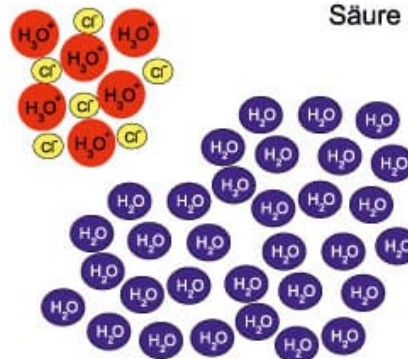
Die Hydronium-Ionen drängen in das Wasser und geben ihre Protonen ab. Die Wassermoleküle geben sie aber sofort wieder zurück. Dies geschieht so lange, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Dabei kommt es zum Zusammenstoßen von Teilchen mit dem Freiwerden von Wärmeenergie. Durch die Bewegung der Hydronium-Ionen in Richtung Wasser entstehen Bereiche, wo Chloridionen aufeinandertreffen.

Junior Science

Lektion Säure 3.2

Warum passiert das Ungeheure nicht, wenn Säure in Wasser gegeben wird?

Bedingung ist, dass die Säure langsam zum Wasser gegeben wird. Gelangen die in der Säure enthaltenen Hydronium-Ionen in das Wasser, so gibt es sehr viele freie Wassermoleküle, die die Protonen der Hydronium-Ionen aufnehmen. Sie können die Protonen auch schnell wieder abgeben, weil genügend freie Wassermoleküle in der Nachbarschaft sind. Auf diese Weise stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Das Gleichgewicht befindet sich aber jetzt auf einem geringen Niveau. Dafür ist die verdünnte Säure weniger ätzend. Bei dem Vorgang wird auch Reaktionswärme frei, doch in einer viel geringen Menge.



Junior Science

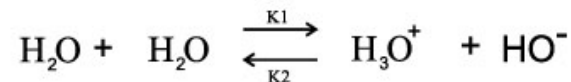
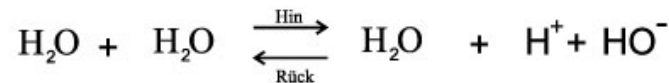
Lektion 5

Autoprotolyse des Wassers

Autoprotolyse des Wassers

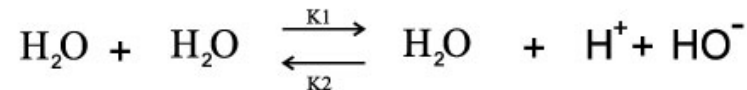
Reines Wasser kann Elektronen transportieren. Die Leitfähigkeit ist unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen und hat ihre Ursache in der sehr geringen Protolyse des Wassers. Weil die Protolyse ohne den Einfluss anderer Stoffe erfolgt, wird sie als Autoprotolyse bezeichnet.

Die Protolyse ist die Eigendissoziation des Wassers und das Wasser tritt dabei als Base oder Säure auf. Am Neutralpunkt sind Basen- und Säureanteil gleich groß. Ein Stoff, der sowohl als Säure oder Base auftreten kann, ist ein Ampholyt. Die Eigendissoziation findet nur in einem sehr geringen Anteil der Wassermoleküle statt. Der überwiegende Teil der Wassermoleküle ist undissoziiert. Die Protolyse ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu.



Für die Erklärung der Lage des Gleichgewichts ist die Reaktionsgleichung mit Wasserstoffion und Hydroxidion gut geeignet. Das Gleichgewicht stellt sich aus der Konstanten (1) für die Hinreaktion und der Konstanten (2) für die Rückreaktion ein.

Überführung der Reaktionsgleichung in das Massenwirkungsgesetz



Das Symbol der Gleichgewichtsreaktion (Doppelpfeil) weicht dem Zeichen der Gleichsetzung (=). In einer chemischen Gleichung können eine Masse vom Stoff A und eine Masse vom Stoff B zu einer Masse des Stoffes C reagieren. Im Stoff C sind die beiden Massen von A und B vereint. Es ist jedoch nicht richtig, dies so darzustellen ($1+1=1$). Deshalb werden im Massenwirkungsgesetz die Massen der Stoffe multipliziert ($1 \cdot 1 = 1$). Die Konstanten für Hin- und Rückreaktion gehen in die Multiplikation ein.

$$\text{K}_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{K}_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

Die eckigen Klammern stehen für die Konzentration des Stoffes in mol/l.

Junior Science

Lektion 5.1 Säuregrad des Wassers

Der Säuregrad des Wassers ist sehr klein und wird durch den K_s -Wert bzw. pK_s -Wert ausgedrückt.

Zur Berechnung von K_s wird die Gleichung nach dem Massenwirkungsgesetz umgeformt.



$$K_1 \cdot [H_2O] \cdot [H_2O] = K_2 \cdot [H_2O] \cdot [H^+] \cdot [HO^-] \quad /: K_2$$

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot [H_2O] \cdot [H_2O] = [H_2O] \cdot [H^+] \cdot [HO^-] \quad /: [H_2O] \cdot [H_2O]$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[H_2O] \cdot [H^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O] \cdot [H_2O]} \quad \text{Es gilt: } \frac{K_1}{K_2} = K_s$$

Der Quotient aus $K_1:K_2$ wird durch K_s ersetzt und die Gleichung wird durch Kürzen vereinfacht. K_s steht für den Säuregrad des Wassers und ist sehr klein ($1,8 \cdot 10^{-16}$)

$$K_s = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]}$$

Der pK_s -Wert des Wassers beträgt bei 25 Grad 15,74 und beschreibt das Gleichgewicht zwischen dissoziierten Wasserteilchen und undissoziierten. Der pK_s -Wert ist der negativ Dekatische Logarithmus des K_s -Werts ($pK_s = -\lg K_s$).

Die Beziehung zwischen K_s und pK_s

$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad pK_s = 15,74$$

$$15,74 = -\lg 1,8 \cdot -\lg 10^{-16}$$

$$15,74 = -0,255 + 16$$

$$15,74 = 15,74$$

Das chemische Gleichgewicht ist stark in die Richtung des Wassers verschoben. Der K_s -Wert ist sehr klein und der pK_s -Wert ist entsprechend hoch.

$$pK_s \ 15,74 = -\lg K_s \ 10^{-15,74}$$

$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{0,225} + 10^{-16} = 10^{-15,74}$$

Junior Science

Lektion 5.2 Ionenprodukt des Wassers

Vom K_s-Wert des Wassers zum Ionenprodukt des Wassers (K_w)

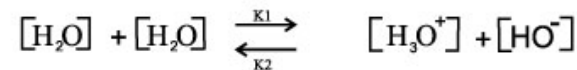
$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{0,225} + 10^{-16} = 10^{-15,74}$$

Der Quotient aus dissoziierten Wasserteilchen und undissoziierten Wassermolekülen ist sehr klein.

