

1. Aufgaben zur Stoffchemie und zur Säure-Base-Theorie

1.1 Folgende Salze werden in Wasser gelöst. Begründen Sie, ob dabei jeweils eine saure, eine eher neutrale oder eine eher alkalische Lösung entsteht. (*Abschlussprüfungen Teil 1, Jahr 2006, 2008*): Natriumcarbonat, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Ammoniumsulfat, Kaliumchlorid, Natriumnitrat,

1.2 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen folgender Reaktionen und geben Sie an, welche davon Säure-Base-Reaktionen sind.

- Natronlauge reagiert mit Salzsäure.
- Wasserstoffperoxid reagiert mit Iodwasserstoffsäure zu Iod und Wasser.
- Bariumhydroxidlösung (Barytwasser) reagiert mit Schwefelsäure.
- Kohlensäure reagiert mit Kalkwasser (Calciumhydroxid-Lösung)
- Iodwasserstoffsäure reagiert mit Magnesiumhydroxid.
- Auflösen von Magnesiumcarbonat in Salzsäure.

1.3 Geben Sie an, welches der folgenden Teilchen als Brønsted-Säure oder als Brønsted-Base reagieren kann. Geben Sie die passende Reaktionsgleichung der Protonenaufnahme bzw. Protonenabgabe an. (*Abschlussprüfungen Teil 1, Jahr 2008*): Oxid-Ion, Carbonat-Ion, Ammonium-Ion, Perchlorat-Ion, Chlorid-Ion.

1.4 Geben Sie zu alle 4 der folgenden Aussagen erst die passende Reaktionsgleichung an. Schreiben Sie dann alle 5 beteiligten korrespondierende Säure-Base-Paare heraus und ordnen Sie die darin enthaltenen Säuren aufgrund der 4 Aussagen nach steigender Säurestärke (*Abschlussprüfungen Teil 1, Jahr 2009*).

- Schwefelwasserstoff kann Cyanid-Ionen quantitativ protonieren.
- Oxonium-Ionen können Dihydrogenphosphat-Ionen quantitativ protonieren.
- Essigsäure kann Hydrogensulfid-Ionen quantitativ protonieren.
- Phosphorsäure kann Acetationen vollständig protonieren.

2. pH-Werte und Puffer

2.1 Eine Natronlauge hat die Dichte $\rho = 1,0207 \text{ g/mL}$ und einen Massenanteil von $w(\text{NaOH}) = 2\%$. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe zur Abschlussprüfung Teil 2 für Chemielaboranten, Winter 2009/2010*).

2.2 Eine Salzsäurelösung hat den $\text{pH} \approx 1$ und eine Essigsäurelösung einen $\text{pH} \approx 2,9$. Berechnen Sie jeweils die Säurekonzentration. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe zur Abschlussprüfung Teil 2 für Chemielaboranten, Sommer 2009*).

2.3 Zu 3,00 L einer Ammoniaklösung, $c(\text{NH}_3) = 0,015 \text{ mol/L}$ wird Ammoniumchlorid mit $w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 88,3 \%$ zugegeben, um einen Puffer von $\text{pH} = 8,00$ zu erhalten. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe zur Abschlussprüfung Teil 2 für Chemielaboranten, Sommer 2010*).

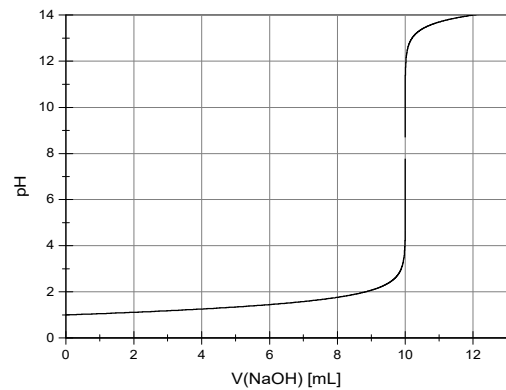
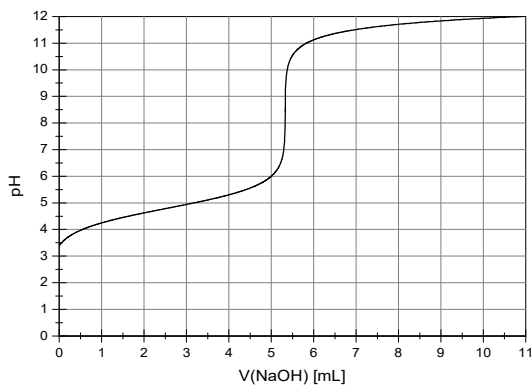
- Berechnen Sie die einzusetzende Masse an Ammoniumchlorid.
- Warum ist die Pufferwirkung der Pufferlösung nur gering?
- Warum darf der Puffer nicht erwärmt werden?

2.4 Eine Ammoniaklösung mit $c(\text{NH}_3) = 0,05 \text{ mol/L}$ besitzt einen Dissoziationsgrad von $\alpha = 2,75\%$. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung (Abschlussprüfung Teil I, Jahr 2009)

3. Säure-Base-Titrationen

3.1 Zur Bestimmung des Essigsäuregehalts wurden 2,0842 g einer festen Probe abgewogen und in 50 mL H_2O gelöst. Es wurde anschließend mit 0,1-M-Natronlauge ($t = 0,9975$) titriert. In der Probelösung wurden 0,5223 mmol Essigsäure gefunden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06).

