

3.2. Säure - Base-Gleichgewichte

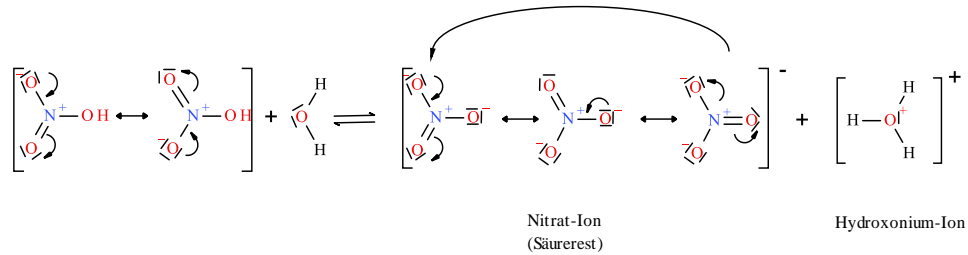
3.2.0. Wiederholung einiger Grundbegriffe (siehe 1.10.)

- Säure-Base-Reaktionen
- Herstellung von Säuren und Basen aus Oxiden
- Neutralisation und Maßanalyse

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 1 - 3

3.2.1. Strukturformeln einiger Säuren

1. Salpetersäure: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$



Sowohl das Salpetersäuremolekül als auch das Nitrat-Ion sind **mesomeriestabilisiert** mit **sp²-hybridisiertem** Stickstoff:

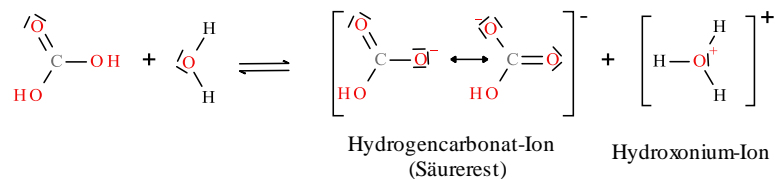
Mesomerie

Viele in der Natur vorkommende Moleküle sind stabil, obwohl sich keine Strukturformel angeben lässt, die für jedes Atom die Oktettregel erfüllt. Man erklärt dieses Phänomen mit der Vorstellung, dass sich die Elektronenwolke zweier Bindungselektronen auch über drei oder vier Atome **ausdehnen** kann und dadurch die Edelgaskonfiguration mehrerer Atome zumindest teilweise erfüllen kann. In der Strukturformel stellt man diese über mehrere Atome **delokalisierten Bindungselektronen** durch **mesomere Grenzformeln** dar. Jede Grenzformel gibt einen **möglichen Aufenthaltsort** für die beiden delokalisierten Bindungselektronen an. Der **tatsächliche Aufenthaltsort** liegt dann irgendwo **zwischen** diesen möglichen Grenzstrukturen. Um das chemische Verhalten des Moleküls beurteilen zu können, versucht man zunächst klären, welche der möglichen Grenzstrukturen der tatsächlichen Elektronenverteilung am nächsten kommt. Eine Grenzformel ist stabil und kommt der wirklichen Verteilung am nächsten, wenn

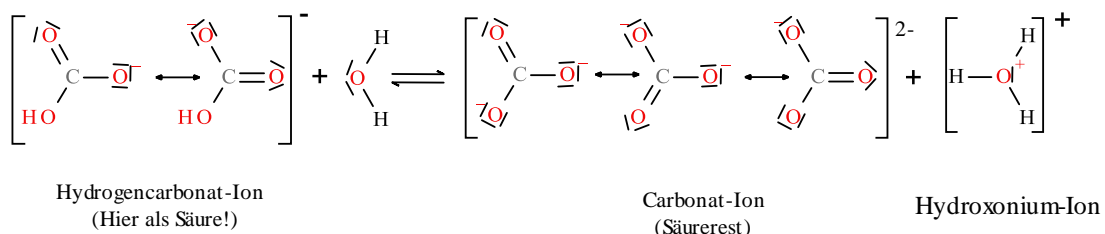
- Die Anzahl der Bindungen möglichst groß ist
- Die Anzahl der formalen Ladungen möglichst klein ist
- Die negative Ladung beim elektronegativeren Atom liegt

2. Kohlensäure:

1. Protolysestufe: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$



2. Protolysestufe: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$



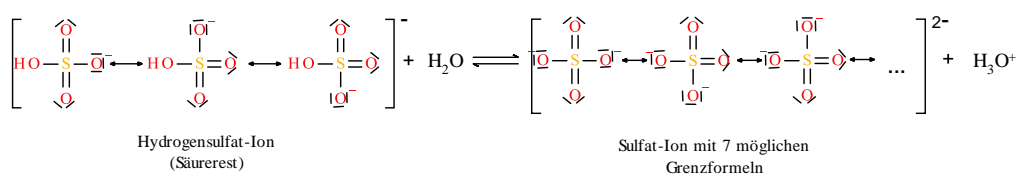
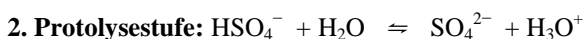
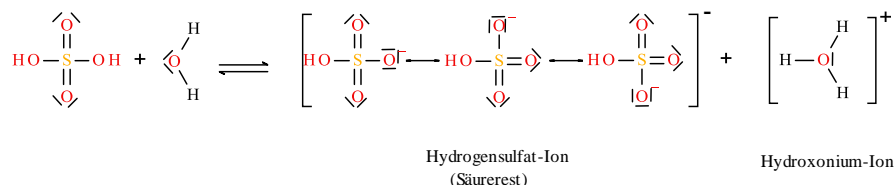
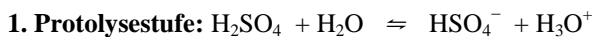
Mehrprotonige Säuren und Ampholyte

Bei **mehrprotonigen** Säuren wird die Bereitschaft zur Abgabe weiterer Protonen mit jedem verlorenen Proton geringer bzw. die übrigen Protonen werden immer fester gebunden. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei jeder **Protolysestufe** weiter nach links. Das **Hydrogencarbonat**-Ion kann sowohl als Base als auch als Säure mit Wasser reagieren:



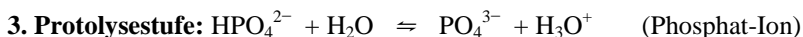
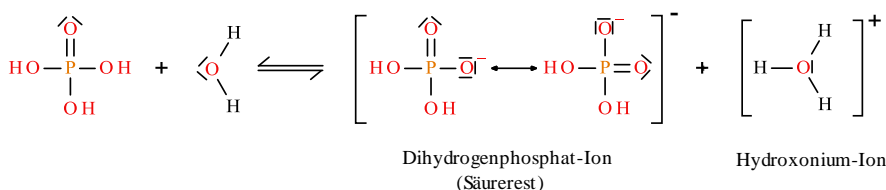
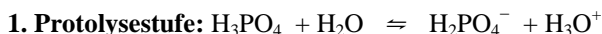
Stoffe, die sowohl als Base als auch als Säure reagieren können, nennt man **Ampholyte**.

3. Schwefelsäure:

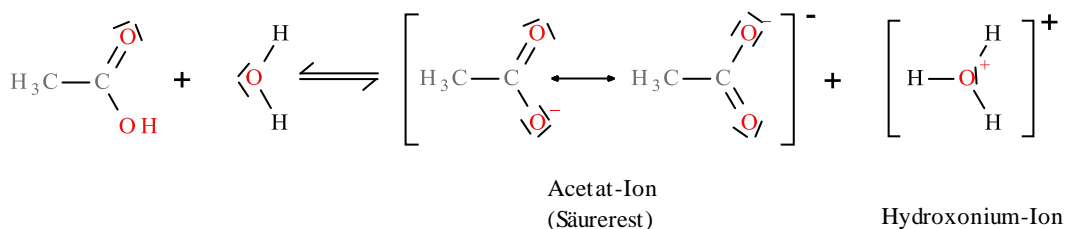
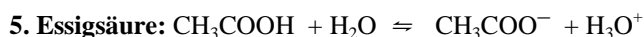


Schwefelsäure, Hydrogensulfation und Sulfation mit dsp^3 -hybridisiertem Schwefelatom und 12 Bindungselektronen erreichen **keine** Edelgaskonfiguration!

4. Phosphorsäure:

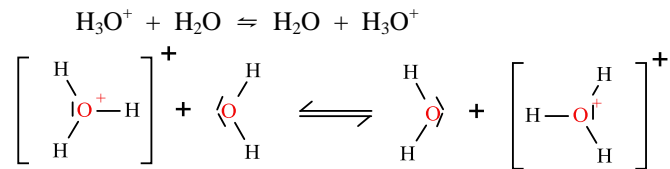


Phosphorsäuremolekül und die Dihydrogenphosphation mit dsp^3 -hybridisiertem Phosphoratom und 10 Bindungselektronen erreichen ebenfalls keine Edelgaskonfiguration, sind aber trotzdem stabil!



Das Acetat-Ion ist **mesomeriestabilisiert** mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff

6. Hydroxonium-Ion:



Das Hydroxonium-Ion selbst lässt sich ebenfalls als **sehr starke Säure** betrachten. Da sich Produkte und Edukte nicht unterscheiden, ist diese Reaktion nur über die **Leitfähigkeit** nachzuweisen. Die **extrem hohe Leitfähigkeit** von sauren Lösungen ist nicht mit der Wanderung der wenigen vorhandenen Hydroxonium-Ionen zu erklären. Die Hydroxonium-Ionen geben stattdessen nur ihr **Proton** an das benachbarte Wassermolekül ab. Das Proton **springt** von einem Wassermolekül zum nächsten und ermöglicht so einen schnellen Stromfluß.

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 4

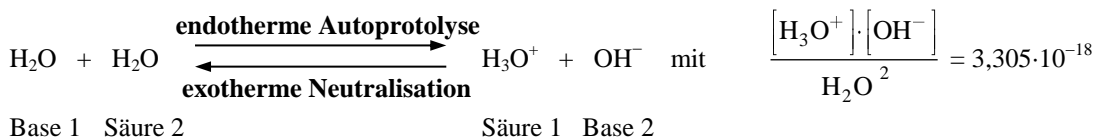
3.2.2. Das Ionenprodukt des Wassers und der pH-Wert

Wasser ist ein **Ampholyt**:

- Mit **Säuren** reagiert es als **Base**: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{OH}^-$
- Mit **Basen** reagiert es als **Säure**: $\text{H}_2\text{O} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HB}$

Autoprotolyse des Wassers

Da auch destilliertes Wasser eine geringe Leitfähigkeit zeigt und also Ionen enthalten muss, reagieren Wassermoleküle offensichtlich auch **miteinander** als Säure und Basen. Dabei entstehen Hydroxonium-Ionen H_3O^+ und Hydroxid-Ionen OH^- in gleichen Mengen:



In **heißem Wasser** wird die Eigenprotolyse begünstigt, daher hat Wasser bei einer Temperatur von 90°C einen pH-Wert von ungefähr 6. (Prinzip vom kleinsten Zwang)

Das Ionenprodukt des Wassers

Infolge der Autoprotolyse enthält jede (saure, neutrale oder basische) wässrige Lösung sowohl Hydroxid-Ionen OH^- als auch Hydroxonium-Ionen H_3O^+ . Da auch in recht stark sauren Lösungen weniger als 1 % der Wassermoleküle als Ionen vorliegen, ist die Konzentration der Wassermoleküle aber trotzdem nahezu konstant:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ Liter H}_2\text{O}} = \frac{55,6 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ Liter H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ mol/L}$$

Um die Konzentrationen dieser Ionen besser abschätzen zu können, vereinfacht man das MWG durch Multiplikation mit dem Nenner $[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3091,36 \text{ mol}^2/\text{L}^2$:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,305 \cdot 10^{-18} \quad | \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 & | \cdot \text{Einheiten weggelassen} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \end{aligned}$$

Mit dieser Gleichung (dem **Ionenprodukt** des Wassers) lässt sich $[\text{H}_3\text{O}^+]$ berechnen, wenn $[\text{OH}^-]$ bekannt ist und umgekehrt.