Das Produkt aus dem K_s-Wert (Säurewert des Wassers) und der Anzahl der in einem Liter 25 grad warmen Wassers enthaltenen Mol H₂O (18g/mol) ergibt das Ionenprodukt des Wassers K_w. Der Liter Wasser enthält 55,4 Mol Wasser. Der lg von 55,4 ist 1,74 oder (10^{1,74})

$$K_w = 10^{-15,74} \cdot 10^{1,74} \quad K_w = 10^{-14}$$

Eine andere Sichtweise auf das Ionenprodukt



$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O] \cdot [H_2O]} \quad K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_s = \frac{1 \cdot 10^{-7} H_3O^+ \text{ mol/l} \cdot 1 \cdot 10^{-7} HO^- \text{ mol/l}}{55,4 \text{ mol/l}^2}$$

$$K_s = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}^2}{3069,16 \text{ mol/l}^2} \quad K_s = 3,26 \cdot 10^{-18}$$

Das Ergebnis für K_s ist sehr klein und zeigt, dass die Anzahl der Wassermoleküle stark überwiegt.

Weil sich die Gesamtkonzentration des Wassers nicht ändert und somit konstant bleibt, wird sie in den K_s einbezogen und es entsteht die neue Konstante K_w.

$$\begin{aligned} K_s \cdot 55,4 \text{ mol/l}^2 &= K_w \\ 3,26 \cdot 10^{-18} \cdot 3069,16 \text{ mol/l}^2 &= K_w \\ 10^{-14} &= K_w \end{aligned}$$

Junior Science

Lektion 5.3 pH-Wert und pOH-Wert

Wasser hat die besondere Eigenschaft, als Säure oder Base reagieren zu können. Die Ursache liegt in der Autoprotolyse und dem damit einhergehenden Ionenprodukt (K_w). Um eine bessere Übersicht zu erhalten, wurde der pH-Wert und der pOH-Wert eingeführt.

Die Abkürzung pH steht für potentia Hydrogenii - die relative Aktivität der Wasserstoffionen. Das Wasserstoffion bedingt die Protonisierung eines Wassermoleküls zum Oxoniumion (H_3O^+). Folgende Schreibweisen sind möglich:

$$pH = -\lg [H^+] \quad \text{und} \quad pH = -\lg [H_3O^+]$$

Der pH-Wert drückt die relative Aktivität der Wasserstoffionen/Oxoniumionen unter Verwendung des negativ dekadischen Logarithmus aus. Die Anwendung des negativen Dekadischen Logarithmus macht die Verwendung des Ionenprodukts übersichtlich.

Am Neutralpunkt besteht das Gleichgewicht zwischen Oxoniumionen und Hydroxidionen. Die geringe Leitfähigkeit reinen Wassers beruht auf der geringen Autoprotolyse. In 55,4 mol Wasser (1 Liter) sind 0,0000001 mol H_3O^+ und 0,0000001 mol OH^- enthalten. In Dezimalschreibweise 10^{-7} mol H_3O^+ und 10^{-7} mol OH^- .

K_w und pK_w -Wert

K_w und pK_w -Wert entsprechen dem Ionenprodukt des Wassers

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad 10^{-14} = 10^{-7} \cdot 10^{-7}$$

$$K_w = 10^{-14}$$

Der pK_w -Wert ist der negativ Dekadische Logarithmus des K_w -Werts.

$$pK_w = -\lg K_w \quad pK_w = -\lg 10^{-14}$$

$$pK_w = 14$$

$$pH + pOH = pK_w$$

$$pH 7 + pOH 7 = 14$$

$$-\lg[H^+] + -\lg[OH^-] = -\lg K_w \quad (\text{Logarithmengesetz zur Addition beachten!})$$

$$-\lg 10^{-7} + -\lg 10^{-7} = -\lg 10^{-14}$$

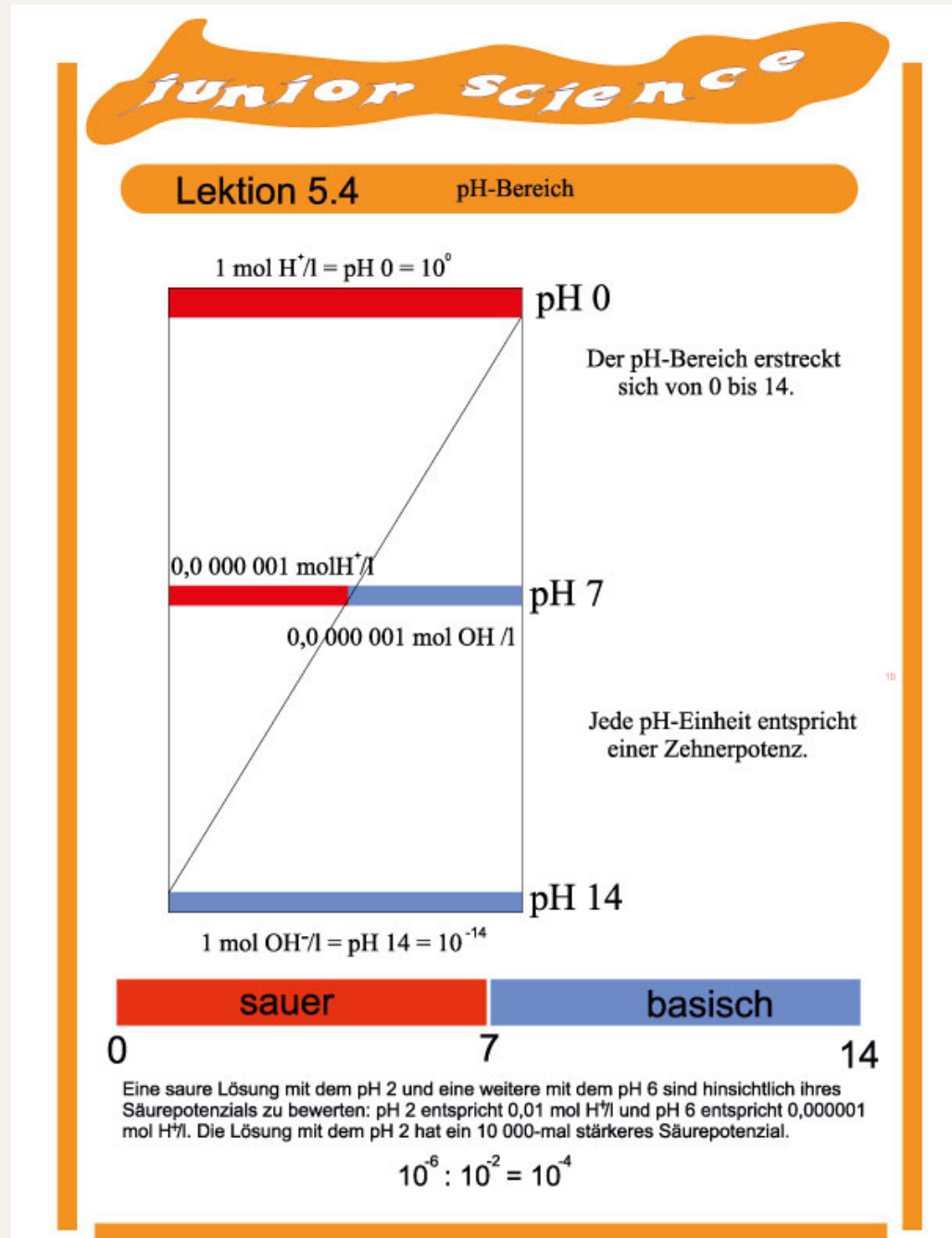
Dem Ionenprodukt entsprechend gilt, dass saure und basische Anteile stets 14 ergeben.