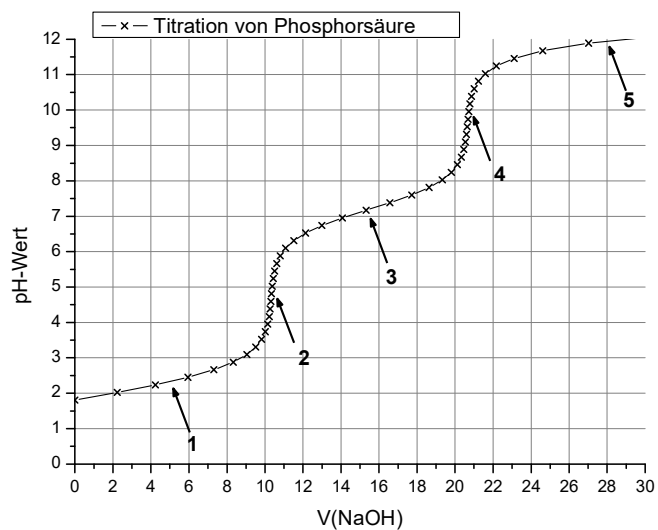
- Geben sie die Reaktionsgleichung an.
- Berechnen Sie den Verbrauch an Maßlösung und den Massenanteil der Essigsäure.
- Welcher der beiden Titrationskurven kann dieser Bestimmung zugeordnet werden? Geben Sie dafür drei Begründungen an.



- Berechnen Sie zur Kontrolle den pH-Wert der essigsäuren Probelösung zu Beginn der Titration.

3.2 100 mL einer Phosphorsäurelösung werden gegen 1-M-NaOH-Maßlösung ($t = 0,9207$) potenziometrisch titriert. Die grafische Auftragung ergibt folgendes Diagramm.

- Geben Sie den Punkten 1 -5 Bezeichnungen.
- Erklären Sie kurz den Verlauf der Titrationskurve
- Berechnen Sie den Gehalt an Phosphorsäure.



3.3 Zeichnen Sie den pH-Verlauf bei folgenden alkalimetrischen Bestimmungen mit NaOH als Maßlösung. Gehen Sie von einer Säurekonzentration und Basenkonzentration von ca. 0,1 mol/L aus.

- Salzsäure
- Essigsäure
- Schwefelsäure

Markieren Sie kurz charakteristische Punkte im Kurvenverlauf und erklären Sie stichwortartig wie der unterschiedliche Verlauf zustande kommt. Schlagen Sie auch jeweils einen geeigneten Indikator vor. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)

3.4 Zur Bestimmung des Massenanteils an Oxalsäure in einem Feststoff wurden 1000 mg eingewogen und auf 100 mL Gesamtvolumen mit H₂O gelöst. 20,00 mL der Probe verbrauchten bei der Titration mit NaOH ($c \approx 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,0045$) und Phenolphthalein als Indikator bis zum Äquivalenzpunkt 38,1 mL. Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{Oxalsäure})$ im Feststoff. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)

3.5 Eine Lösung enthält neben Natriumdihydrogenphosphat auch Dinatriumhydrogenphosphat.

- Wie werden solche Lösungen genannt? Nennen Sie drei weitere Beispiele für solche Lösungen.
- Gibt man zu der Lösung etwas Säure oder Lauge, so ändert sich der pH-Wert kaum. Begründen Sie mit geeigneten Reaktionsgleichungen.
- Die Konzentration beider Salze beträgt jeweils 0,1 mol/L. Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.
- In 1 Liter der Flüssigkeit werden 2,00 g Natriumhydroxidplätzchen gelöst. Berechnen Sie den resultierenden pH-Wert der Lösung. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil II, Winter 2004/05)

3.6 Chlorsäure (HClO₃) und Hypochlorige Säure (HClO) liegen jeweils in der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ vor. 25 mL der Säure werden zuerst mit H₂O auf das doppelte Volumen verdünnt. Anschließend werden Sie jeweils mit 0,1-molarer KOH-Lösung titriert. Hinweis: $pK_s(\text{HClO}_3) = -2,7$; $pK_s(\text{HClO}) = 7,5$ (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2012)

- Zeichnen Sie die beiden zu erwartenden Titrationskurven möglichst genau in geeigneter Skalierung in ein gemeinsames Diagramm. Achten Sie dabei auch auf folgende Teilaspekte:
 - jeweils korrekter Anfangs-pH-Wert unmittelbar vor Beginn der Titration, d.h. nach dem Verdünnungsschritt mit Wasser (entsprechende Rechnungen angeben)
 - jeweils korrekter pH-Wert der Äquivalenzpunktes (entsprechende Rechnungen angeben, Punkte im Diagramm markieren).
- Erklären Sie den flachen Kurvenverlauf rund um den Halbäquivalenzpunkt bei der Titration der Hypochlorigen Säure mit Reaktionsgleichungen.