Man erkennt, dass es i.A. genügt, die Exponenten zu betrachten: Die Summe der negativen Hochzahlen muss 14 sein. Aus diesem Grund gibt man anstelle der vollständigen Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ oder $[\text{OH}^-]$ in mol/L meist nur die negative Hochzahl des Zahlenwertes an:

Der **pH-Wert bzw. pOH-Wert** einer Lösung ist der negative dekadische Logarithmus der in mol/l angegebenen Konzentration der Hydroxonium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ bzw. $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$.
- $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$ bzw. $-\log[\text{OH}^-] = \text{pOH}$.

Je kleiner der pH-Wert bzw. pOH-Wert, desto größer ist $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bzw. $[\text{OH}^-]$

Ionenprodukt des Wassers

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ bzw.}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In destilliertem Wasser ist $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, d.h.

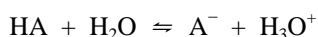
- $\text{pH} < 7 \Rightarrow$ saure Lösung
- $\text{pH} = 7 \Rightarrow$ neutrale Lösung
- $\text{pH} > 7 \Rightarrow$ basische Lösung

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 5

3.2.3. Die Stärke von Säuren und Basen

Das MWG für die Protolyse einer Säure oder Base in Wasser lässt sich durch Multiplikation mit der annähernd konstanten Konzentration $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol/L}$ vereinfachen (vgl. Autoprotolyse des Wassers):

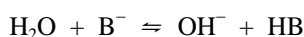
Säure HA:



$$\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K \quad | \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

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

Base B⁻:



$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HB}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{B}^-]} = K \quad | \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HB}]}{[\text{B}^-]} = K_B$$

Die **Säurekonstante** K_S und die **Basekonstante** K_B sind ein Maß für die **Stärke** einer Säure oder Base. Je größer K_S bzw. K_B , desto stärker liegt das GGW auf der rechten Seite und desto mehr H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen liegen in der Lösung vor.

Beispiel:

Welche der drei folgenden Lösungen hat den kleinsten pH-Wert?

- 0,1 m HCl mit $K_S \approx 10^6$
- 0,1 m H_3PO_4 mit $K_S = 1,1 \cdot 10^{-2}$ (1. Protolysestufe)
- 0,1 m CH_3COOH mit $K_S = 1,78 \cdot 10^{-5}$

Antwort:

Die Säure mit dem größten K_S -Wert bildet die meisten H_3O^+ -Ionen und hat daher **bei gleicher Konzentration** den geringsten pH-Wert. Tatsächlich ist der pH-Wert der 0,1 m Salzsäure $\text{pH} = 1$, die schwächere 0,1 m Phosphorsäure zeigt einen $\text{pH} \approx 1,5$ und die noch schwächere 0,1 Essigsäure hat einen $\text{pH} \approx 2,8$. Die exakte **Berechnung** der pH-Werte wird im folgenden Abschnitt 3.2.4 besprochen!

Da K_S und K_B meist sehr klein sind und sich um viele Zehnerpotenzen unterscheiden können, beschränkt man sich wie beim pH-Wert auf die Angabe des negativen Exponenten:

pK_S- und pK_B-Werte

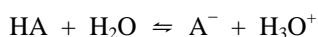
Der pK_S- (pK_B-) Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Säurenkonstanten K_S (Basenkonstanten K_B):

- $K_S = 10^{-\text{pK}_S}$ bzw. $-\log K_S = \text{pK}_S$.
- $K_B = 10^{-\text{pK}_B}$ bzw. $-\log K_B = \text{pK}_B$.

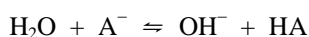
Je kleiner der pK_S-Wert (pK_B-Wert), desto größer ist K_S (K_B) und desto stärker ist die Säure HA (die Base B⁻)

pK_S und pK_B bei korrespondierenden Säure-Base-Paaren

Sowohl die Säure HA als auch die korrespondierende Base A⁻ können mit Wasser reagieren:



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



$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_B$$

Multipliziert man die beiden Konstanten, so erhält man das Ionenprodukt des Wassers:

$$\begin{aligned} K_S \cdot K_B &= \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{10^{-14}} \end{aligned}$$

Es gilt also der gleiche Zusammenhang wie bei pH-Wert und pOH-Wert:

pK_S und pK_B bei korrespondierenden Säure-Base-Paaren

Für die Säurekonstante einer Säure HA und die Basekonstante ihrer korrespondierenden Base A⁻ gilt

$$K_S \cdot K_B = 10^{-14} \text{ bzw.}$$

$$pK_S + pK_B = 14$$

Je stärker die Säure HA, desto schwächer ist die korrespondierende Base A⁻ und umgekehrt.

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 6 und 7

3.2.4. Berechnung von pH-Werten

pH-Werte von wässrigen Lösungen starker Säuren und Basen (pK < 0)

Eine **starke Säure** HA reagiert **nahezu vollständig** mit Wasser, so dass die Konzentration [H₃O⁺] der gebildeten H₃O⁺-Ionen nahezu der Konzentration c₀ der ursprünglich zugegebenen Säure entspricht. Entsprechendes gilt für starke Basen, insbesondere alle Metallhydroxide:

- Starke Säure HA mit pK_S < 0 und Anfangskonzentration c₀
 $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ läuft nahezu vollständig ab $\Rightarrow [H_3O^+] = c_0$ bzw. pH = -log c₀
- Starke Base B⁻ mit pK_B < 0 und Anfangskonzentration c₀:
 $H_2O + B^- \rightleftharpoons OH^- + HB$ läuft nahezu vollständig ab $\Rightarrow [OH^-] = c_0$ bzw. pOH = -log c₀

Beispiele:

- In einer 0,01 m Salpetersäure ist [H₃O⁺] = c₀ = 0,01 mol/L = 10⁻² mol/L \Rightarrow pH = 2 und pOH = 14 - 2 = 12
- In einer 0,1 m Kalilauge ist [OH⁻] = c₀ = 0,1 mol/L = 10⁻¹ mol/L \Rightarrow pOH = 1 und pH = 14 - 1 = 13

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 8

pH-Werte von wässrigen Lösungen schwacher Säuren und Basen (pK > 0)

- Schwache Säure: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ läuft nur in geringem Maße ab $\Rightarrow [HA] = c_0$ und [H₃O⁺] = [A⁻]
- Schwache Base: $H_2O + B^- \rightleftharpoons OH^- + HB$ läuft nur in geringem Maße ab $\Rightarrow [B^-] = c_0$ und [OH⁻] = [HB]

Die durch Autoprotolyse gebildeten H₃O⁺-Ionen können vernachlässigt werden.