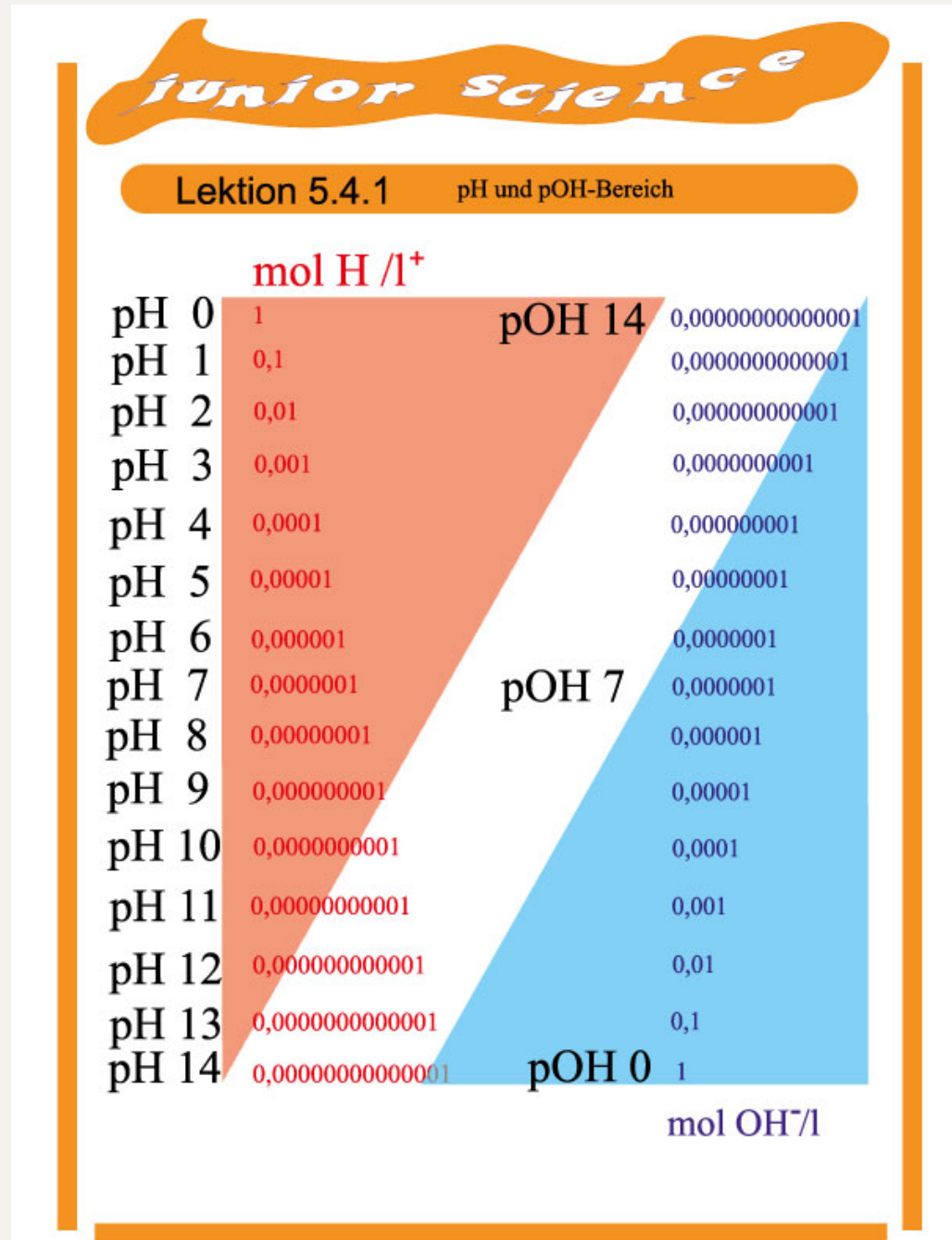
$$pH 2 + pOH 12 = 14$$

$$pH 5 + pOH 9 = 14$$

$$pH 11 + pOH 3 = 14$$

Es gilt also: $pK_s + pK_B = 14$
Der pK_B -Wert beschreibt die Basenstärke.





Junior Science

Lektion 5.5 pH-Wert berechnen (1)

Die Berechnung des pH-Werts führt nur unter Berücksichtigung weiterer Bedingungen zu einem mathematischen Ergebnis, dass mit dem realen Messergebnis übereinstimmt.

Zu den zu berücksichtigenden Bedingungen gehören:

Wird der pH-Wert einer starken Säure oder starken Base berechnet?

Ist die Verdünnung der starken Säure oder Base in dem Bereich, wo sie nicht von der Eigendissoziation des Wassers beeinflusst wird?

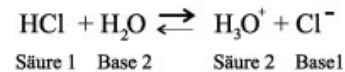
Ist die Konzentration der starken Säure oder Base so hoch, dass die Rückreaktion stattfindet?

Wird der pH-Wert einer schwachen Säure oder Base berechnet?

Starke Säuren

Starke Säuren dissoziieren vollständig. Sie geben ihre Protonen gern an die Base Wasser ab und haben einen kleinen pKs-Wert und einen großen Ks-Wert. Zu den starken Säuren gehören jene, deren pKs kleiner als 0 und der Ks-Wert größer als 1 ist.

Salzsäure hat einen pKs von -6 und protolysiert vollständig, es gilt $[HCl] = [H_3O^+]$.