3.7 10 mL einer konzentrierten Ammoniaklösung werden auf 2000 mL mit Wasser verdünnt. 20 mL dieser Verdünnung verbrauchen bei der anschließenden Titration 8,6 mL 0,1-M-Salzsäure. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2013)

- Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der konzentrierten Ammoniaklösung.
- Skizzieren Sie ein vollständig beschriftetes Titrationskurven-Diagramm und beschriften Sie charakteristische Punkte und schlagen Sie begründet einen Indikator vor.
- Begründen Sie, warum der Äquivalenzpunkt im Sauren liegt. Berechnen Sie den genauen pH-Wert, wenn man davon ausgeht, dass die Ammoniumchlorid-Konzentration 15 mmol/L beträgt.
- Erklären Sie die Pufferwirkung einer Lösung, die ähnliche Stoffmengen an Ammoniak (NH₃) und an Ammoniumionen (NH₄⁺) enthält.

3.8 Zur Gehaltsbestimmung wurden 1,3571 g einer Magnesiumcarbonatprobe (MgCO_3) in 50 mL Salzsäure ($c_{\text{soll}} = 1 \text{ mol/L}$, $t = 1,019$) aufgelöst, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und anschließend das Volumen der Lösung auf 100 mL gebracht. 25 mL der Lösung verbrauchen bei der Titration 14,3 mL Natronlauge ($c_{\text{soll}} = 0,5 \text{ mol/L}$, $t = 0,984$).

- a) Geben Sie die beiden stattfindenden Reaktionen statt.
- b) Berechnen Sie den Massenanteil von MgCO_3 in der Probe.

3.9 Bestimmung von NaOH und Na_2CO_3 im Abflussreiniger

Der Gehalt an Natriumhydroxid und Natriumcarbonat in einem Abflussreiniger sollen bestimmt werden. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil II, Winter 2013)*

10,13 Gramm des Reinigers werden auf 100 mL Gesamtvolumen gelöst. 20 mL der Lösung verbrauchen bei der Titration 24,1 mL Salzsäure-Maßlösung ($\hat{c} = 1 \text{ mol/L}$, $t = 1,050$).

Ein weiteres 20mL-Aliquot der Lösung wird mit einem Überschuss BaCl_2 -Lösung versetzt, damit die Carbonat-Ionen ausfallen. Zur Fällung der nun enthaltenen Ba^{2+} -Ionen wird noch ein Überschuss Natriumsulfat zugesetzt. Der Überstand verbraucht nun bis zum Äquivalenzpunkt 14,7 mL Oxalsäure-Maßlösung ($c = 0,500 \text{ mol/L}$). Berechnen Sie die Massenanteile beider Analyte.

3.10 Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl

9,275 g einer Bodenprobe wurden aufgeschlossen und mit Natronlauge versetzt. Sämtlicher in der Bodenprobe enthaltene Stickstoff wird unter diesen Bedingungen dabei als NH_3 -Gas ausgetrieben. Das NH_3 wird quantitativ mit Wasserdampf in eine Schwefelsäure-Lösung ($V = 25 \text{ mL}$, $c = 0,050 \text{ mol/L}$) geleitet. Anschließend verbraucht die Schwefelsäureprobe bei der Titration 8,55 mL Natronlauge ($\hat{c} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 0,998$). Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{N})$ in der Bodenprobe in Prozent und in ppm. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2012)*

3.11 Titrationskurven im Vergleich

Eine Salpetersäurelösung und eine Essigsäurelösung besitzen die gleiche Stoffmengenkonzentration. Beide werden mit Natronlauge derselben Stoffmengenkonzentration titriert. Zeichnen Sie beide Titrationskurven in ein gemeinsames Diagramm (Mindestgröße: 0,5 DIN A4-Seite) und kennzeichnen Sie die Neutral- und Äquivalenzpunkte. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2018).*

Lösungen – ohne Gewähr

- Die meisten Antworten sind ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

2.1

Zuerst wird in die Stoffmengenkonzentration $c(\text{NaOH})$ umgerechnet.

$$\beta(\text{NaOH}) = w(\text{NaOH}) \cdot \rho(\text{Lsg}) = 0,02 \cdot 1020,7 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 20,414 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{\beta(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{20,414 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{39,9971 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,5104 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Da nun auch $c(\text{OH}^-)$ bekannt ist, kann der pH-Wert berechnet werden:

$$\Rightarrow c(\text{OH}^-) = 0,5104 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 0,5104 \approx 0,29$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,29 \approx 13,71$$

2.2

Salzsäure ist eine starke Säure, so dass näherungsweise gilt: $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{HCl}) = 10^{-\text{pH}}$

$$\Rightarrow c(\text{HCl}) \approx 10^{-1} \approx 0,1 \text{ mol/L}$$

Essigsäure ist eine schwache Säure, für die gilt: $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{Säure})}$

$$\Rightarrow c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \approx K_s \cdot c_0(\text{Säure}) \Rightarrow c_0(\text{Säure}) = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_s}$$

Aus $\text{pH} = 2,9$ folgt: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,9} \approx 0,0012589 \text{ mol/L}$

$K_s(\text{HAc}) \approx 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (rotes Tabellenbuch)

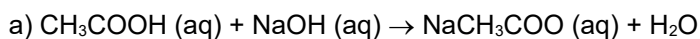
$$c_0(\text{HAc}) = \frac{\left(0,0012589 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,09 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

[alternativ wäre auch eine Berechnung über $\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_s - \lg c_0(\text{Säure})}{2}$ möglich gewesen]

2.3

fehlt noch

3.1.



b)

Aus der Reaktionsgleichung geht hervor: Pro Essigsäuremolekül wird eine Formeleinheit NaOH verbraucht. Wenn 5,223 mmol Essigsäure vorhanden sind, werden $n(\text{NaOH}) = 5,223 \text{ mmol}$ NaOH verbraucht. Es muss also berechnet werden, in welchem Volumen $V_{\text{ÄP}(\text{NaOH})}$, die Stoffmenge $n(\text{NaOH})$ enthalten sind.