Durch Einsetzen in das MWG erhält man

$$\frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{HA} = K_S \qquad \frac{[OH^-] \cdot HB}{[B^-]} = K_B \quad | \text{ Einsetzen}$$

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [H_3O^+]}{c_0} = K_S \qquad \frac{[OH^-] \cdot [OH^-]}{c_0} = K_B \quad | \cdot c_0; \sqrt{\quad}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot c_0} \qquad [OH^-] = \sqrt{K_B \cdot c_0}$$

pH-Werte schwacher Säuren und Basen (pK > 0)

- In einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure HA mit pK_S > 0 und Anfangskonzentration c₀ ist

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_S \cdot c_0} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_S - \log c_0)}$$

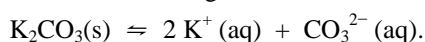
- In einer wässrigen Lösung einer schwachen Base B⁻ mit pK_B > 0 und Anfangskonzentration c₀ ist

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot c_0} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log c_0)}$$

Bemerkung: schwache Säuren und Basen treten oft als Anionen oder Kationen von **Salzen** auf:

Beispiel:

Bei der Herstellung einer 0,1 m Kaliumcarbonat-Lösung (K₂CO₃) löst sich das Salz zunächst auf:



Die Kalium-Ionen K⁺ können keine Protonen aufnehmen oder abgeben und haben daher keinen Einfluß auf den pH-Wert.

Die Carbonat-Anionen CO₃²⁻ dagegen nehmen Protonen vom Wasser auf: CO₃²⁻ + H₂O \rightleftharpoons HCO₃⁻ + OH⁻ mit pK_B = 3,60.

Die Salzlösung hat also den pOH = $\frac{1}{2} (pK_B - \log c_0) = \frac{1}{2} (3,60 + 1) = 2,30$ und damit den pH = 14 - 2,30 = 11,70.

weitere Beispiele:

- In einer 0,01 m Methansäure HCOOH ist $\text{pH} = \frac{1}{2} (3,70 + 2) = 2,85$
- In einer 0,01 m Natriumformiat-Lösung HCOONa ist $\text{pOH} = \frac{1}{2} (10,30 + 2) = 6,12 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 6,12 = 7,88$
- In einer 0,1 m Ammoniaklage NH_3 ist $\text{pOH} = \frac{1}{2} (4,75 + 1) = 2,87 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13$
- In einer 0,1 m Ammoniumchloridlösung NH_4Cl ist $\text{pH} = \frac{1}{2} (9,25 + 1) = 5,12$

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 9

pH-Werte von Pufferlösungen

In einer Pufferlösung sind eine schwache Säure HA und ihre korrespondierende schwache Base A^- in ungefähr **gleichen Anteilen** enthalten. Zusätzlich hinzugefügte H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen werden dann durch A^- bzw. HA **abgefangen**, so dass der pH-Wert nahezu erhalten bleibt:

- Abfangen der H_3O^+ -Ionen: $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$
- Abfangen der OH^- -Ionen: $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

aus der schwachen Säure HA und ihrer schwachen Base A^- berechnet sich dann nach dem MWG:

$$\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_S \quad | \cdot [\text{HA}]; : [\text{A}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S + \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad | \log$$

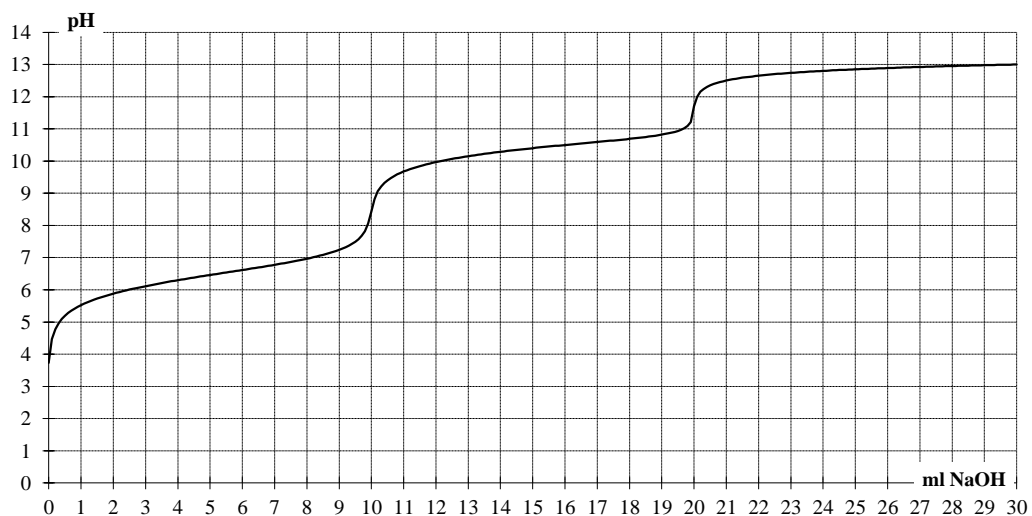
$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

(Puffergleichung von Henderson-Hasselbalch)

Übungen: *pH-Werte von Salzsäure*
pH-Werte von Natronlauge
Neutralisation von Salzsäure
Neutralisation von Essigsäure

3.2.5. Neutralisationskurve und Puffergleichgewichte der Kohlensäure

Neutralisation von 100 ml einer 0,1-molaren Kohlensäure mit 1-molarer Natronlauge.



Anfangspunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
0	~ 10 mmol	~ 0 mmol	0

0,1 molare Kohlensäure: Durch die 1. Protolysestufe H₂CO₃ + H₂O ⇌ HCO₃⁻ + H₃O⁺ mit pK_{S1} = 6,52 ist

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{S1} - \log c_0) = 3,76$$

Wegen pK_{S1} = 6,52 bzw. K_{S1} = 10^{-6,52} = 3,01·10⁻⁷ reagiert nur ein sehr geringer Teil der 10 mmol H₂CO₃ mit Wasser zu HCO₃⁻ und H₃O⁺. Der Bestand von ~ 10 mmol H₂CO₃ und ~ 0 mmol HCO₃⁻ ändert sich dadurch kaum. Die wenigen dabei freigesetzten ~ 10⁻⁴ mmol/ml H₃O⁺ fallen jedoch im Verhältnis zu den durch die Autoprotolyse des Wassers freigesetzten 10⁻⁷ mmol/ml H₃O⁺ sehr wohl ins Gewicht und führen zu dem sauren pH-Wert. Bei der 2. Protolysestufe mit pK_{S2} = 10,40 liegt das Gleichgewicht noch viel weiter auf der Seite der Edukte, so dass sie gegenüber der 1. Protolysestufe vernachlässigt werden kann!

1. Pufferpunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
5 mmol	~ 5 mmol	~ 5 mmol	0

Durch Zugabe von 5 mmol OH⁻ wird die 1. Protolysestufe zu 50% neutralisiert:

5 mmol H₂CO₃ + 5 mmol OH⁻ ⇌ 5 mmol HCO₃⁻ + 5 mmol H₂O ⇒ 5 mmol H₂CO₃ bleiben übrig.
Man erhält also einen **Hydrogencarbonatpuffer** mit

$$\text{pH} = \text{pK}_{S1} = 6,52$$

Die Neutralisation der Säure H₂CO₃ durch ihre **korrespondierende Base** HCO₃⁻ hat keinen Einfluß auf den pH-Wert: H₂CO₃ + HCO₃⁻ ⇌ HCO₃⁻ + H₂CO₃. Der pH-Wert ergibt sich allein aus der Reaktion von H₂CO₃ mit **Wasser!**

1. Äquivalenzpunkt

zugegebene OH ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
10 mmol	~ 0 mmol	~ 10 mmol	~ 0 mmol

Nach Zugabe von insgesamt 10 mmol OH⁻ ist die 1. Protolysestufe 100 % neutralisiert. Man erhält eine **0,1 molare Hydrogencarbonatlösung**. Der pH-Wert ergibt sich durch die Reaktion des **Ampholyten** HCO₃⁻ mit Wasser und die **Autoprotolyse**:

als Säure mit Wasser: HCO₃⁻ + H₂O ⇌ CO₃²⁻ + H₃O⁺ mit pK_{S2} = 10,40

als Base mit Wasser: H₂O + HCO₃⁻ ⇌ OH⁻ + H₂CO₃ mit pK_{B1} = 14 - pK_{S1} = 7,48

Autoprotolyse: HCO₃⁻ + HCO₃⁻ ⇌ CO₃²⁻ + H₂CO₃ mit pK_A = pK_{S2} - pK_{S1} = 3,88, denn

$$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{S2}}{K_{S1}}$$

Die Konzentration von CO₃²⁻ und H₂CO₃ wird also im wesentlichen von der Autoprotolyse bestimmt: [CO₃²⁻] = [H₂CO₃]. Der pH-Wert ergibt sich mit Hilfe dieser Näherung aus dem MWG für die beiden Reaktionen mit Wasser:

$$K_{S2} \cdot K_{B1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{OH}^-] \cdot \text{H}_2\text{CO}_3}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \left| \frac{K_{S1}}{K_{B1}} \right.$$

$$K_{S2} \cdot K_{S1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \left| [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \right.$$

$$K_{S2} \cdot K_{S1} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2, \text{ also}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{S1} + \text{pK}_{S2}) = 8,46$$

Auch hier lässt sich aus den großen pK-Werten entnehmen, dass das Gleichgewicht bei beiden Reaktionen stark auf der Seite der Edukte liegt, d.h., von den 10 mmol HCO_3^- wird nur ein vernachlässigbar geringer Anteil wieder in H_2CO_3 oder CO_3^{2-} umgesetzt. Die dabei entstandenen H_3O^+ - und OH^- -Ionen fallen aber gegenüber den durch das Wasser freigesetzten 10^{-7} mmol/ml H_3O^+ bzw. OH^- sehr viel mehr ins Gewicht und führen zu dem sauren pH-Wert.

2. Pufferpunkt:

zugegebene OH^-	H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
15 mmol	~ 0 mmol	~ 5 mmol	~ 5 mmol

Durch Zugabe von weiteren 5 mmol OH^- wird die 2. Protolysestufe zu 50 % neutralisiert:

$5 \text{ mmol } \text{HCO}_3^- + 5 \text{ mmol } \text{OH}^- \rightleftharpoons 5 \text{ mmol } \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Man erhält einen **Carbonatpuffer** mit

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}2} = 10,40$$

Die Neutralisation der Säure HCO_3^- durch ihre **korrespondierende Base** CO_3^{2-} hat keinen Einfluß auf den pH-Wert:

$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$. Der pH-Wert ergibt sich auch hier aus der Reaktion von HCO_3^- mit **Wasser** (s.o.).