Das Chlorid ist eine sehr schwache Base und hat nur wenig Potenzial, ein Proton einzufangen. Deshalb kann die Rückreaktion vernachlässigt werden, weil das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite liegt. Aus der Gleichung wird sichtbar, warum das Wasser als Base angesehen wird. Der Ks-Wert ist die Säurekonstante für das Gleichgewichts des Massenwirkungsgesetzes.

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{[HCl]} \quad K_s = \frac{1\,000\,000}{1}$$

$$K_s = 10^6$$

$$\begin{aligned}
 pK_s &= -\lg K_s \\
 -6 &= -\lg 10^6
 \end{aligned}$$

Für eine 0,1 mol/l HCl gilt: $0,1[HCl] = 0,1[H_3O^+]$

$$\begin{aligned}
 pH &= -\lg[H_3O^+] & pH &= -\lg 10^{-1} \\
 & & pH &= 1
 \end{aligned}$$

Der pH-Wert einer 0,1 m HCl hat den Wert von 1.

Junior Science

Lektion 5.5 pH-Wert berechnen (2)

Zu berechnen sind die pH-Wert folgender Salzsäurelösungen: a) 0,5 mol/l b) 0,04 mol/l.

a) 0,5 mol HCl in Dezimalschreibweise = $5 \cdot 10^{-1}$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-1} + -\lg 5 \quad \text{pH} = 1 - 0,69 \quad \text{pH} = 0,31$$

b) 0,004 mol HCl in Dezimalschreibweise = $4 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3} + -\lg 4 \quad \text{pH} = 3 - 0,6 \quad \text{pH} = 2,4$$

Die Berechnung des pH-Werts für HCl führt unter der Behauptung $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ bis zur tausendfachen Verdünnung zu mathematisch richtigen Ergebnissen. Bei stärkeren Verdünnungen kommt es zu Abweichungen durch die Eigendissoziation des Wassers. Folgende Berechnung macht dies deutlich.

Eine 0,00000001 molare HCl (10^{-8} mol/l) hätte einen pH von 8.

$$\text{pH} = -\lg 10^{-8} \quad \text{pH} = 8$$

Bei der exakten Berechnung unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts für die Verdünnung ergibt sich der pH von 6,978.

Die andere Richtung (vom pH zur molaren Konzentration)

Aus dem gegebenen pH-Wert einer Salzsäurelösung 2,8 kann deren molare Konzentration berechnet werden. $\text{pH } 2,8 = -\lg 10^{-2,8} (-2,8 = -3 + 0,2)$

$$-\lg \text{ mol H}^+/\text{l} = 2,8 = -\lg 10^{-3+0,2}$$

$$-\lg \text{ mol H}^+/\text{l} = -\lg 10^{-3} + -\lg 10^{0,2} \quad (\text{Logarithmus ausklammern})$$

$$\text{mol H}^+/\text{l} = 10^{-3} \cdot 10^{0,2}$$

$$\text{mol H}^+/\text{l} = 0,001 \cdot 1,5849$$

$$\text{mol H}^+/\text{l} = 0,001585$$

Probe: pH einer 0,001585 molare HCl

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3} + -\lg 1,585 \quad \text{pH} = 3 - 0,2 \quad \text{pH} = 2,8$$

Der lg von 0,001585 ist mit dem Taschenrechner schnell bestimmt. Der Umweg über die Dezimalschreibweise ist für das Erkennen des Zusammenhangs besser und erleichtert die gedankliche Konstruktion der Kenntnisse zum Wissen.

Junior Science

Lektion 5.5 pH-Wert berechnen (3)

Schwefelsäure ist eine starke Säure und zweiprotonig.



Eine 0,1 molare Schwefelsäure enthält 0,2 mol H_3O^+ . Das muss bei der Berechnung des pH-Werts berücksichtigt werden.

Gesucht ist der pH-Wert einer 0,005 m Schwefelsäurelösung!

$0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ mol H}^+/\text{l}$, in Dezimalschreibweise $1 \cdot 10^{-2}$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\lg 10^{-2} \\ \text{pH} &= 2\end{aligned}$$

Gesucht ist der pH-Wert einer 0,45 m Schwefelsäurelösung!

$0,45 \cdot 2 = 0,9 \text{ mol H}^+/\text{l}$, in Dezimalschreibweise $9 \cdot 10^{-1}$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\lg 10^{-1} + -\lg 9 \\ &= 1 - 0,95 \\ \text{pH} &= 0,05\end{aligned}$$

Berechnung des pH-Werts einer Base

Gesucht ist der pH-Wert einer 0,05 molaren KOH! $\text{pOH} = -\lg \text{OH}^-/\text{mol/l}$

Dezimalschreibweise: $0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$

$$\begin{array}{ll}\text{pOH} = -\lg 10^{-2} + -\lg 5 & \text{pH} = 14 - \text{pOH} \\ \text{pOH} = 2 - 0,7 & \text{pH} = 14 - 1,3 \\ \text{pOH} = 1,3 & \text{pH} = 12,7\end{array}$$

Hinweis: Selbstverständlich führt auch das Weglassen der Dezimalschreibweise zum Ergebnis:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\lg 0,05 \\ \text{pOH} &= 1,3\end{aligned}$$

Das Anwenden der Dezimalschreibweise bietet eine der Möglichkeiten, den Zusammenhang zwischen molarer Konzentration und pH-Wert herzustellen. Dabei ist es gleich, ob für dieses Beispiel die Dezimalschreibweise mit:

$0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$ oder $50 \cdot 10^{-3}$ oder $0,5 \cdot 10^{-1}$ gewählt wird.

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren

Schwache Säuren

Schwache Säuren protolysieren nur unvollständig. Der größere Teil der Säure liegt undissoziiert vor und das Gleichgewicht befindet sich weit auf der linken Seite. Zur Darstellung der Stärke der Protolyse dient der Protolysegrad (α).

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten Teilchen}}{\text{Anfangskonzentration } C_0}$$

Die Berechnung des pH-Werts einer schwachen Säure erfolgt nach der Gleichung

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{pKs} - \lg C_0)$$

Welchen pH-Wert hat eine 0,1 molare Essigsäurelösung ($\text{pKs}=4,75$)?