- Berechnung der wahren Konzentration der Maßlösung

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= t \cdot \tilde{c}(\text{NaOH}) \\ &= 0,9975 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ &= 0,09975 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

- Berechnung des Volumens $V_{\text{ÄP}(\text{NaOH})}$

$$\begin{aligned} V(\text{Lsg}) &= \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} \\ &= \frac{0,5223 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,09975 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,00524 \text{ L} \approx 5,24 \text{ mL} \end{aligned}$$

c)

- Der pH-Wert zu Beginn stimmt mit dem errechneten Wert überein.
- Am Äquivalenzpunkt liegt eine Natriumacetatlösung vor. Sie reagiert alkalisch, der Äquivalenzpunkt findet sich also im alkalischen Bereich. Dies gilt allgemein bei der Titration von schwachen Säuren mit starken Basen.
- Bei der Titration treten neben dem Wendepunkt am pH-Sprung (= Äquivalenzpunkt) noch weitere Wendepunkte auf. So liegt ein Wendepunkt bei $\text{pH} = 4,75$, dem pK_s -Wert der Essigsäure.
- Titriert man eine schwache Säure als Analyt, so ist der pH-Sprung kleiner als bei einer starken Säure als Analyt.

d)

In 50 mL liegen 0,5223 mmol Essigsäure vor.

$$\Rightarrow c_0(\text{HAc}) = \frac{n(\text{HAc})}{V(\text{Lsg.})} = \frac{0,0005223 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} \approx 0,0104 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{Säure})} \\ &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0104 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 4,288 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg 4,288 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \approx \underline{\underline{3,37}}$$

3.2

- a)
- 1) $\text{pK}_{s1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ (Begründung siehe b))
 - 2) ÄP1 für die Reaktion $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 - 3) $\text{pK}_{s2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ (Begründung siehe b))
 - 4) ÄP2 für die Reaktion $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

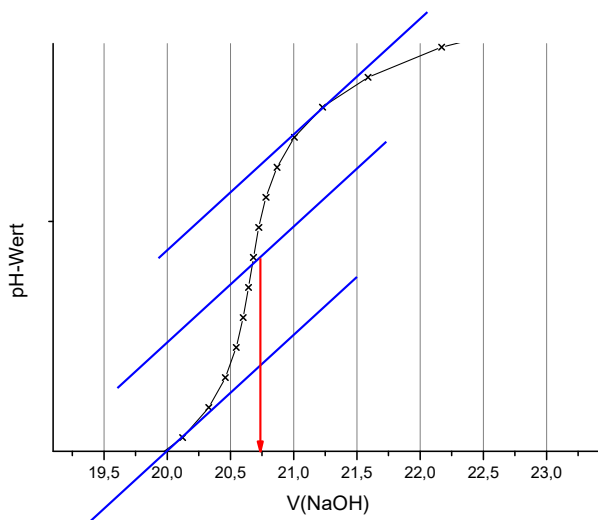
5) $pK_{S3}(HPO_4^{2-})$ (Begründung siehe b))

b) Alle Säureanionen und die undissoziierte Säure stehen über miteinander gekoppelte chemische Gleichgewichte in Verbindung. An den Punkten 1, 3 und 5 erkennt man Regionen, an denen der pH-Wert trotz fortgesetzter NaOH-Zugabe stabil bleiben. Hier liegen jeweils Säuren und ihre korrespondierenden Basen (HA/A^-) in ähnlicher Konzentration nebeneinander vor. Die größte Pufferwirkung ist dabei gegeben, wenn die Konzentration an Säure und korrespondierender Base gerade gleich groß sind. Die entsprechenden Quotienten $c(H_2PO_4^-)/c(H_3PO_4)$ bzw. $c(HPO_4^{2-})/c(H_2PO_4^-)$ bzw. $c(PO_4^{3-})/c(HPO_4^{2-})$ besitzen dann den Wert 1. Aus der Puffergleichung (HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung)

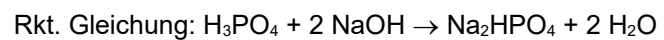
$$pH = pK_s + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

folgt, dass der pH-Wert dort gerade dem pK_s -Wert entspricht.