2. Äquivalenzpunkt = Endpunkt

zugegebene OH^-	H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
20 mmol	~ 0 mmol	~ 0 mmol	~ 10 mmol

Nach Zugabe von insgesamt 20 mmol OH^- sind beide Protolysestufe zu 100 % neutralisiert und man erhält eine **0,1 molare Carbonatlösung**. Der pH-Wert ergibt sich durch die Reaktion der schwachen Base CO_3^{2-} mit Wasser:

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ mit $\text{pK}_{\text{B}2} = 14 - \text{pK}_{\text{S}2} = 3,60$. Man erhält also

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{B}2} - \log c_0) = 2,30 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 2,30 = 11,70$$

Zugabe von weiteren 10 ml 1 m NaOH

Die 120 ml 0,1 m Carbonatlösung mit $\text{pOH} = 2,30$ bzw. $[\text{OH}^-] = 10^{-2,30} = 0,005$ mmol/ml enthalten bereits 0,5 mmol OH^- -Ionen. Durch Zugabe von weiteren 10 mmol OH^- erhält man insgesamt 10,5 mmol auf 130 ml, d.h.,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10,5 \text{ mmol}}{130 \text{ ml}} = 0,081 \text{ mmol/ml} \text{ und } \text{pOH} = -\log 0,081 = 1,09 \text{ bzw. } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,91 \approx 13$$

Carbonatpuffer

Menschliches Blut enthält Kohlensäure H_2CO_3 und Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3^- in den Konzentrationen $[\text{HCO}_3^-] \approx 24$ mmol/L und $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 1,2$ mmol/L. Die im Blut unter „physiologischen Bedingungen“ vorliegende Kohlensäure hat einen geringeren pK_S -Wert ($\text{pK}_\text{S} = 6,1$) als die reine Kohlensäure ($\text{pK}_\text{S} = 6,52$). Durch das in den Zellen gebildete CO_2 kann nämlich H_2CO_3 nachproduziert werden, wodurch sich das Protolysegleichgewicht etwas auf die rechte Seite verschiebt: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ und $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

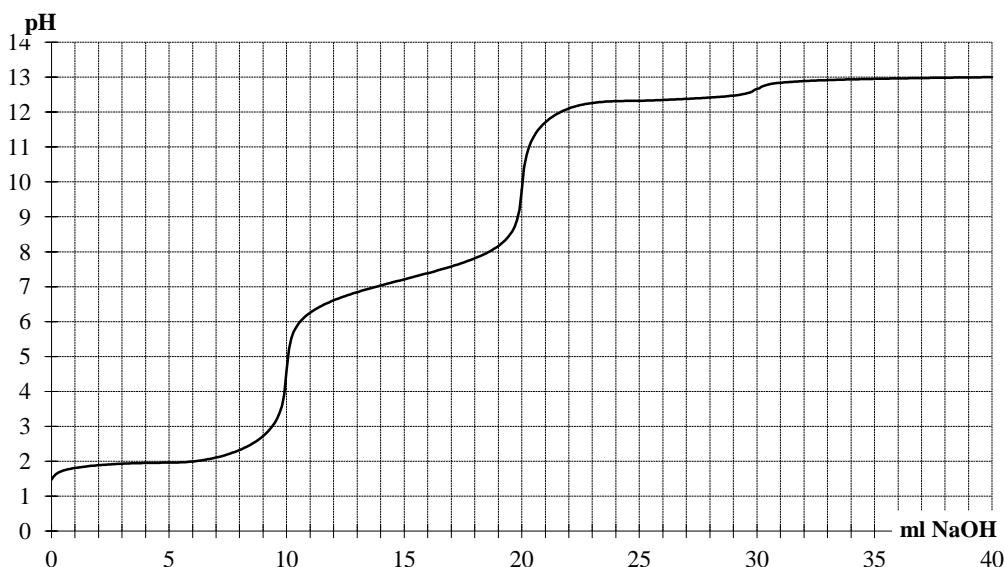
Der pH-Wert dieses Puffers ist also $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \log \frac{24}{1,2} = 7,4$.

Wird infolge eines Stoffwechselforganges die OH^- -Konzentration auf $[\text{OH}^-] = 4$ mmol/L erhöht, so reagiert die starke Base OH^- nahezu vollständig mit Kohlensäure zu Wasser und Hydrogencarbonat. Die dabei verbrauchte Kohlensäure wird aber durch CO_2 sehr schnell wieder ersetzt, so daß nach kurzer Zeit wieder $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,2$ mmol/L erreicht ist: $4 \text{ mmol } \text{CO}_2 + 4 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{ mmol } \text{H}_2\text{CO}_3 \Rightarrow 4 \text{ mmol } \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons 4 \text{ mmol } \text{HCO}_3^- + 4 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}$. Die 4 mmol/L OH^- setzen sich vollständig zu 4 mmol/L HCO_3^- um, so dass die Gesamtkonzentration an Hydrogencarbonat von $[\text{HCO}_3^-] = 24$ mmol/L auf 28 mmol/L ansteigt.

Der neue pH-Wert dieses Puffers ist also $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6,1 + \log \frac{28}{1,2} = 7,47$.

3.2.6. Neutralisationskurve und Puffergleichgewichte der Phosphorsäure

Neutralisation von 100 ml einer 0,1-molaren Phosphorsäure mit 1-molarer Natronlauge



Anfangspunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
0	~ 10 mmol	~ 0 mmol	0 mmol	0

0,1 molare Phosphorsäure: Durch die 1. Protolysestufe $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ mit $\text{pK}_{\text{S}1} = 1,96$ ist

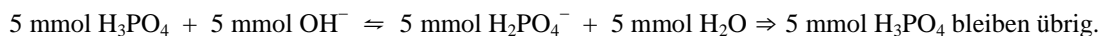
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S}1} - \log c_0) = 1,48$$

Wegen $\text{pK}_{\text{S}} = 1,96 \approx 2$ bzw. $K_{\text{S}} \approx 10^{-2} = 0,01$ reagiert nur ein sehr geringer Teil der 10 mmol H₃PO₄ mit Wasser zu H₂PO₄⁻ und H₃O⁺. Der Bestand von ~ 10 mmol H₃PO₄ und ~ 0 mmol H₂PO₄⁻ ändert sich dadurch kaum. Die wenigen dabei freigesetzten ~ 10⁻² mmol/ml H₃O⁺ fallen jedoch im Verhältnis zu den durch die Autoprotolyse des Wassers freigesetzten 10⁻⁷ mmol/ml H₃O⁺ sehr wohl ins Gewicht und führen zu dem sauren pH-Wert. Bei den nachfolgenden Protolysestufen mit $\text{pK}_{\text{S}2} = 7,12$ und $\text{pK}_{\text{S}3} = 12,32$ liegt das Gleichgewicht noch viel weiter auf der Seite der Edukte, so dass sie gegenüber der 1. Protolysestufe vernachlässigt werden können!

1. Pufferpunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
5 mmol	~ 5 mmol	~ 5 mmol	0	0

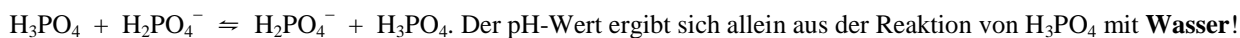
Durch Zugabe von 5 mmol OH⁻ wird die 1. Protolysestufe zu 50 % neutralisiert:



Man erhält also einen **Dihydrogenphosphatpuffer** mit

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}1} = 1,96$$

Die Neutralisation der Säure H₃PO₄ durch ihre **korrespondierende Base** H₂PO₄⁻ hat keinen Einfluss auf den pH-Wert:



1. Äquivalenzpunkt

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
10 mmol	~ 0 mmol	~ 10 mmol	~ 0 mmol	0

Nach Zugabe von insgesamt 10 mmol OH⁻ ist die 1. Protolysestufe 100 % neutralisiert. Man erhält eine **0,1 molare Dihydrogenphosphatlösung**. Der pH-Wert ergibt sich durch die Reaktion des Ampholyten H₂PO₄⁻ mit Wasser sowie die Autoprotolyse:

als Säure mit Wasser: H₂PO₄⁻ + H₂O ⇌ HPO₄²⁻ + H₃O⁺ mit pK_{S2} = 7,12

als Base mit Wasser: H₂O + H₂PO₄⁻ ⇌ OH⁻ + H₃PO₄ mit pK_{B1} = 14 - pK_{S1} = 12,04

Autoprotolyse: H₂PO₄⁻ + H₂PO₄⁻ ⇌ H₃PO₄ + HPO₄²⁻ mit pK_A = pK_{S1} - pK_{S2} = 5,16

Mit der Näherung [H₃PO₄] = [HPO₄²⁻] ergibt sich

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S1}} + \text{pK}_{\text{S2}}) = 4,58$$

2. Pufferpunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
15 mmol	~ 0 mmol	~ 5 mmol	~ 5 mmol	~ 0 mmol

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S2}} = 7,12$$

2. Äquivalenzpunkt

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
20 mmol	~ 0 mmol	~ 0 mmol	~ 10 mmol	~ 0 mmol

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S2}} + \text{pK}_{\text{S3}}) = 9,72$$

3. Pufferpunkt:

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
25 mmol	~ 0 mmol	~ 0 mmol	~ 5 mmol	~ 5 mmol

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S3}} = 12,32$$

3. Äquivalenzpunkt = Endpunkt

zugegebene OH ⁻	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
33 mmol	~ 0 mmol	~ 0 mmol	~ 0 mmol	~ 10 mmol

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{B3}} - \log c_g) = 1,34 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1,34 = 12,66.$$

Zugabe von weiteren 10 ml 1 m NaOH

Die 130 ml 0,1 m Phosphatlösung mit pOH = 1,34 bzw. [OH⁻] = 10^{-1,34} = 0,046 mmol/ml enthalten bereits 4,6 mmol OH⁻-Ionen. Durch Zugabe von weiteren 10 mmol OH⁻ erhält man insgesamt 14,6 mmol auf 140 ml, d.h.,

[OH⁻] = $\frac{14,6 \text{ mmol}}{140 \text{ ml}}$ = 0,104 mmol/ml und pOH = -log 0,104 = 0,98 bzw. pH = 14 - pOH = 13,02.

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 10

3.2.7. Herstellung von Pufferlösungen zu gegebenem pH-Wert

Beispiel Acetatpuffer:

Es sollen 2000 ml eines Acetatpuffers mit pH 4,5 und einer Gesamtkonzentration von $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ hergestellt werden. Zur Verfügung stehen die folgenden Chemikalien: 1-molare Essigsäure CH_3COOH , 1-molare Natriumacetatlösung CH_3COONa , 1-molare Salzsäure HCl , 1-molare Natronlauge NaOH und festes Natriumacetat CH_3COONa

Beschreibe drei Möglichkeiten, den gewünschten Puffer aus diesen Chemikalien herzustellen. Gib die erforderlichen Stoffmengen in g bzw. ml an und begründe.

Lösung

Damit insgesamt $2 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 0,1 \text{ mol} = 200 \text{ mmol}$ Säure und Base enthalten sind, müssen $x \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$ und $100 - x \text{ mmol CH}_3\text{COO}^-$ zugegeben werden. Außerdem ist $\text{pK}_s = 4,75$ und es soll $\text{pH} = 4,5$ sein. Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_s + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\text{CH}_3\text{COOH}} && | \text{ Einsetzen} \\ 4,5 &= 4,75 + \log \frac{200 - x \text{ mmol}}{\frac{2000 \text{ ml}}{x \text{ mmol}}} && | \text{ Kürzen} \\ 4,5 &= 4,75 + \log \frac{200 - x}{x} && | -4,75 \\ -0,25 &= \log \frac{200 - x}{x} && | 10^{\dots} \\ 10^{-0,25} &= \frac{200 - x}{x} && | \cdot x; +x \\ (10^{-0,25} + 1)x &= 200 && | : (10^{-0,25} + 1) \\ x &= \frac{200}{10^{-0,25} + 1} \\ &\approx 128 \end{aligned}$$

Man benötigt also $x = 128 \text{ mmol}$ Säure CH_3COOH und $200 - x = 72 \text{ mmol}$ Base CH_3COO^- .

Für die praktische Herstellung gibt es drei Möglichkeiten

1. Einfaches Zusammengeben der beiden Komponenten

Man gibt $128 \text{ mmol CH}_3\text{COOH} = 128 \text{ ml}$ 1 m Essigsäure und $72 \text{ mmol} = 5,9 \text{ g}$ Natriumacetat CH_3COONa in $2000 - 128 = 1872 \text{ ml}$ destilliertes Wasser.