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (4,75 - \lg 10)$$

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (4,75 + 1)$$

$$\text{pH} = 2,875$$

Berechnung des Protolysegrades der 0,1 molaren Essigsäurelösung ($\text{pKs}=\text{Ks}$)

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ks}{C_0}} = \sqrt{\frac{10^{-4,75}}{10^{-1}}} = \sqrt{10^{-3,75}} = \sqrt{\frac{1}{10^{3,75}}} = \sqrt{\frac{1}{5623}} = \sqrt{0,0001778} \quad \alpha = 0,0133$$

Der Quotient aus protolysierter Säure und der Ausgangskonzentration der Säure beträgt 0,0133.

$$0,013 = \frac{1 \text{ H}_3\text{O}^+}{x C_0}$$

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten Teilchen}}{\text{Anfangskonzentration } C_0}$$

$$0,013 = \frac{1 \text{ H}_3\text{O}^+}{75 C_0}$$

Von 75 Essigsäuremolekülen einer 0,1 molaren Lösung ist ein Säuremolekül protonisiert.

Probe:

Berechnung von pKs und Ks mit dem Protolysegrad 0,0133 und der Konzentration 0,1 mol/l.

$$Ks = \alpha^2 C_0 = (0,0133)^2 \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,0000177 = 1,77 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75}$$

$$\begin{aligned} \text{pKs} &= -\lg Ks = -\lg 1,77 \cdot 10^{-5} \\ &= -0,25 + 5 \\ &= 4,75 \end{aligned}$$

Nebenrechnung $10^{-4,75} = 10^{-5} + 10^{-4,25}$

$$\begin{aligned} 10^x &= 1,77 \\ x &= 0,25 \\ 1,77 \cdot 10^{-5} &= 10^{-4,75} \end{aligned}$$

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren und Puffer (1)

Eine schwache Säure und ihre konjugierte Anionenbase besitzen das Potenzial der pH-Pufferung.

Schwache Säure protolysieren unvollständig. Der größere Teil der Säuremoleküle gibt sein Proton nicht an die Base Wasser ab.

Bei einer 0,18 molaren Essigsäurelösung beträgt die Protolyse in etwa 1%.

1. Zuerst wird die Konzentration von H_3O^+ berechnet

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/l} = \sqrt{K_s \cdot C_0} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-3} \cdot 0,18 \text{ mol/l}} = 1,797 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

2. Berechnung des Protolysegrades (α)

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration } \text{H}_3\text{O}^+}{\text{Anfangskonzentration } C_0} = \frac{1,797 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}{0,18 \text{ mol/l}} = 0,00998$$

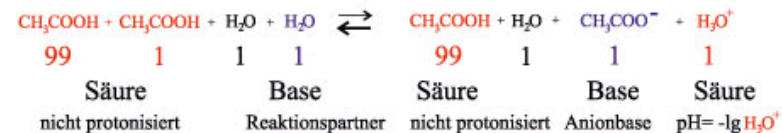
$$\alpha \cdot 0,00998 = \frac{1}{100,2} \quad \alpha \text{ in Prozent} = 0,998\% \text{ (gerundet 1\%)}$$

$\alpha \%$

Die 0,18 mol Essigsäure entsprechen 100% der dissoziierbaren Säuremoleküle.

$$0,18 : 100\% = 0,001797 : x\% \quad x = 0,998 \%$$

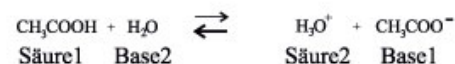
Die nachstehende Gleichung für die Protolyse der 0,18 molaren Essigsäurelösung ist in dieser Form nicht üblich. Die gewählte Darstellung ist jedoch hilfreich, das Dissoziationsverhalten schwacher Säuren zu veranschaulichen und das Potenzial zur Pufferung zu erkennen.



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt weit auf der linken Seite, weil nur ein Essigsäuremolekül sein Proton auf die Base Wasser überträgt.



Auch diese Form der Darstellung entspricht nicht der exakten Gleichung. Sie soll die Lage des Gleichgewichts visualisieren.



Exakte Gleichung für die Protolyse der Essigsäure.

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren und Puffer (2)

Vergleich der pH-Werte einer 0,18 molaren Essigsäure und 0,18 molaren HCl

Die Essigsäure ist eine schwache Säure und protolysiert unvollständig. Der Protolysegrad der 0,18 molaren Essigsäure beträgt etwa 1%. Die Salzsäure protolysiert vollständig. Sie gibt alle Protonen an die Wassermoleküle ab und hat somit den Protolysegrad von 1.

Berechnung des pH-Wert der 0,18 m Essigsäure (zwei Formeln stehen zur Verfügung)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/l} = \sqrt{K_s \cdot C_0} = \sqrt{1,797 \cdot 10^{-5} \cdot 0,18 \text{ mol/l}} = 1,797 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg 1,797 \cdot 10^{-3} \\ \text{pH} &= -\lg 10^{-3} + -\lg 1,797 \\ \text{pH} &= 3 - 0,25 \\ \text{pH} &= 2,75 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5 \cdot (-\lg K_s - \lg C_0) = 0,5 \cdot (\text{p}K_s - \lg 0,18) = 0,5 \cdot (4,75 - \lg 10^{-1}) = 0,5 \cdot (4,75 + 0,744) \\ \text{pH} &= 2,75 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\lg 0,18 &= -\lg(1,8 \cdot 10^{-1}) = -\lg 1,8 + -\lg 10^{-1} = -0,255 + 1 = 0,744 \\ -\lg 0,18 &= -\lg 10^{-0,744} \end{aligned}$$

Berechnung des pH-Wert der 0,18 m HCl (Für starke Säuren gilt: 1 mol HCl = 1 mol H_3O^+)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,18 = -\lg 1,8 \cdot 10^{-1} = -\lg 1,8 + -\lg 10^{-1} = -0,255 + 1 = 0,744 \\ \text{pH} &= 0,744 \end{aligned}$$

Mit einem Taschenrechner ist es einfach, den $\lg 0,18$ zu berechnen und das Ergebnis mit minus eins für $-\lg$ zu multiplizieren. Für das Herleiten der einzelnen Formeln zur Berechnung von K_s , $\text{p}K_s$ und pH ist es hilfreich, die Dezimalschreibweise anzuwenden und die *Fußgängermethode* durchzuführen.

Essigsäure hat das Potenzial zur Protonisierung. Wie stark dieses Potenzial genutzt wird, das hängt von den Stoffen in der Umgebung ab. In biologischen Flüssigkeiten kommen sehr viele Stoffe vor. Sind diese Stoffe selbst Säuren, so wird die Protonierung der Essigsäure unterdrückt. In einer basischen Lösung protoniert die Essigsäure hingegen stärker. Diese Möglichkeit hat die Salzsäure nicht. Als starke Säure dissoziiert sie vollständig und erzeugt einen Säurebereich, der auf Zellebene biologische Vorgänge unmöglich macht.

Schwache Säuren und ihr Potenzial, mit der konjugierten Base einen Puffer zu bilden, sind für biologische Vorgänge eine unbedingt notwendige Voraussetzung. Ohne schwache Säuren und Puffer hätte sich das Leben nicht entwickelt.