Der dritte Äquivalenzpunkt liegt knapp außerhalb des dargestellten Bereichs. Er liegt in so stark alkalischem Bereich, dass der pH-Sprung als solcher nicht mehr ausgeprägt ist.



$$V(\text{ÄP2}) \approx 20,75 \text{ mL}$$



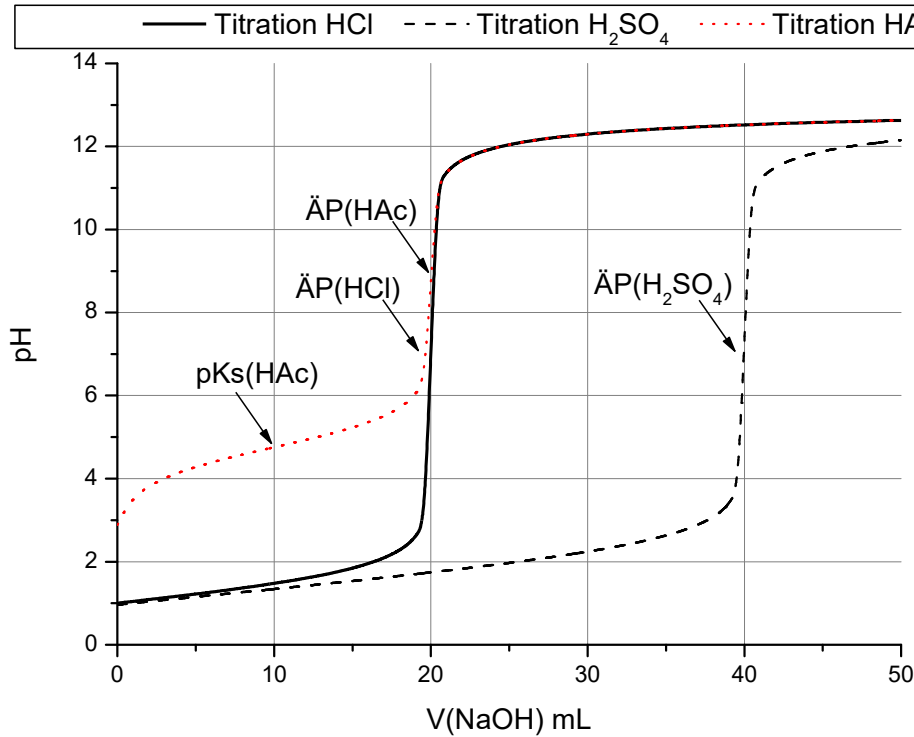
$$n(NaOH) = c(Lsg) \cdot t \cdot V(Lsg) =$$

$$1 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0,9207 \cdot 0,02075 L = 0,0191045 \text{ mol}$$

Wegen Koeffizientenverhältnis:

$$n(H_3PO_4) = 0,5 \cdot n(NaOH) = 9,55225 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(H_3PO_4) = \frac{n(H_3PO_4)}{V(Lsg)} = \frac{9,55225 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 L} \approx 0,0955 \frac{\text{mol}}{L}$$



Erklärung des Volumenverbrauchs bis zum Äquivalenzpunkt: Da H_2SO_4 eine zweiprotonige Säure ist, wird bei der Titration bis zum Äquivalenzpunkt das doppelte Volumen an Maßlösung benötigt wie bei HCl und HAc (gleiche Säurekonzentration, gleiches Vorlagenvolumen und gleiche Maßlösung vorausgesetzt):

Erklärung des Anfangs-pH: Sowohl HCl als auch H_2SO_4 sind starke Säuren, man kann also schon zu Beginn von einer vollständigen Protolyse ausgehen ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$). Da die Konzentration der Säuren $c = 0,1 \text{ mol/L}$ beträgt, ist der pH-Wert zu Beginn $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$. Genau genommen beträgt der pH-Wert im Fall der Schwefelsäure $\text{pH} = 0,96$, die Abweichung von $\text{pH} = 1$ kommt dadurch zustande, dass auch ein geringer Anteil des HSO_4^- zu SO_4^{2-} weiter protolysieren kann. Genaue Rechnungen mit dem Massenwirkungsgesetz zeigen (*siehe blaues Buch!*), dass die Protolyse von HSO_4^- nur zu wenigen Prozent zur Gesamtkonzentration an H_3O^+ der Säurelösung beiträgt. Schon am Anfangs-pH-Wert erkennt man, dass Essigsäure eine schwache Säure ist.

Erklärung des Kurvenverlaufs: Zwar ist H_2SO_4 eine zweiprotonige Säure, allerdings sind auf der entsprechenden Titrationskurve nicht zwei Äquivalenzpunkte zu erkennen. Der Grund liegt darin, dass auch HSO_4^- eine mittelstarke Säure ist. Mit zunehmender Neutralisation des H_3O^+ , das aus der Protolyse von H_2SO_4 stammt, wird H_3O^+ durch die Folgeprotolyse von HSO_4^- nachgeliefert (Neueinstellung des Gleichgewichts, Prinzip von LE CHATELIER). So können die Reaktionen $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HSO}_{4(\text{aq})}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ nicht getrennt voneinander erfasst werden, sondern nur zusammen.

Gibt man NaOH zur Essigsäurelösung so wird HAc zunehmen in Ac^- überführt. Bei ca. 10 mL NaOH-Zugabe ändert sich der pH-Wert nur wenig und beträgt ca. $\text{pH} = 4,8$. Die Titrationskurve verläuft hier flach und besitzt einen Wendepunkt. Um diesem Bereich hat die Lösung puffernde Eigenschaften. An diesem Bereich wurden ca. 50% der HAc in Ac^- überführt. Der

genaue pH-Wert ergibt sich durch die Puffergleichung (HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung): $\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$. Für

$c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-)$ vereinfacht sich die Gleichung zu: $\text{pH} = \text{p}K_s$. Der $\text{p}K_s$ von Essigsäure kann also an dem Wendepunkt

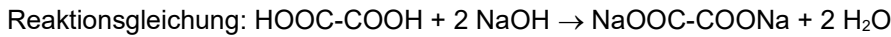
abgelesen werden. Er beträgt $pK_s(\text{HAc}) = 4,75$. Am Äquivalenzpunkt wurde HAc vollständig in Ac^- überführt, so dass an dieser Stelle eine Natriumacetat-Lösung vorliegt. Eine solche Lösung eines Salzes einer schwachen Säure reagiert alkalisch. Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt beträgt damit nicht $\text{pH} = 7$, wie bei der Titration starker Säuren, sondern liegt im Alkalischen (ca. $\text{pH} = 8,8$).