2. Teilweise Neutralisation einer Ethansäurelösung vom Anfangspunkt bis zum gewünschten pH

2 Liter der 1-molaren Essigsäurelösung werden mit $72 \text{ mmol} = 72 \text{ ml}$ 1 m NaOH versetzt. Dadurch werden genau 72 mmol von insgesamt $200 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$ in CH_3COO^- umgewandelt. Man erhält dann 2072 ml eines leicht verdünnten Puffers, dafür kommt man ohne Waage aus.

3. Teilweise Neutralisation einer Acetatlösung vom Äquivalenzpunkt bis zum gewünschten pH

2 Liter der 1-molaren Natriumacetatlösung werden mit $128 \text{ mmol} = 128 \text{ ml}$ 1 m HCl versetzt. Dadurch werden genau 128 mmol von insgesamt $200 \text{ mmol CH}_3\text{COO}^-$ in CH_3COOH umgewandelt. Man erhält dann 2128 ml eines leicht verdünnten Puffers, dafür kommt man ohne Waage aus.

Herstellung von Pufferlösungen zu gegebenem pH-Wert, Gesamtkonzentration c_0 und Volumen V

1. Berechnung der erforderlichen Stoffmengen

- Man berechnet die insgesamt erforderliche Stoffmenge $n_0 = c_0 \cdot V$
- Man setzt $x =$ Stoffmenge der Base A^- und $n_0 - x =$ Stoffmenge der Säure HA
- Man setzt den gewünschten pH, den pK_s -Wert aus der Tabelle und das berechnete n_0 in die Puffergleichung $pH = pK_s + \log \frac{n_0 - x}{x}$ ein und berechnet x .

2. Praktische Herstellung

- Man gibt direkt $n_0 - x$ mmol HA (in Form einer konzentrierten Lösung) und x mmol Base A^- (i.d.R. in Form ihres Salzes) in destilliertes Wasser mit dem Volumen V **oder**
- Man geht von einer Lösung des Säure HA mit der Konzentration c_0 und dem Volumen V aus und neutralisiert genau x mmol davon zur Base A^- durch Zugabe von x ml 1 m NaOH **oder**
- Man geht von einer Lösung des Säure A^- mit der Konzentration c_0 und dem Volumen V aus und neutralisiert genau x mmol davon zur Säure HA durch Zugabe von x ml 1 m HCl

Beispielaufgabe zur Pufferwirkung

Gibt man einen Tropfen 1 m Essigsäure $\approx 0,11$ mmol CH_3COOH in 2 Liter Wasser, so erhält man eine Lösung mit $c_0 = \frac{0,11 \text{ mmol}}{2000 \text{ ml}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ mmol/ml und $pH = \frac{1}{2}(4,75 - \log c_0) \approx 4,5$. Wie ändert sich der pH-Wert dieser Lösung bei Zugabe von 20 ml 1 m HCl bzw. 20 ml 1 m NaOH? Wie ändert sich der pH-Wert des obigen Puffers bei Zugabe von 20 ml 1 m HCl bzw. 20 ml 1 m NaOH? Vergleiche.

Lösung

Zugabe von Säure zur ungepufferten Lösung:

Gibt man 20 ml 1 m HCl = 20 mmol H_3O^+ in 2 Liter der ungepufferten Lösung mit $pH = 4,5$, so erhöht sich $[H_3O^+]$ von $10^{-4,5}$ mmol/ml auf ca. $\frac{20 \text{ mmol}}{2000 \text{ ml}} = 10^{-3}$ mmol/ml und **der pH sinkt deutlich von 4,5 auf 3.**

Zugabe von Säure zur gepufferten Lösung

Gibt man 20 ml 1 m HCl = 20 mmol H_3O^+ in 2 Liter des obigen Acetatpuffers mit $pH = 4,5$, so reagiert die starke Säure H_3O^+ vollständig mit der Base CH_3COO^- zu CH_3COOH und Cl^- : $20 \text{ mmol } CH_3COO^- + 20 \text{ mmol } H_3O^+ \rightarrow 20 \text{ mmol } CH_3COOH + 20 \text{ mmol } H_2O$. Es werden also 20 mmol CH_3COO^- verbraucht und 20 mmol CH_3COOH zusätzlich gebildet, so dass $pH = pK_s +$

$$\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,75 + \log \frac{72 - 20}{128 + 20} = 4,3.$$

Der pH sinkt also nur minimal von 4,5 auf 4,3.

Zugabe von Base zur ungepufferten Lösung:

Gibt man 20 ml 1 m NaOH = 20 mmol OH^- in 2 Liter der ungepufferten Lösung mit $pOH = 9,5$, so erhöht sich $[OH^-]$ von $10^{-9,5}$ mmol/ml auf ca. $\frac{20 \text{ mmol}}{2000 \text{ ml}} = 10^{-3}$ mmol/ml und der pOH sinkt von 9,5 auf 3.

Entsprechend steigt der pH deutlich von 4,5 auf 11.

Zugabe von Base zur gepufferten Lösung

Gibt man 20 ml 1 m NaOH = 20 mmol OH^- in 2 Liter des obigen Acetatpuffers mit $pH = 4,5$, so reagiert die starke Base OH^- vollständig mit der Säure CH_3COOH zu CH_3COO^- und H_2O : $20 \text{ mmol } CH_3COOH + 20 \text{ mmol } OH^- \rightarrow 20 \text{ mmol } CH_3COO^- + 20 \text{ mmol } H_2O$. Es werden also 20 mmol CH_3COOH verbraucht und 20 mmol CH_3COO^- zusätzlich gebildet, so dass $pH = pK_s +$

$$+ \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,75 + \log \frac{72 + 20}{128 - 20} = 4,64.$$

Der pH steigt also nur minimal von 4,5 auf 4,64.

Übungen: Aufgaben zu Säure-Base-Reaktionen Nr. 11