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren und Puffer (3)

Berechnungen zu Eigenschaften von schwachen Säuren

1. Es sind die pH-Werte von Essigsäurelösungen in mol/l zu vergleichen!
Konzentrationen: 0,1; 0,01; 0,001 und 0,0001

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{K_s \cdot C_0} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \text{ mol/l}} = 1,340 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} \quad \text{pH} = 3 - 0,13 = 2,87$$

$$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 \text{ mol/l}} = 4,237 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} \quad \text{pH} = 4 - 0,62 = 3,38$$

$$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001 \text{ mol/l}} = 1,340 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} \quad \text{pH} = 4 - 0,13 = 3,87$$

$$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0001 \text{ mol/l}} = 4,237 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} \quad \text{pH} = 5 - 0,62 = 4,38$$

Verdünnung	pH	mol H ₃ O ⁺ /l
0,1	2,87	0,001340
0,01	3,38	0,0004237
0,001	3,87	0,0001340
0,0001	4,38	0,00004237

Die Verdünnung und Oxoniumionen nehmen stetig ab und der pH-Wert steigt, da er die Konzentration der Oxoniumionen unter Anwendung des negativen Dekatischen Logarithmus anzeigt.

Zu sehen ist, dass eine Verdünnung um das Hundertfache die Oxoniumkonzentration nur um das Zehnfache ändert.

$$0,1 \text{ mol Essigsäure} = 0,00134 \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$$

$$0,001 \text{ mol Essigsäure} = 0,000134 \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$$

$$0,1 \text{ mol Essigsäure} = \text{pH } 2,87$$

$$0,001 \text{ mol Essigsäure} = \text{pH } 3,87$$

Die Differenz der pH-Werte der beiden Lösungen entspricht einer Zehnerpotenz.

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren und Puffer (4)

Berechnungen zu Eigenschaften von schwachen Säuren

2. Es sind die Protolysegrade von Essigsäurelösungen zu vergleichen!
Konzentrationen in mol/l : 0,1; 0,2; 0,4 und 0,8

Für das Berechnen der Protolysegrade werden die Konzentrationen der Oxoniumionen benötigt.

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{K_s \cdot C_0}$$

$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \text{ mol/l}}$	$= 1,340 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$	$\text{pH} = 3 - 0,13 = 2,87$
$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \text{ mol/l}}$	$= 1,895 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$	$\text{pH} = 3 - 0,28 = 2,72$
$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 \text{ mol/l}}$	$= 2,680 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$	$\text{pH} = 3 - 0,43 = 2,57$
$= \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,8 \text{ mol/l}}$	$= 3,790 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l}$	$\text{pH} = 3 - 0,58 = 2,42$

Protolysegrad der Essigsäurelösungen

$\alpha = \frac{C_{H_3O^+}}{C_0}$	$\alpha\%$	
$= 1,340 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} : 0,1 \text{ mol/l} = 0,0134$	1,34%	$0,1 \text{ mol/l} : 100\% = 0,00134 : x\%$
$= 1,895 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} : 0,2 \text{ mol/l} = 0,0094$	0,945%	$0,2 \text{ mol/l} : 100\% = 0,00189 : x\%$
$= 2,680 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} : 0,4 \text{ mol/l} = 0,0067$	0,67%	$0,4 \text{ mol/l} : 100\% = 0,00268 : x\%$
$= 3,790 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{l} : 0,8 \text{ mol/l} = 0,0047$	0,47%	$0,8 \text{ mol/l} : 100\% = 0,00379 : x\%$

Mit steigender Konzentration sinkt der Protolysegrad einer schwachen Säure. Der pH-Wert wird mit steigender Konzentration saurer, jedoch in einem geringen Grad (pH 2,87-2,42).

Die Konzentration steigt um den Faktor 8 (von 0,1 mol/l auf 0,8 mol/l) der pH Wert steigt dabei um den Faktor 2,8 ($10^{1,37} - 10^{1,42} = 10^{0,05} = 2,8$).

Zum Vergleich die pH-Werte für Salzsäurelösungen mit den selben Konzentrationen

HCL 0,1 mol/l	$\text{pH} = \lg 10^{-1} = 1$	Konzentration und pH-Wert steigen beide um den Faktor 8.
0,2 mol/l	$\text{pH} = 1 - \lg 2 = 1 - 0,3 = 0,7$	
0,4 mol/l	$\text{pH} = 1 - \lg 4 = 1 - 0,6 = 0,4$	
0,8 mol/l	$\text{pH} = 1 - \lg 8 = 1 - 0,903 = 0,097$	

$$10^1 - 10^{0,097} = 10^{0,903} = 8$$

Junior Science

Lektion 5.6

Schwache Säuren und Puffer (5)

2.1 Der Protolysegrad bei fallender Konzentration (steigender Verdünnung)

Es sind die Protolysegrade folgender Essigsäurelösungen (mol/l) zu berechnen:
0,1; 0,01; 0,001 und 0,0001

Zur Berechnung des Protolysegrades werden die Konzentrationen der Oxoniumionen benötigt.

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{K_s \cdot C_0}$$

$$0,1 \text{ molar} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \text{ mol/l}} = 1,340 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{H_3O^+}/l$$

$$0,01 \text{ molar} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 \text{ mol/l}} = 4,237 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{H_3O^+}/l$$

$$0,001 \text{ molar} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001 \text{ mol/l}} = 1,340 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{H_3O^+}/l$$

$$0,0001 \text{ molar} = \sqrt{1,796 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0001 \text{ mol/l}} = 4,237 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{H_3O^+}/l$$

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration } H_3O^+}{\text{Anfangskonzentration } C_0}$$

$$\alpha = \frac{1,340 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}{0,1 \text{ mol/l}} = 0,0134 \quad \alpha\% = 1,34$$

$$\alpha = \frac{4,237 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{0,01 \text{ mol/l}} = 0,0423 \quad \alpha\% = 4,23$$

$$\alpha = \frac{1,340 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{0,001 \text{ mol/l}} = 0,134 \quad \alpha\% = 13,4$$

$$\alpha = \frac{4,237 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}}{0,0001 \text{ mol/l}} = 0,4237 \quad \alpha\% = 42,37$$

Wilhelm Ostwald entdeckte den Zusammenhang zwischen der Verdünnung und der Protolyse schwacher Säuren. Je stärker die schwache Säure verdünnt ist, desto stärker ist ihr Drang, Protonen an die Base Wasser abzugeben. Dies ist die Grundlage für die Pufferwirkung schwacher Säuren und ihrer konjugierten Base in stark wässrigen Lösungen. Wenn wir viel Wasser trinken, dann ist der Harn stark wässrig. Bedingt durch den Stoffwechsel müssen über den Harn überschüssige Protonen abgegeben werden. Deshalb enthält der Harn Puffersysteme.