3.4

Bestimmung von $n(\text{NaOH})$

$$n(\text{NaOH}) = \tilde{c}(\text{Lsg}) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) \Rightarrow n(\text{NaOH}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,0045 \cdot 0,0381 \text{L} = 0,00382745 \text{mol}$$

Bestimmung von $n(\text{Oxalsäure})$



Aus dem Koeffizientenvergleich folgt: $n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,5 \cdot n(\text{NaOH}) \Rightarrow n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,00191357 \text{mol}$

Berücksichtigung der Aliquotierung

$$n_{\text{gesamt}}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{100 \text{mL}}{20 \text{mL}} \cdot 0,00191357 \text{mol} = 0,00956785 \text{mol}$$

Umrechnung in eine Masse und Berechnung des Massenanteils

$$m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = n_{\text{gesamt}}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,00956785 \text{mol} \cdot 90,035 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,8614 \text{g}$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{m_{\text{gesamt}}} = \frac{0,861441 \text{g}}{1,000 \text{g}} \approx 0,861 \hat{=} 86,1\%$$

3.5

a) Es handelt sich um eine Pufferlösung. Solche Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass Sie sowohl eine schwache Säure als auch eine dazu korrespondierende Base enthalten in ähnlichen /gleichen Konzentrationen enthalten. Das Konzentrationsverhältnis sollte im Bereich 10:1 bis 1:10 liegen, damit noch eine Pufferwirkung gegeben ist. Sind die Konzentrationen beider Teilchen gerade gleich groß, so ist die Pufferwirkung am größten. Der pH-Wert an diesem Punkt entspricht dem pK_s -Wert der schwachen Säure HA.

Weitere Beispiele: (I): Lösung die sowohl HAc als auch Ac^- enthält (HAc/ Ac^-)-Puffer, (II): Lösung die sowohl Phosphorsäure als auch Dihydrogenphosphat-Ionen enthält: ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$)-Puffer; (III): Lösung die sowohl Ammoniumionen als auch Ammoniak enthält ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$)-Puffer

Der Dihydrogenphosphat-Hydrogenphosphat-Puffer ist einer der wichtigsten **Blutpuffer**, die in ihrer Gesamtheit für die pH-Wert-Stabilisierung des Blutes ($\text{pH} \approx 7,4$) verantwortlich sind. H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} finden sind deshalb wichtige Blutbestandteile.

b) H_3O^+ -Zugabe wird durch Reaktion mit HPO_4^{2-} abgefangen: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

OH^- -Zugabe wird durch Reaktion mit H_2PO_4^- abgefangen: $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-}$

c) Die Berechnung des pH-Wertes eines Puffers erfolgt mit der allgemeinen **Puffergleichung (HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung)**:

$$\text{pH} = pK_s(\text{HA}) + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

HA, steht immer für die korrespondierende Säure des Säure-Base-Paars, also der protonenreicheren Variante. Das ist bei uns das $H_2PO_4^-$. 0,1 mol/L $Na(H_2PO_4)$ enthalten $c(H_2PO_4^-) = 0,1 \text{ mol/L}$. $pK_s(H_2PO_4^-) = 7,204$ (siehe Tabellenbuch).

A^- steht immer für die korrespondierende Base des Säure-Base-Paars, also der protonenärmeren Variante. Das ist bei uns das HPO_4^{2-} . 0,1 mol/L Na_2HPO_4 enthalten $c(HPO_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol/L}$.

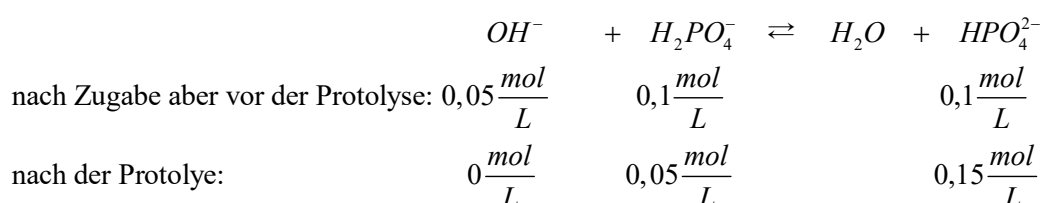
$$\text{Einsetzen in die Gleichung} \Rightarrow pH = pK_s(H_2PO_4^-) + \lg \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} \Rightarrow pH = 7,204 + \lg \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 7,20$$

Wie bei a) beschrieben, entspricht der pH-Wert einer äquimolaren Lösung dem pK_s -Wert der schwachen Säure (hier: $H_2PO_4^-$).

d) Wenn die starke Base NaOH dazugegeben wird, so reagiert sie mit vorhandenen sauren Teilchen ($H_2PO_4^{2-}$):

$OH^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_2O + HPO_4^{2-}$. Diese Reaktion findet **praktisch quantitativ** statt und sorgt dafür, dass die $H_2PO_4^-$ -

Konzentration sinkt und die HPO_4^{2-} -Konzentration steigt. Nach der Protolyse finden sich also folgende Konzentrationen in der Lösung:



Mit der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung folgt daraus:

$$pH = pK_s(H_2PO_4^-) + \lg \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} \Rightarrow pH = 7,204 + \lg \frac{0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 7,68$$

Nach NaOH-Zugabe wird der pH-Wert also etwas alkalischer, wobei wegen der Pufferwirkung nur eine geringe pH-Änderung resultiert.

3.6

a) Anfangs-pH-Werte Chlorsäure ist eine starke Säure: $pH \approx -\lg 0,05 \approx 1,30$

$$\text{Hypochlorige Säure ist eine schwache Säure} \quad pH \approx \frac{pK_s - \lg c_0(\text{Säure})}{2} \approx \frac{7,5 - \lg 0,05}{2} \approx 4,40$$

Beide Titrationskurven haben ihren Äquivalenzpunkt bei 25 mL KOH-Zugabe. Grund: Die Maßlösung ist mit $c = 0,1 \text{ mol/L}$ doppelt so konzentriert wie die beiden Säurelösungen ($c = 0,05 \text{ mol/L}$). Deshalb liegt der ÄP gerade beim halben Volumen der vorgelegten Säurevolumina. Bei der Chlorigen Säure gibt es beim Halbäquivalenzpunkt, also bei 12,5 mL einen Wendepunkt. Der pH-Wert entspricht hier dem pK_s -Wert, also $pH = 7,5$.

pH-Wert an den ÄP: Chlorsäure: $pH \approx 7$ (da $KClO_3$ ein Salz einer starken Säure ist \Rightarrow neutral).

Chlorige Säure: $pOH \approx \frac{pK_B - \lg c_0(\text{Base})}{2} \approx \frac{6,5 - \lg 0,0333}{2} \approx 4,0 \Rightarrow pH \approx 10,0$ (Hinweis: Es wurde die Verdünnung durch die Titration von 50 mL auf 75 mL berücksichtigt).

b) Hier liegt ein Gemisch ähnlicher Konzentrationen an ClO^- und $HClO$ vor, das gegenüber H_3O^+ - und OH^- -Zugabe puffernd wirkt. $ClO^- + H_3O^+ \rightarrow HClO + H_2O$ und $HClO + OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O$

3.7

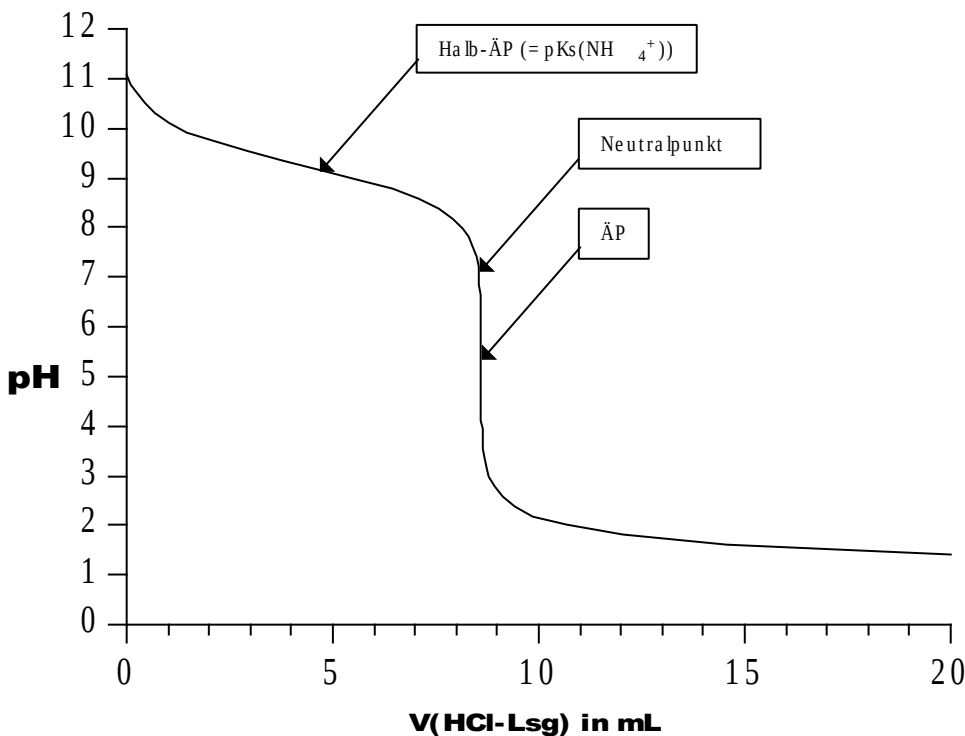
a) $NH_{3\text{aq}} + HCl_{\text{aq}} \rightarrow NH_4Cl_{\text{aq}} \Rightarrow$ Ammoniak und HCl_{aq} reagieren im Stoffmengenverhältnis 1:1.

$$n(HCl_{\text{aq}}) = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0086 \text{L} \approx 0,00086 \text{ mol} \Rightarrow n(NH_3) = 0,00086 \text{ mol}$$

Berücksichtigung der Aliquotierung: In 2000 mL Ammoniaklösung sind 100 mal mehr NH_3 -Moleküle enthalten als in 20 mL der Ammoniaklösung. $\Rightarrow n(NH_3) = 0,086 \text{ mol}$

$$\text{Berechnung der Konzentration: } c(NH_3) = \frac{n(NH_3)}{V(\text{Lsg})} = \frac{0,086 \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} = 8,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

b)



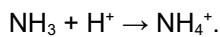
c) Am ÄP liegt ausschließlich gelöstes Ammoniumchlorid vor. Als Salz einer schwachen Base, reagiert eine Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, sauer.