Durch unseren Stoffwechsel (Zellatmung) fallen stets saure Abfallprodukte an. Ohne Puffer im Zytosol, Blut oder Harn besteht die Gefahr der Übersäuerung. Davor schützen schwache Säure und ihre konjugierte Anionbase.

Junior Science

Lektion 5.7 Puffergleichung (1)

Puffer

Wird einer Pufferlösung eine beliebige Säure oder Base zugegeben, so bleibt der pH-Wert konstant, so lange die Menge an Puffersubstanzen wesentlich größer ist als die zugegebenen pH-aktiven Stoffe.

Der pH-Wert einer Pufferlösung entspricht dem pKs-Wert der schwachen Säure und ihrer konjugierten (korrespondierenden) Base. Puffersäure und Pufferbase haben dabei die gleiche Konzentration.

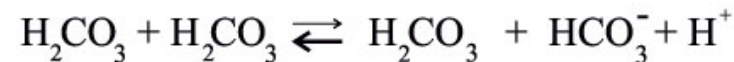
Puffergleichung (Gleichung nach Henderson und Hasselbalch)

Die Puffergleichung wird aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet.

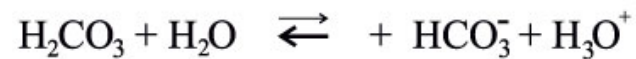
$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$[\text{A}^-]$ Anionbase
 $[\text{HA}]$ Säure

Für die abstrakten Symbole der Säure und Anionbase werden die Bestandteile des wichtigsten Puffers im humanen Blut verwendet: Kohlensäure und Hydrogencarbonat.



Die vereinfachte Schreibweise, bei der ein Proton entsteht, verdeutlicht die Lage des Gleichgewichts. Im weiteren Verlauf wird das Wasserstoffion durch das Oxoniumion ersetzt.



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Junior Science

Lektion 5.7

Puffergleichung (2)

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

1. Wahl einer günstigeren Darstellung

$$K_s = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad / -\lg$$

Logarithmengesetz: aus Multiplikation wird Addition des minus lg, also minus

$$-\lg K_s = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] + -\lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Ersetzen

$-\lg K_s = \text{p}K_s$

$-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$

$$\text{p}K_s = \text{pH} - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad / + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung oder Puffergleichung

Das Hydrogencarbonat ist die konjugierte Anionenbase der Puffersäure.

Die Gleichung hat den Vorteil, dass bei bekannten pH-Wert nur ein Pufferbestandteil zu messen ist, um den unbekannten zu berechnen. Die pH-Messung ist ein einfaches und sehr schnelles Verfahren. Puffersäure und Pufferbase sind durch Titration bestimmbar. Die Kohlensäure des gewählten Puffers kann unter standardisierten Bedingungen ebenfalls durch eine pH-Elektrode gemessen werden. Diese Messtechnik ermöglicht innerhalb weniger Sekunden den pH-Wert, Puffersäure und Pufferbase zu bestimmen. Dies ist wiederum von Bedeutung, weil der Mensch sehr stark auf Verschiebungen des Blut-pH reagiert. Der sehr eng gefasste Toleranzbereich für den Blut-pH von 7,36 bis 7,44 macht deutlich, wie sensibel wir auf pH-Änderungen reagieren. Das Unterschreiten und Überschreiten des Toleranzbereiches ist lebensbedrohend. Deshalb werden bei jedem nicht ansprechbaren Patienten sofort pH-Wert, Puffersäure und Pufferbase des Hydrogencarbonat/Kohlensäure-Puffers bestimmt.

Junior Science

Lektion 5.7 Puffergleichung (3)

Halbneutralisationspunkt

Die stärkste Pufferwirkung besteht, wenn Puffersäure und Pufferbase gleich groß sind. Der Quotient für Puffersäure = Pufferbase ist dann immer 1.

$$\text{pH} = \text{pKs} + \lg \frac{[1]}{[1]} \quad \lg 1 = 0$$

$$\text{pH} = \text{pKs}$$

Sind Puffersäure und Pufferbase zu gleichen Teilen gelöst, dann gilt: $\text{pH} = \text{pKs}$

Dieser Punkt wird auch mit Halbäquivalenzpunkt bezeichnet und dient der Bestimmung der pKs-Werte von Säuren durch die Halbtitration.

Die exakte Berechnung von pKs-Werten verlangt nach definierten Bedingungen. Die konstante Temperatur ist dabei einfach einzuhalten. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet und protolysiert nur eine Säure bei ausreichender Verdünnung, dann sind exakte Ergebnisse zu erreichen. Bei Vielkomponentengemischen wie Harn, Blut oder dem Zytosol der Zelle sind experimentell bestimmt pKs-Werte exakter, weil hier die zahlreichen Interaktionen der gelösten Stoffe berücksichtigt werden. Der pKs der Kohlensäure beträgt bei 25 Grad warmen Wasser 6,46 und bei 37 Grad im humanen Blut 6,1.

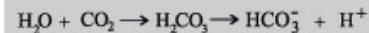
Die Puffergleichung für das Blut

$$7,4 = 6,1 + \lg \frac{24 \text{ mmol/l } \text{HCO}_3^-}{1,2 \text{ mmol/l } \text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$7,4 = 6,1 + \lg 20$$

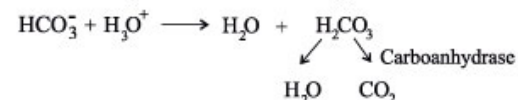
$$7,4 = 6,1 + 1,3$$

Das Verhältnis von Puffersäure und Pufferbase im humanen Blut. Wie effektiv die Natur arbeitet, zeigt sich daran, dass die Pufferbase gleichzeitig die Haupttransportform für das bei der Zellatmung gebildet CO_2 ist, weil dies mit Wasser zu Hydrogencarbonat reagiert.



Pufferung und Atmung sind verknüpft

Wenn eine rote Blutzelle die Kapillaren der Lungenbläschen passiert, dann reagiert das Hydrogencarbonat mit dem Oxoniumion zu Wasser und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird durch das Enzym Carboanhydrase in Wasser und Kohlenstoffdioxid gespalten. Das Kohlenstoffdioxid diffundiert in das Lungenbläschen und wird ausgeatmet.



Junior Science

Lektion 5.7.1

Essigsäure-Acetatpuffer (1)

Der Essigsäure-Acetatpuffer ist leicht herzustellen. Aus der Reaktion von Essigsäure und Natronlauge wird das Natriumacetat gewonnen.