Berechnung des pH-Wertes einer 15-millimolaren NH_4Cl -Lsg:

$$pK_s(NH_4^+) = 14 - pK_B(NH_3) \Rightarrow pK_s \approx 14 - 4,75 \approx 9,25 \Rightarrow NH_4^+ \text{ ist eine schwache Säure}$$

$$\text{für schwache Säuren gilt: } pH \approx \frac{pK_s - \lg c(NH_4^+)}{2} = \frac{9,25 - \lg 0,015}{2} \approx 5,5$$

d) Die Lösung kann wegen den NH_3 -Molekülen mit zugesetzten Protonen (H^+ bzw. H_3O^+) reagieren:



Die Lösung kann auch mit zugesetzten OH^- -Ionen reagieren: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Eine solche Lösung kann also sowohl OH^- als auch H_3O^+ abfangen, ohne dass sich der pH-Wert wesentlich ändert.

3.9 Abflussreiniger

Bei der Titration mit der Salzsäure werden sowohl Na_2CO_3 als auch NaOH erfasst.

Bei der Titration mit Oxalsäure wird nur das NaOH erfasst, weil Na_2CO_3 entfernt wurde.

A) Berechnung der NaOH -Stoffmenge im 20mL-Aliquot

$\text{OxH}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \dots$ Oxalsäure ist eine zweiprotonige Säure-Base-Paare

$$n(\text{OxH}_2) = c \cdot V = 0,00735 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,00735 \text{ mol} = 0,0147 \text{ mol} \quad . \text{ Das sind } 0,588 \text{ g NaOH.}$$

B) Berechnung der Gesamtstoffmenge Salzsäure zur Titration beider Analyte im 20 mL-Aliquot

$$n(\text{HCl}) = c \cdot V \cdot t = 0,025305 \text{ mol}$$

C) Berechnung der HCl -Stoffmenge die auf Na_2CO_3 entfällt

Es handelt sich um die Gesamtstoffmenge minus der Stoffmenge die für das NaOH (0,0147 mol) benötigt wird. Da 0,0147 mol NaOH zur Neutralisation auch 0,0147 mol HCl benötigen, entfällt $0,025305 \text{ mol} - 0,0147 \text{ mol} = 0,010605 \text{ mol}$ auf Na_2CO_3 .

D) Berechnung der Na_2CO_3 -Stoffmenge im 20mL-Aliquot

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \dots$ Es ist nur halb so viel Na_2CO_3 vorhanden, wie HCl verbraucht wird. :

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \cdot 0,010605 \text{ mol} \approx 0,0053025 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{Das sind } 0,562 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

E) Berücksichtigung der Aliquotierung ($f_a = 5$) und Berechnung der Massenanteile

$$m_{\text{ges}}(\text{NaOH}) = 5 \cdot 0,588 \text{ g} \approx 2,940 \text{ g NaOH} \Rightarrow w(\text{NaOH}) = \frac{2,940 \text{ g}}{10,13 \text{ g}} \approx 0,290 \quad (29,0\%)$$

$$m_{\text{ges}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5 \cdot 0,562 \text{ g} \approx 2,810 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,810 \text{ g}}{10,13 \text{ g}} \approx 0,277 \quad (27,7\%)$$

3.10 Kjeldahl

A) Anfangsstoffmenge Schwefelsäure

$$n_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V = 0,00125 \text{ mol}$$

B) Reststoffmenge Schwefelsäure (über Titration bestimmt)

$$2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots \quad n(\text{NaOH}) \cdot c \cdot V \cdot t \approx 0,00085329 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,000426645 \text{ mol}$$

C) Die Stoffmengendifferenz resultiert aus NH_3 -Einleitung. Daraus lässt sich die NH_3 -Stoffmenge berechnen.

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,00125 \text{ mol} - 0,000426645 \text{ mol} = 0,000823355 \text{ mol}$$

$$2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots \quad n(\text{NH}_3) \approx 2 \cdot 0,000823355 \text{ mol} \approx 0,00164671 \text{ mol}$$

D) Rückschluss auf $n(\text{N})$ im Boden und Berechnung von $w(\text{N})$

$n(N)$ entspricht $n(NH_3) = 0,00164671$ mol N . Das sind ca. 0,023 g N .

$$w(N) = \frac{m(N)}{m(\text{Boden})} = \frac{0,023\text{ g}}{9,275} g \approx 0,00248 \quad 0,248\% \quad \text{Das sind ca. 2480 ppm (parts per million).}$$

3.11 Titrationskurve von Salpetersäure und Essigsäure im Vergleich