Werden Essigsäure und Natriumacetat zu gleichen Teilen (je ein Mol) gemischt, so entsteht ein Puffer mit dem pH 4,75, weil der Quotient aus Pufferbase und Puffersäure 1 ergibt und somit der pKs der Essigsäure gleich dem pH-Wert ist.

$$4,75 = 4,75 + \lg \frac{1 \text{ mol/l } \text{CH}_3\text{COONa}}{1 \text{ mol/l } \text{CH}_3\text{COOH}}$$

Werden das Salz der Essigsäure (Pufferbase) und die Essigsäure in anderen Verhältnissen gemischt, so kann über die Puffergleichung der pH leicht berechnet werden.

1. Jeweils ein Liter 1 molare Essigsäure wird mit einer 2 molaren und mit einer 4 molaren Natriumacetatlösung (ein Liter) gemischt.

$$\text{A) } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{2 \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg 2$$

$$5,05 = 4,75 + 0,3$$

$$\text{B) } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{4 \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg 4$$

$$5,35 = 4,75 + 0,6$$

Die Rechenbeispiele zeigen, dass beim Mischen mit einem größeren Anteil der Pufferbase der pH-Wert steigt.

2. Jeweils ein Liter 1 molares Natriumacetat wird mit einer 2 molaren und mit einer 4 molaren Essigsäurelösung (ein Liter) gemischt.

$$\text{A) } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{2 \text{ mol/l}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,5$$

$$4,45 = 4,75 + (-0,3)$$

$$\text{B) } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{4 \text{ mol/l}}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,25$$

$$4,15 = 4,75 + (-0,6)$$

Die Rechenbeispiele zeigen, dass beim Mischen mit einem größeren Anteil der Puffersäure der pH-Wert sinkt.

Junior Science

Lektion 5.7.1 Essigsäure-Acetatpuffer (2)

Was passiert mit dem pH-Wert, wenn eine Pufferlösung verdünnt wird?

Am Beispiel des Essigsäure-Acetatpuffers, der aus einem Volumenteil Puffersäure und vier Volumenteilen Pufferbase besteht, soll der pH-Wert für die Verdünnungen eins zu zehn und eins zu tausend berechnet werden.

Ausgangslösung	Verdünnung 1:10	Verdünnung 1:1000
$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{4 \text{ mol/l}}$	$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,1 \text{ mol/l}}{0,4 \text{ mol/l}}$	$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,001 \text{ mol/l}}{0,004 \text{ mol/l}}$
$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,25$	$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,25$	$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,25$
$4,15 = 4,75 + (-0,6)$	$4,15 = 4,75 + (-0,6)$	$4,15 = 4,75 + (-0,6)$

Verdünnungen einer Pufferlösung führen nicht zur Veränderung des pH-Werts. Sie führen jedoch zur Verringerung der Pufferkapazität.

Pufferkapazität

Die Pufferkapazität beschreibt die Menge an Säure oder Base, die von der Pufferlösung gepuffert werden. Also jene Mengen, die nur zu einer geringen pH-Änderung der Pufferlösung führen. Ein Puffer gilt als gut, wenn er je eine pH-Einheit unterhalb und oberhalb des pKs-Werts puffern kann. Für die Pufferkapazität des Essigsäure-Natriumacetatpuffers gilt +1 (4,75) -1 oder Pufferung im pH-Bereich von 5,75 bis 3,74. Puffer sind nur dann wirksam, wenn die Anteile an Puffersäure und Pufferbase deutlich höher sind als die von außen zugesetzte zu puffernde Säure oder Base. Deshalb besitzt der eins zu tausend verdünnte Puffer in dem gewählten Beispiel keine Pufferkapazität.

Berechnung der pH-Änderung für die drei oben stehenden Puffer für die Zugabe von Säure

Zu je 990 ml der drei Acetatpuffer mit pH 4,15 werden 10 ml 2 molare HCl gegeben!

Die 10 ml 2 molare HCl enthalten 0,02 mol HCl/Liter (0,01 Liter · 2 mol)

$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,02 \text{ mol/l}}{4 + 0,02 \text{ mol/l}}$	$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,1 - 0,02 \text{ mol/l}}{0,4 + 0,02 \text{ mol/l}}$	$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,001 \text{ mol/l}}{0,004 \text{ mol/l}}$
$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,243$	$\text{pH} = 4,75 + \lg 0,19$	Die zugesetzten 0,02 mol HCl/l übersteigen die Anteile an Puffersäure und Pufferbase, die Kapazität der Pufferlösung ist erschöpft.
$4,13 = 4,75 + (-0,61)$	$4,03 = 4,75 + (-0,72)$	
Ausgangslösung	Verdünnung 1:10	Verdünnung 1:1000

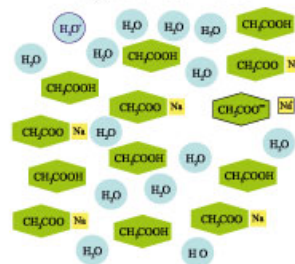
Junior Science

Lektion 5.7.1 Essigsäure-Acetatpuffer (3)

Die chemischen Reaktionen in der Pufferlösung

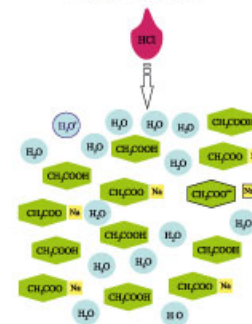
Ein Natriumacetat-Puffer enthält Wasser, Essigsäure und das Salz der Essigsäure. Gelangt die starke Salzsäure in die Pufferlösung, so verdrängt diese die schwache Essigsäure aus ihrem Salz (Natriumacetat) und die Essigsäurekonzentration steigt. Die Acetatkonzentration verringert sich um denselben Betrag. Gelangt eine Base in die Pufferlösung, so reagiert diese mit der Essigsäure zu Acetat und Wasser.

Essigsäure-Acetat-Puffer



In der Pufferlösung dominieren Natriumacetat und Essigsäure. Etwa jedes hundertste Essigsäuremolekül ist zum Anion dissoziiert und hat das Proton dem Oxoniumion gegeben. Essigsäureanion und Natriumion haben eine elektrostatische Beziehung.

Zugabe von HCl



Entstehen bei der Pufferung sehr viele Essigsäuremoleküle, dann dissoziiert etwa jedes hundertste und gibt das Proton an ein Wassermolekül. Die dabei entstehenden Oxoniumionen verändern den pH-Wert nur leicht. Erst wenn die Kapazität erschöpft ist, ändert sich der pH-Wert sprunghaft.

